Tese de Doutorado

Absorção Óptica Aumentada de Elipsóides Metálicos
Cobertos com uma camada Orgânica na Região do
Infravermelho.

Bolsista: Eduardo Perini Muniz.

Orientador: Dr. Milan Trsic.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

Vitória, ____/____/____

Eduardo Perini Muniz

Agradecimentos

Agradeço, à Simone, minha amada esposa e aos meus pais, sem os quais esta tese teria sido impossível.

Aos meus colegas da USP de São Carlos que me ajudaram em inúmeras dúvidas e de diversas formas, tanto com bens materiais, quanto com consolo.

Aos meus orientadores, Dr. Ricardo Aroca e Dr. Milan Trsic, pela paciência.

A Deus, é claro.

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	III
SUMÁRIO	IV
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
PREFACIO.....	XIV
INTRODUÇÃO	1
ESPECTROSCOPIA AUMENTADA POR SUPERFÍCIES.....	3
1. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	8
1.1 INTRODUÇÃO.....	9
1.2 DEPOSIÇÃO DE VAPOR A VÁCUO.	9
1.3 EQUIPAMENTO DE CRIAÇÃO DE FILMES FINOS.....	11
1.3.1 Bombas de vácuo	13
1.3.2 Armadilha de Frio.....	13
1.3.3 Câmara de Evaporação	14
1.3.4 Fonte de Vapor.....	15
1.3.5 Medidores de Pressão.....	15

1.3.6 Monitoramento da Deposição.....	16
1.3.7 Controle de Evaporação.....	19
1.4 EVAPORAÇÃO EXPERIMENTAL	20
1.5 CONTAMINAÇÃO	21
1.6 ESPECTROSCOPIA	24
1.6.1 O Espectro Eletromagnético.....	24
1.6.2 Instrumentação.....	25
1.6.3 Espectroscopia Eletrônica.....	26
1.6.4 Absorção ultravioleta-visível.....	26
1.6.5 Instrumentação para medições em UV-VIS.....	27
1.6.5 Absorção no Infravermelho	29
1.6.6 Instrumentação de Absorção Infravermelha.....	29
1.7 ABSORÇÃO INFRAVERMELHA - EXPERIMENTAL	32
2. FUNÇÃO DIELÉTRICA E A ABSORÇÃO DE LUZ, TEORIA DE MIE.....	34
2.1 INTRODUÇÃO.....	35
2.2 EQUAÇÕES DE MAXWELL E NOTAÇÃO.....	35
2.3 A ABSORÇÃO DE LUZ POR UM CONDUTOR. TEORIA DE DRUDE, PLASMONS.	40
2.4 A SEÇÃO DE CHOQUE DE EXTINÇÃO.....	47
2.5 TEORIA DE MIE	50
3. ESPECTRO ÓPTICO DE PARTÍCULAS METÁLICAS ISOLADAS.	
DESENVOLVIMENTOS A PARTIR DE MIE.....	53
3.1—INFLUÊNCIA DO MEIO CIRCUNVIZINHO.....	58

3.2–INFLUÊNCIA DA FORMA.	69
4. ABSORÇÃO DA LUZ POR FILMES DE ILHAS METÁLICAS.....	79
4.1 INTRODUÇÃO.....	80
4.2 TEORIAS DE MEIO EFETIVO	80
4.3. APROXIMAÇÃO POR REDE DE DIPOLOS.	99
5. SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS: INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO COM E SEM FILME METÁLICO.....	112
5.1 ABSORÇÃO DE LUZ POR MOLÉCULAS.	113
5.2 REFLEXÃO E ESPECTROSCOPIA DE REFLEXÃO	118
5.2.1 <i>Espectroscopia de Reflexão – Absorção Infravermelhas (RAIRS)</i>	128
5.3. ABSORÇÃO DE LUZ POR FILMES ORGÂNICOS - MODELO DE LORENTZ	129
5.4 ABSORÇÃO AUMENTADA POR SUPERFÍCIES.	133
6. COMPUTACIONAL	138
6.1 PROGRAMAS “ISOLADOS.MWS”.....	139
6.1.1 <i>Entrada de Valores</i>	140
6.1.2 <i>Calculando os Fatores Geométricos</i>	141
6.1.3 <i>Calculando o Coeficiente de Extinção</i>	141
6.1.4. <i>Fazendo os Gráficos</i>	141
6.2 PROGRAMA “DIEL.MWS”	142
6.3 PROGRAMA “PARÂMETROS.MWS”	145
6.3.1 <i>Entrada de Dados</i>	146
6.3.2 <i>Correção de Superfície</i>	147

6.3.3 <i>Integrais</i> .	149
6.3.4 <i>Calculando o Fator de Rede</i> .	149
6.3.5 <i>Calculando a Absorbância</i> .	152
6.3.6 <i>Comparando</i> .	152
6.3.7 <i>Fazendo os Gráficos</i> .	152
6.4 – PROGRAMA ENHANCED.MWS.	153
7. RESULTADOS	154
7.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS UTILIZADAS.	155
7.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.	181
7.2.1 <i>Orientação Molecular</i> .	181
7.4 RESULTADOS TEÓRICOS.	186
7.4.1 <i>Filmes Metálicos</i> .	187
7.4.2 <i>Filmes Cobertos</i> .	199
8. CONCLUSÕES .	211
APÊNDICE I: TEORIA DA PERTURBAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO .	215
APÊNDICE II: FLUXOGRAMAS .	221
AII-1. PROGRAMA “ISOLADOS.MWS” – FLUXOGRAMA.	222
AII-2. PROGRAMA “DIELÉTRICO.MWS” – FLUXOGRAMA.	223
AII-3. PROGRAMA “PARÂMETROS.MWS” –FLUXOGRAMA.	224
APÊNDICE III - METAIS QUE PODEM SER UTILIZADOS PARA SES	225
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .	230

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Ilustração de um instrumento de deposição por evaporação (evaporador) em vácuo típico.</i>	12
<i>Figura 2: Ilustração do espectro eletromagnético.</i>	25
<i>Figura 3: Ilustração do espectrômetro de UV-VIS Cary 50 .</i>	28
<i>Figura 4: Configuração Óptica do Instrumento Bomem DA3 FT-IR.</i>	31
<i>Figura 5: definição dos eixos de um elipsóide.</i>	55
<i>Figura 6–Comparação entre Seção de Choque de Extinção para esferas metálicas de 10 nm de diâmetro e a parte real da função dielétrica do respectivo metal.</i>	62
<i>Figura 7– Seção de Choque de Extinção X comprimento de onda para esferóides prolatos com $b = 10$ nm, $a/b = 2$.</i>	66
<i>Figura 8– Seção de Choque de Extinção X comprimento de onda para esferóides oblatos com $b = 10$ nm, $a/b = 2$.</i>	68
<i>Figura 9. Seção de Choque de Extinção X comprimento de onda para esferóides prolatos de 10 nm de diâmetro menor (b), no ar.</i>	72
<i>Figura 10: Seção de Choque de Extinção X comprimento de onda para esferóides oblatos de 10 nm de diâmetro menor (b), no ar.</i>	74
<i>Figura 11: Rede de dipolos puntiformes.</i>	102
<i>Figura 12: Reflexão em uma superfície plana.</i>	119
<i>Figura 13: R_s e R_p x ângulo de Incidência.</i>	122
<i>Figura 14: Relação entre as três componentes do campo elétrico, na superfície de um espelho de prata, para $\lambda = 600$ nm e ângulo de incidência variável.</i>	125
<i>Figura 15: Variação do quadrado do valor absoluto de E_x com o comprimento de onda</i>	

<i>e o ângulo de incidência.</i>	125
<i>Figura 16: Variação do quadrado do valor absoluto de E_y com o comprimento de onda e o ângulo de incidência.</i>	126
<i>Figura 17: Variação do quadrado do valor absoluto de E_z com o comprimento de onda e o ângulo de incidência.</i>	127
<i>Figura 18: Área em que A_k é somado para $ff = 2$.</i>	151
<i>Figura 19: Bis-(2,6 difluoro benzylimido perileno), $C_{36}H_{14}N_2O_4F_4$ (SR4).</i>	155
<i>Figura 20: Bis-(3,4 dicloro benzylimido perileno), $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$ (SR6).</i>	156
<i>Figura 21: Bis-(3,5 dicloro benzylimido perileno), $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$ (SR7).</i>	156
<i>Figura 22: Caracterização espectral de Bis-(2,6 difluoro benzilimido) perileno, $C_{36}H_{14}N_2O_4F_4$ (SR4). Pellet = pastilha de KBr misturado a substância orgânica.</i>	179
<i>Figura 23: Caracterização espectral de Bis-(3,4 dicloro benzilimido) perileno, $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$ (SR6).</i>	180
<i>Figura 24: Caracterização espectral de Bis-(3,5 dicloro benzilimido) perileno, $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$ (SR7).</i>	180
<i>Figura 25: Figura 15 do artigo de Normann et al [60]. Eles computaram transmitância x comprimento de onda (em μm ao invés de nm como utilizado neste trabalho) ϵ_m é a função dielétrica do meio. Nos interessa, particularmente, a curva para $\epsilon_m = 1$ pois a reproduzimos na próxima figura.</i>	188
<i>Figura 26: Calculo teórico, usando a aproximação por rede de dipolos, da transmitância de um filme de 3 nm de ouro. A curva negra representa o cálculo teórico em si, enquanto a curva vermelha representa o resultado experimental medido por Normann et al [60]. $\bar{\gamma} = 1,56$; $\sigma = 1,34$; $q = 0.36$; $p_{sub} = 0$.</i>	189

<i>Figura 27: Dependência da transmitância de um filme de 3 nm de ouro para com o valor de p_{sub}.</i>	192
<i>Figura 28– Dependência da transmitância para com $\bar{\gamma}$ para um filme de 3nm de ouro.</i>	195
<i>Figura 29– Dependência da transmitância para com q para um filme de 3nm de ouro.</i>	196
<i>Figura 30– Dependência da transmitância para com o desvio para um filme de 3nm de ouro.</i>	197
<i>Figura 31: Transmitância x comprimento de onda para um filme de 3 nm de ouro, $\sigma = 1,34$; $q=0.36$, $\bar{\gamma} = 2.7$.</i>	198
<i>Figura 32: Espectro de absorção (SEIRA) de um filme de 8 nm de prata coberto com 10 nm de SR4.</i>	200
<i>Figura 33: Comparação entre o espectro de SR4 depositado sobre 8 nm de Ag (SEIRA) e aquele de SR4 depositado diretamente sobre o substrato (IR).</i>	202
<i>Figura 34: Espectro de absorção de um filme de 8 nm de prata coberto com 10 nm de SR6.</i>	204
<i>Figura 35: Espectro de absorção de um filme de 8 nm de prata coberto com 10 nm de SR7.</i>	205
<i>Figura 36: Espectro de absorção de um filme de 10 nm de prata coberto com 10 nm de SR4.</i>	206
<i>Figura 37: Espectro de absorção de um filme de 10 nm de prata coberto com 29 nm de SR7</i>	208

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Valores de L_1 e L_2 para esferóides prolatos com valores diferentes de a/b:</i>	69
<i>Tabela 2: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Platina.</i>	75
<i>Tabela 3: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Irídio.</i>	75
<i>Tabela 4: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Alumínio.</i>	76
<i>Tabela 5: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Cobre.</i>	76
<i>Tabela 6: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Ouro.</i>	77
<i>Tabela 7: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Índio.</i>	77
<i>Tabela 8: Espectro de Bis-(2,6 difluoro benzylimido perylene, $C_{36}H_{14}N_2O_4F_4$ – SR4.158</i>	
<i>Tabela 9: Espectro de Bis-(3,4 dichlorobenzilimido perileno, $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$.....</i>	163
<i>Tabela 10: Espectro de Bis-(3,5 diclorobenzilimido perileno, $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$.....</i>	167
<i>Tabela 11: Relação entre bandas espectrais de estiramento C=O simétrico (s) e anti-simétrico (a).</i>	183
<i>Tabela 12: Fatores de Aumento Observados para o alongamento tipo C=O simétrico e o alongamento tipo C=O anti-simétrico.</i>	185

RESUMO

Foi estudada a absorção da luz por partículas metálicas esferoidais, filmes metálicos finos e filmes metálicos finos cobertos com uma camada de material orgânico nas regiões espectrais do visível e do infravermelho. A dependência das características dos picos de absorção de luz por partículas metálicas para com a forma e o tipo de material foi analisada. Modelos para o estudo de filmes metálicos finos foram deduzidos, a aproximação por rede de dipolos foi escolhida e resultados obtidos com o uso desta teoria foram comparados com resultados experimentais e com resultados teóricos encontrados na literatura. Um modelo para o estudo de filmes metálicos cobertos com uma camada de material orgânico foi proposto e sua consistência e utilidade foram testadas. Computações foram efetuadas usando o programa Maple.

ABSTRACT

The absorption of light in the visible and infrared spectral regions by spheroidal metal particles, thin metallic films and thin metallic films covered with organic layers was studied. The dependence of the intensity and frequency of the peaks of absorption of light by metal particles with the shape and the kind of metal was studied. Models for the study of thin metallic films were deduced, the net dipole approximation is chosen and results obtained with it are compared with experimental results and with results obtained with a Maxwell-Garnett type theory. A model for the study of metallic films covered with organic layers was proposed and tested for consistency and utility. Computations were carried out using Maple.

Prefacio

É importante salientar que grande parte deste trabalho foi realizada na Universidade de Windsor, no Canadá sob a orientação do prof. Ricardo Aroca.

Durante este trabalho o autor teve o prazer de contar, na pratica com dois orientadores, o Dr. Ricardo Aroca não só em Windsor como também em diversas de suas viagens ao Brasil e o Dr. Milan Trsic, professor da USP.

Introdução

Neste trabalho estuda-se o problema de determinar a absorção de energia eletromagnética por partículas esferoidais e filmes compostos por partículas esferoidais.

O interesse nas propriedades ópticas de metais coloidais vem desde os tempos romanos. Partículas de ouro com dimensões nanométricas eram freqüentemente usadas como colorantes em vidros, e foram criados efeitos ópticos bastante complexos usando partículas de metal [1]. Estas manifestações das cores incomuns exibidas por partículas de metal incitaram as investigações de Faraday em 1857 [2]. O primeiro artigo sobre reflexão por uma superfície esférica foi publicado por Clebsch em 1863 [2], dois anos antes da teoria eletromagnética da luz ter sido proposta por Maxwell. O trabalho de Clebsch foi melhorado por Lorentz em 1890 [2] que calculou as expressões para o espalhamento por uma esfera que não absorve luz.

Em um artigo publicado em 1908 Mie, pelo uso das equações de Maxwell, obteve uma solução de absorção e espalhamento de luz por uma esfera homogênea [3]. A teoria de Mie foi estendida posteriormente por Gans (1912) para incluir esferóides prolatos e oblatos [3]. A teoria de Gans é válida para conjuntos de esferóides (filmes ou clusters) se certas condições estiverem satisfeitas [3] :

- A distância entre esferóides deve ser maior que o comprimento de onda da luz incidente, de forma que eles espalhem a luz independentemente.
- A densidade óptica deve ser pequena o bastante para que essencialmente a mesma irradiância atinja cada esferóide.
- Os esferóides devem ser localizados aleatoriamente, para evitar efeitos de

interferência entre ondas espalhadas por esferóides distintos.

As partículas pertencentes a conjuntos que seguem as regras acima serão chamadas de partículas isoladas neste trabalho.

Nos capítulos 2 e 3 será estudada a absorção de luz por partículas metálicas isoladas, com ênfase na região do visível. Há grande interesse no estudo do espectro visível e ultra-violeta dos metais devido a presença das frequências de plasma.

Plasma foi denominado primeiro por Langmuir (em 1928) [3] como sendo um número grande de íons positivos e elétrons livres que têm carga elétrica total nula. Os *quanta* que correspondem as oscilações de plasma são chamados plasmons. Geralmente não há nenhuma absorção óptica originada por plasmons em um meio infinito. Porém, para arranjos experimentais especiais (como é o caso dos esferóides estudados neste trabalho), absorção pode acontecer devido à excitação de tipos diferentes de modos de plasma, como, por exemplo, os plasmons de superfície.

O estudo das partículas isoladas também é o primeiro passo para se chegar ao nosso objetivo principal que é um modelo teórico para a absorção aumentada por superfícies, fenômeno do qual trataremos na próxima seção.

Espectroscopia Aumentada por Superfícies.

O espalhamento Raman aumentado por Superfície (SERS- *Surface Enhanced Raman Scattering*) atraiu interesse como um método analítico, devido a sua habilidade para prover informação estrutural e quantitativa simultaneamente

sobre as substâncias analisadas [4-7].

O fenômeno de SERS é observado para moléculas adsorvidas nas proximidades de uma superfície metálica irregular [8]. A molécula experimenta uma mudança significativa em sua polarizabilidade devido em grande parte ao campo eletromagnético (EM) local aumentado [9, 10]. Há casos em que um mecanismo químico também influi no aumento da absorção [11-13], mas estes casos não serão estudados neste trabalho devido às alterações causadas pelas interações químicas nas propriedades dos materiais envolvidos e ao fato de não haverem sido observadas evidências da existência de ligação química entre o metal e as substâncias orgânicas utilizadas.

Para os diferentes tipos de substratos usados em SERS foram relatados aumentos típicos no espalhamento Raman proporcionais ao campo elétrico incidente (E_0) elevado a quarta potência, o que pode levar a aumentos de até 10^{14} no espalhamento [14]; sinais nesta gama permitem que SERS seja empregado na descoberta de pequenas quantidades de adsorbatos [15-20] e também para análise quantitativa ou qualitativa de polímeros [21, 22], corantes [23, 24], lixo ambiental [25] e biomoléculas [26-28].

Em seguida à descoberta de SERS [4], a extensão para a técnica do infravermelho aumentado por superfície (SEIRA- *Surface Enhanced Infrared Spectroscopy*) foi percebida [8].

SERS e SEIRA são duas técnicas complementares que representam a extensão da teoria de vibrações moleculares ao estudo de adsorbatos em superfícies e interfaces, que podem aumentar a absorção e emissão de radiação eletromagnética. Para simplificar, ao referir-se a ambas as técnicas, preferimos

usar o termo espectroscopia aumentada por superfície (SES – *Surface Enhanced Spectroscopy*).

Aplicações de SES não são muito difundidas devido à falta de substratos robustos, de fácil fabricação e que permitam um grande fator de aumento além da falta de um sistema teórico capaz de explicar os resultados obtidos.

O objetivo deste trabalho é estudar a espectroscopia aumentada por superfícies na região do infravermelho (SEIRA), criando, a partir de evidências experimentais, um modelo simples que permita:

- i) Compreender o efeito que os quatro componentes do sistema: ar, filme composto por material orgânico, filme metálico com espessura na casa dos nanômetros e o substrato, possuem sobre o espectro.
- ii) O papel da forma das partículas metálicas, de seu tamanho e de sua distribuição.
- iii) O cálculo do fator de aumento (*enhancement factor*) da absorção de luz pela substância orgânica, devido à presença da superfície metálica para diferentes combinações de metal com substância orgânica.

Para entender a SES, é necessário estudar filmes constituídos por partículas cuja proximidade entre si seja menor que o comprimento de onda da luz incidente. Isto leva a considerações sobre a natureza destes filmes finos.

A noção de homogeneidade não é absoluta: todas as substâncias são não homogêneas a partir de uma escala suficientemente reduzida [29]. Assim, o uso de uma função dielétrica espacialmente uniforme na descrição da interação de uma onda eletromagnética com qualquer meio é uma aproximação estatística e sua validade depende dos constituintes da substância analisada, seja qual for a

natureza destes, serem pequenos quando comparados ao comprimento de onda [29].

Os filmes finos estudados neste trabalho, são considerados como sendo constituídos por partículas esferoidais pequenas quando comparadas ao comprimento de onda da onda incidente. Isto é feito para que seja possível utilizar uma função dielétrica efetiva para o sistema elipsóides + substrato.

A idéia de partículas menores que o comprimento de onda da luz incidente foi defendida por Maxwell – Garnett em 1904 [3] em sua explicação para as cores apresentadas por partículas coloidais dispersas em vidro. Este trabalho, ainda anterior àquele que Mie publicou em 1908 [3], foi o primeiro em que se derivou uma função dielétrica efetiva, um conceito extremamente útil na interpretação do espectro de filmes compostos por partículas que não estão distantes entre si a uma distância maior que o comprimento de onda da luz incidente.

Os estudos envolvendo partículas isoladas são apresentados nos capítulos 2 e 3.

Teorias como a de Maxwell-Garnett são chamadas teorias de meio efetivo (EMT), e são apresentadas no capítulo 4.

O próximo passo no estudo da SES é a formulação de um modelo para filmes metálicos cobertos por substâncias orgânicas, este é o objeto de estudo do capítulo 5.

No capítulo 6 os programas de computador e métodos de cálculo empregados para aplicar o modelo apresentado no capítulo 5 são descritos.

Face à necessidade de comprovação experimental para os modelos teóricos desenvolvidos, o doutorando realizou a parte experimental da pesquisa

junto ao Surface and Materials Science Group da Universidade de Windsor, Ontário, Canada obtendo, para tanto, bolsa de um ano no exterior concedida pelo CNPq.

Os procedimentos experimentais realizados são descritos no capítulo 1.

Os resultados obtidos por meios experimentais são apresentados no capítulo 7 em comparação aos resultados obtidos com o uso da teoria desenvolvida.

.

1. Técnicas Experimentais.

1.1 Introdução

Neste capítulo as técnicas e procedimentos experimentais utilizados na parte empírica deste trabalho são descritos de forma resumida e utilizando a menor quantidade possível de matemática. Sempre que possível, a teoria foi deixada para outros capítulos.

1.2 Deposição de Vapor a Vácuo.

A dependência da SERS para com a morfologia nanométrica gerou uma variedade de aproximações para a fabricação de substratos [30-55]. Exemplos incluem elétrodos desbastados de forma eletroquímica, [38, 44, 46] perfuração de metais com laser [40, 56] agregados de Au coloidal ou partículas de Ag, [35, 42, 43, 45, 48, 49, 51, 57] superfícies metálicas quimicamente corroídas, [33, 41] e filmes de metal depositados por evaporação [11, 31, 34, 36, 37, 47, 52, 59, 60].

Os métodos mais amplamente adotados de preparação de filmes finos são os métodos físicos como a deposição de vapor a vácuo [11, 31, 34, 36, 37, 47, 52, 59, 60]. A deposição de vapor a vácuo tem várias vantagens sobre outras técnicas, inclusive aplicabilidade para qualquer substância, alta pureza e temperatura de substrato variável. O processo de formação do filme através de deposição a vácuo consiste em várias fases [61]:

1. Transformação do material a ser depositado ao seu estado gasoso, por evaporação ou sublimação;
2. Transferência dos átomos do evaporador ao substrato;

3. Deposição destes átomos no substrato;
4. Rearranjo dos átomos ou modificações em sua ligação na superfície do substrato.

A análise dos filmes fornece informações sobre o processo de deposição e é usada freqüentemente para avaliar e aperfeiçoar este processo, de acordo com as propriedades desejadas [61, 62].

Na deposição a vácuo, a fonte do filme que forma o material é um sólido que precisa ser vaporizado de forma a ser transportado ao substrato. Isto pode ser realizado através de calor ou por um feixe de elétrons, fótons ou íons positivos. A taxa de fornecimento de átomos pela fonte (relacionada à taxa de evaporação) e a contaminação da fonte são preocupações importantes. A taxa de fornecimento é importante porque as propriedades do filme são influenciadas pela taxa de deposição e a velocidade na qual as partículas são fornecidas ao filme. A possibilidade de contaminação não se restringe a fonte de material, ela pode ocorrer também durante o transporte até o substrato ou durante a deposição.

A preocupação principal no transporte é a uniformidade da taxa de chegada na área do substrato. Em um sistema de alto vácuo, as moléculas viajam da fonte ao substrato em linhas retas, e a uniformidade é, em sua maior parte, controlada pela configuração geométrica do sistema. A deposição, no entanto, é determinada tanto por fatores dependentes da natureza da fonte quanto do transporte e pelas condições de deposição na superfície. Há três fatores que interferem nas condições de deposição na superfície [61]:

1. As condições da superfície do substrato, o que inclui a regularidade da

superfície do mesmo, nível de contaminação, grau de interação química com o material que chega da fonte.

2. Grau de probabilidade das moléculas vindas da fonte reagirem com a superfície já criada e se incorporarem ao filme, o que depende da reatividade das mesmas.
3. Nível de energia da superfície, influenciado principalmente pela temperatura do substrato, tem um efeito profundo na reatividade das moléculas vindas da fonte e na composição e estrutura do filme.

Para que as propriedades dos filmes criados sejam reprodutíveis, é necessário que estes parâmetros sejam constantes e mensuráveis. Assim, deve-se monitorar estes parâmetros em cada etapa do processo de criação do filme [61].

1.3 Equipamento de Criação de Filmes finos.

Um diagrama esquemático de um sistema de deposição de vapor a vácuo típico utilizado para criar um filme fino é mostrado na Figura 1.

Figura 1: Ilustração de um instrumento de deposição por evaporação (evaporador) em vácuo típico.

A fabricação do filme é uma das partes mais importantes e delicadas deste tipo de pesquisa, assim, descreve-se abaixo cada parte do dispositivo de evaporação a vácuo.

1.3.1 Bombas de vácuo

Para que a trajetória das moléculas evaporadas na fonte seja retilínea, sem colisões no caminho e para evitar contaminação, a pressão de operação do sistema deve ser suficientemente baixa, menos de 8×10^{-5} mbar (a maioria dos filmes foi depositada a menos de 1×10^{-6} mbar), e deve ser obtida suficientemente rápido, partindo da pressão atmosférica.

Assim, é necessário o uso de bombas de alto vácuo com velocidades de bombeando suficientes e a tubulação mais curta possível entre a bomba e a câmara de vácuo. O mais amplamente usado, e utilizado nesta pesquisa, é a bomba de metal-óleo-difusão, em particular a bomba de difusão Edwards, com óleo mineral de alta qualidade como fluido de funcionamento, pré-evacuada pela bomba de vácuo rotativa Edwards E2M2 (bomba mecânica).

Baixas pressões podem ser alcançadas por um sistema suficientemente vedado e o uso de materiais adequados, a melhor construção sendo de aço inoxidável. Nos aparatos usuais, como o sistema usado nesta pesquisa, borracha ou borracha de silicone são usados na vedação. Em um aparato mais exigente, os selos são feitos de Vitron que pode ser degaseificado a temperaturas até 150 °C; em aparatos para vácuo ultraalto deveriam ser empregados somente selos de metal.

1.3.2 Armadilha de Frio

A penetração de vapores de óleo provenientes da bomba de difusão na câmara de trabalho é prevenida pela inserção de armadilhas satisfatórias, resfriadas por água ou nitrogênio líquido, sobre esta. Colocando uma válvula entre a bomba de difusão e a câmara de vácuo, o ciclo de funcionamento pode ser encurtado, especialmente quando há um caminho de passagem direta, mas só ao preço de resistência de vácuo aumentada e menor velocidade de bombeamento.

1.3.3 Câmara de Evaporação

Este compartimento da máquina deve ser grande o suficiente para permitir o manuseio das amostras. Na parte superior deste compartimento encontram-se o medidor de espessura de massa e o suporte para o substrato no qual será feita a deposição, na parte inferior encontra-se a fonte de vapor. Nos evaporadores utilizados, a parte de cima deste compartimento é removível, permitindo retirar o suporte do substrato para fixar o substrato neste com mais espaço de trabalho. No evaporador utilizado para filmes metálicos a parte de baixo também podia ser retirada, permitindo retirar e abrir a fonte para trocar o metal a ser evaporado. O evaporador utilizado para depositar substâncias orgânicas possui uma câmara de evaporação larga o suficiente e posicionada de forma a que o operador possa abrir a fonte e trocar o orgânico a ser depositado sem ter que retirar a parte de baixo, o que melhora a vedação.

1.3.4 Fonte de Vapor

A fonte de vapor é constituída por dois contatos elétricos, entre os quais coloca-se o recipiente metálico com a substância a ser evaporada e um invólucro metálico com um buraco em sua parte superior de forma a direcionar a saída do vapor, o invólucro metálico pode ser aberto com facilidade, para que o material a ser depositado seja trocado.

Os materiais geralmente usados em fontes de vapor são metais refratários como, W, Ta e Mo [61]. Eles são usados na forma de fios ou cadinhos especialmente preparados. Estes estão aquecidos por passagem de corrente elétrica. Porém, o calor gerado não é uniforme por causa da condução de calor pelos contatos elétricos. Como resultado, o controle de taxa de evaporação é importante e contínuo monitoramento da deposição é necessário. Neste trabalho de pesquisa, cadinhos abertos foram utilizados na evaporação dos metais, mas as fontes de evaporação utilizadas para os materiais orgânicos eram cápsulas com um buraco relativamente pequeno, o que ajuda a controlar a direção e a facilidade de evaporação [61].

1.3.5 Medidores de Pressão

A pressão nos compartimentos do evaporador pode ser medida por vários tipos diferentes de sensor. O sensor de pressão mais relevante para os resultados desta pesquisa é o sensor Balzers TPR 010 Pirani que foi utilizado

para medir a pressão quando esta era superior a 10^{-4} mbar, isto é, quando somente a bomba mecânica estava funcionando. Estes sensores são instrumentos simples e baratos cuja operação é baseada na remoção de calor pelo gás.

O sensor consiste de uma resistência atravessada por uma corrente elétrica constante, a resistência se aquece e sua temperatura é monitorada por um termopar. Quando não há gás presente a resistência atinge uma temperatura constante que é determinada pela perda de calor por radiação e por condução através dos fios. Porém, estes medidores têm suas limitações, que incluem não linearidade e dependência da calibração com a composição do gás. Pressões mais baixas, como as atingidas na câmara de deposição quando as duas bombas estão funcionando, foram medidas usando um Balzers IKR 020 sensor de íon de cátodo frio. Neste, as pressões são medidas ionizando o gás e medindo a corrente iônica coletada, que é proporcional a concentração do mesmo.

1.3.6 Monitoramento da Deposição

Espessura é um dos parâmetros mais importantes de um filme fino uma vez que ela influencia grande parte das propriedades do filme. Por outro lado, quase todas as propriedades dos filmes finos podem ser usadas para medidas de espessura. Como resultado há uma grande diversidade de métodos de medida.

Se o método de determinação da espessura empregar medidas de massa depositada por unidade de área e a densidade de massa do material para calcular a espessura, então a espessura obtida é chamada espessura de massa

(d_{mass}). Neste trabalho, quando uma espessura é citada sem maiores referências ela é a espessura de massa.

Outros métodos, em particular técnicas ópticas e elétricas normalmente produzem resultados diferentes para o valor da espessura. A espessura óptica, por exemplo, é aquela que pode ser obtida medindo a espessura do filme em diversos pontos deste, com o uso de microscopia, e tomando a média dos resultados.

A espessura de massa coincide com a espessura óptica se o filme for liso, isto faz sentido no caso dos filmes orgânicos aqui estudados, devido a seu alto grau de dispersão quando evaporados. No entanto, é observado que, o filme metálico fino, com espessura na faixa dos nanômetros tem superfície irregular, freqüentemente sendo composto por “ilhas” metálicas isoladas eletricamente [60, 63-66], nestes casos, a espessura óptica é maior que a espessura de massa. Alguns métodos só podem ser usados para filmes já depositados, enquanto outros permitem o monitoramento das densidades do filme durante a deposição. Métodos de monitoramento são valiosos, uma vez que, eles permitem a preparação de um filme fino com uma espessura selecionada. Além disso, eles podem ser utilizados para obter a taxa de deposição, como espessura depositada por unidade de tempo.

A técnica amplamente usada para monitorar a espessura é o método de quartzo vibracional. Este é um método de medição de espessura de massa que emprega uma micro balança de cristal de quartzo, neste trabalho foi utilizado um oscilador de cristal de quartzo XTC Inficon, que utiliza pastilhas de quartzo cristalino ressonante. Quartzo cristalino é piezelétrico, assim, uma pastilha de quartzo gera

uma tensão oscilante em si própria em sua frequência de ressonância, e esta tensão pode ser amplificada e realimentada no cristal para levar o cristal a esta frequência. O acoplamento elétrico é feito com dois eletrodos metálicos finos depositados em faces opostas de uma pastilha fina de quartzo com a orientação cristalográfica adequada. Para o monitoramento da deposição, um eletrodo é exposto ao fluxo de vapor e acumulará massa depositada. Esta massa reduz a frequência de ressonância do cristal. Uma comparação desta frequência com a do cristal de referência, situado na unidade de controle do instrumento é utilizada para calcular a massa depositada. A derivada no tempo da diferença em frequência dá a taxa de evaporação.

O fator mais importante é a temperatura do cristal. A frequência fundamental do cristal pode mudar apreciavelmente com a temperatura. A temperatura durante a evaporação é afetada pela radiação de calor da fonte de evaporação junto com o calor liberado diretamente durante a condensação de vapor no cristal. O calor de condensação pode influenciar a temperatura local significativamente. Uma vez que nenhuma destas duas fontes de calor pode ser eliminada e a relação entre frequência e temperatura varia para cristais diferentes, um cristal com menor dependência com a temperatura é freqüentemente usado.

Outro fator que contribui para a medida de espessura é o fator de ajuste. Este fator leva em conta os parâmetros geométricos da câmara de deposição e o fato de que o cristal e o substrato estão em posições diferentes relativas a fonte. Outros parâmetros que têm um profundo efeito nas espessuras medidas são a densidade do material a ser depositado e o fator correção-z que responde pela

impedância acústica de cristal e depósito.

1.3.7 Controle de Evaporação

Para que uma determinada molécula possa deixar a superfície de um material, é necessário que a energia cinética que corresponde ao componente de velocidade perpendicular a superfície seja mais alto que aquele correspondente à energia necessária para superar as forças de atração intermolecular. A energia cinética é determinada pelo movimento térmico das moléculas e como resultado o número de partículas com energia maior que a necessária aumenta com temperatura. A evaporação acontece então às custas da energia interna do corpo. Há também trabalho adicional feito durante a evaporação por causa da expansão de volume que acontece durante a transição para a forma gasosa. Para prevenir uma diminuição na temperatura do corpo, calor tem que ser provido e nesta pesquisa uma unidade de controle de evaporação Balzers BSV080 habilitou o controle de calor requerido [61].

Se o sistema não está em equilíbrio e há uma temperatura relativamente mais baixa em alguma parte deste, o vapor condensará nesta parte e condição será estabelecida assim para uma transferência de material da fonte de evaporação para um substrato mais frio. A deposição de um filme por evaporação é assim essencialmente um processo fora do equilíbrio.

As partículas liberadas pela fonte viajam no espaço com velocidades cinéticas ao longo de um caminho direto até uma colisão com outra partícula.

Para assegurar um caminho direto para as partículas entre a fonte e o substrato, a concentração de partículas no espaço deve ser baixa, i.e. o espaço deve ser suficientemente esvaziado. Como resultado, a configurações geométricas normais do aparato, é necessário usar pressões pelo menos de 10^{-5} Torr para prevenir uma dispersão considerável de partículas evaporadas [61].

1.4 Evaporação Experimental

Tanto os filmes metálicos quanto os orgânicos utilizados para SEIRA, RAIR e visível foram preparados sob alto vácuo ($< 8 \times 10^{-5}$ mbar) por evaporação térmica sobre KBr que é um substrato transparente no IR, com o uso de um sistema de alto vácuo Balzers. A espessura dos filmes foi monitorada por um XTC oscilador cristalino de quartzo da Inficon .

Prata e cobre foram depositados a uma taxa de 0,5 nm/s. A densidade empregada para a prata foi $10,5 \text{ g/cm}^3$, fator de ajuste de 105%, e fator correção-z, 0,529. A densidade suposta para os orgânicos foi 1 g/cm^3 , fator de ajuste, 92%, e fator correção-z, 1.

Foram depositados filmes com espessura de massa de 8, 10 e 12 nm de prata e um de 8 nm de cobre sobre KBr para SEIRA, diversos espelhos de prata para RAIR com espessuras de massa superiores a 100 nm e filmes com espessura de massa de 4, 6, 8 e 10 nm de prata sobre vidro para visível.

Filmes orgânicos foram produzidos com espessura de massa na gama de 30–60nm para RAIR, e de 10 nm para SEIRA e visível.

A incerteza na espessura de massa depositada é de 0,2 nm.

Os materiais orgânicos utilizados são amostras de alta pureza fornecidas pelo Dr. James Duff do instituto de pesquisas da Xerox do Canadá.

Para SEIRA cada filme orgânico foi depositado sobre uma placa de KBr, estando uma metade da placa já coberta por um filme metálico e a outra descoberta. Este procedimento foi adotado de modo a evitar que imprecisões na fabricação do filme invalidassem o cálculo do fator de aumento; para visível foi seguido o mesmo processo, mas sobre vidro. No entanto, o espectro de todos os filmes produzidos para SEIRA (sobre KBr) foi medido também no visível. O uso de dois tipos diferentes de substrato para medidas no visível se justifica pelo fato do vidro não ser transparente no IR, mas ser mais transparente que KBr no visível. Para RAIRS os filmes orgânicos foram depositados sobre espelhos de prata.

1.5 Contaminação

Como já foi dito, há várias fontes possíveis para a contaminação do processo. Algumas medidas foram tomadas para evitar que agentes contaminantes interferissem nos resultados:

Contaminação do substrato, antes da colocação deste no sistema de evaporação, foi limitada por uma limpeza prévia com etanol de grau analítico.

Dois sistemas de evaporação distintos foram usados para conter impurezas. Um especificamente para evaporação de metal e o outro para materiais orgânicos. É fato que contaminantes orgânicos permanecem no sistema, mesmo após rigorosa limpeza e, devido ao aumento na absorção de luz

por materiais orgânicos sobre ou sob superfícies metálicas irregulares que é estudado nesta dissertação, mesmo pequenas quantidades de orgânico podem alterar sensivelmente o espectro de absorção do metal. É interessante notar que a contaminação acidental por vezes produz fatores de aumento aparentemente maiores que os observados em experimentos controlados.

Devido ao uso de óleo na bomba de difusão, ocorre um fluxo de óleo na direção da câmara de deposição toda vez que a bomba se aquece, isto pode ser corrigido ou reduzido se uma “armadilha”, é colocada no tubo que conecta a bomba de difusão a câmara de deposição. Esta “armadilha” não pode permitir nenhum caminho livre para que uma molécula de óleo passe, sem encontrar pelo menos uma superfície. A armadilha é resfriada com nitrogênio líquido de forma a que o óleo se condense e nela permaneça. Outra precaução é o uso de uma válvula para separar a bomba de difusão da câmara de deposição, para o caso da “armadilha” se aquecer. Nesta pesquisa, ambas as precauções foram tomadas.

Outra fonte de contaminação é a liberação de gases, tanto pelas superfícies, quanto pela estrutura interna dos materiais que compõem o mecanismo de deposição.

Liberação de gases pelo material que compõe a câmara de deposição é freqüente. Os dois contaminantes principais provenientes das superfícies são água e lubrificante, provenientes de exposição ao ar e manipulação excessiva, como trabalho de oficina e manipulação do operador. Há contaminantes provenientes da estrutura de materiais utilizados como selo: elastômeros e polímeros, os contaminantes mais comuns, provenientes desta fonte, são água,

solventes em forma de vapor e oxigênio. Um exemplo típico e notável de gases provenientes da estrutura é o caso do anel - O de elastomero. Selos de anel - O, usados em sistemas de evaporação em vácuo, sempre entram em contato com a atmosfera; como resultado água é transferida continuamente para a câmara de deposição. Assim, até mesmo em uma câmara de vácuo lacrada por elastomero e limpa, água é o gás de fundo dominante e limita o nível de vácuo a 10^{-8} Torr, como observado no sistema de vácuo usado nesta pesquisa.

O material que compõe o sistema também pode vir a liberar contaminantes, assim, aço inoxidável foi utilizado nesta pesquisa, uma vez que este material é relativamente inerte e os gases liberados consistem principalmente de CO, H₂ e CO₂. Estes gases vêm principalmente das reações do oxigênio dissolvido com o hidrogênio e carbono no aço. Eles podem ser reduzidos significativamente com aquecimento prévio. Semelhantemente, a liberação de gases pelo substrato é reduzida aquecendo o substrato antes de evaporação.

Poeira surge da deposição de filme nas paredes da câmara de deposição e do descamar eventual deste filme devido à baixa adesão ou formação de tensão. O pó resultante pode ser transferido facilmente ao substrato, antes de e durante a deposição. Este problema é combatido limpando as câmaras completamente com solventes orgânicos antes de cada tipo de evaporação e usando uma proteção de metal ao redor da fonte para reduzir a deposição nas paredes da câmara [61].

Contaminação devido a impurezas nas tinturas orgânicas estudadas, nominalmente, derivados do ácido tetracarboxílico de perileno, é muito comum nesta pesquisa. Estas impurezas normalmente provêm do processo de síntese

das tinturas e possuem peso molecular menor que o material estudado. Como resultado, a contaminação por estas impurezas é impedida deixando uma proteção sobre a fonte durante algum tempo após o início da evaporação do orgânico. Depois deste tempo evaporaram todas as impurezas de peso molecular baixo e se depositaram na superfície inferior da proteção, então a proteção é retirada para permitir depositar o material desejado no substrato [61].

1.6 Espectroscopia

Filmes finos têm quatro tipos distintos e característicos de propriedades: mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas. Estas propriedades podem ser sondadas experimentalmente e são essenciais para determinar as aplicações nas quais determinados filmes finos são utilizados. Neste trabalho o objeto de estudo é as propriedades ópticas. As propriedades ópticas fundamentais investigadas são refletância e transmitância a diversos comprimentos de onda e ângulos de incidência. As técnicas espectroscópicas utilizadas para obter as características vibracionais e ópticas de filmes finos nesta pesquisa serão estudadas nesta seção, com ênfase em instrumentação e métodos experimentais.

1.6.1 O Espectro Eletromagnético

O espectro eletromagnético abrange uma gama grande de comprimentos de onda e frequências [67] (ver Figura 2). É dividido em regiões espectrais,

baseado nos métodos exigidos para gerar e medir os vários tipos de radiação e alguma superposição é evidente. A região de maior interesse para este trabalho vai do ultravioleta, 10^{-6} cm^{-1} à região do infravermelho, 10^2 cm^{-1} [68].

Figura 2: Ilustração do espectro eletromagnético.

1.6.2 Instrumentação

Instrumentos de espectroscopia típicos contêm cinco componentes [61]:

1. Uma fonte estável de energia brilhante
2. Um recipiente transparente para segurar a amostra
3. Um dispositivo que isola uma região restrita do espectro
4. Um detector de radiação que converte energia brilhante a um sinal utilizável, como um sinal elétrico,

5. Um processador de sinal e dispositivo de leitura que exibe em uma escala métrica o sinal transformado pelo detector.

Na espectroscopia de absorção, a luz da fonte atravessa a amostra diretamente para o seletor de comprimento de onda, entretanto em alguns instrumentos a posição da amostra e do seletor de comprimento de onda é invertida [68].

1.6.3 Espectroscopia Eletrônica

Espectroscopia eletrônica é o estudo de transições, em absorção ou emissão, entre estados eletrônicos de um átomo ou molécula. Átomos só possuem graus eletrônicos de liberdade, a parte a rotação nuclear, considerando que moléculas têm, além disso graus de liberdade rotacionais e vibracionais.

1.6.4 Absorção ultravioleta-visível

Absorção de luz que causa transições eletrônicas simultaneamente promove transições de rotação e vibracionais. Infelizmente, as bandas de absorção da maioria dos espectros são tão largas que a informação vibracional e rotacional é totalmente obscurecida. Nesta pesquisa, só a banda de absorção larga devido a transições eletrônicas foi observado e considerada.

A transição eletrônica que é o resultado da absorção de radiação ultravioleta ou visível por espécies moleculares acontece entre o estado eletrônico fundamental e um estado eletrônico excitado. Um estado eletrônico

molecular no qual todos os spins de elétron são emparelhados é chamado singlete. Quando um de um par de elétrons de uma molécula é excitado a um nível de energia mais alto, um singlete ou um tripleto são permitidos. Num estado excitado singlete, o spin do elétron ainda está emparelhado com o do elétron no estado fundamental; no estado tripleto, porém, os spins dos dois elétrons se tornaram desacoplados e, portanto, paralelos. As propriedades da molécula em um estado excitado singlete diferem significativamente das propriedades no estado tripleto. Mais importante é o fato de que uma transição singlete/triplete é um evento menos provável que a singlete/ singlete.

1.6.5 Instrumentação para medições em UV-VIS.

Os espectros de absorção no UV-VIS foram obtidos com o uso de um espectrômetro de feixe único Varian Cary 50, mostrado na Figura 3 [69]

Figura 3: Ilustração do espectrômetro de UV-VIS Cary 50 .

Este Instrumento contém uma fonte luminosa com uma lâmpada de Xenônio que só acende quando da medida de um ponto de informação, prevenindo degradação de amostras fotossensíveis e permitindo uma taxa de coleta de 80 pontos de informação por segundo. O seletor de comprimento de onda consiste em um monocromador com um sistema com refletores e grades, dirigidos por um motor, que varre a região espectral de interesse a uma taxa constante. Um detector fotoelétrico habilita a medição de energia luminosa e a medição é sincronizada com o movimento da grade de modo a que uma escala de comprimentos de onda baseada no tempo possa ser registrada. Um separador

de feixe (*beam splitter*) é empregado para habilitar a correção de feixe com referência simultânea. A faixa espectral deste instrumento é 190-1100 nm. Aquisição de dados é executada no software Cary WinUV para Windows, enquanto a análise de dados utiliza o software GRAMS/32TMC da Galactic Industries [70].

1.6.5 Absorção no Infravermelho

Na espectroscopia no infravermelho, luz em frequências diferentes atravessa uma amostra e a intensidade da luz transmitida é medida para cada frequência incidente. Em frequências que correspondem a estados vibracionais da amostra, mais luz é absorvida e menos luz é transmitida que em frequências que não correspondem a energias vibracionais da molécula.

Duas geometrias para espectroscopia de absorção infravermelha foram usadas neste trabalho: transmissão e reflexão absorção (RAIRS- *reflexion – absorption infrared spectroscopy*). Ambos são métodos complementares utilizados para determinar as vibrações características e a orientação molecular em filmes finos.

1.6.6 Instrumentação de Absorção Infravermelha

Espectros infravermelhos foram medidos habitualmente com o Espectrofotômetro com Transformada de Fourier Bomem DA3. Este espectrofotômetro é um exemplo de um instrumento multiplex, em particular o

interferômetro de Michelson. Neste dispositivo um feixe de radiação da fonte global é colimado e entra em um separador de feixes feito de KBr que transmite aproximadamente a metade da radiação e reflete a outra metade. Os feixes iguais resultantes são refletidos então em espelhos um dos quais é fixo e o outro é móvel. Os feixes se encontram então novamente no separador, com a metade de cada um sendo dirigida para a amostra e o detector MCT resfriado com nitrogênio líquido e as outras duas metades sendo dirigidas de volta para a fonte. Só as duas metades que percorrem o percurso passando pela amostra para o detector são empregadas para propósitos analíticos. A configuração óptica do espectrofotômetro de FT-IR Bomem DA3 é mostrada na Figura 4 [71]. A faixa do espectro e a resolução para medições no infravermelho médio com este instrumento são $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ e 1 cm^{-1} respectivamente. A análise dos dados é feita com o uso do programa GRAMS/32TMC da Galatic Industries [70].

Figura 4: Configuração Óptica do Instrumento Bomem DA3 FT-IR.

Vapor de água e monóxido de carbono, ambos materiais comuns na atmosfera, absorvem bastante luz infravermelha. Existência destes picos “extra” de absorção reduz a sensibilidade das medidas em certas frequências, o problema torna-se mais severo se alta resolução é desejada e se a região espectral de interesse se estende a comprimentos de onda maiores.

O espectrofotômetro Bomem DA3 permite duas formas de reduzir este problema, retirar todo o ar do sistema ou substituir o ar por um gás que não absorva luz na faixa do espectro desejada. Neste trabalho optamos por retirar

todo o ar do sistema, a pressão no compartimento em que estava a amostra foi levada abaixo de 1 torr. A evacuação do sistema tem várias vantagens sobre o uso de gás [71]:

- i) Mais água e dióxido de carbono podem ser removidos por evacuação do que por preenchimento com gás.
- ii) Um resíduo é deixado em ambos os métodos, mas este resíduo pode ser controlado com mais precisão e seu valor mantido num nível mais constante por evacuação.
- iii) Quando o sistema é evacuado, a subtração do *background* torna-se mais fácil, pois o *background* não irá se alterar com o tempo.
- iv) Correntes de ar e gradientes térmicos são praticamente eliminados quando o sistema é evacuado. Isto ajuda a preservar a estabilidade de todos os componentes utilizados e garantir a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

1.7 Absorção infravermelha - Experimental

O espectro de absorção infravermelha e visível de filmes com espessura de massa de 8, 10 e 12 nm de prata e um de 8 nm de cobre sobre KBr foi medido, sendo metade do substrato deixada desocupada durante a deposição. Em seguida, estes filmes foram cobertos com as substâncias orgânicas utilizadas neste trabalho (ver capítulo 7) e os espectros de absorção das substâncias orgânicas sobre KBr e sobre metal foram medidos no visível e no IR. Também

foram feitas pastilhas compostas por uma mistura de KBr com cada uma das substâncias orgânicas e o espectro de absorção no infravermelho destas pastilhas foi obtido.

Diversos espelhos de prata para RAIRS com espessuras de massa superiores a 100 nm foram cobertos com as substâncias orgânicas, e o espectro de reflexão – absorção (RAIRS) foi medido. Mais detalhes sobre a teoria envolvida podem ser encontrados no capítulo 6.

O espectrofotômetro Bomen DA3, com resolução de 1 cm^{-1} e evacuado a menos de 1 torr foi utilizado para as medidas de absorção no infravermelho.

Para medidas de RAIRS um aparato adaptado no próprio grupo de pesquisa foi utilizado, ele consiste de quatro espelhos côncavos alinhados de forma a fazer com que o feixe infravermelho incida com um ângulo de 80 graus sobre a amostra [72]. A amostra foi colocada neste aparato e o conjunto foi colocado dentro do compartimento de amostras do Bomen DA3, onde a medida foi realizada em vácuo de menos de 1 torr.

2. Função Dielétrica e a Absorção de Luz, teoria de Mie.

2.1 Introdução

Nesta seção descrevemos, de forma resumida, a absorção de luz por uma superfície metálica (teoria de Drude), pela matéria de uma forma geral, e no caso específico de uma esfera metálica (teoria de Mie).

O objetivo é, começando nosso estudo por uma superfície continua, estudar em seguida o caso oposto, de um esferóide isolado para abrir caminho para o estudo, a ser realizado no capítulo 4, do caso intermediário, de um conjunto de esferóides próximos entre si, formando um filme. Porém, antes é necessário estabelecer as bases conceituais do trabalho e a notação a ser utilizada.

2.2 Equações de Maxwell e Notação.

Em 1865, Maxwell [73] alterou as equações já existentes para o eletromagnetismo, chegando ao conjunto de equações que levam seu nome. O conjunto de quatro equações conhecidas como equações de Maxwell, forma a base de todos os fenômenos eletromagnéticos [74]. No sistema internacional de unidades (SI) as equações de Maxwell para o campo elétrico macroscópico no interior da matéria são escritas como [29, 74, 75]:

$$\left. \begin{array}{ll} \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho & \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 & \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \end{array} \right\} \quad (2-1)$$

Neste trabalho, negrito será sempre utilizado para indicar tensores (o que inclui vetores também, um vetor é um tensor de terceira ordem e diagonal). Assim, **E** é o tensor campo elétrico, **B** é o tensor campo magnético, **D** é o tensor deslocamento elétrico, **H** é o tensor deslocamento magnético, **J** é o tensor densidade de corrente e **p** é o tensor densidade de carga. Por simplicidade, deste ponto em diante deixaremos de indicar explicitamente se uma grandeza é tensor ou escalar, utilizaremos apenas o negrito para diferencia-los.

As equações de Maxwell não são suficientes por si próprias, para descrever o efeito dos campos em objetos materiais e propagação através de um meio, uma vez que elas não contêm as “constantes ópticas” [76]. É então, necessário incluir as chamadas “equações dos materiais” que, para meios não magnéticos são [29, 74, 75]:

$$\begin{aligned}\mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \\ \mathbf{H} &= \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}\end{aligned}\tag{2-2}$$

onde **P** é a polarização elétrica (momento de dipolo médio por unidade de volume), ϵ_0 é a função dielétrica e μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo (iguais a $8,8541878762 \cdot 10^{-12}$ F/m e $1,25663706143$ H/m, respectivamente).

É importante notar que cada uma das equações de Maxwell representa uma generalização de observações experimentais.

Para um meio isotrópico e permeável as seguintes relações constitutivas também se aplicam [29, 74]:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2-3)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2-4)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica e μ a permeabilidade magnética do meio.

Se o meio também for condutor pode-se acrescentar [29, 74]:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} . \quad (2-5)$$

Os valores dos coeficientes μ , χ e σ dependem do meio em consideração, mas assumiremos que eles são independentes dos campos (o meio é linear), independentes da posição (o meio é homogêneo) e da direção (o meio é isotrópico) [29].

No entanto, estes coeficientes continuam a ser dependentes da frequência. Nestas condições, pode-se afirmar que χ é uma medida da facilidade com que um determinado material é polarizado pela presença de um campo elétrico incidente $\mathbf{E}$ [29].

Durante este trabalho, todos os sistemas em estudo estarão sob o efeito de uma onda plana incidente. O campo elétrico desta onda possui uma variação harmônica no tempo, isto é, ele tem a forma [29]:

$$\mathbf{E} = \mathbf{A} \cos(\omega t) + \mathbf{B} \sin(\omega t) \quad (2-6)$$

onde t é o tempo, ω é a frequência angular e os campos vetoriais $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ são grandezas reais, independentes do tempo, mas podem depender da posição.

Nota-se que $\mathbf{E}$ pode ser escrito como a parte real de um vetor complexo

$\mathbf{E}_c = \text{Re}(\mathbf{E})$ se $\mathbf{E}_c$ for escrito como [29]

$$\mathbf{E}_c = \mathbf{C} e^{-i\omega t}, \mathbf{C} = \mathbf{A} + i\mathbf{B}, i = \sqrt{-1}. \quad (2-7)$$

A grandeza $\mathbf{E}_c$ é a representação complexa do campo elétrico real $\mathbf{E}$. Se todas as operações feitas sobre os campos elétricos harmônicos no tempo forem lineares (ex: adição, diferenciação, integração) é mais conveniente trabalhar com sua representação complexa. Isto pode ser feito pois se $\mathcal{L}$ for um operador linear, ele obedecerá a seguinte regra:

$$\mathcal{L} \mathbf{E} = \mathcal{L} \text{Re}(\mathbf{E}_c) = \text{Re}(\mathcal{L} \mathbf{E}_c). \quad (2-8)$$

Há um certo grau de arbitrariedade associado à representação complexa de um campo real. Seria possível utilizar

$\mathbf{E} = \text{Re}(\mathbf{E}_c^*), \mathbf{E}_c^* = \mathbf{C}^* e^{i\omega t}, \mathbf{C}^* = \mathbf{A} - i\mathbf{B}$, sem nenhum problema, mas neste trabalho adota-se o sinal positivo seguindo vários exemplos da literatura [29, 74, 77].

Do mesmo jeito que foi feito para o campo elétrico, pode ser estabelecida uma representação complexa para os outros campos envolvidos nas equações de Maxwell. Considerando uma dependência no tempo do tipo $\exp(-i\omega t)$ e aplicando as relações constitutivas presentes nas eqs. (2-3), (2-4) e (2-5), nas

equações de Maxwell obtém – se [29, 74]

$$\nabla \bullet (\varepsilon \mathbf{E}_c) = 0 \quad . \quad (2-9)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_c = -i\omega \varepsilon \mathbf{E}_c \quad (2-10)$$

$$\nabla \bullet \mathbf{H}_c = 0 \quad (2-11)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_c = i\omega \mu \mathbf{H}_c \quad (2-12)$$

sendo a função dielétrica complexa definida por:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_0(1 + \chi) + i \frac{\sigma}{\omega} . \quad (2-13)$$

Uma das grandezas mais citadas neste trabalho será a função dielétrica complexa relativa, uma grandeza que pode ser definida por:

$$\epsilon_c = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_0} = N_c^2 , \quad (2-14)$$

onde N_c é o índice de refração complexo. Deste ponto em diante, a menos que explicitamente especificado no texto, todas as grandezas com as quais se trabalhará nesta dissertação serão representações complexas de campos, ou

grandezas complexas em geral. Assim, o subscrito c será omitido para evitar uma notação demasiadamente pesada. Por motivos semelhantes passaremos a chamar a função dielétrica complexa relativa somente de função dielétrica, as representações complexas dos campos elétrico e magnético serão chamadas de campo elétrico e magnético e o índice de refração complexo será chamado de índice de refração. Com a notação assim estabelecida é possível seguir para a teoria em si, começando pelos filmes metálicos contínuos.

2.3 A absorção de luz por um condutor. Teoria de Drude, plasmons.

Por causa da grande quantidade de elétrons em um sólido, há quase um contínuo de estados de energia, ou níveis, que estes elétrons podem ocupar. No entanto, como há uma certa periodicidade na estrutura cristalina, estes níveis de energia se agrupam em bandas [29]. A diferença principal entre as propriedades ópticas de condutores e não condutores de eletricidade é que nos materiais não condutores (i. e., isolantes ou semicondutores) há uma grande diferença de energia entre as bandas de energia completamente preenchidas e as completamente vazias [29]. Se uma banda de estados eletrônicos não está preenchida, ou caso uma banda preenchida tenha praticamente a mesma energia que uma não preenchida, o material é um condutor [29]. Um campo elétrico aplicado, e não muito intenso, pode excitar elétrons do topo da distribuição de energia para estados desocupados adjacentes, o que resulta em uma corrente elétrica [29].

Elétrons nos últimos orbitais dos átomos de metais podem ser levados

para outros estados de momento e energia por fótons com pouca energia, portanto, eles são essencialmente elétrons livres.

Drude foi o primeiro a sugerir que as propriedades físicas fundamentais dos metais podem ser explicadas assumindo a existência de um gás de elétrons livres que se movem entre os íons que formam a estrutura cristalina do metal [78]. Estes elétrons estão em equilíbrio térmico com os íons. Quando um campo elétrico constante é aplicado no metal, os elétrons serão acelerados na direção do campo de forma que o movimento térmico aleatório dos elétrons é aumentado pela aceleração dirigida, o que é responsável pelo aparecimento da corrente elétrica [78]. Esta corrente está limitada pelas colisões dos elétrons com a estrutura cristalina. Se não houvessem colisões a energia comunicada aos elétrons pelo campo aumentaria indefinidamente, resultando em um caminho médio livre (*mean free path*) infinito para o movimento dos elétrons e, por conseguinte, uma condutividade infinita [78].

Na ausência de uma estrutura formada por íons, a aceleração de um elétron em um campo elétrico $\mathbf{E}$ é [78]:

$$\ddot{\mathbf{x}} = \frac{e}{m} \mathbf{E} \quad (2-15)$$

onde $\mathbf{x}$ é o deslocamento da posição inicial, “e” e m são a carga e a massa do elétron, respectivamente.

Esta é a aceleração de um elétron entre colisões. O efeito de colisões pode ser descrito introduzindo uma resistência de tal um modo que a equação

de movimento dos elétrons se torna [78]

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = e\mathbf{E} \quad (2-16)$$

onde γ é um fator de arrefecimento, devido a este fator haverá oscilação, isto é: os elétrons receberão uma determinada quantidade de energia do campo incidente, se moverão uma determinada distância, sendo desacelerados pelas colisões com o metal até pararem. Quando a polaridade do campo oscilante incidente muda, os elétrons se moverão uma determinada distância no sentido oposto ao movimento original.

É importante observar que em um material não condutor também haverá uma força restaurativa devido ao fato que os elétrons são ligados mais fortemente aos átomos. Eq. (2-16) só é válida para os elétrons livres em um metal.

Das soluções da eq. (2-16) a que interessa a este trabalho é :

$$\mathbf{x} = -\frac{(e/m)\mathbf{E}}{w^2 + i\gamma w} \quad (2-17)$$

Mudando a posição dos elétrons com relação aos íons, o campo elétrico cria momentos de dipolo. O momento de dipolo devido ao movimento de cada elétron será dado por [29]:

$$\mathbf{p} = e \mathbf{x}. \quad (2-18)$$

Se N é o número de elétrons por unidade de volume, a polarização $\mathbf{P}$ é [29]:

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} = Ne\mathbf{x} = \frac{-(Ne^2/m)\mathbf{E}}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2-19)$$

fazendo:

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0},$$

onde ω_p é a frequência de plasma, a equação (2-19) se torna:

$$\mathbf{P} = \frac{-\omega_p^2\epsilon_0\mathbf{E}}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2-20)$$

Comparando eq. (2-20) com as relações (2-3) e utilizando

$$\epsilon = 1 + \chi$$

como definição para a função dielétrica, conclui-se que:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2-21)$$

A eq (2-21) é a equação de Drude.

O subscrito 1 foi inserido para indicar que se trata da função dielétrica de um condutor.

Sendo $\varepsilon_1 = \varepsilon_{1r} + i\varepsilon_{1i}$, ε_{1r} e ε_{1i} serão dados por:

$$\varepsilon_{1r} = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 + \gamma^2},$$

$$\varepsilon_{1i} = \frac{w_p^2 \gamma}{w(w^2 + \gamma^2)}.$$

A interpretação física da frequência de plasma pode ser achada considerando o metal como um gás de elétrons livres que se movem em meio a íons positivos fixos. Neste modelo, a densidade N de cargas positivas é constante no espaço e no tempo. Em equilíbrio, a densidade de elétrons é também N . Mas se os elétrons forem ligeiramente tirados de equilíbrio por algum meio não especificado, a distribuição não uniforme de cargas elétricas criará um campo elétrico que tende a restabelecer a neutralidade [29]. Os elétrons, tendo adquirido momento do campo, ultrapassarão a posição que corresponde a configuração de equilíbrio. Haverá uma oscilação [29]. Se a densidade de elétrons em uma determinada região for descrita por $N - \delta N$, o campo elétrico é determinado por [29]:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{e\delta N}{\varepsilon_0}. \quad (2-22)$$

Se são considerados somente pequenos desvios do equilíbrio ($\delta N/N \ll 1$), a equação de continuidade é aproximadamente [29]

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\delta N}{N}, \quad (2-23)$$

onde $\mathbf{u}$ é o campo de velocidades do gás de elétron que é considerado como um fluido carregado contínuo. A equação de movimento deste fluido carregado é [29]

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{e}{m} \mathbf{E} \quad (2-24)$$

onde negligenciam-se as forças magnéticas e o gradiente de pressão. O primeiro termo no lado esquerdo de (2-24) é de ordem U/τ , onde U é uma velocidade característica associada ao movimento dos elétrons e τ é um tempo característico; o segundo termo é de ordem U^2/L , onde L é uma distância característica. Assumindo que $1/\tau \gg U/L$, (2-24) se torna [29]:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\frac{e}{m} \mathbf{E}. \quad (2-25)$$

De (2-22) e (2-25) obtém-se [29]

$$\nabla \cdot \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = -\nabla \cdot \frac{e}{m} \mathbf{E} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial \nabla \cdot \mathbf{u}}{\partial t} = -\frac{e}{m} \nabla \cdot \mathbf{E} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\delta N}{N} = -\frac{e}{m} \frac{e \delta N}{\epsilon_0} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{\delta N}{N} + w_p^2 \frac{\delta N}{N} = 0. \quad (2-26)$$

A existência de soluções de onda plana, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t)$, $\delta N/N = C \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - i\omega t)$ para as eqs. (2-22) e (2-26) requer que

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = \frac{e \delta N}{\epsilon_0}, \quad (2-27)$$

$$C(w_p^2 - \omega^2) = 0. \quad (2-28)$$

Há duas soluções para (2-28):

$\omega^2 \neq w_p^2$, $C = 0$, que implica em uma onda plana transversa ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$); e

$C \neq 0$, $\omega^2 = w_p^2$. Quando $\omega = w_p$ a função dielétrica dada pelo modelo de Drude é nula, o que corresponde a uma onda plana longitudinal. Esta oscilação longitudinal do gás de elétrons é chamada de oscilação de plasma; ela é proveniente de correlações de longo alcance dos elétrons causadas por forças coulombianas [29].

Na próxima seção será estudada a absorção de luz por partículas metálicas de um modo genérico e na seção 2.4 será mostrada a importância das oscilações de plasma, também chamadas plasmons.

2.4 A Seção de Choque de Extinção.

Em uma experiência típica, a lei de Beer dá a atenuação de radiação, expressando a atenuação exponencial da intensidade da luz ao longo da direção de propagação dentro de um meio material [2, 29]

$$I = I_0 e^{-\beta z}, \quad (2-29)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, I é a intensidade em uma profundidade z do material, β é o **coeficiente de extinção**, chamado às vezes de **coeficiente de absorção**, e é uma característica do material que a luz esta atravessando.

Para discutir as medidas de absorção e espalhamento de luz, o aspecto quantitativo da radiometria é necessário.

A intensidade de radiação I_r de uma fonte luminosa é determinada pelo fluxo de radiação por unidade de ângulo sólido em Wats sr^{-1} . O símbolo sr está reservado para a unidade de SI de ângulo sólido, 1 steradian - sr. Por exemplo, o

ângulo sólido subtendido por uma esfera inteira é $\Omega = \frac{4\pi r^2}{r^2}$ onde r é o raio da

esfera. Em experiências de extinção a irradiância – I definida como o fluxo de radiação por unidade de área da superfície é usado. Ele é expresso em $\text{Watts} \cdot \text{m}^{-2}$.

A atenuação de luz ao longo do caminho z , é proporcional ao número de partículas (moléculas) e a habilidade destas de absorver ou espalhar luz (seção

de choque de absorção ou de espalhamento). Então, a fração de luz removida por absorção/espalhamento é igual à fração da área efetiva dA de atenuação para a área total A :

$$\frac{-dI_z}{I_z} = \frac{dA}{A} \quad (2-30).$$

Escrevendo $dA = \beta dN$, onde dN é o número de partículas, integrando e mudando para logaritmo de base 10, a eq. (2-30) é obtida na forma [1]:

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{N \cdot C_{ext} \cdot z}{2.303} = Absorbancia \quad . \quad (2-31)$$

Em (2-31), N é o número de partículas por unidade de volume e z é o comprimento do caminho da luz dentro da amostra. É conveniente, para medidas práticas, expressar z em centímetros. A seção de choque de extinção (C_{ext}) é determinada por [3]:

$$C_{ext} = \frac{\beta}{N}, \quad (2-32)$$

e é a variável utilizada para apresentar os resultados em alguns dos mais recentes artigos sobre absorção de luz por partículas metálicas [1, 45]. Neste trabalho utilizaremos esta variável dividida pelo volume para apresentar os resultados de absorção para partículas isoladas, como feito por Papavassiliou [3].

O motivo da divisão pelo volume é tornar o resultado independente do tamanho da partícula. A seção de choque de extinção tem dimensão de área, e a unidade utilizada será nm^2 como feito por Creighton (1991) [79]. A seção de choque de extinção também é a soma das seções de choque de espalhamento e de absorção [2, 29]

$$C_{ext} = C_{sca} + C_{abs} . \quad (2-33)$$

A convenção em Química (moléculas) é expressar a concentração em moles por litro (mol/l), assim a concentração c é determinada pela densidade de partículas dividida pelo número do Avogadro (N_0) e pelo fator que converte cm^3 para dm^3 (0.001):

$$c = \frac{N \cdot 1000}{N_0} \frac{\text{mol}}{\text{l}} . \text{ Introduzindo este fator na eq. (2-31), a seguinte expressão}$$

para a absorbância (atenuação) é obtida:

$$A = \frac{C_{ext} \cdot c \cdot N_0 \cdot z}{2.3026 \cdot 1000} = \frac{C_{ext} \cdot N_0}{2302.6} \cdot c \cdot z = \xi \cdot c \cdot z . \quad (2-34)$$

O fator de eficiência para extinção (Q) que é obtido de C_{ext} dividido pela seção de corte geométrica da partícula, g ($=\pi R^2$ para uma esfera), também é freqüentemente usado [3]

$$Q = \frac{C_{ext}}{g} , \quad (2-35)$$

o fator de eficiência é uma variável adimensional.

Como contado acima, C_{ext}/V , onde V é o volume de uma partícula, é a variável utilizada para expressar nossos resultados. Para esferas metálicas isoladas a teoria de Mie permite o cálculo de C_{ext} com o uso da função dielétrica do metal (ϵ_1) e do meio (ϵ_m). Na seção 2.4 serão discutidos esta teoria e os resultados obtidos com o seu uso.

2.5 Teoria de Mie

Em um artigo publicado em 1908 Mie [80] obteve uma solução rigorosa para o problema da absorção e espalhamento de luz por uma esfera Homogênea [3]. Para o sistema feito de uma esfera, sob a influência de uma onda de luz incidente, polarizada, se o raio da esfera é muito menor que o comprimento de onda ($R < 0,1 \lambda$, [81-83]), a dependência temporal do campo elétrico da onda incidente pode ser ignorada (aproximação eletrostática). Assim, se a onda é polarizada na direção y e o campo elétrico incidente pode ser escrito como [29]:

$$\mathbf{E}_i = E_0 e^{\frac{i2\pi Nz}{\lambda}} \hat{\mathbf{j}}. \quad (2-36)$$

sendo E_0 o campo incidente na origem e z a coordenada na direção de propagação da onda.

Com o uso das condições de contorno apropriadas Mie deduziu a seguinte equação para o coeficiente de extinção da esfera metálica no sistema descrito

acima [3, 29]

$$C_{\text{ext}} = \frac{3\pi\epsilon_m^{3/2}}{\lambda\rho_m^3} f_1 \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_1 + b_1) \quad (2-37)$$

onde [3, 29]:

$$a_n = \frac{\epsilon_1 j_n(\rho_1)[\rho_m j_n(\rho_m)]' - \epsilon_m j_n(\rho_m)[\rho_1 j_n(\rho_1)]'}{\epsilon_1 j_n(\rho_1)[\rho_m h_n(\rho_m)]' - \epsilon_m h_n(\rho_m)[\rho_1 j_n(\rho_1)]'}$$

$$b_n = \frac{j_n(\rho_1)[\rho_m j_n(\rho_m)]' - j_n(\rho_m)[\rho_1 j_n(\rho_1)]'}{j_n(\rho_1)[\rho_m h_n(\rho_m)]' - h_n(\rho_m)[\rho_1 j_n(\rho_1)]'}$$

$$\rho_m = \frac{2\pi R \epsilon_m^{1/2}}{\lambda}$$

$$\rho_1 = \frac{2\pi R \epsilon_1^{1/2}}{\lambda}$$

$P_n^m(\cos \theta)$ são as funções de Legendre associadas de primeira ordem,

$h_n(\rho) = j_n(\rho) + i y_n(\rho)$, $j_n(\rho)$ e $y_n(\rho)$ são as funções esféricas de Bessel de primeira ordem, a expansão destas funções é:

$$j_n(\rho) = \frac{\rho^n}{(2n+1)!} \left[1 - \frac{\frac{1}{2}\rho^2}{1!(2n+3)} + \frac{\left(\frac{1}{2}\rho^2\right)^2}{2!(2n+3)(2n+5)} - \dots \right]$$

$$y_n(\rho) = \frac{(2n+1)!}{\rho^{n+1}} \left[1 - \frac{\frac{1}{2}\rho^2}{1!(1-2n)} + \frac{\left(\frac{1}{2}\rho^2\right)^2}{2!(1-2n)(3-2n)} - \dots \right].$$

Nas equações acima, R é o raio da esfera; λ é o comprimento de onda da luz incidente.

Mie expandiu as primeiras funções de Bessel em séries de potências e tomou os primeiros termos (aproximação dipolar), o que resulta em [29]:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_{li}}{(\varepsilon_{lr} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{li}^2}. \quad (2-38)$$

Aplicações da equação (2-38) para partículas metálicas como aquelas encontradas em soluções coloidais foram publicadas [1, 3, 79, 84]. Os resultados computacionais obtidos nestes artigos estão em concordância com o espectro de absorção de colóides metálicos.

A adaptação da teoria de Mie para partículas esferoidais será introduzida no capítulo 3, neste capítulo também estarão presentes resultados de cálculos computacionais para o espectro de partículas metálicas.

3. Espectro Óptico de Partículas Metálicas Isoladas.

Desenvolvimentos a partir de MIE.

Em 1897, Lorde Rayleigh [85] estendeu a teoria do espalhamento dipolar para um elipsóide. Contanto que este seja pequeno comparado com o comprimento de onda da luz incidente, para que o campo externo seja uniforme sobre sua extensão. Este problema havia sido resolvido por Maxwell (1873) [86] que obteve o resultado bem conhecido de que o campo no interior dos elipsóides também será uniforme, independente da orientação do elipsóide, mas estará girado em relação ao campo externo [2]. Este campo interno pode ser descrito por um tensor polarizabilidade simétrico para o qual as direções dos campos induzido e aplicado irão coincidir toda vez que o campo aplicado estiver na direção de um dos 3 eixos principais do elipsóide. Como estes três eixos são perpendiculares entre si, o campo externo pode ser dividido em três componentes nas direções destes eixos e três componentes da polarizabilidade podem ser atribuídos à partícula. Estes componentes definem completamente o campo interno [2].

Em 1912 Gans estende a teoria de Mie para elipsóides [3]. Em particular, o coeficiente de extinção de um grupo de esferóides distribuído aleatoriamente e cuja distância entre si seja maior que o comprimento de onda da luz incidente é [3, 29]:

$$C_{\text{ext}} = \frac{2\pi n_m}{\lambda} V_1 \text{Im}\left(\frac{1}{3} \sum_j \alpha_j\right), \quad (3-1)$$

onde, n_m é o índice de refração do meio circunvizinho, α_j é a polarizabilidade

quando o campo é paralelo a eixo j . Sendo a notação dada por $j = 1 \Rightarrow$ campo paralelo ao eixo maior, $j = 2 \Rightarrow$ campo paralelo ao eixo menor, e V_1 é o volume de um esferóide. A Figura 5 representa um esferóide sob a influência de um campo polarizado ao longo do eixo maior.

Figura 5: definição dos eixos de um elipsóide.

Uma nota deve ser feita aqui sobre notação, como pode ser visto na fig. 1, “a” e “b” são os comprimentos dos eixos maior e menor do esferóide, respectivamente, o terceiro eixo tem comprimento “c.” Em somatórios e quando não for uma referência ao comprimento, o eixo principal, será chamado eixo 1 e o eixo secundário, será chamado eixo 2. Em um esferóide prolato haverão dois eixos 2 (menores, ou secundários) e, em um oblato, dois eixos 1.

A polarizabilidade de um esferóide metálico quando o campo está na direção do eixo j é dada por [3, 29]:

$$\alpha_j = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_j(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)}, \quad (3-2)$$

onde, L_j é o fator geométrico correspondente ao eixo j ser paralelo ao campo.

Se o esferóide for prolato ($a > b = c$) os fatores geométricos são dados por [3, 29]:

$$L_1 = \frac{1-e^2}{e^2} \left(\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right), \quad (3-3)$$

$$L_2 = \frac{1-L_1}{2}. \quad (3-4)$$

Para esferoides oblato ($a = b > c$) [3, 29]:

$$L_2 = \frac{1}{e^2} \left(1 - \left(\frac{1-e^2}{e^2} \right)^{\left(\frac{1}{2}\right)} \arcsin(e) \right), \quad (3-5)$$

$$L_1 = \frac{1-L_2}{2}. \quad (3-6)$$

Em ambos os casos “ e ” é definido por [3, 29]:

$$e = \left(\frac{a^2 - c^2}{a^2} \right)^{\left(\frac{1}{2}\right)}. \quad (3-7)$$

Quando o denominador na eq. (3-2) for igual a zero, a extinção será infinita (veja eq.(3-1)). Isto leva a condição de ressonância dos plasmons:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_m \left(1 - \frac{1}{L_j} \right) \Rightarrow \text{C e x t} = \infty , \quad (3-8)$$

Lembrando que $\varepsilon_1 = \varepsilon_{1r} + i \varepsilon_{1i}$, eq. (3-8) é equivalente a:

$$\varepsilon_{1r} = \varepsilon_m \left(1 - \frac{1}{L_j} \right), \quad (3-9)$$

$$\varepsilon_{1i} = 0. \quad (3-10)$$

Uma vez que L_j é sempre menor que um, eq. (3-9) implica no fato de que o máximo de extinção ocorrerá para frequências em que ε_{1r} for negativo.

Equações (3-9) e (3-10) não podem ser satisfeitas por nenhuma frequência real, mas, como explicado por Creighton e Eadon (1991) [79], há duas formas pelas quais o sistema pode chegar perto de satisfazer estas condições:

1) Eq. (3-9) é completamente satisfeita e os valores dos picos de absorção correspondentes são determinados pelo valor de ε_{1i} (quanto mais próximo ε_{1i} chega de zero, maior a intensidade do pico), e a taxa de variação de ε_{1r} da a espessura do pico.

2) Nenhum das equações é completamente satisfeita mas o valor da frequência está perto do que é necessário para satisfazer ambas.

Condição 1) acontece quando a onda incidente estiver em ressonância com a frequência dos elétrons livres no esferóide (frequência de plasma). Esta é a ressonância de plasma, criada pela existência do plasmon [79].

Condição 2) acontece quando a onda incidente fizer os elétrons do metal (não livres) saltarem de um orbital ao próximo. Esta é a excitação interbandas [79].

É importante observar que excitações interbandas e ressonâncias de plasma podem estar ambas contribuindo para alguns cumes de extinção no espectro; a presença de uma não nega a possibilidade da outra.

Em experiências práticas não é possível distinguir entre ressonância de plasma e excitação interbandas.

Nas próximas seções nós mostramos os resultados do cálculo do espectro de alguns tipos de esferóides metálicos utilizando a eq.(3-1). Serão estudados os efeitos que o meio circunvizinho e a forma dos elipsóides têm no espectro. A função dielétrica dos metais estudados foi obtida do handbook editado por Palik [87].

3.1–Influência do meio circunvizinho.

De acordo com a eq.(3-9), quanto maior o valor de ϵ_m , maior será o valor de ϵ_{1r} correspondente a ressonância de plasma.

Na Figura 6 há uma comparação entre o espectro calculado (utilizando eq.(3-1)) de esferas ($L_1 = L_2 = L_3 = 1/3$) de prata, ouro, cobre, platina, índio, irídio e alumínio e o comportamento da parte real da função dielétrica dos respectivos metais.

Dos picos de extinção que podem ser observados através da Figura 6, aqueles que se comportam exatamente como previsto pela eq.(3-9) existem principalmente devido à ressonância de plasma. Assim, a extinção nestes casos

é causada principalmente pelo movimento dos elétrons livres no metal, com a criação de um momento de dipolo que aumentará o campo ao redor do elipsóide. Esta informação é muito importante para o estudo da espectroscopia aumentada por superfícies (SES). Ela permite estimar a contribuição do campo eletromagnético para o aumento (*enhancement*) total observado.

Prata

Espectro

Parte Real da Função Dielétrica.

Ouro

Espectro

Parte Real da Função Dielétrica.

Cobre

Espectro

Parte Real da Função Dielétrica.

Platina

Espectro

Parte Real da Função Dielétrica.

Írídio

Espectro

Parte Real da Função Dielétrica.

Índio

Espectro

Parte Real da Função Dielétrica.

Alumínio

Espectro

Parte Real da Função Dielétrica.

Figura 6—Comparação entre Seção de Choque de Extinção para esferas metálicas de 10 nm de diâmetro e a parte real da função dielétrica do respectivo metal.

Dos espectros apresentados na Figura 6 concluí - se que:

- Para esferas de prata, os picos de extinção no visível se comportam exatamente como previsto pela eq.(3-9), o que conduz à conclusão que eles existem, principalmente, devido à ressonância de plasma.
- Há um pequeno “ombro” (*shoulder*) em alguns picos de extinção do espectro de prata, este ombro corresponde a um pequeno pico presente no gráfico da parte real da função dielétrica, sendo devido a excitações interbandas. “Ombros” semelhantes podem ser igualmente observados nos espectros de ouro, cobre e irídio.
- No espectro de esferas de ouro no visível há dois cumes de extinção, um, em comprimentos de onda mais altos, segue o comportamento previsto pela eq. (3-9) sendo principalmente devido à ressonância de plasma, o outro, em comprimentos de onda menores, é devido a excitações interbandas.
- Os espectros de esferas de cobre são dominados pelo comportamento dos elétrons presos aos átomos deste metal, embora os picos tenham ombros criados por extinção devido à ressonância de plasma.
- Os picos de absorção de luz por platina, alumínio, irídio e índio estão em comprimentos de onda muito pequenos para permitir uma análise completa fundada na fig. 1, mas eles se comportam principalmente de acordo com eq.(3-9). Há um ombro no pico de absorção do índio que é devido a excitações interbandas, como pode ser visto por um estudo da parte real da função dielétrica deste material e há algumas “pontas” no espectro do índio causadas pelo comportamento irregular de sua função de dielétrica.

Para esferóides, haverão dois picos de extinção devido a ressonância de plasma que correspondem aos dois possíveis comprimentos dos eixos (eixo maior, ou eixo 1, tem comprimento “a” e eixo menor, ou eixo 2, tem comprimento “b”, $a > b$). Ambas ressonâncias de plasma obedecerão eq. (3-9). Os espectros teóricos de esferóides metálicos de prata, ouro, cobre, platina, índio, irídio e alumínio podem ser observado na Figura 7 para prolatos e Figura 8 para oblatos.

Cobre

Platina

Írídio

Índio

Alumínio

Figura 7– Seção de Choque de Extinção X comprimento de onda para esferóides prolatos com $b = 10$ nm, $a/b = 2$.

Prata

Ouro

Cobre

Platina

Írídio

Índio

Figura 8– Seção de Choque de Extinção X comprimento de onda para esferóides oblato com $b = 10$ nm, $a/b = 2$.

Como pode ser visto nas figs.7e 8, os espectros de ouro, cobre, platina, índio irídio e alumínio não apresentam os dois picos esperados.

Para ouro e cobre, a frequência na qual o pico em comprimentos de onda menores apareceria está perto da frequência de uma excitação interbandas e esta excitação, sendo mais intensa, “cobre” a ressonância de plasma. Espectros de ouro também têm uma excitação interbandas forte a 680 nm.

Para alumínio, platina, índio e irídio os picos estão a um comprimento de onda muito baixo, se houver um pico de absorção em comprimentos de onda menores, ele está fora da área do espectro em estudo neste trabalho.

Na seção 3.2 serão estudadas as mudanças na posição da ressonância de plasma com a forma dos esferóides.

3.2–Influência da forma.

Em um esferóide dois eixos sempre serão iguais, os fatores geométricos deles serão iguais e, como consequência, as ressonâncias de plasma destes eixos sempre serão sobrepostas.

O campo pode estar na direção de um dos eixos do esferóide ou uma direção intermediária, neste último caso, as ressonâncias de plasma serão compostas pelas ressonâncias na direção dos três eixos, apresentando os dois picos previstos, a intensidade dos quais depende do ângulo entre o campo e o eixo. Somar todas as possíveis ressonâncias é equivalente a fazer a soma que pode ser vista na eq.(3-1) ,nas direções dos três eixos.

A Tabela 1 apresenta os valores de L_1 e L_2 para esferóides prolatos com valores diferentes de a/b :

Tabela 1: Valores de L_1 e L_2 para esferóides prolatos com valores diferentes de a/b :

a/b	L_1	L_2
1	1/3	1/3
1.5	0.233	0.384
2	0.174	0.413
3	0.109	0.446

De acordo com eq. (3-9), quanto menor o valor de L , mais negativo o valor de ε_1 que corresponde ao pico de extinção devido a ressonância de plasma. Para os metais em estudo, ε_1 tende a se tornar mais negativo com o aumento no comprimento de onda, ou, ao menos este é o comportamento observado na maior parte do espectro (Figura 7), assim, de acordo com a Tabela 1, para

elipsóides prolatos o pico em comprimentos de onda menores será devido a ressonância na direção do eixo menor (eixo 2) e o pico em comprimentos de onda mais altos será devido a ressonância na direção do eixo maior (eixo 1). Também de acordo com a Tabela 1, para elipsóides prolatos o pico de absorção devido à ressonância de plasma em comprimentos de onda menores devera “mover - se” para comprimentos de onda ainda menores e aquele devido à ressonância de plasma em comprimentos de onda maiores ira “mover - se” para comprimentos de onda ainda maiores, quando a/b é aumentado. Estes comportamentos podem ser vistos claramente nos gráficos do espectro de esferóides prolatos e oblatos de prata, ouro, cobre, alumínio, índio e irídio como mostrados nas figuras. 9 e 10.

Prata

Ouro

Cobre

Platina

Írídio

Índio

Alumínio

Figura 9. Seção de Choque de Extinção X comprimento de onda para esferóides prolatos de 10 nm de diâmetro menor (b), no ar.

Prata

Ouro

Cobre

Platina

Írídio

Índio

Alumínio

Figura 10: Seção de Choque de Extinção X comprimento de onda para esferóides oblato de 10 nm de diâmetro menor (b), no ar.

Os picos devido a ressonâncias de plasma nem sempre são visíveis nos espectros de platina e irídio. Para ouro e cobre o pico devido à ressonância de plasma a comprimentos de onda menores esta “debaixo” do pico devido a excitações interbandas, para alumínio e índio os cumes devido a ressonância de plasma estão em comprimentos de onda muito baixos, alguns deles na região do UV. Para simplificar a análise destes metais as frequências do centro das ressonâncias de plasma em seu espectro são mostradas nas tabelas 2-7 (a procura por ressonâncias de plasma foi feita no intervalo entre 200 e 3000 nm).

Tabela 2: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Platina.

PLATINA	Comprimento de onda do Pico Devido a Ressonância de Plasma (nm)	
a/b	Campo ao longo de eixo 1	Campo ao longo de eixo 2
1	303	303
1.5	370	283
2	445	270
3	608	263

Tabela 3: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Irídio.

IRÍDIO	Comprimento de onda do Pico Devido a Ressonância de Plasma (nm)	
a/b	Campo ao longo de eixo 1	Campo ao longo de eixo 2
1	216	216
1.5	249	204
2	354	200
3	469	-

Tabela 4: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Alumínio.

ALUMÍNIO	Comprimento de onda do Pico Devido a Ressonância de Plasma (nm)	
a/b	Campo ao longo de eixo 1	Campo ao longo de eixo 2
1	-	-
1.5	-	-
2	216	-
3	276	-

Tabela 5: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Cobre.

COBRE	Comprimento de onda do Pico Devido a Ressonância de Plasma (nm)	
a/b	Campo ao longo de eixo 1	Campo ao longo de eixo 1
1	373	373
1.5	451	362
2	555	350
3	625	337

Tabela 6: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Ouro.

OURO	Comprimento de onda do Pico Devido a Ressonância de Plasma (nm)	
a/b	Campo ao longo de eixo 1	Campo ao longo de eixo 1
1	497	497
1.5	519	487
2	540	481
3	661	475

Tabela 7: Comprimentos de onda da Ressonância de Plasma para Esferóides Prolatos de Índio.

Índio	Comprimento de onda do Pico Devido a Ressonância de Plasma (nm)	
a/b	Campo ao longo de eixo 1	Campo ao longo de eixo 1
1	–	–
1.5	206	–
2	233	–
3	297	–

Nas tabelas acima “-” significa “não observado”.

Nas tabelas 2–7 o comprimento de onda do pico devido à ressonância de plasma na direção do eixo maior (eixo 1) aumenta e os comprimentos de onda dos picos de extinção devido aos eixos menores sempre diminuem com o aumento da relação a/b , este comportamento não pode ser visto facilmente nos gráficos. É importante observar que embora a ressonância de plasma em todos os metais apresentados aqui possua aproximadamente o mesmo

comportamento, isto não é necessariamente verdade para todos os metais da tabela periódica.

O que foi definido, nas tabelas 2-7, como comprimentos de onda das ressonâncias de plasma são comprimentos de onda onde a parte real do denominador da eq. (3-1) é menor que 0,06, quer dizer, comprimentos de onda em que as grandezas estudadas chegam perto de satisfazer eq. (3-9).

É interessante ver que a extinção causada por ressonância de plasma na direção do eixo 1 é maior para esferóides prolatos que para oblatos. Isto ocorre devido ao fato de que em esferóides prolatos as extremidades são pontiagudas.

Dos metais estudados aqui, prata, ouro, cobre, índio e platina já foram usados com sucesso em SES [6, 88-94]. Enquanto alumínio não provou ser muito efetivo [95, 96] e Irídio não foi tentado ainda. Devido aos plasmons em baixo comprimento de onda alumínio, índio e irídio podem ser úteis para SES na região do ultravioleta (UV), se este fenômeno for possível.

Há a possibilidade de trazer o pico de absorção de partículas metálicas para o infravermelho através do aumento de a/b .

4. Absorção da Luz por Filmes de Ilhas Metálicas

4.1 Introdução

Neste capítulo estudamos a absorção de luz por filmes finos compostos por partículas (ilhas) metálicas de forma esferoidal. Este sistema é analisado sob o ponto de vista das teorias de meio efetivo e de uma teoria que é chamada de aproximação por rede de dipolos (ARD).

A aproximação eletrostática será utilizada neste capítulo, ela pressupõe que as dimensões das partículas em estudo não ultrapassem $0,1 \lambda$ [81-83], sendo λ o comprimento de onda da luz incidente, de forma que a dependência temporal do campo elétrico da onda incidente pode ser ignorada.

4.2 Teorias de Meio Efetivo

Se escrita em relação a função dielétrica complexa relativa (que ainda continuará sendo chamada de função dielétrica neste trabalho), e da representação complexa do campo elétrico, a definição de **D** torna-se (ver eqs (2-2), (2-3), (2-13) e (2-14)):

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}. \quad (4-1)$$

As propriedades ópticas de um material granular podem ser caracterizadas por uma função dielétrica efetiva, sendo esta uma média espacial sobre as funções dielétricas dos componentes, contanto que a extensão das partículas não homogêneas seja muito menor que o comprimento de onda da luz incidente [97].

Para obter as equações para a função dielétrica efetiva de um filme supõe-se um meio não homogêneo com volume V_t , limitado por uma superfície S_t e caracterizado por uma função dielétrica dependente da posição $\epsilon(\mathbf{r})$. A distribuição das ilhas que compõem o condutor é aleatória, de modo que a média dos valores de $\epsilon(\mathbf{r})$ é independente da posição [98].

A propriedades ópticas mensuráveis do condutor são determinadas por um tensor função dielétrica, ϵ_{ef} , independente da posição $\mathbf{r}$ [98].

Ao associar-se uma função dielétrica efetiva a um filme fino é de se supor que esta obedecerá (4-1), assim [98]:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \epsilon_0 \epsilon_{ef} \langle \mathbf{E} \rangle, \quad (4-2)$$

onde, $\langle \mathbf{E} \rangle = \mathbf{E}_0$ é o campo elétrico incidente sobre o filme.

É importante notar que as medias mostradas nesta seção serão médias volumétricas, isto é [98]:

$$\langle \text{var} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \text{var}(x) d^3x, \quad (4-3)$$

sendo var qualquer uma das variáveis usadas aqui. Implícita esta a suposição de que uma média em todas as configurações existentes é equivalente a uma média no volume da amostra.

$\mathbf{P}$, ϵ_{ef} e $\mathbf{E}$ são tensores de terceira ordem, é bom lembrar que um vetor é

um tensor de terceira ordem e diagonal.

Para desenvolver aproximações para a função dielétrica efetiva ϵ_{ef} , a função dielétrica do filme em cada ponto no espaço, $\epsilon(\mathbf{r})$, é expandida em relação a uma função dielétrica de referência ϵ_{ref} [98]:

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_{\text{ref}} + \delta\epsilon(\mathbf{r}), \quad (4-4)$$

por enquanto ϵ_{ref} pode ser considerada como uma constante arbitrária.

Uma equação similar a (4-2) é válida para a relação entre $\mathbf{D}$, $\mathbf{E}$ e $\epsilon(\mathbf{r})$,

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}. \quad (4-5)$$

Substituindo (4-4) em (4-5) o resultado é :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{ref}} \mathbf{E} + \epsilon_0 \delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}. \quad (4-6)$$

Tomando a média dos dois lados da eq. (4-6) a expressão:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \epsilon_0 \left(\epsilon_{\text{ref}} \langle \mathbf{E} \rangle + \langle \delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E} \rangle \right), \quad (4-7)$$

é obtida.

Comparando eqs. (4-7) e (4-2) conclui-se que:

$$\epsilon_{\text{ef}} \langle \mathbf{E} \rangle = \epsilon_{\text{ref}} \langle \mathbf{E} \rangle + \langle \delta \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E} \rangle. \quad (4-8)$$

É necessário, então, estudar melhor o termo $\langle \delta \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E} \rangle$. Para fazê-lo estudaremos primeiro o campo elétrico.

Fazendo a aproximação de que os elipsóides são muito menores que o comprimento de onda, conclui-se que a dependência temporal dos campos elétrico e magnético pode ser desprezada (aproximação eletrostática). Com o uso desta aproximação, a equação de Maxwell para o divergente de $\mathbf{D}$ pode ser escrita como (ver (2-9)) :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0. \quad (4-9)$$

No sistema estudado só há carga elétrica na superfície dos esferóides metálicos. Devido a natureza central das forças entre cargas e do fato de que esta força é uma função somente das distâncias entre estas [74], no espaço como um todo, especialmente nas vizinhanças do detector, a eq. (2-12) pode ser escrita como [74, 75, 98, 99]:

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0. \quad (4-10)$$

Eq. (4-10) implica no fato de que o campo elétrico, $\mathbf{E}$, pode ser escrito como o gradiente de um potencial [74, 75]:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi. \quad (4-11)$$

Aplicando (4-5) e (4-11) em (4-9), obtém – se [98]:

$$\nabla \bullet \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) \nabla \phi = 0. \quad (4-12)$$

Substituindo (4-4) em (4-12), o resultado é o seguinte problema de valor de contorno [98]:

$$\begin{aligned} \nabla \bullet \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{ref}} \nabla \phi &= -\nabla \bullet \delta \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}) \nabla \phi, \text{ em } V_t \\ \phi(\mathbf{r}) &= \phi_0(\mathbf{r}) = -\mathbf{E}_0 \bullet \mathbf{r}, \text{ em } S_t. \end{aligned} \quad (4-13)$$

Se a função de Green definida por:

$$\nabla \bullet \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{ref}} \nabla G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \text{ em } V_t,$$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0, \quad \mathbf{r}' \text{ em } S_t, \quad (4-14)$$

for introduzida, $\phi(\mathbf{r})$ pode ser escrito como [98]:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_0(\mathbf{r}) + \int_V G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla' \bullet \delta \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}') \nabla' \phi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (4-15)$$

Integrando por partes e tomando o gradiente de cada lado, obtém - se

[98]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 - \int_V [\delta\epsilon(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}') \cdot \nabla'] \nabla G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (4-16)$$

onde foi usado o fato de que $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\mathbf{r}', \mathbf{r})$. A equação (4-16) pode ser escrita na forma compacta [98]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 + \int_V \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\epsilon(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (4-17)$$

onde, o tensor $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é definido por [98]:

$$Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\partial}{\partial x'_\alpha} \frac{\partial}{\partial x_\beta} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (4-18)$$

Multiplicando-se os dois lados da equação (4-17) por $\delta\epsilon(\mathbf{r})$, obtém - se:

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}_0 + \delta\epsilon(\mathbf{r}) \int_V \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\epsilon(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (4-19)$$

Definindo $\mathbf{X}(\mathbf{r})$ como:

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{X}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_0. \quad (4-20)$$

Por comparação de (4-20) com (4-19) concluí-se que:

$$\mathbf{X}(\mathbf{r}) = \delta\epsilon(\mathbf{r}) + \delta\epsilon(\mathbf{r}) \int_V \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{X}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' . \quad (4-21)$$

Substituindo (4-20) em (4-6):

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{ref}} \mathbf{E} + \epsilon_0 \mathbf{X}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_0 . \quad (4-22)$$

Tomando as médias dos dois lados da igualdade:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \epsilon_0 \epsilon_{\text{ref}} \langle \mathbf{E} \rangle + \epsilon_0 \langle \mathbf{X}(\mathbf{r}) \rangle \mathbf{E}_0 \quad (4-23)$$

Comparando (4-23) com (4-2) e lembrando que $\langle \mathbf{E} \rangle = \mathbf{E}_0$, conclui-se que [98]:

$$\epsilon_{\text{ef}} = \epsilon_{\text{ref}} + \langle \mathbf{X} \rangle . \quad (4-24)$$

Como ϵ_{ref} é uma constante, supostamente conhecida, o problema se reduz ao calculo de $\mathbf{X}$.

Aqui é necessário lembrar que o sistema que está sendo estudado contem um filme composto por um conjunto aleatório de esferóides com tamanhos, composição e orientação diferentes entre si, mas cada um deles possuidor de

uma função dielétrica bem caracterizada. Para tal sistema pode-se fazer uma série de aproximações [98]. De forma a introduzir a primeira destas, toma-se um vetor $\mathbf{r}$ correspondente a uma posição qualquer no interior do i -ésimo esferóide e supõe-se que este esferóide tem volume v_i . Nestas circunstâncias eq.(4-21) pode ser escrita como [98]:

$$\mathbf{X}(\mathbf{r}) = \delta\epsilon_i + \delta\epsilon_i \int_{V_i} \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{X}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \delta\epsilon_i \int_{V-V_i} \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{X}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (4-25)$$

onde, $\delta\epsilon_i = \epsilon_i - \epsilon_{\text{ref}}$, ϵ_i sendo a função dielétrica do i – ésimo esferóide. A aproximação consiste em substituir a última integral da eq. (4-25) por sua média [98]:

$$\delta\epsilon_i \int_{V-V_i} \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{X}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \approx \delta\epsilon_i \int_{V-V_i} \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle \mathbf{X} \rangle d\mathbf{r}'. \quad (4-26)$$

A substituição da aproximação (4-26) na eq. (4-25) resulta em:

$$\mathbf{X}(\mathbf{r}) = \delta\epsilon_i + \delta\epsilon_i \int_{V_i} \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{X}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \delta\epsilon_i \int_{V-V_i} \mathbf{Q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \langle \mathbf{X} \rangle d\mathbf{r}'. \quad (4-27)$$

A partir de (4-27) é possível fazer o calculo de $\mathbf{X}(\mathbf{r})$ a partir de $\langle \mathbf{X} \rangle$, que por sua vez pode ser determinado a partir de $\mathbf{X}(\mathbf{r})$.

Integrando por partes as duas integrais em (4-27) e aplicando as condições de contorno (4-14) obtém – se [98]:

$$\mathbf{X}_i^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \delta\epsilon_i^{\alpha\beta} - \delta\epsilon_i^{\alpha\beta} \left(\oint_{S'} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\beta} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_\delta' d^2\mathbf{r}' \right) \times \left(X_i^{\delta\beta} - \langle \mathbf{X} \rangle_{\delta\beta} \right), \quad (4-28)$$

onde $\mathbf{X}_i$ é o valor de $\mathbf{X}(\mathbf{r})$ para $\mathbf{r}$ dentro do i -ésimo esferóide, e n_δ' é um componente do vetor $\mathbf{n}'$, o vetor unitário, normal e cuja direção aponta para fora da superfície S' . Na eq. (4-28), subscritos e sobrescritos em letras gregas indicam componentes Cartesianos e índices repetidos, somatórios. No limite de grande volume, $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ satisfaz não só a eq. (4-14), como também a condição de contorno:

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow 0 \text{ a medida que } |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty. \quad (4-29)$$

Assim, $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ torna-se uma função apenas de $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$. A integral de superfície em (4-28) é então uma constante, independente de $\mathbf{r}$ e (4-28) se torna [98]:

$$\mathbf{X}_i = \delta\epsilon_i + \delta\epsilon_i \Gamma_i (\mathbf{X}_i - \langle \mathbf{X} \rangle), \quad (4-30)$$

onde,

$$\Gamma_i^{\alpha\beta} = - \oint_{S'} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\alpha} \mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n_\beta' d^2\mathbf{r}'. \quad (4-31)$$

Resolvendo (4-30) para $\mathbf{X}_i$ em relação a $\langle \mathbf{X} \rangle$ obtém – se [98]:

$$\mathbf{X}_i = \delta \boldsymbol{\varepsilon}_i (\mathbf{1} - \boldsymbol{\Gamma}_i \langle \mathbf{X} \rangle) (\mathbf{1} - \delta \boldsymbol{\varepsilon}_i \boldsymbol{\Gamma}_i)^{-1}, \quad (4-32)$$

onde, $\mathbf{1}$ é a matriz unitária.

Tirando a média dos dois lados da eq. (4-32), resolvendo a equação resultante para $\langle \mathbf{X} \rangle$ e substituindo o resultado em (4-24) obtém – se [98]:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{ef}} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{ref}} + \frac{\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \sum_i v_i (\mathbf{1} - \delta \boldsymbol{\varepsilon}_i \boldsymbol{\Gamma}_i)^{-1} \delta \boldsymbol{\varepsilon}_i}{\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \sum_i v_i (\mathbf{1} - \delta \boldsymbol{\varepsilon}_i \boldsymbol{\Gamma}_i)^{-1}}. \quad (4-33)$$

Em princípio os índices dos somatórios presentes na equação (4-33) referem - se a esferóides, v_i , por exemplo é o volume do i - esimo esferóide, mas com um pouco de álgebra:

$$\begin{aligned} & \frac{\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \sum_i v_i (\mathbf{1} - \delta \boldsymbol{\varepsilon}_i \boldsymbol{\Gamma}_i)^{-1} \delta \boldsymbol{\varepsilon}_i}{\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \sum_i v_i (\mathbf{1} - \delta \boldsymbol{\varepsilon}_i \boldsymbol{\Gamma}_i)^{-1}} = \\ & \frac{\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \sum_{\text{mat}} \sum_j v_j (\mathbf{1} - \delta \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{mat}} \boldsymbol{\Gamma}_{\text{mat}})^{-1} \delta \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{mat}}}{\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \sum_{\text{mat}} \sum_j v_j (\mathbf{1} - \delta \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{mat}} \boldsymbol{\Gamma}_{\text{mat}})^{-1}} = \frac{\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \sum_{\text{mat}} v_{\text{mat}} (\mathbf{1} - \delta \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{mat}} \boldsymbol{\Gamma}_{\text{mat}})^{-1} \delta \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{mat}}}{\lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \sum_{\text{mat}} v_{\text{mat}} (\mathbf{1} - \delta \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{mat}} \boldsymbol{\Gamma}_{\text{mat}})^{-1}} \end{aligned}$$

onde o índice mat refere-se ao tipo do mat - esimo material que constitui a

amostra e j refere-se a o j - esimo esferóide feito com um dado material. Nas equações acima está implícita a suposição de que todos os esferóides feitos com um dado material possuem a mesma função dielétrica. Ao longo deste trabalho foi adotada a notação:

$\text{mat} = 1$ para metais,

$\text{mat} = 2$ para substancias orgânicas,

$\text{mat} = m$ para o meio existente ao redor da amostra.

$\text{mat} = s$ para o substrato.

$\text{mat} = h$ para o meio vizinho a amostra, inclusive entre os elipsóides.

É importante observar que a notação prevê uma certa diferença entre a função dielétrica do meio nas vizinhanças da amostra e aquela a uma certa distância desta, a diferença existe devido ao intenso campo elétrico nas vizinhanças dos elipsóides, os plasmons não se restringem à superfície dos elipsóides, eles também ocupam uma área ao redor destes.

Esta notação poderia gerar problemas no caso de dois metais ou duas substancias orgânicas misturados na mesma amostra, mas estes casos não serão analisados aqui.

Os ϵ_{ef} sendo diagonais, isto é, se os esferóides não alterarem a polarização do campo incidente, e se os esferóides possuírem todos o mesmo formato (prolato ou oblato), os elementos do tensor Γ serão dados pela integral de superfície (4-31), sendo a função de Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, na integral de superfície, a solução das equações diferenciais (4-14) para o espaço livre [98]:

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_{\text{ref}}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (4-34)$$

Substituindo (4-34) em (4-31), e lembrando que o tensor Γ será igual para todos os esferóides de um mesmo material obtém - se:

$$\Gamma_{\text{mat}}^{\alpha\beta} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_{\text{ref}}} \oint_{S'} \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} n_{\beta}' d^2\mathbf{r}', \quad (4-35)$$

o que resulta em:

$$\mathbf{\Gamma}_{\text{mat}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_{\text{ref}}} \oint_{S'} \nabla \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \mathbf{n}' d^2\mathbf{r}'. \quad (4-36)$$

Utilizando a relação [75]:

$$\oint_S \phi \mathbf{n} d^2\mathbf{r} = \int_V \nabla \phi d^3\mathbf{r}$$

obtem - se,

$$\mathbf{\Gamma}_{\text{mat}} = -\frac{\nabla}{4\pi\epsilon_{\text{ref}}} \int_{V'} \nabla' \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (4-37)$$

É importante expressar o tensor acima em função do fator de despolarização

definido por [29]:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 - \bar{\mathbf{L}}_i \cdot \mathbf{P}_i, \quad (4-38)$$

sendo que,

$$-\bar{\mathbf{L}}_i \cdot \mathbf{P}_i = \mathbf{E}_{d,i},$$

$\mathbf{E}_{d,i}$ é o campo de despolarização induzido no filme pelo campo incidente $\mathbf{E}_0$ e $\mathbf{E}_i$ é o campo total sobre a i-esima partícula.

Se o potencial de despolarização pode ser considerado como sendo similar ao potencial devido à formação de um dipolo no esferóide, ele será escrito como [74, 75]:

$$\phi_{d,i} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_m} \int_{V'} \mathbf{P}_i \cdot \nabla \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) dV' \quad (4-39)$$

para magnetização uniforme ($\mathbf{P}_i$ independente da posição no esferóide) a expressão acima se torna:

$$\phi_{dep} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_m} \mathbf{P}_i \cdot \int_{V'} \nabla \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) dV'. \quad (4-40)$$

O campo de despolarização, $\mathbf{E}_{d,i}$ sera dado por:

$$\mathbf{E}_{d,i} = -\nabla\phi_{d,i} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_m} \nabla \left(\mathbf{P}_i \cdot \int_{V'} \nabla' \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) dV' \right)$$

Como já foi suposto que $\mathbf{P}_i$ é uniforme:

$$\mathbf{E}_{d,i} = -\nabla\phi_{d,i} = \frac{1}{4\pi\epsilon_m} \mathbf{P}_i \cdot \nabla \int_{V'} \nabla' \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) dV'. \quad (4-41)$$

Se for considerado que esferóides feitos do mesmo material possuem o mesmo formato e, conseqüentemente, o mesmo campo de despolarização pode-se escrever a eq. (4-41) como:

$$\mathbf{E}_{d,mat} = -\nabla\phi_{d,mat} = \frac{1}{4\pi\epsilon_m} \mathbf{P}_{mat} \cdot \nabla \int_{V'} \nabla' \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) dV'. \quad (4-42)$$

Comparando a equação acima com (4-37) conclui-se que:

$$\frac{\epsilon_m \bar{L}_{mat}}{\epsilon_{ref}} = \Gamma_{mat}. \quad (4-43)$$

Os fatores de despolarização são relacionados com os fatores geométricos por [29]:

$$\bar{\mathbf{L}}_i = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_i - \boldsymbol{\varepsilon}_m}{\boldsymbol{\varepsilon}_i - 1} \frac{\mathbf{L}_i}{\boldsymbol{\varepsilon}_m}, \quad (4-44)$$

para uma partícula no espaço livre ($\boldsymbol{\varepsilon}_m = 1$):

$$\bar{\mathbf{L}}_i = \mathbf{L}_i. \quad (4-45)$$

Substituindo (4-43) em (4-33) obtém - se:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{ref}} + \frac{\sum_{\text{mat}} f_{\text{mat}} \delta \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{mat}} \left(\mathbf{1} + \frac{\delta \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{mat}}}{\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{ref}}} \bar{\mathbf{L}}_{\text{mat}} \right)^{-1}}{\sum_{\text{mat}} f_{\text{mat}} \left(\mathbf{1} + \frac{\delta \boldsymbol{\varepsilon}_{\text{mat}}}{\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{ref}}} \bar{\mathbf{L}}_{\text{mat}} \right)^{-1}}, \quad (4-46)$$

$f_{\text{mat}} = v_{\text{mat}} / V$ representa o “fator de preenchimento”, isto é, a fração do volume que é ocupada pelos esferóides compostos pelo material mat.

A função dielétrica descrita pela matriz acima é um tensor de terceira ordem e não necessariamente diagonal.

Devido ao procedimento usualmente adotado de se subtrair o espectro do substrato do espectro total, pode-se, com uma pequena margem de erro, desconsiderar o substrato e tomar a função dielétrica do meio como sendo $\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{ref}}$.

Se o filme for constituído por esferóides metálicos, supõe-se que entre estes existe um meio com função dielétrica diferente daquela do meio circundante, assim, o índice mat tomara apenas os valores, $\text{mat} = 1$ e $\text{mat} = h$. Neste caso a eq. (4-46) pode ser escrita como:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_m + \frac{f_l \delta \boldsymbol{\varepsilon}_l (\mathbf{1} + \frac{\delta \boldsymbol{\varepsilon}_l}{\boldsymbol{\varepsilon}_m} \bar{\mathbf{L}}_l)^{-1} + f_h \delta \boldsymbol{\varepsilon}_h (\mathbf{1} + \frac{\delta \boldsymbol{\varepsilon}_h}{\boldsymbol{\varepsilon}_m} \bar{\mathbf{L}}_h)^{-1}}{f_l (\mathbf{1} + \frac{\delta \boldsymbol{\varepsilon}_l}{\boldsymbol{\varepsilon}_m} \bar{\mathbf{L}}_l)^{-1} + f_h (\mathbf{1} + \frac{\delta \boldsymbol{\varepsilon}_h}{\boldsymbol{\varepsilon}_m} \bar{\mathbf{L}}_h)^{-1}} \quad (4-47)$$

A função dielétrica da maioria dos materiais não depende da direção, assim pode-se escrever $\boldsymbol{\varepsilon}_m = \varepsilon_m \mathbf{1}$, $\boldsymbol{\varepsilon}_l = \varepsilon_l \mathbf{1}$, $\boldsymbol{\varepsilon}_h = \varepsilon_h \mathbf{1}$, em princípio o mesmo não se aplica ao fator de despolarização mas, ele pode ser facilmente diagonalizado. Assim:

$$\bar{\mathbf{L}}_{\text{mat}} = \begin{pmatrix} \bar{L}_{1,\text{mat}} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{L}_{2,\text{mat}} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{L}_{3,\text{mat}} \end{pmatrix} \quad (4-48)$$

onde mais uma vez lembra-se que esta sendo suposto que esferóides de mesma composição possuem a mesma forma. A partir da discussão acima, deduz-se que para um conjunto aleatoriamente distribuído de esferóides, a equação (4-47) toma a forma:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\text{ef}} = \boldsymbol{\varepsilon}_m \mathbf{1} + \frac{f_l \delta \varepsilon_l \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 (1 + \frac{\delta \varepsilon_l}{\varepsilon_m} \bar{L}_{l,j})^{-1} \mathbf{1} + f_h \delta \varepsilon_h \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 (1 + \frac{\delta \varepsilon_h}{\varepsilon_m} \bar{L}_{h,j})^{-1} \mathbf{1}}{f_l \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 (1 + \frac{\delta \varepsilon_l}{\varepsilon_m} \bar{L}_{l,j})^{-1} \mathbf{1} + f_h \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 (1 + \frac{\delta \varepsilon_h}{\varepsilon_m} \bar{L}_{h,j})^{-1} \mathbf{1}}, \quad (4-49)$$

o que implica no fato de que ε_{ef} é diagonal e pode ser escrito como:

$$\varepsilon_{ef} = \varepsilon_{ef} \mathbf{1} = \varepsilon_m \mathbf{1} + \frac{\sum_{j=1}^3 \left[f_l \delta \varepsilon_l \left(1 + \frac{\delta \varepsilon_l}{\varepsilon_m} \bar{L}_{l,j} \right)^{-1} + f_h \delta \varepsilon_h \left(1 + \frac{\delta \varepsilon_h}{\varepsilon_m} \bar{L}_{h,j} \right)^{-1} \right]}{\sum_{j=1}^3 \left[f_l \left(1 + \frac{\delta \varepsilon_l}{\varepsilon_m} \bar{L}_{l,j} \right)^{-1} + f_h \left(1 + \frac{\delta \varepsilon_h}{\varepsilon_m} \bar{L}_{h,j} \right)^{-1} \right]} \mathbf{1}, \quad (4-50)$$

Supondo que $\bar{L}_h = \bar{L}_l$:

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{\sum_{j=1}^3 \left[f_l \delta \varepsilon_l \left(1 + \frac{\delta \varepsilon_l}{\varepsilon_{ref}} \bar{L}_{l,j} \right)^{-1} + f_h \delta \varepsilon_h \left(1 + \frac{\delta \varepsilon_h}{\varepsilon_{ref}} \bar{L}_{l,j} \right)^{-1} \right]}{\sum_{j=1}^3 \left[f_l \left(1 + \frac{\delta \varepsilon_l}{\varepsilon_{ref}} \bar{L}_{l,j} \right)^{-1} + f_h \left(1 + \frac{\delta \varepsilon_h}{\varepsilon_{ref}} \bar{L}_{h,j} \right)^{-1} \right]}. \quad (4-51)$$

Usando o fato de que $f_h = 1 - f_l$, obtém - se:

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{\sum_{j=1}^3 \left[f_l (\varepsilon_l - \varepsilon_m) \left(1 + \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m} \bar{L}_{l,j} \right)^{-1} + (1 - f_l) (\varepsilon_h - \varepsilon_m) \left(1 + \frac{(\varepsilon_h - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m} \bar{L}_{l,j} \right)^{-1} \right]}{\sum_{j=1}^3 \left[f_l \left(1 + \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m} \bar{L}_{l,j} \right)^{-1} + (1 - f_l) \left(1 + \frac{(\varepsilon_h - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m} \bar{L}_{h,j} \right)^{-1} \right]}. \quad (4-52)$$

A partir da eq. (4-52) as duas teorias de meio efetivo mais utilizadas podem ser deduzidas. Eq. (4-52) é equivalente à relação apresentada no trabalho de Fujiwara et al [100].

De acordo com Fujiwara et al. [100], a escolha $\varepsilon_h = \varepsilon_m$ em (4-52) define a teoria de Maxwell – Garnett [101], enquanto que a escolha $\varepsilon_h = \varepsilon$ define a teoria de Bruggeman [102].

Maxwell-Garnett [101] mostraram que a função dielétrica efetiva ε^{MG} pode ser escrita como [97]:

$$\varepsilon^{MG} = \varepsilon_s \frac{1 + \frac{2}{3} f_1 \alpha'}{1 - \frac{1}{3} f_1 \alpha'}, \quad (4-53)$$

para partículas esféricas idênticas dispersas em um meio caracterizado por ε_s . Na eq. (4-53) α' é a polarização do material, dada por (Granqvist e Hunderi, 1977):

$$\alpha' = \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_s}{\varepsilon_s + \frac{1}{3}(\varepsilon_p - \varepsilon_s)} \quad (\text{esferas}) \quad (4-54)$$

onde ε_p é a função dielétrica das partículas. A generalização da eq. (4-53) para o caso de elipsóides orientados aleatoriamente foi feita por Polder e van Santen [103], que encontraram (Granqvist e Hunderi, 1977)

$$\alpha' = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_s}{\epsilon_s + L_i (\epsilon_p - \epsilon_s)} \quad (\text{elipsóides}) \quad (4-55)$$

Que é a mesma polarizabilidade utilizada no estudo das partículas isoladas (ver eq. (3-2)).

O modelo de Maxwell-Garnett [101] inclui interações entre partículas somente através do campo de Lorentz, isto limita sua aplicabilidade a casos em que os coeficientes de preenchimento são pequenos.

Quando as partículas metálicas estão densamente agregadas o modelo de Bruggeman [102] permite uma melhor aproximação dos valores experimentais. Neste modelo, a função dielétrica efetiva para um elipsóide metálico coberto por uma substância orgânica e depositado sobre um substrato (ϵ^{BR}) é dada por:

$$\epsilon^{BR} = \epsilon_s \frac{3 - (1-f) + f\alpha}{3(1-f) - 2f\alpha}. \quad (4-56)$$

Como neste modelo considera-se que as partículas metálicas estão embebidas em um meio efetivo α é obtida substituindo-se ϵ_s por ϵ^{BR} na eq (4-56). O valor final de ϵ^{BR} é obtido por um processo iterativo, isto é: a partir de um valor inicial de ϵ^{BR} obtém-se um novo valor de ϵ^{BR} , a partir deste novo valor obtém-se um terceiro e assim sucessivamente até que o enésimo valor obtido para ϵ^{BR} seja próximo ao valor de ϵ^{BR} utilizado para obtê-lo.

4.3. Aproximação por Rede de Dipolos.

Yoshida *et al* [104] desenvolveram uma teoria para calcular a função dielétrica efetiva de um filme feito de partículas metálicas. Implícita nesta teoria está a suposição de que uma rede de dipolos é uma boa aproximação para o filme.

Se o diâmetro do esferóide for pequeno comparado com o comprimento de onda da luz incidente, de forma que o campo tem mesmo valor em todos os pontos da partícula, os elétrons livres nos esferóides metálicos se moverão de tal modo que estes esferóides podem ser considerados como dipolos e, devido as suas dimensões em relação ao comprimento de onda da luz incidente, eles podem ser considerados como dipolos puntiformes, nestas circunstâncias, o momento de dipolo de um único esferóide é [29, 104]:

$$\mathbf{p} = \varepsilon_m V \alpha \bullet \mathbf{E}_e \quad (4-57)$$

onde V é o volume do elipsóide α sua polarizabilidade e $\mathbf{E}_e$ o campo elétrico incidente sobre o elipsóide.

O campo elétrico local $\mathbf{E}_l$ é dado por [104]:

$$(4-58)$$

onde $\mathbf{E}_k$ é o campo adicional devido à k -ésima partícula.

Como a distância entre partículas não é necessariamente pequena comparada com o comprimento de onda da luz incidente, a diferença de fase

entre a polarização das partículas e o retardo no potencial devem ser levados em conta.

Suponha que a luz incida no filme com um ângulo de incidência ϕ_0 . O sistema de coordenadas Cartesiano é escolhido de forma que o plano xy coincide com o plano do filme e yz é o plano de incidência (ϕ_0 esta no plano yz). O campo externo atuante sobre a k-ésima partícula tem a forma [104]:

$$, \quad (4-59)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz incidente, $\mathbf{E}_{e0}$ é o campo elétrico incidente na origem; y_k é a coordenada y da k-ésima partícula.

O campo local sobre a k-ésima partícula possuirá forma semelhante [104]:

$$, \quad (4-60)$$

onde $\mathbf{E}_{l0}$ é o campo elétrico local na origem. A parte do campo elétrico na origem que é devida a influência do k-ésimo elipsóide será [74, 105]:

$$(4-61)$$

onde r_k é a distancia entre o k-ésimo elipsóide e a origem, $\hat{r}_k$ é o vetor unitário da direção de r_k e $\mathbf{p}_k$ é o momento de dipolo elétrico do k-ésimo esferóide. A posição do k-ésimo esferóide em coordenadas polares é dada por (r_k, θ_k) .

Considerando que só os elipsóides mais próximos influenciam o campo local, a parte de radiação pode ser eliminada da expressão acima, o que resulta em [105]:

$$\Rightarrow$$

$$\Rightarrow$$

$$(4-62)$$

O angulo θ_{0k} é aquele entre $\mathbf{r}_k$ e $\mathbf{p}_k$. Sua relação para com θ_k é:

$$(4-63)$$

esta relação pode ser deduzida a partir da Figura 11.

Usando a relação (4-63), (4-62) pode ser escrita como:

(4-64)

Para uma distribuição aleatória de partículas, a soma dos componentes na direção do eixo cartesiano x dos campos gerados por cada partícula será nula na origem. Isto acontece porque é considerado que o campo incidente está na direção y . Qualquer distribuição que tem simetria na direção x apresentará a mesma característica. Assim, por simplicidade, Martin *et al* aproximaram o filme por uma rede quadrática de dipolos puntiformes (Figura 11).

Figura 11: Rede de dipolos puntiformes.

Considerando a simetria na direção de $\mathbf{x}$, (4-64) pode ser escrita, sem consequências para a precisão da computação, como:

$$\cdot \quad (4-65)$$

O modulo do campo gerado pela k -ésima partícula na origem é:

$$(4-66)$$

Uma vez que p_k é dado por uma equação similar à eq.(4-57):

$$\cdot \quad (4-67)$$

Definindo [106]:

(4-68)

Substituindo (4-68) em (4-67):

(4-69)

Aplicando (4-69) em (4-58) [104]:

(4-70)

Para executar a soma na eq. (4-70) é necessário adotar uma expressão para a distância média d entre esferóides, esta expressão pode ser obtida a partir da definição do fator de empacotamento (*packing factor*), do trabalho de Yoshida *et al* é possível deduzir a seguinte expressão [104]:

(4-71)

onde d_{opt} = espessura óptica é a altura media do filme [104], V_{ellip} é a média dos volumes dos esferóides contidos na amostra.

As relações constitutivas :

(4-72)

(4-73)

, aplicam-se ao sistema em estudo. Sendo V é o volume total do filme e $\mathbf{P}$ é a polarização elétrica (momento de dipolo elétrico médio por unidade de volume). Substituindo (4-70) em (4-73):

(4-74)

Substituindo a equação acima em (4-72) é possível introduzir a função dielétrica nos cálculos:

(4-75)

(4-76)

No entanto:

(4-77)

onde N_γ é o número de partículas em que a razão entre o eixo maior e o menor é igual a um certo valor γ . Além disto, A_k é função unicamente da distância entre a partícula e a origem, assim sendo, podemos escrever:

(4-78)

(4-79)

Onde N é o número total de partículas no filme.

Para um número grande de partículas é lógico substituir o somatório por uma integral e N_γ / N por uma função peso $g(\ln(\gamma))$. Então, a eq. (4-76) pode ser escrita como [104-106]:

(4-80)

Baseando-se no trabalho de Yoshida *et al* [104], a função peso $g(\gamma)$ foi escolhida como:

$$\quad \quad \quad (4-81)$$

onde $\bar{e}$ é o valor médio da excentricidade, $\ln(\sigma)$ é o desvio médio de $\ln(\gamma)$ e norm é um fator de normalização dado por:

$$\quad \quad \quad (4-82)$$

Esta função peso foi normalizada de modo que [106]:

$$\quad \quad \quad (4-83).$$

Assim, eq. (4-80) pode ser escrita como:

$$\quad \quad \quad (4-84)$$

Há casos em que a polarizabilidade aumenta drasticamente para certos valores da excentricidade, nestes casos, mesmo com o fator de normalização, o valor da integral depende do intervalo de integração utilizado. Prevendo esta possibilidade o programa criado para efetuar as contas permite um ajuste no intervalo de integração (ver capítulo 6).

A equação (4-84) pode ser usada para qualquer geometria elipsoidal. Como nos baseamos nos trabalhos de Yoshida et al [104] e Martin et al [105, 106], utilizamos esferóides oblato com o eixo maior paralelo a superfície como modelo para a geometria das partículas metálicas.

Se os esferóides forem oblato seu volume médio será:

$$\bar{V}_{\text{elip}} = \frac{4\pi \left(\frac{\bar{a}}{2}\right)^2 \left(\frac{\bar{b}}{2}\right)}{3} = \frac{\pi \bar{a}^2 \bar{b}}{6}. \quad (4-85)$$

O fator de empacotamento é dado por [105]:

$$q = \frac{\sum_{k=1}^N V_k}{\sum_{k=1}^N d^2 b_k} \approx \bar{V}_{\text{elip}} \frac{N}{S d_{\text{opt}}} = \frac{\pi \bar{a} \bar{b}^2}{6} \frac{N}{V} \quad (4-86)$$

e:

$$\frac{6q}{\pi \bar{a}^2 \bar{b}} = \frac{N}{V} \quad (4-87)$$

é importante notar que (4-86) não contradiz (4-71) uma vez que outra forma de escrever (4-86) seria:

$$q = \frac{\sum_{k=1}^N V_k}{\sum_{k=1}^N d^2 b_k} \approx V_{\text{elip}} \frac{N}{N d^2 d_{\text{opt}}} = \frac{V_{\text{elip}}}{d^2 d_{\text{opt}}}. \quad (4-88)$$

A diferença vem do fato de havermos introduzido a área e o volume total do filme na equação (4-86).

Substituindo (4-87) em (4-84) obtém –se:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = 1 + \frac{6q\varepsilon_m}{\text{norm}\pi\bar{a}^2\bar{b}} \frac{\int_1^\infty V(\gamma)g(\ln(\gamma))\alpha(\gamma)\frac{d(\gamma)}{\gamma}}{1 - \sum_k A_k \frac{1}{\text{norm}} \int_1^\infty V(\gamma)g(\ln(\gamma))\alpha(\gamma)\frac{d(\gamma)}{\gamma}} \quad (4-89)$$

Quando o eixo maior de um elipsóide oblato é paralelo à superfície o valor deste pode ser encontrado com o uso de técnicas de microscopia eletrônica. As dimensões perpendiculares ao substrato normalmente são consideradas como iguais a espessura ótica [104]. Usando esta aproximação obtém - se:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = 1 + \frac{6q\varepsilon_m}{\text{norm}\pi d_{\text{opt}}^3 \bar{\gamma}^2} \frac{\frac{\pi d_{\text{opt}}^3}{6} \int_1^\infty g(\ln(\gamma))\alpha(\gamma)\gamma^2 \frac{d(\gamma)}{\gamma}}{1 - \sum_k A_k \frac{\pi d_{\text{opt}}^3}{6\text{norm}} \int_1^\infty g(\ln(\gamma))\alpha(\gamma)\gamma^2 \frac{d(\gamma)}{\gamma}} \quad (4-90)$$

$$\varepsilon_{\text{eff}} = 1 + \frac{q\varepsilon_m}{\text{norm}\bar{\gamma}^2} \frac{\int_1^\infty g(\ln(\gamma))\alpha(\gamma)\gamma d(\gamma)}{1 - \sum_k A_k \frac{\pi d_{\text{opt}}^3}{6\text{norm}} \int_1^\infty g(\ln(\gamma))\alpha(\gamma)\gamma d(\gamma)}. \quad (4-91)$$

Outra forma de escrever a equação (4-91) é:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = 1 + \frac{q\varepsilon_m}{\text{norm} \bar{\gamma}^2} \frac{\int_1^\infty \frac{e^{\frac{(\ln(\gamma) - \ln(\bar{\gamma}))^2}{2\sigma^2}} (\varepsilon_k - \varepsilon_m) \gamma}{\left[1 + L_{\text{obl}} \frac{(\varepsilon_k - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m} \right]} d(\gamma)}{1 - \sum_k A_k \frac{\pi d_{\text{opt}}^3}{6 \text{norm}} \int_1^\infty \frac{e^{\frac{(\ln(\gamma) - \ln(\bar{\gamma}))^2}{2\sigma^2}} (\varepsilon_k - \varepsilon_m) \gamma}{\left[1 + L_{\text{obl}} \frac{(\varepsilon_k - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m} \right]} d(\gamma)}. \quad (4-92)$$

L_{obl} é dado pela eq.(3-6).

Alguns autores [60] observaram que, devido ao intenso campo elétrico nas proximidades dos esferóides, a função dielétrica do meio entre e nas proximidades destes pode ser diferente da função dielétrica do meio que circunda a amostra. Há também o fato de que uma parte das linhas de campo certamente passa pelo substrato. Assim, as contas devem ser feitas utilizando como função dielétrica do meio um valor calculado de acordo com:

$$\varepsilon_h = \frac{V\varepsilon_m + V_{\text{sub}}\varepsilon_s}{Vt} \quad (4-93)$$

Onde

$$Vt = V + V_{\text{sub}} \quad (4-94)$$

$$V = d^2 \bar{b} - \frac{4\pi \left(\frac{\bar{a}}{2} \right)^2 \frac{\bar{b}}{2}}{3} \quad (4-95)$$

$$V_{\text{sub}} = \frac{p_{\text{sub}} V}{1 - p_{\text{sub}}} \quad (4-96)$$

onde, ϵ_s é a função dielétrica do substrato.

V_t é o volume total da espaço que circunda um esferóide, mas que ainda pode ser considerado como parte do filme. V é o espaço ao redor do esferóide que, ainda pode ser considerado parte do filme, mas é ocupado pelo meio que circunda o filme (em nosso caso, ar). V_{sub} é o volume de substrato que deve ser considerado como parte do filme, se há irregularidades no substrato ao invés de diminuir V , o ajuste é feito aumentando V_{sub} .

O que está por traz do cálculo acima é a suposição de que o meio entre esferóides deve ser considerado como parte do filme e sua função dielétrica utilizada no cálculo da função dielétrica efetiva do mesmo. Além disto, considera-se que uma parte do meio entre esferóides é constituída por ar e a outra por substrato, assim, a função dielétrica do meio nas proximidades dos esferóides deve ser uma média entre a função dielétrica do substrato e a função dielétrica do ar. O volume relativo foi utilizado como peso nesta média.

No capítulo 5 apresentam-se os modelos teóricos para um filme coberto por substâncias orgânicas.

5. Substâncias Orgânicas: Interpretação do espectro com e sem filme metálico.

Neste capítulo trata - se da teoria envolvendo absorção de luz por filmes orgânicos e filmes orgânicos cobertos depositados sobre metal. Para tanto, inicia-se, na seção 5.1, com um estudo das propriedades moleculares responsáveis pela absorção de radiação, onde algumas regras de seleção para a absorção no infravermelho são deduzidas. Em seguida, na seção 5.2, as propriedades estudadas na seção 5.1 são aplicadas ao entendimento da espectroscopia de reflexão absorção no infravermelho (RAIRS) e, portanto, ao estudo da absorção de luz por filmes localizados sobre uma superfície metálica plana. É feita, então, na seção 5.3, a apresentação de um modelo para a absorção de luz por um filme fino em casos em que o substrato pode ser desconsiderado para, por fim, ser apresentado, na seção 5.4, o modelo que proposto neste trabalho para a absorção de radiação por um filme fino sobre uma superfície metálica descontínua.

5.1 Absorção de luz por moléculas.

De um certo ponto de vista uma molécula é um arranjo estável de um grupo de núcleos e elétrons. A configuração exata é ditada pelas forças eletromagnéticas e pelas leis da mecânica quântica. Este conceito de molécula é uma extensão natural do conceito de átomo. De outro ponto de vista, uma molécula é uma estrutura estável formada pela associação de dois ou mais átomos. Dentro deste prisma os átomos retêm suas identidades, contrariamente ao primeiro ponto de vista. Ambas as perspectivas são úteis e há casos em que

qualquer uma delas é diretamente aplicável. Em geral, no entanto, a estrutura e propriedades das moléculas são melhor descritas por uma combinação das duas óticas [107]. Quando uma molécula é formada a partir de dois átomos, os elétrons das camadas internas de cada átomo permanecem fortemente ligados ao núcleo original e são pouco perturbados. Os elétrons externos, sendo mais fracamente ligados, são fortemente influenciados pela presença de outros átomos. Na verdade, é a interação entre os elétrons das camadas mais externas que permite a ligação, isto é, que leva a uma energia mais baixa quando os núcleos ou íons estão muito próximos [107].

Nesta seção estuda-se, de forma geral, a interação de uma molécula com a radiação eletromagnética. Apesar da física quântica ser utilizada para explicar as transições entre os estados de energia das moléculas, será utilizado um tratamento clássico para a luz. Ela continuará a ser tratada como uma onda eletromagnética composta por campos elétrico e magnético oscilantes.

A interação entre o campo magnético da luz incidente e as cargas elétricas presentes nas moléculas é muito menor que aquela entre estas cargas e o campo elétrico [108]. Assim, somente esta última interação será considerada neste trabalho.

Campo elétrico é definido como força por unidade de carga, assim, a força resultante $\mathbf{F}$ que atua sobre a molécula e desloca uma de suas cargas elétricas (núcleo, íon ou elétron) de uma distância $\mathbf{r}$ em relação as demais cargas pode ser escrita como $\mathbf{F} = q\mathbf{E}_l = -\nabla\Phi$, sendo Φ a energia potencial correspondente a força $\mathbf{F}$ e q a carga movida, $\mathbf{E}_l$ é o campo local, o campo elétrico sobre a carga em questão. Integrando dos dois lados, obtém-se [75]:

$$-\int_0^r q \mathbf{E}_i \bullet d\mathbf{r}' = \Phi_r - \Phi_0 . \quad (5-1)$$

Considerando o potencial elétrico na origem como nulo e que o campo elétrico incidente não varia na direção do deslocamento (o que pode ser deduzido utilizando a eq. (4-59) e supondo incidência perpendicular) deduz-se que:

$$-q \mathbf{E}_i \bullet \mathbf{r} = \Phi_r . \quad (5-2)$$

Como uma molécula possui diversas cargas elétricas, o aumento de energia potencial do sistema devido a presença do campo elétrico local sobre cada carga ($\mathbf{E}_i$) será [108]:

$$\Phi_r = -\sum_i \mathbf{E}_i \bullet q_i \mathbf{r}_i \quad (5-3)$$

Então, a perturbação no Hamiltoniano do sistema devido a presença de um campo elétrico incidente será dada por [108]:

$$H'(t) = -\sum_i \mathbf{E}_i \bullet q_i \mathbf{r}_i \quad (5-4)$$

De acordo com a teoria de perturbação dependente do tempo (ver apêndice I), a probabilidade de um sistema passar de um estado de energia $\mathcal{E}_n$

para um estado com energia $\mathcal{E}_m$ ao sofrer uma perturbação $H'(t)$ é (ver eq. (I-14)):

$$|b_m(t)|^2 \approx \left| \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{\frac{i(\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n)t}{\hbar}} \langle \psi_m^0 | H'(t) | \psi_n^0 \rangle dt \right|^2 \quad (5-5)$$

De acordo com esta equação, a transição entre estados de energia não ocorre se:

$$\left| \langle \psi_m^0 | H'(t) | \psi_n^0 \rangle \right|^2 = \left| \langle \psi_m^0 | \sum_i \mathbf{E}_{ii} \bullet q_i \mathbf{r}_i | \psi_n^0 \rangle \right|^2 = 0 \quad (5-6)$$

Como $q_i \mathbf{r}_i$ é o momento de dipolo produzido pelo potencial Φ ao mover uma carga em relação as outras cargas da molécula, pode-se afirmar que uma das condições para que uma molécula possa absorver uma determinada quantidade de energia e passar de um estado de energia $\mathcal{E}_n$ para um estado com energia $\mathcal{E}_m$ é:

$$\sum_i \mathbf{E}_{ii} \bullet \mathbf{p}_{ii}' \neq 0. \quad (5-7)$$

É bom lembrar que, $\mathbf{p}_{ii}'$ é a alteração no momento de dipolo devido a radiação incidente, por isto, ele é chamado de momento de dipolo de transição. Não é necessário que a molécula possua um momento de dipolo anterior à interação com a luz para que a condição (5-7) se verifique.

É importante observar que a condição (5-7) é necessária, mas não suficiente para que a transição entre estados de energia ocorra.

As funções de onda Ψ_m e Ψ_n , bem como o momento de dipolo têm sua própria simetria, sendo necessário que o produto das simetrias destes fatores seja totalmente simétrico para que a transição entre estados de energia ocorra. Assim, em transições permitidas, ou dois destes fatores são anti-simétricos ou os três são simétricos.

A energia de translação da molécula como um todo não é quantizada e, portanto, a dedução acima não se aplica a ela, mas este movimento também não é responsável pela absorção de energia da luz incidente.

Assim, devido ao movimento vibracional dos átomos, a interação da radiação infravermelha com a matéria pode ser descrita como um acoplamento linear de dipolos. Este movimento vibracional pode ser dividido em um número limitado de movimentos fundamentais chamados de modos normais de vibração. Em geral, uma molécula com N átomos possui $3N-6$ modos de vibração, enquanto uma molécula linear possui $3N-5$ destes. Devido a simetria da molécula, há estados vibracionais que são equivalentes entre si.

Cada molécula pode ser associada a um grupo puntual, que por sua vez possui um certo número de elementos de simetria. As operações de simetria associadas com os elementos de simetria individuais, quando aplicadas sobre uma molécula, devem manter pelo menos um átomo inalterado. As matrizes moleculares totais podem ser reduzidas a suas respectivas representações irredutíveis. As propriedades teóricas importantes de um grupo puntual são resumidas na forma de uma tabela de caracteres, que fornece os símbolos das

representações irredutíveis para cada operação de simetria. Estados eletrônicos e vibracionais são reunidos em representações irredutíveis do grupo puntual. De forma similar, as representações reduzidas dos operadores aplicados com maior frequência para representar transições entre estados espectroscópicos são listadas. Como exemplo, o operador momento de dipolo p' se transforma como x, y, z .

Na próxima seção a regra de seleção expressa pela eq. (5-7) será utilizada, junto com algumas considerações sobre o campo elétrico local, para o estudo do espectro de absorção de radiação por moléculas orgânicas depositadas sobre uma superfície refletora .e plana.

5.2 Reflexão e Espectroscopia de Reflexão

Em 1823 Augustin Fresnel propôs uma derivação para os coeficientes de reflexão das ondas de luz que foi depois confirmada pelas equações de Maxwell. Os coeficientes de reflexão são derivados em termos do campo elétrico. O procedimento padrão é decompor o campo elétrico em dois componentes ortogonais, duas polarizações. Quando da reflexão de uma onda incidente com um ângulo arbitrário sobre um limite plano, como mostrado na Figura 12, os vetores de campo elétrico podem ser paralelos (subscrito p) ou perpendiculares (subscrito s) [76].

Figura 12: Reflexão em uma superfície plana.

Polarização – s - corresponde ao componente de campo elétrico normal ao plano de incidência (TE- *transverse electric*), s-polarizado ou. $E_{\perp}$ [76].

Polarização – p - corresponde ao componente do campo elétrico paralelo ao plano de incidência (TM - *transverse magnetic*), p-polarizado ou $E_{\parallel}$ [76].

Supondo que uma onda plana e monocromática incide sobre uma superfície plana cuja forma é representada pelo plano $z=0$, os componentes dos campos elétrico e magnético que são perpendiculares a superfície devem ser contínuos através desta, assim [29]:

$$\begin{aligned}
 E_{ip} \cos \phi_i - E_{rp} \cos \phi_i &= E_{tp} \cos \theta_t \\
 H_{is} + H_{rs} &= H_{ts} \\
 H_{ip} \cos \phi_i - H_{rp} \cos \phi_i &= H_{tp} \cos \theta_t \\
 E_{is} + E_{rs} &= E_{ts}
 \end{aligned}
 \tag{5-8}$$

Onde foi usado o fato de que $\phi_i = \phi_t$.

O ângulo θ_t é um número complexo cujo valor será igual ao do ângulo real ϕ_t se o meio 2 não absorver luz [29]. Pode-se considerar θ_t como uma grandeza complexa, não observável, que é a representação complexa de um ângulo real.

Considerando as permeabilidades magnéticas como sendo iguais em ambos os meios, obtém-se:

$$\begin{aligned}
 E_{ip} \cos \phi_i - E_{rp} \cos \phi_i &= E_{tp} \cos \theta_t \\
 E_{ip} + E_{rp} &= \frac{N_2}{N_1} E_{tp} \\
 E_{is} \cos \phi_i - E_{rs} \cos \phi_i &= \frac{N_2}{N_1} E_{ts} \cos \theta_t \\
 E_{is} + E_{rs} &= E_{ts}
 \end{aligned} \tag{5-9}$$

Os coeficientes de Fresnel para as amplitudes das polarizações s e p são obtidos resolvendo o conjunto de equações (5-9), estes coeficientes são [29]:

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = \frac{N_2 \cos \phi_i - N_1 \cos \theta_t}{N_1 \cos \theta_t + N_2 \cos \phi_i} \tag{5-10}$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_1 \cos \phi_i - N_2 \cos \theta_t}{N_1 \cos \phi_i + N_2 \cos \theta_t} \tag{5-11}$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2 \cos \phi_i}{N_1 \cos \theta_t + N_2 \cos \phi_i} \quad (5-12)$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2 \cos \theta_t}{N_1 \cos \phi_i + N_2 \cos \theta_t} \quad (5-13)$$

A refletância é definida como $R_S = |r_S|^2$ e $R_P = |r_P|^2$ e a transmitância como

$$T_S = |t_S|^2 \text{ e } T_P = |t_P|^2.$$

É interessante apresentar os coeficientes de Fresnel como funções somente do ângulo de incidência, eliminando o incomodo ângulo complexo. Para fazê-lo aplica-se a lei de Snell generalizada que pode ser escrita como [29]:

$$\sin \theta_t = \frac{N_1 \sin \theta_i}{N_2}. \quad (5-14)$$

Aplicando a eq. (5-14) em (5-10) e (5-11), obtém-se [76, 109, 110]:

$$r_p = \frac{N_2 \cos \phi_i - N_1 \sqrt{1 - \frac{N_1^2}{N_2^2} \sin^2 \phi_i}}{N_2 \cos \phi_i + N_1 \sqrt{1 - \frac{N_1^2}{N_2^2} \sin^2 \phi_i}} \Rightarrow \quad (5-15)$$

$$r_p = \frac{N_2^2 \cos \phi_i - N_1 \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \phi_i}}{N_2^2 \cos \phi_i + N_1 \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \phi_i}}$$

$$r_s = \frac{N_1 \cos \phi_i - N_2 \sqrt{1 - \frac{N_1^2}{N_2^2} \sin^2 \phi_i}}{N_1 \cos \phi_i + N_2 \sqrt{1 - \frac{N_1^2}{N_2^2} \sin^2 \phi_i}} \Rightarrow$$

$$r_s = \frac{N_1 \cos \phi_i - \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \phi_i}}{N_1 \cos \phi_i + \sqrt{N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \phi_i}} \quad (5-16)$$

Na Figura 13 apresenta-se o gráfico de R_s e R_p como função do ângulo de incidência.

Figura 13: R_s e R_p x ângulo de Incidência.

— R_s
— R_p

Para os objetivos deste trabalho resta calcular as componentes do campo elétrico local em relação a uma superfície altamente refletora, como os espelhos de prata utilizados na parte experimental deste trabalho. Se xz é o plano de incidência e a superfície está em $z=0$, as componentes do campo elétrico incidente nos três eixos cartesianos serão [76, 109]:

$$\begin{aligned} E_{ix} &= E_{ip} \cos \phi_i, \\ E_{iy} &= E_{is}, \\ E_{iz} &= -E_{ip} \sin \phi_i \end{aligned} \quad (5-17)$$

O componente de onda refletido é determinado através de expressões semelhantes, [76]

$$\begin{aligned} E_{rx} &= -E_{rp} \cos \phi_i, \\ E_{ry} &= E_{rs}, \\ E_{rz} &= -E_{rp} \sin \phi_i \end{aligned} \quad (5-18)$$

Somando as componentes correspondentes obtém-se:

$$\begin{aligned} E_x &= E_{ix} + E_{rx} = E_{ip} \cos \phi_i - E_{rp} \cos \phi_i, \\ E_y &= E_{iy} + E_{ry} = E_{is} + E_{rs}, \\ E_z &= E_{iz} + E_{rz} = -E_{ip} \sin \phi_i - E_{rp} \sin \phi_i, \end{aligned} \quad (5-19)$$

Utilizando as definições de r_s e r_p as expressões acima tornam - se:

$$\begin{aligned}
 E_x &= E_{ip} \cos \phi_i (1 - r_p), \\
 E_y &= E_{is} (1 + r_s), \\
 E_z &= -E_{ip} \sin \phi_i (1 + r_p),
 \end{aligned}
 \tag{5-20}$$

O conjunto de equações (5-20) pode ser usado para calcular o campo próximo à superfície. Um gráfico do quadrado do módulo das expressões dadas em (5-20) é apresentado na Figura 14 onde z é a direção perpendicular a superfície e esta é um espelho de prata. As figuras Figura 15, Figura 16 e Figura 17 mostram a variação das componentes x , y e z do campo na superfície com o ângulo de incidência e o comprimento de onda da luz incidente.

Figura 14: Relação entre as três componentes do campo elétrico, na superfície de um espelho de prata, para $\lambda = 600$ nm e ângulo de incidência variável.

Figura 15: Variação do quadrado do valor absoluto de E_x com o comprimento de onda e o ângulo de incidência.

Figura 16: Variação do quadrado do valor absoluto de E_y com o comprimento de onda e o ângulo de incidência.

Figura 17: Variação do quadrado do valor absoluto de E_z com o comprimento de onda e o ângulo de incidência.

As figuras 14 até 17 demonstram o fato de que para valores adequados do ângulo de incidência o campo elétrico sobre a superfície é praticamente normal a esta. Também pode ser observado que as componentes do campo elétrico que são paralelas a superfície diminuem de intensidade com o aumento do comprimento de onda, enquanto que a componente E_z , perpendicular a superfície, aumenta. Assim, no infravermelho, se o ângulo de incidência apropriado for utilizado, pode-se considerar que o campo é perpendicular a superfície. A próxima seção trata das consequências deste fato.

5.2.1 Espectroscopia de Reflexão – Absorção Infravermelhas (RAIRS).

A RAIRS consiste na observação do espectro de absorção de um filme fino depositado sobre uma superfície refletora. Para tanto, a amostra é submetida a radiação infravermelha que incide com ângulo de 75 graus em relação a normal à superfície [111]. A radiação incidente atravessa o filme fino, reflete na superfície (em nosso caso, um espelho de prata), atravessa o filme fino outra vez e, então, incide no detector. A relação entre a intensidade da onda observada no detector e aquela da onda incidente é a absorbância do filme.

A óptica básica necessária para explicar RAIRS é descrita em detalhes no livro clássico de Born e Wolf [76, 77]. Porém, a primeira aplicação prática destes princípios ópticos em experiências no infra-vermelho com moléculas adsorvidas sobre superfícies refletoras de metal foi informada por Greenler [75], que percebeu que a luz refletida pela superfície é altamente polarizada, e que no ângulo apropriado de incidência a componente, da onda eletromagnética que é perpendicular à superfície é três ordens de magnitude maior que a componente paralela [76, 77]. Associando esta informação à condição expressa pela eq. (5-7) conclui-se que o espectro infravermelho de uma molécula localizada sobre uma superfície refletora irá apresentar picos de absorção principalmente devido a modos de vibração que produzam uma variação no momento de dipolo perpendicular a superfície. O termo regras de seleção de superfície tem sido utilizado para enfatizar a dependência das intensidades observadas para com a orientação e as propriedades de polarização da molécula e da luz na superfície, respectivamente [76].

Estas regras de seleção simples da espectroscopia de reflexão – absorção (RAIRS), devidas a polarização dos campos elétricos, fizeram da espectroscopia infravermelha de reflexão externa o método mais extensivamente utilizado para determinar a orientação de filmes orgânicos de espessura nanométrica [61, 62]. As técnicas espectroscópicas de transmissão e reflexão permitem obter informações importantes sobre a orientação molecular em filmes orgânicos finos [114].

Para os metais geralmente utilizados em SES o campo elétrico na superfície da partícula metálica também é altamente polarizado perpendicular para com a superfície na região espectral infravermelha [59, 115].

RAIRS será utilizada no capítulo 7 para ajudar a determinar a orientação das moléculas orgânicas utilizadas neste trabalho. O presente capítulo, no entanto, é sobre a absorção de filmes orgânicos em diversas circunstâncias. Os princípios da absorção de luz sobre moléculas já foram apresentados na seção 5.1, algumas das propriedades da absorção de luz por moléculas localizadas sobre superfícies refletoras foram apresentadas nesta seção, o próximo assunto a ser tratado é um modelo simples para entender a absorção de luz por um filme orgânico sobre um substrato não refletor para que se possa, finalmente, apresentar um modelo para a SEIRA.

5.3. Absorção de Luz por Filmes Orgânicos - Modelo de Lorentz

Seguindo Lorentz, toma-se um conjunto de osciladores harmônicos isotrópicos e independentes como modelo microscópico da matéria polarizável. Cada oscilador tem massa m e carga e e sobre ele atuam: uma força restauradora linear Kx onde K é a constante de mola e x a distancia do equilíbrio, uma força amortecedora $b\dot{x}$ (o símbolo $\dot{}$ está indicando derivação em relação ao tempo), onde b é a constante de amortecimento (*damping constant*) e uma força produzida por um campo elétrico local E_l . A equação de movimento deste oscilador é [29]:

$$eE_l = m\ddot{x} + b\dot{x} + Kx . \quad (5-21)$$

O campo local “visto” por um único oscilador é, em geral, diferente do campo macroscópico E que é a média sobre uma região contendo vários osciladores. Entretanto, neste caso, esta diferença pode ser ignorada pois não afeta o modelo simples para as propriedades ópticas que esta sendo estudado.

Considera-se o campo elétrico como sendo harmônico no tempo e possuidor de frequência w . A solução de (5-21) é, então, composta por uma parte transiente que desaparece depois de certo tempo devido ao amortecimento e uma parte oscilatória com a mesma frequência que o campo elétrico. Aos objetivos deste trabalho interessa somente a parte oscilatória, assim escreve-se [29]:

$$x = \frac{(e/m)E}{(w_0^2 - w^2 - i\gamma w)} \quad (5-22)$$

onde $\omega_0^2 = K/m$ e $\gamma = b/m$. Se $\gamma \neq 0$ o fator de proporcionalidade entre $\mathbf{x}$ e $\mathbf{E}$ é complexo, isto é, os dois geralmente não estão em fase.

O momento de dipolo induzido em um dos osciladores é $e\mathbf{x}$. Se η é o número de osciladores por unidade de volume, a polarização $\mathbf{P}$ (momento de dipolo por unidade de volume) é $\eta e\mathbf{x}$, e a partir de (5-22), obtém-se [29]:

$$\mathbf{P} = \frac{\omega_p^2 \epsilon_0 \mathbf{E}}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i \gamma \omega)} \quad (5-23)$$

onde a frequência do plasma ω_p é definida por

$$\omega_p^2 = \frac{\eta e^2}{m \epsilon_0}.$$

Convém lembrar que há uma relação constitutiva entre $\mathbf{P}$ e $\mathbf{E}$ dada por (ver eq.(2-3)):

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (5-24)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica e (ver eq. (2-14), o material em estudo é não condutor):

$$\varepsilon = 1 + \chi \quad (5-25)$$

onde ε é a função dielétrica relativa. Comparando (5-24) com (5-23) e utilizando (5-25) chega-se a [29]:

$$\varepsilon_2 = 1 + \frac{w_p^2}{w_0^2 - w^2 - i \gamma w} \quad (5-26)$$

e as partes real e imaginária de ε são dadas por [29]:

$$\varepsilon_{2r} = 1 + \frac{w_p^2(w_0^2 - w^2)}{(w_0^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2}, \quad (5-27)$$

$$\varepsilon_{2i} = \frac{w_p^2 \gamma w}{(w_0^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2}. \quad (5-28)$$

As diversas ligações entre os átomos em uma molécula irão vibrar em frequências diferentes, como se houvessem vários osciladores harmônicos acoplados. A função dielétrica da molécula como um todo é dada por:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{inf} + \sum_j \frac{w_{pj}^2}{w_{oj}^2 - w^2 - i \gamma_j w} \quad (5-29)$$

sendo w_{pj} , w_{oj} e γ_j a frequência de plasma, a frequência de ressonância e o fator de amortecimento do j -ésimo oscilador, respectivamente, enquanto que ε_{inf} representa o efeito dos osciladores que, oscilam a frequências muito

distantes daqueles incluídos no somatório. Se todos os osciladores forem incluídos no somatório, $\epsilon_{\text{inf}} = 1$.

O modelo de Lorentz tem sido utilizado para a obtenção da função dielétrica da substância orgânica [59], não chegamos a utiliza-lo, no entanto. A forma pela qual obtivemos a função dielétrica dos compostos orgânicos será descrita no capítulo 7, dentro do contexto do programa de computador que a utiliza.

Resta ressaltar que as propriedades moleculares do filme são tratadas em nossos cálculos através da função dielétrica, sendo a determinação desta o passo mais importante no cálculo da absorbância.

Na próxima seção apresentamos o modelo desenvolvido para o cálculo da função dielétrica do filme composto por orgânico sobre ilhas metálicas.

5.4 Absorção Aumentada por Superfícies.

Há poucos artigos em que se propõe um modelo para a absorção de luz por um filme metálico fino, composto por partículas com tamanho, formato e distribuição aleatórios e coberto por uma substância orgânica composta por moléculas relativamente grandes. A seguir apresentamos uma pequena revisão da literatura.

O trabalho de Eagen, publicado em 1981, [10] chama a atenção pelo uso de uma aproximação por rede de dipolos semelhante à utilizada por Yamagushi e colaboradores [104, 116] só que para um sistema composto por um filme de prata coberto por orgânico enquanto Yamagushi e colaboradores [104, 116] utilizaram

esta teoria somente para o estudo de filmes metálicos. Para tanto, Eagen altera a polarizabilidade utilizada nas equações de Yoshida e colaboradores [104] para a polarizabilidade de um esferóide coberto. Eagen, no entanto, não considerou explicitamente a possibilidade de uma distribuição no tamanho, ou forma das partículas metálicas e ele utilizou a função dielétrica do filme metálico fino como variável de entrada em suas equações para o cálculo da absorção do filme coberto. Eagen [10] também trabalhou somente na região espectral do visível.

Esta dissertação baseia-se no trabalho realizado por Fernando Martin *et al* [106], tanto em sua tese de doutorado [105], quanto em um artigo publicado em 1990 [106], no entanto, Martin trabalhou somente na região do visível. Em nosso trabalho a teoria também foi estendida para o IR e, para cálculo da absorbância, foi utilizada a equação presente no artigo de Hansen [110] ao invés daquela presente em Bedeaux e Vlieger [117].

O trabalho publicado por Osawa e colaboradores em 1993 [59] envolve um grau menor de complexidade, eles reproduziram o espectro infravermelho do ácido p-nitrobenzoico sobre um filme fino de prata utilizando os modelos de Maxwell – Garnett e Bruggeman, novamente não foram utilizadas adaptações para compensar a variação no tamanho e forma das partículas e a polarizabilidade utilizada é aquela de uma partícula coberta.

Além de Osawa e colaboradores [59] alguns outros autores também utilizaram a polarizabilidade de uma partícula coberta por orgânico para calcular a função dielétrica do filme coberto [10, 60]. O processo constitui-se basicamente em substituir a expressão para a polarizabilidade nas equações de Bruggeman ou Maxwell-Garnett por:

$$\alpha_j' = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m) \left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_j - fL_j') \right] + f\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\left[\varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(L_j - fL_j') \right] \left[\varepsilon_m + (\varepsilon_2 - \varepsilon_m)L_j' \right] + fL_j' \varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (5-30)$$

onde α_j' é a polarizabilidade, na direção j , de uma partícula metálica coberta por substância orgânica, L_j' é o coeficiente geométrico da partícula coberta, f é a razão entre o volume da partícula sem a camada de orgânico e o volume com a camada de orgânico.

O fator de empacotamento e a média das razões entre o comprimento do eixo maior e o do eixo menor dos esferóides que compõem o filme ($\bar{\gamma}$) também terão que ser substituídos pelos valores correspondentes à presença do orgânico. O fator de empacotamento, por exemplo, aumenta uma vez que os esferóides cobertos por orgânico ocupam um volume maior da amostra que os esferóides metálicos sem orgânico ocupavam.

Também fizemos alguns cálculos baseados neste modelo, no entanto, para a maioria dos casos estudados, a absorbância calculada a partir deste método mostrou-se menor que o experimental. Atribuímos isto ao fato de que o uso da polarizabilidade acima mencionada pressupõe que os esferóides estejam completamente circundados por uma camada fina de orgânico, o que, aparentemente, não ocorre na maioria dos casos, ou eles não estão totalmente cobertos ou a camada de orgânico é mais espessa do que o que permitiria o uso desta metodologia.

O modelo que funcionou melhor para os filmes estudados foi o de se substituir a função dielétrica do meio por uma função geométrica efetiva obtida

através da equação abaixo:

$$\varepsilon_h = \frac{V_{ar}\varepsilon_m + V_{org}\varepsilon_2 + V_{sub}\varepsilon_s}{V_t} \quad (5-31)$$

sendo

$$V_t = V + V_{sub} \quad (5-32)$$

$$V = d^2(\bar{b} + d_{org}) - \frac{4\pi\left(\frac{\bar{a}}{2}\right)^2 \frac{\bar{b}}{2}}{3} \quad (5-33)$$

$$V_{sub} = \frac{p_{sub} V}{1 - p_{sub}} \quad (5-34)$$

$$V_{org} = d^2 d_{org} - (\bar{a} + d_{org})^2 d_{org} + \frac{4\pi\left(\frac{\bar{a} + d_{org}}{2}\right)\left(\frac{\bar{b} + d_{org}}{2}\right)}{3} - \frac{4\pi\left(\frac{\bar{a}}{2}\right)\left(\frac{\bar{b}}{2}\right)}{3} \quad (5-35)$$

$$V_{air} = V - V_{org} \quad (5-36)$$

V_t e V_{sub} continuam tendo as mesmas definições que no capítulo 4, V ainda é o espaço ao redor do esferóide que, ainda pode ser considerado parte do filme,

desconsiderando-se a região ocupada pelo substrato mas agora o volume ocupado pelo meio que circunda o filme é V_{ar} e uma parte de V é tomada por orgânico.

Utilizando a função dielétrica do meio calculada com o uso de (5-31) em (4-92) conseguimos reproduzir o espectro de filmes metálicos cobertos por orgânico a partir de informações obtidas através do espectro de filmes metálicos. O processo pelo qual isto foi feito é descrito capítulo 6, pois é parte do algoritmo de alguns dos programas de computador descritos nele.

6. Computacional

Neste capítulo descreve-se os programas criados pelo autor para executar os diversos cálculos necessários a este trabalho, trata-se também, brevemente, de diversos programas comerciais utilizados, especialmente no tratamento e análise do espectro.

O primeiro programa a ser descrito é aquele utilizado para o cálculo do coeficiente de extinção de partículas isoladas, seguido pelo programa utilizado para obter a função dielétrica de filmes orgânicos e por aquele utilizado para obter a absorbância de filmes metálicos cobertos com orgânico. Cada um destes programas tem sua própria seção onde suas diversas sub-rotinas são apresentadas, sendo o fluxograma dos programas apresentado em anexo (anexo II).

Todos os programas feitos pelos autores foram executados em Maple7 [118].

6.1 Programas “Isolados.mws”.

Este programa permite obter a seção de corte de extinção de partículas metálicas isoladas a partir de sua função dielétrica (ϵ_1), o diâmetro do eixo menor (b), a função dielétrica do meio (ϵ_m) e a razão entre o diâmetro do eixo maior e o do eixo menor (γ). Suas sub-rotinas são detalhadas a seguir.

6.1.1 Entrada de Valores.

No programa “Isolados.mws”, esta é a parte em que se informa ao programa os dados necessários para os cálculos e quais cálculos serão realizados.

Os primeiros valores a ser fornecidos ao programa são aqueles que definem para que intervalo de comprimentos de onda os cálculos serão realizados.

A segunda coisa que deve ser fornecida ao programa é o nome do arquivo onde encontram-se os valores da parte real e imaginária da função dielétrica do metal para o qual as contas serão feitas.

Estes arquivos de entrada foram criados através da interpolação dos valores encontrados no Handbook editado por Palik [87], sendo esta interpolação realizada por Daniel do Surface and Materials Group da Universidade de Windsor (Ca) utilizando um programa de sua autoria. Os arquivos contem duas colunas de texto (formato .txt, mas costumamos salva-los com a terminação .int por uma questão de organização), a primeira contendo a parte real e a segunda a parte imaginária da função dielétrica, sendo cada linha correspondente a um comprimento de onda, começando de $\lambda=200$ e indo até $\lambda=9000$ nm.

Em seguida é necessário fornecer um ou mais valores para o comprimento do eixo menor dos esferóides (b : no programa é B), para a razão entre o eixo maior e o menor (γ : no programa é $ratio$) e para a função dielétrica do meio circundante (ϵ_m : no programa é em). O usuário deve substituir os valores de $B_1 \dots B_n$ por aqueles que ele deseja utilizar e depois informar para quantos destes

valores deseja que o programa calcule o coeficiente de extinção. Um procedimento similar deve ser seguido para os outros parâmetros. Os cálculos serão feitos para todas as combinações possíveis dos parâmetros escolhidos e os gráficos no final do programa utilizarão os valores que estiverem nas linhas liner, linek, e linet como referência quando o gráfico representar a variação de Cext com outra grandeza.

Por fim, é nesta seção que se decide quais geometrias serão consideradas pelo programa.

6.1.2 Calculando os Fatores Geométricos.

Nesta seção os fatores geométricos são calculados com o uso das eqs. (3-3) - (3-7), o volume também é calculado para as geometrias adequadas.

6.1.3 Calculando o Coeficiente de Extinção.

Nesta seção o coeficiente de extinção (Cext) é calculado com o uso da eq. (3-1).

6.1.4. Fazendo os Gráficos.

Aqui os gráficos que representam os resultados dos cálculos feitos em outras seções são feitos, primeiro considera-se as mudanças que a variação no comprimento do eixo menor provoca no espectro, para tanto, fixa-se os

valores da razão entre os eixos maior e menor (ratio) e da função dielétrica do meio circunvizinho (em) e são desenhadas várias curvas, uma para cada valor de B.

Em seguida, processo semelhante é seguido para a obtenção das curvas que descrevem a variação em relação a razão entre os eixos maior e menor (ratio) e à função dielétrica do meio circunvizinho (em).

6.2 Programa “diel.mws”.

Este programa tem como objetivo obter a função dielétrica de uma substância a partir de seu espectro de absorção.

A primeira coisa a ser feita é fornecer ao programa o intervalo em que se deseja que o cálculo seja feito e o nome do arquivo em que se encontra a absorbância da substância para o intervalo desejado.

O arquivo de entrada contém duas colunas, a primeira com o comprimento de onda e a segunda com a absorbância, o programa Grans [70] foi utilizado para gerar este arquivo a partir da interpolação, feita pelo mesmo programa, do resultado experimental.

Este programa utiliza a equação deduzida por Hansen [110] para um sistema composto por um filme fino, não magnético, homogêneo e isotrópico sobre uma superfície. Esta equação pode ser escrita como:

$$A = -\log_{10} \left(\left| \frac{2}{2 \cos \left(\frac{2\pi d_0 N_{ef}}{\lambda} \right) + \left(N_{ef} + \frac{1}{N_{ef}} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi d_0 N_{ef}}{\lambda} \right)} \right|^2 \right) \quad (6-1)$$

onde N_{ef} é o índice de refração efetivo do filme. A equação acima pressupõe que o meio ao redor do filme é composto por ar e que a absorbância do substrato foi subtraída do valor experimental com o qual iremos comparar nossos resultados.

Para um filme composto somente de orgânico, a equação (6-1) pode ser escrita como:

$$\left| 10^{-A} \right|^{\frac{1}{2}} - \frac{2}{2 \cos \left(\frac{2\pi d_0 N_{org}}{\lambda} \right) + \left(N_{org} + \frac{1}{N_{org}} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi d_0 N_{org}}{\lambda} \right)} = 0 \quad (6-2)$$

ou:

$$\left| 10^{-A} \right|^{\frac{1}{2}} - \frac{2}{2 \cos \left(\frac{2\pi d_0 (N_{or} + iN_{oi})}{\lambda} \right) + \left((N_{or} + iN_{oi}) + \frac{1}{(N_{or} + iN_{oi})} \right) \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi d_0 (N_{or} + iN_{oi})}{\lambda} \right)} = 0 \quad (6-3)$$

sendo N_{org} o índice de refração complexo do filme orgânico, N_{or} e N_{oi} suas partes real e imaginária, respectivamente.

Para obter os valores das partes real e imaginária de N_{org} o programa utiliza tentativa e erro, substituindo valores para N_{or} e N_{oi} o programa calcula a função:

$$f_{test}(N_{or}, N_{oi}) = \left| 10^{-A} \right|^{\frac{1}{2}} - \frac{2}{2 \cos\left(\frac{2\pi d_0(N_{or} + iN_{oi})}{\lambda}\right) + \left((N_{or} + iN_{oi}) + \frac{1}{(N_{or} + iN_{oi})}\right) \text{sen}\left(\frac{2\pi d_0(N_{or} + iN_{oi})}{\lambda}\right)} \quad (6-4)$$

para cada conjunto de valores tentados, depois ele elimina funções que tenham sido obtidas com valores negativos de N_{or} e N_{oi} além de funções cujo valor seja muito alto e compara o valor das outras funções de modo a encontrar os valores de N_{or} e de N_{oi} para os quais f_{test} mais se aproxima de zero. Em seguida, o programa toma estes valores de N_{or} e de N_{oi} e testa valores próximos a eles, escolhendo novamente os melhores. Temos repetido o processo três vezes e obtido valores de f_{test} menores que 10^{-3} .

Os valores de N_{or} e de N_{oi} obtidos com o procedimento acima são, em seguida substituídos nas equações:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{2r} &= N_{or}^2 - N_{oi}^2, \\ \varepsilon_{2i} &= 2N_{or}N_{oi} \end{aligned} \quad (6-5)$$

Os valores de ε_{2r} e ε_{2i} são salvos em um arquivo, para serem utilizados pelo programa filmes.mws e o programa faz um pequeno teste, calculando a

absorbância a partir dos valores de N_{or} e de N_{oi} obtidos e fazendo o gráfico do resultado de forma a que o usuário possa verificar a validade do mesmo.

Os programas `parâmetros.mws` e `enhanced.mws` permitem obter os parâmetros geométricos de um filme metálico fino composto por esferóides oblatos e o espectro de absorção de um filme composto por metal + orgânico, respectivamente. Estes programas são o assunto das próximas seções.

6.3 Programa “`parâmetros.mws`”.

Para calcular o espectro de absorção de um filme fino é necessário conhecer os parâmetros γ , σ , q e d_{mass} (razão entre comprimentos dos eixos maior e menor, desvio em γ , fator de empacotamento e espessura de massa, respectivamente) que definem a geometria de sua superfície, além das funções dielétricas dos constituintes do filme, do meio circundante e do substrato. Em alguns casos $\gamma_{máx}$, que é o maior valor possível de γ pode ser necessário também, além da percentagem de substrato entre os esferóides metálicos (p_{sub}). É importante lembrar que, em geral, metade das linhas de campo de um esferóide irá atravessar o substrato antes de alcançar o esferóide vizinho.

A espessura de massa é monitorada durante a deposição e portanto, conhecida, as funções dielétricas dos metais foram obtidas a partir do Handbook editado por Palik [87], o meio circundante foi sempre o ar e, quando o orgânico é acrescentado ao meio circundante, sua função dielétrica é obtida com o uso do programa “`diel.mws`”, a função dielétrica do substrato foi obtida na internet [119, 120], resta, portanto, obter γ , σ , q e, por via das dúvidas, γ_{max} e p_{sub} . Estes cinco

fatores foram obtidos através de um processo de tentativa e erro, com o uso do programa “parâmetros.mws”, que é capaz de comparar os resultados obtidos com diversas combinações destes parâmetros (até 90 combinações podem ser testadas por vez em um computador Pentium III com 128 Mb de RAM).

6.3.1 Entrada de Dados.

No programa “parametros.mws”, esta é a parte em que se informa ao programa os dados necessários para os cálculos e quais cálculos serão realizados.

Os primeiros valores a ser fornecidos ao programa são aqueles que definem para que intervalo de comprimentos de onda os cálculos serão realizados.

Depois, o programa necessita do nome do arquivo onde encontram-se os valores da parte real e imaginária da função dielétrica do metal, e daquele em que encontram-se os valores da função dielétrica do substrato para os quais as contas serão feitas.

Os arquivos de entrada para o metal são os mesmos utilizados no programa “isolados.mws” e os arquivos de entrada para o substrato são similares em forma aos arquivos para o metal, mas foram obtidos a partir dos domínios dos fabricantes na internet [119, 120].

O programa utiliza também um arquivo .txt contendo duas colunas, a primeira com os comprimentos de onda e a segunda com a absorbância experimental correspondente a cada um destes comprimentos de onda, este arquivo pode ser

gerado com o uso do programa Grans [70].

É necessário fornecer ao programa a espessura de massa do filme metálico.

Segue a definição de um conjunto de valores a ser tentado para os parâmetros, γ , σ , q , $\gamma_{\max}$ e p_{sub} . O programa calcula o espectro de absorção do filme metálico para todas as combinações destes parâmetros, compara os resultados com o experimental e faz um gráfico do melhor resultado, incluindo o experimental no mesmo gráfico para facilitar a visualização.

Por fim, nesta seção existe uma lista de funções dielétricas típicas visando auxiliar na escolha da função dielétrica do meio.

6.3.2 Correção de Superfície.

Antes de fazer o cálculo propriamente dito, o programa altera a função dielétrica do metal de forma a levar em consideração uma possível redução do caminho livre médio percorrido pelos elétrons devido a existência da superfície esferoidal.

Este procedimento foi empregado por vários autores que estudaram ilhas metálicas [10, 60, 104, 106], sendo que o usual [60, 104, 106] e utilizado neste trabalho, é:

- 1 - Subtrair a função dielétrica para o metal calculada com o modelo de Drude (ver seção 2.3) da função dielétrica total. O objetivo é obter a função dielétrica devida somente a existência dos elétrons “presos” nos átomos, ao subtrair a função dielétrica devido aos elétrons livres da

função dielétrica total. Para fazê-lo é necessário conhecer w_p e γ para o referido metal, obtivemos estes valores para a prata a partir dos trabalhos de Eagen [10], de Bohren e Huffman [29] e para o ouro a partir do artigo escrito por Normann e colaboradores [60].

- 2 - Recalcular γ , levando em consideração a redução no caminho livre dos elétrons devido a superfície, considera-se o caminho médio efetivo na direção do eixo maior como sendo $0.86 (A/2)$ e do eixo menor como $0.86 (B/2)$ [121]. O novo valor de γ é dado por [121]:

$$\begin{aligned}\gamma_A &= \gamma_0 + \frac{v_f h}{0.86 \frac{A}{2}} \\ \gamma_B &= \gamma_0 + \frac{v_f h}{0.86 \frac{B}{2}}\end{aligned}\tag{6-6}$$

onde v_f é a velocidade de Fermi¹ e γ_0 o valor de γ para uma placa regular e espessa de metal.

3- Utilizando os novos valores de γ calcula-se a função dielétrica na direção de cada eixo, com o uso do modelo de Drude e soma-se o resultado à função dielétrica devida aos elétrons presos nos átomos, que foi obtida no item 1. São estas novas funções dielétricas para o metal que serão utilizadas nas próximas subrotinas.

¹ A velocidade de Fermi é igual para ouro e prata, sendo $1,39 \cdot 10^{15}$ nm/s de acordo com o livro de Kittel 122. KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 4.ed., New York, John Wiley & Sons, 1971 p. e $1,41 \cdot 10^{15}$ nm/s de acordo com o artigo de Normann e colaboradores 60.

NORMANN, S.;ANDERSSON, T.;GRANQVIST, C.G.;HUNDERI, O. Optical Properties of Discontinuous Gold Films. **Physical Review B**, v. 18, n.2, p. 674, 1977.. Utilizamos este último valor.

6.3.3 Integrais.

Nesta seção são efetuadas as diversas integrações necessárias para o cálculo da função dielétrica de acordo com as equações deduzidas na seção 5.3. O Maple 7 [118] só consegue resolver estas integrais numericamente.

6.3.4 Calculando o Fator de Rede.

Nesta sub-rotina do programa “parâmetros.mws” é calculada a soma dos fatores de rede (A_k).

De acordo com a eq. (4-68), A_k é dado por:

$$A_k = \frac{(3 \sin^2 \theta_k - 1) \left(1 - i \frac{2\pi}{\lambda} r_k \right) e^{i \frac{2\pi}{\lambda} r_k}}{4\pi r_k^3}.$$

E, de acordo com (4-84) a função dielétrica depende de um somatória de A_k para todos os pontos da rede.

Esta é a única parte do cálculo em que a distância entre os esferóides aparece explicitamente, uma vez que somar em A_k é somar em r_k e os valores de r_k possíveis são determinados pela distância entre os diversos esferóides.

A distância média entre esferóides de um determinado tipo é dada por:

$$d = \sqrt{\frac{V_{\text{ellip}}}{q_{\text{dopt}}}}. \quad (6-7)$$

O programa possui uma variável “ff” que multiplicada pela distância média fornece o raio do círculo dentro do qual todos os pontos serão levados em consideração, isto é, soma-se os valores de A_k correspondentes a todos os r_k , possíveis dentro de um círculo de raio $d \cdot ff$. Na Figura 30 apresenta-se o caso em que $ff = 2$.

Figura 18: Área em que A_k é somado para $ff = 2$.

O valor de A_k depende de r_k e de $\sin^2(\theta_k)$ e, tanto o valor da distância quanto o valor do quadrado do seno do ângulo permanecem os mesmos para os pontos (d,d) , $(d,-d)$, $(-d,d)$ e $(-d,-d)$ sendo que relações semelhantes aplicam-se a todos os pontos no interior dos quadrantes, assim, o somatório em A_k nos

quadrantes é igual a 4 vezes o somatório do mesmo no primeiro quadrante. Na soma dos valores de A_k correspondentes aos pontos sobre os eixos x e y mais cuidado deve ser tomado, uma vez que θ_k é nulo sobre o eixo x.

O programa primeiro soma os A_k correspondentes aos pontos sobre os eixos, depois aqueles correspondentes a pontos interiores aos quadrantes. Neste trabalho o valor de ff foi considerado como sendo igual a 11, o suficiente para incluir todas as contribuições relevantes ao valor de A_k .

Com este somatório e as integrais realizados, resta apenas calcular a função dielétrica efetiva e a absorbância.

6.3.5 Calculando a Absorbância.

Nesta sub-rotina a função dielétrica efetiva é calculada com o uso das equações deduzidas no capítulo 4, a absorbância é calculada com o uso das mesmas equações utilizadas no programa “diel.mws”, o que torna estes dois programas consistentes entre si.

6.3.6 Comparando.

Aqui o programa compara a diferença entre teórico e experimental para cada uma das combinações tentadas e escolhe aquela combinação em que esta diferença é menor.

6.3.7 Fazendo os Gráficos.

Aqui o programa faz o gráfico de absorbância x comprimento de onda para a melhor combinação de parâmetros tentada. O gráfico do resultado experimental é apresentado na mesma figura que o gráfico do resultado teórico para simplificar a interpretação dos resultados.

6.4 – Programa enhanced.mws.

O programa enhanced.mws é muito semelhante ao programa parâmetros.mws. As diferenças estão na seção Input, pois é necessário fornecer o nome do arquivo em que se encontra a função dielétrica do orgânico (que pode ser obtida com o uso de “diel.mws”) e a espessura de massa do mesmo e no cálculo da função dielétrica efetiva do meio, onde se utiliza a equação (5-31).

7. Resultados

7.1 Caracterização das Substâncias Orgânicas Utilizadas.

Visando obter dados experimentais para o trabalho teórico, realizamos o estudo do espectro de absorção no visível, SERS, SEIRA, infravermelho (IR) e via espectroscopia de reflexão – absorção infravermelha (RAIRS) de uma série de derivados de perilenodicarboximida gerados pelo acréscimo de um radical benzênico e posterior inclusão de Cl ou F neste radical.

Estes derivados são Bis-(2,6 difluoro benzilimido perileno , Figura 19, bis-(3,4 dicloro benzilimido perileno, Figura 20, bis-(3,5 dicloro benzilimido perileno, Figura 21, por simplicidade; eles serão chamados de SR4, SR6 e SR7, respectivamente. Os três compostos aparecem nas figuras na configuração geométrica que cálculos de funcional densidade (b3ly –6-31G) mostram ser a mais estável (menor energia).

Figura 19: Bis-(2,6 difluoro benzilimido perileno), C₃₆H₁₄N₂O₄F₄ (SR4).

Figura 20: Bis-(3,4 dicloro benzylimido perileno), $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$ (SR6).

Figura 21: Bis-(3,5 dicloro benzylimido perileno), $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$ (SR7).

Amostras de alta pureza destes compostos nos foram fornecidas pelo Dr. James Duff do centro de pesquisas da Xerox do Canadá.

Os motivos que levaram a escolha destes compostos são suas interessantes propriedades eletroativas e fotoativas, bem como o fato destes compostos terem sido estudados, recentemente, por membros do Surface and Materials Science Group da universidade de Windsor (trabalho a ser remetido à

publicação em breve) e deles ainda não terem sido estudados por nenhum outro grupo até o presente momento. Assim, os resultados apresentados nas tabelas 8-10 e nas figuras 19 – 21 são inéditos.

SR4, SR6 e SR7 têm simetria C_1 com $(66 \times 3) - 6 = 192$ modos normais de vibração. Há $66 - 1 + 9$ estiramentos, incluindo 9 modos de “respiração dos anéis” (*ring breathing*). Os outros $192 - 74$ modos normais de vibração são devidos a “*bending*” e deformação. A definição de que movimentos correspondiam a cada banda vibracional pode ser feita com o uso de resultados computacionais ab-initio e semi-empíricos. No entanto, reduzimos nossa discussão às frequências vibracionais observadas, isto é, modos vibracionais que correspondem aos maiores valores de absorção de radiação. Uma boa correspondência foi encontrada entre as frequências vibracionais calculadas e os espectros infravermelho e RAMAN observados para as amostras. Diferenças aparecem devido ao fato dos cálculos serem realizados para uma molécula enquanto que os espectros são obtidos para o estado sólido. O estado sólido pode alterar a intensidade relativa devido a existência de empacotamento e de interações intermoleculares neste estado.

Os espectros IR, SEIRA (10 nm de Ag) e RAIR para a série SR encontram-se nas tabelas 8 - 10. A definição de que movimentos correspondiam a cada banda vibracional foi feita com o uso de método funcional densidade, B3LY/6-31G [123], aplicado com o uso do programa Gaussian [123], e de comparação com trabalhos realizados com moléculas semelhantes e encontrados na literatura [62, 111, 124]. Os resultados obtidos via método funcional densidade foram multiplicados por 0.9945 antes de serem comparados ao experimental, seguindo

o proposto no artigo de Scott e Radom [125].

Como pode ser visto nas tabelas, a maioria dos picos de absorção mais intensos nos espectros das pastilhas de KBr com orgânico também é observada nos espectros de RAIRS e SEIRA. Informação sobre a orientação das moléculas orgânicas relativa às superfícies em cima das quais estas estão também pode ser obtida das tabelas 8-10, este é o assunto da discussão na próxima seção.

Tabela 8: Espectro de Bis-(2,6 difluoro benzylimido) perylene, $C_{36}H_{14}N_2O_4F_4$ – SR4.

Espectro de Bis-(2,6 difluoro benzylimido) perileno, $C_{36}H_{14}N_2O_4F_4$								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS *		SEIRA		Associado a **
Banda cm^{-1}		Banda cm^{-1}		Banda cm^{-1}		Band a cm^{-1}		
554	1	--	--	--	--	--	--	Ring. Def.
559	2	557	16	558	18	--	--	Ring. Def.
563	1	--	--	--	--	--	--	
580	1	579	3	576	4	--	--	Alkyl. Def.
586	5	587	6	584	4	--	--	Alkyl. Def.
593	1	--	--	--	--	--	--	
--	--	600	8	601	4	--	--	
--	--	609	9	--	--	--	--	Per. wag. (fora do plano)
613	1	--	--	--	--	--	--	Per. Def.
617	1	618	8	--	--	616	45	
620	1	--	--	621	3	--	--	Alkyl Def
633	14	633	11	--	--	631	54	Penyl. Def.
649	1	647	4	--	--	--	--	Per Def + C-H wag
651	1	--	--	--	--	--	--	
653	1	653	3	--	--	--	--	
658	1	--	--	--	--	--	--	
--	--	663	4	--	--	--	--	
--	--	677	5	--	--	--	--	Phenyl. Wag. + ring

Espectro de Bis-(2,6 difluoro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄F₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS *		SEIRA		Associado a **
Banda cm ⁻¹		Banda cm ⁻¹		Banda cm ⁻¹		Band a cm ⁻¹		
								Breathing.
687	3	688	9	--	--	--	--	Ring. Def.
--	--	695	9	--	--	--	--	
--	--	699	8	698	2	--	--	
--	--	705	8	--	--	--	--	
711	1	712	8	--	--	--	--	
715	1	--	--	--	--	--	--	
--	--	724	7	723	2	726	44	C-H Wag.
730	12	--	--	--	--	--	--	C-H Wag.
741	3	--	--	740	3	--	--	C-H. Wag.
751	24	752	16	754	3	749	57	C-H. Wag
759	3	--	--	--	--	--	--	
764	2	766	4	763	3	--	--	C-H. Wag
777	9	--	--	--	--	--	--	
--	--	--	--	782	2	781	65	
787	31	788	25	--	--	--	--	
792	26	--	--	--	--	--	--	Alkyl wag.
--	--	--	--	804	3	--	--	CH ₂ rock
811	35	811	9	--	--	808	45	C-H. Wag
--	--	--	--	822	3	--	--	Phenyl. Def. + CH ₂ wag.
--	--	--	--	--	--	834	23	
838	8	839	6	--	--	--	--	
854	12	855	8	852	4	851	34	C-H wag + alkyl. Def.
--	--	867	6	--	--	--	--	C-H Wag.
--	--	871	6	--	--	--	--	
--	--	877	7	--	--	--	--	
--	--	883	7	--	--	--	--	Phenyl Wag.
889	3	890	8	--	--	--	--	
--	--	--	--	894	2	--	--	
--	--	900	7	--	--	902	17	
--	--	912	7	911	3	--	--	CH ₂ twist
--	--	920	7	--	--	--	--	Per. Def. + C-H ₂ Wag.
--	--	--	--	928	3	--	--	Per. Ring st.

Espectro de Bis-(2,6 difluoro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄F₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS *		SEIRA		Associado a **
Banda cm ⁻¹		Banda cm ⁻¹		Banda cm ⁻¹		Band a cm ⁻¹		
--	--	936	7	935	3	--	--	
--	--	941	7	--	--	--	--	
945	1	--	--	--	--	--	--	
952	1	--	--	--	--	--	--	
--	--	--	--	956	2	--	--	
--	--	--	--	964	2	--	--	
966	6	--	--	--	--	966	24	
972	6	--	--	--	--	--	--	Ring. breathing
--	--	--	--	977	2	--	--	Ring. breathing
992	3	--	--	992	3	--	--	C-H Wag
--	--	--	--	1003	2	--	--	
1026	58	1029	56	1022	4	1026	65	C-H Wag.
--	--	--	--	--	--	1048	4	C-H wag
1066	1	--	--	--	--	--	--	
--	--	--	--	1079	10	--	--	C-H bend
1097	1	--	--	--	--	1098	11	
--	--	--	--	--	--	1123	9	C-H bend
1130	4	--	--	--	--	--	--	C-H bend
1160	2	--	--	--	--	--	--	C-H bend
1174	15	1175	13			1171	25	C-H bend
1192	2	--	--	--	--	--	--	
1198	1	--	--	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1202	12	C-H bend
1225	6	--	--	1222	5	--	--	C-H bend + Per Ring st
--	--	--	--	1229	4	--	--	
1248	26	1250	14	--	--	1245	30	CH ₂ bend
1266	10	1269	7	--	--	1263	13	CH ₂ bend
1290	12	1291	12	--	--	1288	12	C-H bend (alk)
--	--	--	--	1296	100	--	--	Per. Def.
1302	5	--	--	--	--	--	--	CH ₂ bend
1338	62	1339	52	--	--	1334	64	C-N stretch.
--	--	1350	34	--	--	--	--	C-N stretch. + Per. Ring

Espectro de Bis-(2,6 difluoro benzilimido) perileno, C ₃₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ F ₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS *		SEIRA		Associado a **
Banda cm ⁻¹		Banda cm ⁻¹		Banda cm ⁻¹		Band a cm ⁻¹		
								st.
--	--	--	--	--	--	1373	32	Per ring st.
1379	29	1379	21	1380	68	--	--	Per ring st.
1403	21	1404	18	--	--	1403	22	Per ring st..
1419	3	1418	7	--	--	--	--	Per ring st..
--	--	1423	6	--	--	--	--	Per ring st.
1435	19	1436	12	--	--	1434	16	CH2 scissors
1449	3	--	--	--	--	--	--	Per ring st.
1450	3	--	--	--	--	--	--	Per ring st.
1451	3	--	--	--	--	--	--	Per ring st.
1453	3	--	--	--	--	--	--	Per ring st.
1454	3	1456	5	1455	10	1457	14	Per ring st.
1472	42	1473	32	--	--	1470	41	Phenyl stretch
1480	5	--	--	--	--	--	--	
1494	2	--	--	--	--	--	--	
--	--	1501	6	--	--	--	--	
1508	8	1509	12	--	--	1508	32	Per ring st..
1516	2	--	--	--	--	1516	25	Per ring st..
1518	2	--	--	--	--	--	--	Phenyl stretch
1532	1	1532	2	--	--	--	--	
1537	2	--	--	--	--	--	--	
1541	2	1544	3	--	--	--	--	
--	--	1549	3	--	--	--	--	
1557	7	--	--	--	--	--	--	Phenyl stretch
1579	32	1580	19	1574	67	1577	58	C=C per st
1593	85	1594	55	--	--	1590	76	C=C per st
1610	7	--	--	--	--	--	--	C=C per st
1627	27	1628	23	--	--	1624	20	C=C Per. stretch
--	--	1638	12	--	--	--	--	C=C stretch
1664	100	1666	97	--	--	1661	100	C=O a-stretch
1698	82	1700	100	1695	5	1696	54	C=O s-stretch.

Espectro de Bis-(2,6 difluoro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄F₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS *		SEIRA		Associado a **
Banda cm ⁻¹		Banda cm ⁻¹		Banda cm ⁻¹		Band a cm ⁻¹		
1732	4	1731	27	--	--	1730	10	
--	--	--	--	2850	3	2848	8	CH2 st
--	--	2876	5	2875	5	--	--	CH2 st
--	--	--	--	2879	5	--	--	
--	--	2894	5	--	--	--	--	
--	--	2918	6	--	--	2916	5	
--	--	--	--	2923	4	--	--	
--	--	2927	7	2929	4	--	--	CH2 str
--	--	2935	6	--	--	--	--	
--	--	2942	6	2945	4	--	--	
2952	1	--	--	--	--	2953	4	CH2 str
2968	2	--	--	--	--	--	--	
--	--	2974	3	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	3006	4	Per. C-H st
3011	1	--	--	--	--	--	--	Per. C-H st
3016	1	3014	4	--	--	--	--	Per. C-H st
--	--	3021	3	--	--	--	--	Per. C-H st
3025	1	--	--	--	--	--	--	Per. C-H st.
3035	1	3032	4	--	--	--	--	Per. C-H st
3045	1	--	--	3042	2	--	--	Per. C-H st
3052	2	--	--	--	--	--	--	C-H stretch
--	--	3056	1	3056	3	--	--	C-H stretch
--	--	3064	2	3064	3	--	--	C-H stretch
3069	4	--	--	--	--	--	--	C-H stretch

* A SERS foi realizada por Maryan ***[126].

** str = stretch = estiramento.

Scis = scissoring = movimento tipo tesoura, executado pelos átomos de hidrogênio do CH2 em certas frequências.

Def = deformação = deformação de anel benzênico.

Per. Refere-se a todos os anéis da molécula, enquanto que Alkyl e Phenyl correspondem aos anéis dos extremos da molécula e aos cinco anéis centrais, respectivamente.

Bend = bending = curvando, é utilizado quando a ligação está se curvando.

Wag = wagging = utilizado quando dois átomos estão “balançando”. Um exemplo é o caso em que

um hidrogênio ligado a um carbono está indo de um lado para o outro devido a uma rotação do carbono, sem que a ligação entre estes átomos sofra alterações.

Tabela 9: Espectro de Bis-(3,4 dichlorobenzilimido) perileno, $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$

Espectro de Bis-(3,4 dicloro benzilimido) perileno, $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS *		SEIRA		Associado a **
Band cm^{-1}		Band cm^{-1}		Band cm^{-1}		Band cm^{-1}		
632	13	634	15	--	--	632	13	Alkyl def
--	--	649	6	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	653	4	
--	--	--	--	--	--	656	4	
665	6	668	5	665	3	668	5	
--	--	--	--	677	8	679	7	Phenyl. Wag. + ring Breathing
687	6	688	9	--	--	686	8	
--	--	--	--	701	3	--	--	
--	--	--	--	--	--	713	9	
723	12	723	6	--	--	720	10	
--	--	--	--	750	3	--	--	C-H Wag
756	40	755	43	--	--	754	27	
--	--	--	--	762	2	--	--	
775	3	777	4	--	--	777	13	
--	--	--	--	--	--	779	13	
--	--	--	--	--	--	784	11	
--	--	--	--	--	--	788	11	
793	10	795	7	--	--	795	21	Alkyl wag
--	--	--	--	800	2	--	--	Alkyl wag
812	40	812	66	810	2	810	50	C-H. Wag
857	8	855	20	851	2	853	15	C-H bend
--	--	--	--	861	2	--	--	C-H Wag.
--	--	--	--	890	3	--	--	
913	7	--	--	--	--	913	6	
--	--	915	4	--	--	916	7	
--	--	--	--	952	4	--	--	
--	--	--	--	967	2	--	--	
--	--	--	--	992	4	--	--	
995	18	998	20	--	--	996	15	
1005	10	--	--	1005	5	--	--	
--	--	--	--	1013	3	--	--	C-H bend
--	--	--	--	1026	3	--	--	

Espectro de Bis-(3,4 dicloro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄Cl₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS *		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
1031	12	1033	32	--	--	1033	11	C-H bend
--	--	--	--	1042	3	--	--	C-H bend
--	--	--	--	1051	2	--	--	
--	--	--	--	1064	4	1065	8	
--	--	--	--	1078	9	--	--	C-H bend
--	--	--	--	--	--	1085	9	C-H bend
--	--	--	--	1111	5	--	--	
1120	10	--	--	--	--	--	--	C-H bend
1129	11	1131	7	--	--	1129	17	C-H bend
--	--	--	--	1143	4	--	--	C-H bend
--	--	--	--	1146	4	--	--	
--	--	--	--	1157	3	--	--	C-H bend
1169	16	1172	21	1166	4	1171	27	C-H bend
--	--	--	--	1189	2	--	--	C-H bend
--	--	--	--	1198	4	--	--	
1207	3	1207	7	1206	3	--	--	
--	--	--	--	1213	5	--	--	
1220	3	--	--	1220	3	--	--	
1245	19	1249	14	--	--	1248	20	CH ₂ bend
1275	7	1273	14	--	--	1270	13	CH ₂ bend
--	--	--	--	1298	100	--	--	C-H bend
--	--	1302	2	--	--	--	--	C-H bend
1325	59	--	--	--	--	--	--	C-N st
1335	52	1340	52	--	--	1338	63	C-N st
1368	71	1368	30	--	--	1367	47	
--	--	--	--	1380	73	--	--	Per. Ring. st.
1403	35	1403	21	--	--	1402	44	Per. Ring. St.
--	--	1419	7	--	--	--	--	
--	--	--	--	1424	2	--	--	Per. Ring st.
--	--	--	--	1428	2	--	--	
1436	26	1437	20	--	--	1436	27	Per. Ring st.
--	--	--	--	1454	15	--	--	Per. Ring st.
--	--	1458	5	--	--	--	--	CH ₂ scis.
1470	22	1472	31	--	--	1471	24	
--	--	--	--	1489	2	--	--	
1508	7	1508	12	--	--	1507	6	Per ring st.

Espectro de Bis-(3,4 dicloro benzilimido) perileno, C ₃₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ Cl ₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS *		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	--	--	1515	3	--	--	Per ring st
--	--	--	--	1524	4	--	--	
--	--	1540	3	--	--	--	--	
--	--	--	--	1546	2	--	--	
--	--	1559	7	--	--	--	--	C=C Per st
--	--	--	--	1573	42	--	--	
1580	31	1579	20	1582	45	1580	38	C=C Per st
1592	89	1595	57	--	--	1594	82	C=C Per st
--	--	--	--	1611	3	--	--	C=C Per st
--	--	--	--	1613	3	--	--	
--	--	--	--	1646	3	--	--	
--	--	--	--	1653	2	--	--	
1657	95	1662	98	--	--	1659	90	C=O a-stretch.
--	--	--	--	1691	3	--	--	
1696	100	1699	100	1695	3	1697	100	C=O s-stretch.
--	--	--	--	1702	3	--	--	
--	--	--	--	1710	2	--	--	
--	--	--	--	1713	3	--	--	
--	--	--	--	1721	2	--	--	
--	--	--	--	1725	2	--	--	
--	--	1732	21	--	--	--	--	
--	--	--	--	1757	3	--	--	
--	--	--	--	1766	3	--	--	
--	--	1772	11	1774	3	--	--	
--	--	--	--	1788	3	--	--	
1807	1	--	--	1806	2	--	--	
--	--	--	--	--	--	1837	6	
--	--	1845	1	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1853	7	
--	--	--	--	1893	3	--	--	
--	--	--	--	1907	2	--	--	
--	--	--	--	1925	3	--	--	
1932	1	--	--	--	--	--	--	
--	--	--	--	1939	3	--	--	
--	--	1944	1	--	--	--	--	
--	--	--	--	1957	2	--	--	
--	--	--	--	1962	2	--	--	
--	--	--	--	1972	2	--	--	
--	--	1992	1	--	--	--	--	

Espectro de Bis-(3,4 dicloro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄Cl₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS *		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	--	--	--	--	1996	21	
--	--	2042	1	--	--	--	--	
--	--	--	--	2055	2	--	--	
--	--	2064	1	2061	2	--	--	
--	--	--	--	--	--	2068	6	
2086	1	--	--	2085	3	--	--	
--	--	--	--	2112	2	--	--	
--	--	--	--	2129	3	--	--	
--	--	--	--	2141	3	--	--	
--	--	--	--	2168	2	--	--	
--	--	--	--	2227	2	--	--	
--	--	2246	3	--	--	--	--	
--	--	--	--	2260	2	--	--	
--	--	--	--	2276	2	--	--	
		2332	3	2333	2	--	--	
2335	2	--	--			--	--	
				2337	2			
--	--	2341	3	--	--	--	--	
--	--	--	--	2351	2	--	--	
--	--	--	--	2354	2	--	--	
--	--	2365	4	2362	3	--	--	
--	--	--	--	2371	3	--	--	
--	--	--	--	2386	2	--	--	
--	--	--	--	2407	2	--	--	
--	--	2461	2	--	--	--	--	
--	--	--	--	2476	2	--	--	
--	--	--	--	--	--	2486	4	
--	--	--	--	2503	2	--	--	
--	--	--	--	2537	2	--	--	
--	--	2550	2	--	--	--	--	
--	--	--	--	2591	4	--	--	
--	--	2619	1	--	--	--	--	
--	--	--	--	2681	3	--	--	
--	--	--	--	2692	3	--	--	
--	--	2705	2	--	--	--	--	
--	--	--	--	2737	2	--	--	
--	--	--	--	2748	3	--	--	
--	--	2769	1	2770	2	--	--	
--	--	2785	2	--	--	--	--	
--	--	2859	1	2859	2	2858	7	CH ₂ st
--	--	--	--	2878	3	--	--	

Espectro de Bis-(3,4 dicloro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄Cl₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS *		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	--	--	2885	2	--	--	
--	--	--	--	--	--	2927	10	C-H st
--	--	2935	4	--	--	--	--	CH ₂ st
--	--	2944	4	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	2956	9	C-H st
2970	3	--	--	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	3059	4	
--	--	--	--	--	--	3072	4	
3082	2	--	--	--	--	--	--	
--	--	3100	4	--	--	--	--	C-H st

* A SERS foi realizada por Maryan ***[126].

** str = stretch = estiramento.

Scis = scissoring = movimento tipo tesoura, executado pelos átomos de hidrogênio do CH₂ em certas frequências.

Def = deformação = deformação de anel benzênico.

Per. Refere-se a todos os anéis da molécula, enquanto que Alkyl e Phenyl correspondem aos anéis dos extremos da molécula e aos cinco anéis centrais, respectivamente.

Bend = bending = curvando, é utilizado quando a ligação está se curvando.

Wag = wagging = utilizado quando dois átomos estão “balançando”. Um exemplo é o caso em que um hidrogênio ligado a um carbono está indo de um lado para o outro devido a uma rotação do carbono, sem que a ligação entre estes átomos sofra alterações.

Tabela 10: Espectro de Bis-(3,5 diclorobenzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄Cl₄

Espectro de Bis-(3,5 dicloro benzilimido) perileno, C ₃₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ Cl ₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS*		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
580	7	579	6	578	4	579	10	Alkyl def.
586	7	583	4	--	--	--	--	Alkyl. Def.
--	--	591	5	--	--			
--	--	--	--	--	--	593	10	
--	--	595	4	--	--	--	--	
600	16			--	--	599	12	
--	--	602	6	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	604	12	
--	--	--	--	--	--	608	8	
--	--	612	9	--	--	611	6	
--	--	--	--	--	--	615	4	Ring. Def.
618	2	619	8	--	--	618	5	
--	--	621	6	--	--	622	7	Alkyl Def.
--	--	624	8	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	626	7	
630	2	628	8	--	--	632	7	
--	--	636	8	--	--	636	7	Alkyl Def.
--	--	643	9	641	3	643	10	
--	--	646	9	--	--	--	--	
--	--	647	9	--	--	647	12	
649	2	--	--	--	--	650	14	
654	2	--	--	--	--	653	17	
--	--	655	10	--	--	--	--	
658	2	--	--	658	3	656	17	
--	--	664	11	--	--	--	--	
668	4	667	10	667	2	668	10	
--	--	671	10	671	2	--	--	
673	2	674	11	--	--	674	4	
--	--	--	--	679	2	678	2	Phenyl. Wag. + ring Breathing
--	--	681	12	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	682	1	
--	--	683	10	--	--	--	--	
--	--	686	11	--	--	686	1	
--	--	688	11	689	2	690	1	
--	--	692	11	--	--	693	1	
698	14	698	12	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	701	3	
706	1	706	10	705	1	--	--	

Espectro de Bis-(3,5 dicloro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄Cl₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS*		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	--	--	--	--	941	1	
--	--	--	--	957	4	--	--	
--	--	--	--	965	4	--	--	
974	4	--	--	--	--	--	--	Ring. breathing
--	--	--	--	978	3	--	--	Ring. breathing
996	21	998	70	997	5	996	8	
1009	12	--	--	1007	4	--	--	C-H bend
--	--	--	--	--	--	1021	3	C-H bend
--	--	1028	100	1025	3	--	--	C-H bend
--	--	--	--	1046	3	1049	7	C-H bend
--	--	--	--	--	--	1051	7	
--	--	--	--	--	--	1056	6	C-H bend
--	--	--	--	--	--	1059	6	
--	--	--	--	1068	5	1069	7	C-H bend
1074	6	--	--	--	--	1071	7	C-H bend
--	--	--	--	1080	10	--	--	
--	--	--	--	--	--	1089	12	C-H bend
1099	6	--	--	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1102	13	
--	--	--	--	--	--	1104	13	
--	--	--	--	1110	4	--	--	
--	--	--	--	1118	3	--	--	
1127	11	1126	68	1127	4	1126	22	C-H bend
--	--	--	--	1135	4	--	--	
--	--	--	--	1145	5	--	--	C-H bend
--	--	--	--	--	--	1149	9	
		--	--	--	--	1152	9	
1153	1	--	--	--	--	--	--	C-H bend
--	--	--	--	--	--	1154	9	C-H bend
--	--	--	--	1159	5	1159	9	C-H bend
1169	19	1169	72	1171	5	1169	19	
--	--	--	--	1174	5	--	--	C-H bend
--	--	--	--	1179	5	--	--	C-H bend
--	--	--	--	--	--	1185	6	C-H bend
1190	1	--	--	--	--	--	--	
--	--	--	--	1195	4	--	--	
--	--	--	--	1198	4	1199	5	
--	--	--	--	--	--	1209	7	
1212	6	--	--	--	--	1214	7	

Espectro de Bis-(3,5 dicloro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄Cl₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS*		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	--	--	--	--	1217	6	
1221	6	--	--	1222	1	1224	7	
--	--	--	--	--	--	1226	7	
1241	10	--	--	1239	3	--	--	
--	--	--	--	1250	5	--	--	
1254	26	1254	48	1252	5	1253	19	C-H bend
--	--	1268	37	--	--	--	--	C-H bend
--	--	1270	37	--	--	--	--	C-H bend
--	--	1271	36	--	--	--	--	C-H bend
--	--	1288	28	--	--	--	--	C-H bend
1290	7	1290	28	--	--	--	--	
--	--	1296	27	1294	100	--	--	C-H bend
1302	10	--	--	--	--	--	--	
--	--	1308	25	--	--	--	--	
--	--	1312	26	--	--	--	--	
1315	16	1313	26	--	--	1316	11	
1327	55	--	--	--	--	--	--	
1336	50	1336	43	--	--	1336	38	
--	--	1338	43	--	--	--	--	C-N str
--	--	1349	34	1351	11	--	--	C-N str
--	--	1358	30	--	--	1356	15	C-N str
--	--	1361	30	--	--	--	--	
--	--	1363	32	--	--	--	--	
1368	67	1369	43	--	--	1369	35	C-H bend
--	--	1378	33	1378	63	--	--	C-H bend
--	--	1379	32	--	--	--	--	C-H bend
--	--	1387	30	--	--	--	--	C-H bend
--	--	1389	29	--	--	--	--	C-H bend
--	--	1391	29	--	--	1392	15	
--	--	1394	30	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1396	17	
--	--	1398	30	--	--	--	--	
--	--	1399	31	--	--	--	--	
1403	41	1403	37	--	--	1403	35	Per. Ring st.
--	--	1410	30	--	--	--	--	
--	--	1412	30	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1414	21	
--	--	1416	30	--	--	--	--	
--	--	1417	30	--	--	--	--	
--	--	1419	32	--	--	--	--	

Espectro de Bis-(3,5 dicloro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄Cl₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS*		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	1424	30	1421	4	1422	23	Per ring st.
--	--	1428	31	1427	4	--	--	
--	--	1430	32	--	--	--	--	
--	--	1436	42	--	--	1434	33	Per. Ring st
1439	42	--	--	1438	5	1438	33	Per. Ring. St.
--	--	1447	29	--	--	--	--	
--	--	1452	27	1455	12	1453	11	CH2 scissors
--	--	1457	30	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1461	10	
--	--	1465	24	--	--	--	--	
1471	6	1471	20	--	--	--	--	
--	--	1473	19	1473	2	1473	8	Phenyl stretch
--	--	1476	18	--	--	1475	8	
1480	7	1481	15	--	--	1478	8	
--	--	--	--	--	--	1483	7	
--	--	--	--	1485	1	1487	6	
--	--	--	--	--	--	1493	5	
--	--	1496	10	1496	1			
--	--	1498	9	--	--	1497	4	C=C Per st
--	--	--	--	1501	2	1500	3	
--	--	1505	9	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1506	4	
1508	14	1507	12	--	--	--	--	C=C Per st
		1510	10	1509	2	1509	2	
--	--	1512	7	--	--	1512	2	
--	--	1516	5	--	--	1514	4	
--	--	1520	4	1519	4	1519	4	
--	--	1521	6	--	--	--	--	
--	--	1523	3	--	--	1523	5	
--	--	1525	3	--	--	--	--	
--	--	1527	3	--	--	--	--	
--	--	1528	2	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1530	8	
--	--	1531	2	--	--	--	--	
--	--	--	--	1532	5	--	--	
--	--	1533	3	--	--	--	--	
--	--	1535	2	--	--	--	--	

Espectro de Bis-(3,5 dicloro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄Cl₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS*		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	1539	3	--	--	--	--	
--	--	1540	3	--	--	--	--	
--	--	1542	5	--	--	--	--	
--	--	1543	3	--	--	--	--	
--	--	1545	4	1546	8	--	--	
--	--	1550	5	--	--	--	--	
--	--	1554	8	--	--	--	--	
--	--	1558	10	--	--	--	--	
--	--	1560	12	--	--	--	--	
1572	50	1572	28	1572	56	1571	63	
--	--	1576	26	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1580	72	C=C Per st
1592	91	1595	46	--	--	1592	100	C=C Per st
--	--	1603	28	--	--	--	--	
--	--	1607	26	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1608	57	
1612	10	1609	25	--	--	1611	55	C=C Per st
--	--	1617	25	--	--	--	--	C=C Per st
--	--	1623	21	--	--	1624	47	
--	--	1628	21	--	--	--	--	
--	--	1635	23	--	--	--	--	
--	--	--	--	1636	4	--	--	
--	--	1637	23	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1639	40	
--	--	1640	22	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1641	39	
--	--	1642	23	--	--	--	--	
--	--	1646	27	1646	3	--	--	
--	--	1653	42	1654	3	--	--	
1660	91	1662	73	--	--	1659	66	C=O a-st
--	--	--	--	1666	1	--	--	
--	--	--	--	1671	1	--	--	
--	--	1675	46	--	--	--	--	
--	--	1685	48	1688	4	--	--	
1697	100	1700	88	1699	5	1698	54	C=O s-st
--	--	1710	66	1712	3	--	--	
--	--	1717	65	1716	3	1717	7	
--	--	--	--	1719	3	1720	7	
--	--	1723	64	--	--	1725	6	
--	--	--	--	--	--	1728	7	
--	--	1730	65	--	--	--	--	

Espectro de Bis-(3,5 dicloro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄Cl₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS*		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	--	--	--	--	1732	6	
--	--	1734	65	1733	2	1733	6	
--	--	--	--	--	--	1736	7	
--	--	1740	60	--	--	1741	6	
--	--	1743	57	1745	2	1745	4	
--	--	1751	51	--	--	1749	4	
--	--	1756	44	1757	2	1755	5	
--	--	1761	42	--	--	1760	5	
--	--			1764	2	1766	6	
--	--	1768	40	--	--			
--	--			--	--	1770	5	
1771	7	1771	37	--	--	--	--	
		1772	36	1772	2	1773	5	
--	--	--	--	--	--	1777	4	
--	--	1780	29					
--	--	1784	25	1782	2	1783	3	
--	--	--	--	--	--	1787	4	
1790	7	1792	18	1790	2	1791	3	
--	--	--	--	--	--	1794	3	
--	--	1796	15	1797	2	--	--	
--	--	--	--	--	--	1798	3	
--	--	1799	11	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1800	3	
--	--	1801	10	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1804	3	
--	--	--	--	--	--	1806	4	
--	--	1808	6	1809	2	1809	4	
--	--	1810	5	--	--	--	--	
--	--	1812	4	--	--	--	--	
--	--	1817	3	--	--	1816	4	
--	--	--	--	1819	1	1819	5	
--	--	--	--	1821	1	1821	5	
--	--	1825	3	--	--	1824	5	
--	--	--	--	1869	3	1870	5	
--	--	--	--	--	--	1873	5	
--	--	--	--	--	--	1877	5	
--	--	--	--	--	--	1881	5	
--	--	--	--	1883	3	1883	5	
--	--	--	--	1886	3	1888	5	
--	--	--	--	--	--	1891	5	
--	--	--	--	1893	3	1893	5	

Espectro de Bis-(3,5 dicloro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄Cl₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS*		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	--	--	1897	3	1897	5	
--	--	--	--	--	--	1900	5	
--	--	--	--	--	--	1903	5	
--	--	--	--	1905	3	1906	5	
--	--	--	--	--	--	1909	4	
--	--	--	--	1913	3	1912	5	
--	--	--	--	--	--	1916	5	
--	--	1918	3	--	--	--	--	
--	--	--	--	--	--	1920	4	
--	--	1922	3	1923	3	--	--	
1926	4	--	--	--	--	1925	4	
--	--	--	--	1930	2	--	--	
--	--	--	--	1933	2	1935	4	
--	--	--	--	1938	3	--	--	
--	--	1942	3	--	--	1944	3	
--	--	--	--	--	--	1948	3	
--	--	--	--	--	--	1953	2	
--	--	--	--	1954	3	--	--	
--	--	--	--	--	--	1956	2	
--	--	--	--	1967	3	--	--	
--	--	--	--	1981	3	--	--	
--	--	--	--	--	--	1987	3	
--	--	--	--	--	--	1990	3	
--	--	--	--	1998	2	1996	18	
--	--	--	--	--	--	2011	3	
--	--	2017	2	--	--	2015	3	
--	--	--	--	--	--	2022	3	
--	--	--	--	2027	4	2025	3	
--	--	--	--	2037	4	--	--	
--	--	--	--	2049	5	--	--	
--	--	--	--	--	--	2058	2	
--	--	--	--	2066	4	2067	6	
--	--	--	--	2079	4	--	--	
--	--	--	--	2088	4	--	--	
--	--	--	--	2095	4	--	--	
--	--	--	--	2104	5	--	--	
--	--	2253	15	2254	3	--	--	
--	--	--	--	2272	3	--	--	
--	--	--	--	2277	3	--	--	
--	--	--	--	2281	3	--	--	
--	--	--	--	2288	3	--	--	

Espectro de Bis-(3,5 dicloro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄Cl₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS*		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	--	--	2296	3	--	--	
--	--	--	--	2300	3	--	--	
--	--	--	--	2304	3	--	--	
--	--	--	--	2312	3	--	--	
--	--	--	--	2326	3	--	--	
2336	5	--	--	2336	2	--	--	
--	--	--	--	--	--	2345	3	
--	--	--	--	2350	3	--	--	
--	--	--	--	2353	3	--	--	
2362	4	--	--	--	--	2360	3	
--	--	--	--	2365	3	--	--	
--	--	--	--	2372	3	--	--	
--	--	--	--	2379	3	--	--	
--	--	2386	2	--	--	--	--	
--	--	--	--	2390	3	--	--	
--	--	2391	2	2393	3	--	--	
--	--	2398	2	--	--	--	--	
--	--	--	--	2404	4	--	--	
--	--	2408	2	--	--	--	--	
--	--	--	--	2413	3	--	--	
--	--	--	--	2418	3	--	--	
--	--	--	--	2427	3	--	--	
--	--	--	--	2430	3	--	--	
--	--	--	--	2441	3	--	--	
--	--	--	--	2446	3	--	--	
--	--	--	--	2456	3	--	--	
--	--	--	--	2462	3	--	--	
--	--	--	--	2464	3	--	--	
--	--	--	--	2479	4	--	--	
--	--	--	--	2484	4	--	--	
--	--	--	--	--	--	2488	2	
--	--	--	--	2497	4	--	--	
--	--	--	--	2507	3	--	--	
--	--	--	--	2518	3	--	--	
--	--	--	--	2527	3	--	--	
--	--	--	--	2535	3	--	--	
--	--	--	--	2542	3	--	--	
--	--	--	--	2554	3	2557	3	
--	--	--	--	--	--	2562	3	
--	--	--	--	--	--	2568	3	
--	--	--	--	2577	3	--	--	

Espectro de Bis-(3,5 dicloro benzilimido) perileno, C ₃₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ Cl ₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS*		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	--	--	2581	3	2581	3	
--	--	--	--	--	--	2587	3	
--	--	--	--	2593	3	--	--	
--	--	--	--	2597	3	2599	3	
--	--	--	--	2605	2	--	--	
--	--	--	--	2611	2	2610	3	
--	--	--	--	2669	2	--	--	
2676	2	2677	2	2677	2	--	--	
--	--	2680	2	--	--	--	--	
2689	2	2689	2	--	--	--	--	
--	--	2702	2	--	--	--	--	
--	--	2704	2	--	--	--	--	
--	--	2707	2	--	--	--	--	
--	--	2709	2	--	--	--	--	
--	--	2714	2	--	--	--	--	
--	--	2715	2	--	--	--	--	
--	--	2722	2	--	--	--	--	
--	--	2725	2	--	--	--	--	
--	--	2732	2	--	--	--	--	
--	--	2735	2	--	--	--	--	
2756	2	--	--	2756	2	--	--	
--	--	--	--	2771	3	--	--	
--	--	--	--	2797	2	--	--	
--	--	--	--	2844	2	--	--	
2850	4	--	--	--	--	2851	4	CH2 st
--	--	--	--	2863	3	--	--	C-H st
--	--	--	--	2867	3	--	--	
--	--	--	--	2871	3	--	--	C-H st
--	--	2876	8	2874	3	--	--	C-H st
--	--	2878	8	--	--	--	--	
--	--	2879	8	--	--	--	--	
--	--	2882	8	2882	3	--	--	
--	--	2889	8	--	--	--	--	
--	--	2892	8	--	--	--	--	
--	--	2898	8	--	--	--	--	C-H st
--	--	2901	8	2902	2	--	--	
--	--	2904	9	--	--	--	--	
--	--	2910	10	--	--	--	--	C-H st
2914	6	--	--	2913	2	--	--	
--	--	--	--	2921	2	2923	7	
--	--	2935	16	--	--	--	--	CH2 st

Espectro de Bis-(3,5 dicloro benzilimido) perileno, C ₃₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ Cl ₄								
Pastilha (Pellet)		RAIRS		SERS*		SEIRA		Associado a **
Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		Band cm ⁻¹		
--	--	2937	16	--	--	--	--	
--	--	--	--	2942	2	--	--	
--	--	2953	16	2950	2	2949	3	C-H st
--	--	2957	16	2957	2	--	--	C-H st
--	--	2959	16	--	--	--	--	
--	--	2960	16	--	--	--	--	
2964	6	2965	16	--	--	--	--	
--	--	--	--	2975	1	--	--	
--	--	3004	4	--	--	--	--	
--	--	3010	4	--	--	--	--	
--	--	3012	4	--	--	--	--	
--	--	3015	4	--	--	--	--	
--	--	3020	3	--	--	--	--	
--	--	3021	3	--	--	--	--	
--	--	3024	3	--	--	--	--	C-H st
--	--	3025	3	--	--	--	--	
--	--	3027	3	--	--	--	--	
--	--	3030	3	--	--	--	--	
--	--	3032	4			--	--	
--	--	--	--	3033	1	--	--	
--	--	3034	3	--	--	--	--	
--	--	3040	3	--	--	--	--	
--	--	3042	3	--	--	--	--	
--	--	3045	3	--	--	--	--	
--	--	3049	3	--	--	--	--	
--	--	3056	3	--	--	--	--	
--	--	3060	3	3059	2	--	--	
--	--	3061	3	--	--	--	--	
--	--	3064	3	--	--	--	--	
--	--	3067	3	3068	2	--	--	C-H st
--	--	3072	3	--	--	--	--	
--	--	3076	4	--	--	--	--	
3078	7	3078	4	3078	1	--	--	
--	--	3079	4	--	--	--	--	
--	--	3081	4	--	--	--	--	
--	--	3082	3	--	--	--	--	
--	--	3084	3	3087	2	--	--	
3096	6	3096	3	--	--	--	--	
--	--	3099	3	--	--	--	--	C-H st

* A SERS foi realizada por Maryan ***[126].

** str = stretch = estiramento.

Scis = scissoring = movimento tipo tesoura, executado pelos átomos de hidrogênio do CH₂ em certas frequências.

Def = deformação = deformação de anel benzênico.

Per. Refere-se a todos os anéis aromáticos da molécula, enquanto que Alkyl e Phenyl correspondem aos anéis dos extremos da molécula e aos cinco anéis centrais, respectivamente.

Bend = bending = curvando, é utilizado quando a ligação está se curvando.

Wag = wagging = utilizado quando dois átomos estão “balançando”. Um exemplo é o caso em que um hidrogênio ligado a um carbono está indo de um lado para o outro devido a uma rotação do carbono, sem que a ligação entre estes átomos sofra alterações.

Para simplificar a visualização, os dados apresentados nas tabelas 8-10 encontram - se nas figuras 22-24 na forma de gráficos.

Figura 22: Caracterização espectral de Bis-(2,6 difluoro benzilimido) perileno, C₃₆H₁₄N₂O₄F₄ (SR4). Pellet = pastilha de KBr misturado a substância orgânica.

Figura 23: Caracterização espectral de Bis-(3,4 dicloro benzylimido) perileno, $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$ (SR6).

Figura 24: Caracterização espectral de Bis-(3,5 dicloro benzylimido) perileno, $C_{36}H_{14}N_2O_4Cl_4$ (SR7).

As mudanças na intensidade relativa dos picos de absorção destes compostos orgânicos quando eles são depositados em superfícies diferentes serão analisadas na próxima seção.

Não é objetivo deste trabalho analisar o espectro RAMAN.

Todos os resultados apresentados nesta seção são inéditos, nenhum estudo destas moléculas via espectroscopia havia sido feito até a presente data.

7.2 - Resultados Experimentais.

7.2.1 Orientação Molecular.

Para um melhor entendimento da SEIRA, é importante que se faça uma comparação entre a forma como as moléculas orgânicas estudadas se orientam sobre o KBr (IR), sobre uma superfície metálica contínua (RAIRS) e sobre uma superfície metálica descontínua (SEIRA). Para tanto, é necessário comparar a intensidade de três modos normais de vibração que gerem alterações no momento de dipolo perpendiculares entre si. Uma vez que as cargas moleculares não se alteram com o movimento, a variação no momento de dipolo da molécula devido a uma dada vibração será na direção e proporcional a intensidade do deslocamento criado pela radiação incidente (ver capítulo 5).

A variação devido a um modo normal de vibração será na direção da resultante dos deslocamentos máximos dos átomos devido as vibrações que o compõem. Assim, são necessários três modos normais de vibração perpendiculares entre si para determinar a orientação da molécula no espaço tri-dimensional.

Deve-se levar em conta que, como visto no capítulo 5, em SEIRA e RAIRS o pico de absorção correspondente a um dado modo de vibração é maior quanto mais perpendicular à superfície este modo normal de vibração é, e que em IR, com incidência perpendicular, o campo elétrico será paralelo a superfície e o pico de absorção será maior quanto mais paralelo a superfície o modo normal de vibração.

A relação entre o pico devido ao estiramento simétrico das ligações tipo C=O (ao redor de 1690 cm^{-1}) e aquele devido ao estiramento anti-simétrico (ao redor de 1660 cm^{-1}) deste mesmo tipo de ligação é importante em nosso estudo, pois o estiramento simétrico produz uma variação no dipolo elétrico na direção do eixo maior da molécula enquanto o estiramento anti-simétrico a produz na direção do eixo menor, isto é, estes estiramentos produzem variações no momento de dipolo perpendiculares entre si. Além disto, estes estiramentos também geram bandas mais intensas que aquelas da maioria das demais vibrações, o que diminui a chance de erro em seus valores.

Os espectros de SEIRA, RAIRS e de absorção do pellet de SR4 encontram-se na Figura 22. Observam-se algumas distorções nos espectros obtidos com o uso de superfícies metálicas, estas distorções são similares àquelas obtidas num espectro de reflexão difusa, mas são mais intensas em

SEIRA que em RAIRS. O por que destas distorções ainda não foi explicado, mas em SEIRA, elas são provavelmente resultado da influência dos fortes campos presentes nas extremidades (pontas) das irregularidades na superfície.

Devemos observar que as moléculas existentes na pastilha de KBr com orgânico (pellet) se alinham de forma aleatória, de modo que se pode tomar a relação entre os estiramentos do tipo C=O na pastilha como sendo aquela que haveria em outras amostras se não houvesse orientação preferencial.

Para facilitar a comparação entre alinhamentos preferenciais, as relações entre o modo de estiramento C=O simétrico e o anti-simétrico em SEIRA, RAIRS, espectro de absorção do pellet e do filme sobre KBr para SR4, SR6 e SR7 encontram-se na

Tabela 11.

Tabela 11: Relação entre bandas espectrais de estiramento C=O simétrico (s) e anti-simétrico (a).

	Intensidades de bandas espectrais causadas por estiramentos C=O simétricos sobre aquelas dos anti-simétricos:			
	Pastilha	RAIRS	SEIRA (10 nm Ag)	Filme
SR4	0,82 / 1	1 / 0,97	0,54 / 1	0,69 / 1
SR6	1 / 0,95	1 / 0,98	1 / 0,90	1 / 0,64
SR7	1 / 0,91	0,73 / 0,88	0,54 / 0,66	0,79 / 0,55

Mais uma vez convém lembrar que em RAIRS e SEIRA a vibração irá absorver mais luz quanto mais perpendicular a superfície ela for, enquanto que no filme, a vibração vai absorver mais luz quanto mais paralela a superfície ela for.

Conclui-se a partir da

Tabela 11 e da discussão que a antecede que, como para as moléculas de

SR6 a relação observada no espectro da pastilha de KBr com orgânico é similar àquela observada em RAIRS e SEIRA. O que indica que sobre uma superfície metálica irregular (SEIRA) ou plana (RAIRS) as moléculas de SR6 se orientam com o eixo maior mais perpendicular a superfície do que o menor.

Ainda de acordo com a

Tabela 11, quando depositado sobre KBr, SR6 tende a se alinhar com seu eixo maior bem mais paralelo a superfície (ângulo em relação a superfície mais próximo de 0°) que o eixo menor. Isto é, SR6 se orienta com o “lado” mais próximo a superfície que o eixo maior quando depositado sobre KBr.

SR4 possui a tendência a se alinhar sobre KBr e sobre uma superfície metálica plana (RAIRS) com o eixo maior mais perpendicular à superfície que o menor. Se a superfície for metálica e irregular (SEIRA) o eixo maior será menos perpendicular à superfície que o menor.

As moléculas de SR7 tendem a se alinhar nas três superfícies estudadas com o eixo menor mais perpendicular à superfície que o maior.

O aumento da absorção infravermelha devido a presença de uma superfície irregular foi calculado tomando-se a área de alguns picos de absorção do material orgânico sobre uma substância que absorve pouca luz no IR (KBr) e comparando este resultado com a área dos picos correspondentes no espectro de SEIRA. A relação entre a área de um pico de absorção em SEIRA e a área do pico de absorção correspondente no espectro infravermelho do material orgânico é chamada de fator de aumento (*enhancement factor*) para aquele pico.

Conforme pode ser visto na

Tabela 11, devido a diferenças na orientação média das moléculas sobre

diferentes superfícies, alguns picos de absorção são mais ampliados que outros.

Não há realmente um fator de aumento comum a todo espectro, no entanto uma média dos fatores de aumento para os diversos picos pode ser utilizada.

Neste trabalho interessa, principalmente, registrar o fator de aumento para cada pico, pois o trabalho teórico, que é nosso objetivo principal, tende a um estudo de cada pico separadamente. Assim, o resultado final das medidas experimentais realizadas é bem representado pelos fatores de aumento (*enhancement factors*) presentes na

Tabela 12.

Tabela 12: Fatores de Aumento Observados para o alongamento tipo C=O simétrico e o alongamento tipo C=O anti-simétrico.

	Alongamento tipo C=O simétrico			Alongamento tipo C=O anti-simétrico		
	SR4	SR6	SR7 *	SR4	SR6	SR7 *
8,0 +/- 0,2 nm Ag	2.0	1	3.2	1	1	3.0
10,0 +/- 0,2 nm Ag	5.4	3.6	3.5	6.2	2.12	1.9
10,0 +/- 0,2 nm Cu	0.8	-	-	0.9	-	-
Sobre camada**	0.8	-	1.2	-	-	2.8

* Para SEIRA com 10 nm de Ag e para a sobrecamada, 29 nm de SR7 foram usados, em vez de 10 nm. ** Por sobre camada, nos referimos a metal depositado sobre o orgânico, ao invés do contrário.

A compreensão dos dados presentes na

Tabela 12 passa por um modelo teórico capaz de reproduzi-los, este modelo foi descrito no capítulo 5 deste trabalho e os resultados obtidos com seu uso seguem na próxima seção.

7.4 Resultados Teóricos.

Para obter os resultados apresentados nesta seção, foi considerado que os esferoides eram oblatos com o eixo maior paralelo ao substrato.

É importante lembrar que os cálculos teóricos foram feitos com a teoria de aproximação por dipolos apresentada no capítulo 4 , com as alterações propostas no capítulo 5 quando forem feitos cálculos para filmes cobertos.

As funções dielétricas dos metais foram obtidas a partir do handbook editado por Palik [87] e alteradas para compensar pela redução do caminho livre médio dos elétrons nas partículas de acordo com o método descrito na literatura [10, 60, 104], com o uso da equação 24 do artigo de Kraus e Schatz [121] (derivada a partir da mecânica quântica) para calcular o caminho livre médio dos elétrons nas partículas.

As funções dielétricas das substâncias orgânicas foram obtidas a partir da absorbância dos filmes compostos por estas substâncias e das equações para a absorbância deduzidas por Hansen [110] .

7.4.1 Filmes Metálicos.

Norman *et al* [60] aplicaram a teoria de Maxwell–Garnett com uma distribuição log normal do tamanho das partículas para calcular a transmitância de filmes finos de ouro. Devido à alta dependência da transmitância para com a distância entre partículas, os autores supracitados usaram esta distância como um parâmetro ajustável.

Nosso trabalho possui algumas semelhanças para com a teoria de Maxwell–Garnett, como também há algumas diferenças conceituais, mas ambos são métodos não iterativos que descrevem um sistema de partículas adsorvidas em um meio circundante.

Uma das diferenças entre o procedimento por nós adotado e aquele de Normann *et al* [60] é que tiramos proveito de não haver restrições teóricas na distribuição das partículas, fora a necessidade de simetria na direção perpendicular ao campo incidente, para aproximar o filme por uma rede quadrática de dipolos puntiformes, enquanto Maxwell–Garnett utiliza uma distribuição aleatória de partículas.

Devido a natureza não iterativa dos dois métodos e ao fato dos dois trabalhos levarem em consideração uma certa variação na forma das partículas consideramos válida a idéia de uma comparação entre nossos resultados e aqueles obtidos por Normann *et al*. [60]. Assim, apresentamos os resultados de Normann *et al* [60] para um filme de ouro de 3nm de espessura de massa na Figura 25, que corresponde a fig.15 de seu artigo, o que comparamos a nossos resultados para o mesmo sistema, conforme pode ser visto na Figura 26.

Figura 25: Figura 15 do artigo de Normann et al [60]. Eles computaram transmitância x comprimento de onda (em μm ao invés de nm como utilizado neste trabalho) ϵ_m é a função dielétrica do meio. Nos interessa, particularmente, a curva para $\epsilon_m = 1$ pois a reproduzimos na próxima figura.

Figura 26: Cálculo teórico, usando a aproximação por rede de dipolos, da transmitância de um filme de 3 nm de ouro. A curva negra representa o cálculo teórico em si, enquanto a curva vermelha representa o resultado experimental medido por Normann *et al* [60]. $\bar{\gamma} = 1,56$; $\sigma = 1,34$; $q = 0,36$; $p_{\text{sub}} = 0$.

Na Figura 26 a curva negra representa nossos resultados enquanto a vermelha representa o resultado experimental medido por Normann *et al* [60]. Para chegar neste resultado supusemos que o filme é composto por esferóides oblatos com o valor médio do diâmetro do eixo maior ($\bar{a}$) igual a 13 nm, sendo este o valor medido por Normann *et al* [60] para o valor médio de $x = (ab)^{\frac{1}{2}}$. Quando fizeram suas contas Normann *et al* [60] consideraram uma distribuição nos valores de $x = (ab)^{\frac{1}{2}}$ ao invés de duas distribuições, uma nos valores de a e

outra nos valores de b . Neste ponto eles foram mais exatos que Yoshida *et al* [104] que fizeram uma distribuição em $\gamma = \frac{a}{b}$ e consideraram b como sendo constante e igual a espessura óptica. Como no modelo criado por Yoshida *et al* [104] a espessura óptica do filme é considerada constante e igual ao valor da altura dos esferóides ($b = \bar{b}$ para todos os esferóides) o desvio será aquele em $\bar{x}$, que foi medido por Normann *et al* [60] como sendo de 1.34. Um problema a parte é a determinação do fator de empacotamento; felizmente Normann *et al* [60] mediram a relação entre a área da superfície do substrato ocupada pelos esferóides (que eles consideraram como sendo prolatos) e a área total da superfície, utilizando a aproximação de Yoshida ($b = \bar{b}$). Este fator, que chamaremos de q_a é relacionado ao fator de empacotamento (q) por:

$$q = \frac{2}{3} q_a \quad (7-1)$$

o que evita os problemas que Normann *et al* [60] tiveram para obter q . Como o valor medido de q_a é 0,54 (aproximadamente, obtivemos este valor a partir de um gráfico feito por Normann *et al* [60]), o valor de q que utilizamos foi 0,36.

Comparando nosso resultado teórico, apresentado na Figura 26 com o resultado teórico de Normann *et al* [60] apresentado na figura Figura 25 (curva para $\varepsilon_m = 1$, pois foi o que usamos), percebemos que eles são muito semelhantes, o que vem do fato das duas teorias partirem de aproximações semelhantes (ver capítulo 5). Para este sistema as duas teorias fornecem resultados igualmente

distantes do valor experimental.

Uma forma de aproximar o resultado do experimental é considerar que pelo menos parte das linhas de campo do campo elétrico produzido pelos esferóides passa pelo substrato. Baseados neste fato e nos intensos campos locais envolvidos, diversos autores [60, 116] propuseram diferentes valores para a função dielétrica do meio entre os esferóides. Não desejando entrar nesta discussão, preferimos simplesmente ajustar o valor da percentagem de substrato a ser considerada na função dielétrica do meio entre partículas (p_{sub}), conforme explicado no capítulo 7. A dependência da transmitância para com p_{sub} pode ser observada através dos gráficos apresentado na Figura 27.

Figura 27: Dependência da transmitância de um filme de 3 nm de ouro para com o valor de p_{sub} .

$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0$
$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,1$
$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,2$
$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,3$
$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,4$
$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,5$

Não consideramos aconselhável o uso de um valor de p_{sub} superior a 0.5.

A melhor curva obtida é àquela para $p_{\text{sub}} = 0.4$.

É interessante notar que o melhor resultado obtido por Normann *et al* [60] corresponde a um valor de p_{sub} de 0.5. O resultado deles foi melhor, nosso

mínimo de transmitância foi de 0.67 enquanto que o mínimo de transmitância obtido por eles foi de 0.58 e o mínimo de transmitância experimental é próximo a 0.55. Há dois picos de absorção no resultado experimental, um para um comprimento de onda de 400 nm e o maior em 650 nm. Em nossos resultados o primeiro pico aparece próximo a 580 nm, sendo sua intensidade maior devido a sua posição (mais próximo ao comprimento de onda em que ocorre a maior ressonância). A diferença na posição dos picos é devida, provavelmente, ao uso de esferóides oblatos em nosso modelo. Como Normann et al [60] aplicaram um campo elétrico durante a deposição, seus esferóides mostram-se alongados, o que justificaria um modelo baseado em prolatos. Nos cálculos feitos para nossos próprios resultados experimentais, o modelo baseado em oblatos mostrou-se superior, no entanto.

Uma das diferenças entre os dois trabalhos está na equação para a transmitância, pois nela desconsideramos o substrato, o estritamente correto seria considerar o substrato nesta equação e depois dividir o resultado pela transmitância do substrato sozinho, mas há duas complicações neste procedimento: a primeira é que o substrato é muito mais espesso que o filme e isto cria problemas nas equações de Hansen [110] para a transmitância, que foram as utilizadas neste trabalho; a segunda complicação vem do fato de que o procedimento deve ser consistente. As mesmas equações utilizadas para obter a transmitância a partir da função dielétrica são aquelas utilizadas para obter a função dielétrica do material orgânico a partir da transmitância. O tempo computacional necessário para realizar esta última operação já é muito grande, mesmo sem adicionar mais uma complicação nas equações.

Outra diferença está no fato de que na eq. (7.6), utilizamos $a \frac{0.86}{2}$, para o caminho médio livre dos elétrons, enquanto Normann *et al* [60] utilizaram $a/2$; este valor maior para o caminho médio livre dos elétrons e, conseqüentemente, para o momento de dipolo gerado pelo seu movimento explica a obtenção por estes autores de um resultado maior para a absorbância, mas preferimos manter o caminho livre médio sugerido por Kraus e Schats [121] .

A grande vantagem do procedimento utilizado por nós sobre aquele de Norrman *et al* [60] é que estes últimos fizeram suas contas utilizando um somatório nas dimensões das partículas, eles utilizaram as dimensões de 50 partículas como dados de entrada; nosso trabalho é baseado naquele de Yoshida [104] que ao invés de utilizar microscopia eletrônica como fizeram Norrman *et al* [60], utilizaram elipsometria e seus parâmetros de entrada foram q , $\bar{\gamma}$ e σ (a forma de obter estes três parâmetros por elipsometria pode ser encontrada em artigos escritos por estes autores [104]). Esta simplificação no procedimento permite que se obtenha o espectro de absorção do filme metálico no IR a partir do espectro no visível se a função dielétrica do filme metálico for conhecida para ambas as regiões do espectro (para detalhes, ver capítulos 5 e 6). Enfim, a teoria utilizada aqui é mais prática para um trabalho eminentemente teórico que aquela utilizada por Norrman *et al* [60] e sua precisão não é significativamente menor.

Normann *et al* [60] sugerem que se ajuste o valor do fator de empacotamento para corrigir a diferença entre os resultados experimentais e os calculados. Consideramos esta uma boa oportunidade para estudar a dependência da transmitância para com os diversos parâmetros. A dependência

para com $\bar{\gamma}$ é apresentada na Figura 28, a dependência para com q na Figura 29 e para com σ na Figura 30.

Figura 28– Dependência da transmitância para com $\bar{\gamma}$ para um filme de 3nm de ouro.

—	$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,4$
—	$\bar{\gamma} = 1,6; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,4$
—	$\bar{\gamma} = 2; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,4$
—	$\bar{\gamma} = 2,5; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,4$
—	$\bar{\gamma} = 3; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,4$

Figura 29– Dependência da transmitância para com q para um filme de 3nm de ouro.

—	$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{sub} = 0,4$
—	$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,4; p_{sub} = 0,4$
—	$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,45; p_{sub} = 0,4$
—	$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,5; p_{sub} = 0,4$
—	$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,55; p_{sub} = 0,4$

Figura 30– Dependência da transmitância para com o desvio para um filme de 3nm de ouro.

—————	$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,1; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,4$
—————	$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,2; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,4$
—————	$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,34; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,4$
—————	$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,4; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,4$
—————	$\bar{\gamma} = 1,56; \sigma = 1,5; q = 0,36; p_{\text{sub}} = 0,4$

O valor de p_{sub} utilizado para obter os resultados apresentados nas figuras 28-30 foi 0,4. Os resultados obtidos nestas figuras foram calculados mantendo os parâmetros que não estavam sendo variados com valores iguais aos valores experimentais.

A partir da Figura 28, observa-se que um valor de $\bar{\gamma}$ entre 2,5 e 3 permite obter uma transmitância mínima próxima ao valor experimental. Na Figura 29 observa-se que o valor de q que permite chegar mais próximo ao experimental é o valor experimental (0,36), o melhor valor para o desvio também seria próximo ao experimental (ver Figura 30).

A curva mostrada na Figura 31 é a mais próxima que conseguimos obter da curva experimental. Ela mostra que com o ajuste de apenas um parâmetro ($\bar{\gamma}$) é possível chegar a um resultado razoável; este foi justamente o argumento que Normann et al [60] utilizaram para justificar o seu trabalho. No entanto, o parâmetro utilizado por eles foi o fator de empacotamento.

Figura 31: Transmitância x comprimento de onda para um filme de 3 nm de ouro, $\sigma = 1,34$; $q=0.36$, $\bar{\gamma}=2.7$.

7.4.2 Filmes Cobertos.

7.4.2.1 Filmes com 8 nm de Prata.

Nesta seção apresentamos os resultados de cálculos da absorbância de filmes metálicos cobertos por uma camada de material orgânico. Estes cálculos foram feitos com o uso da aproximação por rede de dipolos (ARD). Os parâmetros utilizados são aqueles que correspondem a melhor curva para a absorbância no visível (a mais próxima da curva experimental).

Como visto na seção anterior o valor de $\bar{\gamma}$ necessário para que a ARD reproduza o espectro de absorção no visível é sempre maior que aquele valor que seria observado se as dimensões dos esferóides fossem medidas com técnicas de microscopia. No entanto, este valor alto de $\bar{\gamma}$ ainda pode ser utilizado para obter informações sobre o filme, inclusive por que há uma grande probabilidade de que ele corresponda ao valor de γ dos esferóides que absorvem mais radiação.

Ainda de acordo com a discussão anterior, os outros parâmetros são confiáveis.

Os espectros teórico e experimental de absorção de luz no infravermelho por um filme composto por 8 nm de prata cobertos com 10 nm de SR4 encontram-se na Figura 32.

Figura 32: Espectro de absorção (SEIRA) de um filme de 8 nm de prata coberto com 10 nm de SR4.

————— $\bar{\gamma} = 2,7; \sigma = 1,6; q = 0,19; p_{\text{sub}} = 0,5$

————— Experimental – 0,005

Ao interpretar a Figura 32 é importante notar que, para reduzir o tempo computacional, utilizamos um passo (*step*) em nossos programas, Isto é, ao invés de fazer o cálculo para 5500 nm, 5501 nm, 5502 nm ... fizemos para 5500, 5500+passo, 5500 + 2 passo, 5500 + 3 passo, ... (as contas foram feitas com o comprimento de onda em nanômetros, só o resultado final é apresentado para numero de onda em cm⁻¹). Assim, o tamanho do passo determina a precisão do cálculo. Há, obviamente, uma tendência a fazer as contas primeiro com um passo

maior (50 nm) e depois, se necessário, diminuir.

Ao fazer os cálculos para o filme com 8 nm de Ag cobertos por 10 nm de SR4 primeiro foi utilizado passo = 50 nm, e percebemos que o pico de absorção em 1600 cm^{-1} desaparecia do resultado experimental. A teoria prevê este pico em um comprimento de onda um pouco diferente do experimental, não diferente o suficiente para configurar um erro sério. No entanto, esta diferença pode mudar muito o resultado se o passo utilizado é maior que ela. Assim, refizemos a conta com um passo de 20 nm, o menor utilizado nestes cálculos e, após quatro horas e meia de cálculo obtivemos o resultado apresentado na Figura 32. Ainda assim, atribuímos as diferenças entre as absorbâncias calculadas e as absorbâncias medidas para os dois picos em comprimentos de onda mais baixos à falta de precisão criada pelo uso de um passo, uma vez que estes picos aparecem em comprimentos de onda cerca de 10 nm menores que os picos correspondentes no espectro experimental. O pico de absorção nas proximidades de 6300 nm (1587 cm^{-1}) é um caso a parte, agora ele aparece no resultado teórico mas sua intensidade é menor que àquela do pico presente nas proximidades de 6040 nm (1656 cm^{-1}), enquanto que seu valor medido é maior que o valor medido para pico em 6040 nm. Para explicar este fenômeno, apresentamos na Figura 33 os espectros SEIRA e de absorção no infravermelho (IR) de SR4.

Figura 33: Comparação entre o espectro de SR4 depositado sobre 8 nm de Ag (SEIRA) e aquele de SR4 depositado diretamente sobre o substrato (IR).

Pode-se observar algumas diferenças na relação entre os picos de absorção para SEIRA apresentados na Figura 33 e a mesma relação na Figura 32. A curva para SEIRA apresentada nas duas figuras é a mesma, a diferença vem do fato de que para comparar o resultado teórico ao experimental tomamos apenas aqueles valores experimentais que correspondiam a algum valor teórico calculado. Como não foram feitos cálculos para todos os comprimentos de onda, também não foram colocados na Figura 32 todos os valores experimentais que foram medidos.

Na Figura 33 observa-se que a razão entre a intensidade do pico de absorção nas proximidades de 1587 cm^{-1} e aquela do pico de absorção nas proximidades de 1656 cm^{-1} no SEIRA é muito menor que a mesma razão no IR;

a diferença nestas razões é proveniente de diferenças no alinhamento preferencial das moléculas orgânicas sobre as superfícies. Como o IR foi utilizado para obter a função dielétrica do material orgânico e, em nossas contas, o alinhamento e outras propriedades moleculares estariam contidos na função dielétrica, a diferença se mantém no resultado teórico. Isto sempre irá acontecer, a relação entre a intensidade dos picos em nossos resultados teóricos será sempre igual àquela observada no espectro de absorção da luz pelo material orgânico sobre KBr, e pode ser diferente da relação observada no espectro do material orgânico sobre uma camada fina de metal.

Enfim, resta comentar os valores obtidos para os parâmetros. O valor de p_{sub} é 0,5, e parece razoável uma vez que este substrato era especialmente irregular. O valor de q é 0,19 e é compatível com os 8 nm de prata depositados (somente 19 % do volume da amostra foram preenchidos pelo metal depositado); o valor de $\bar{\gamma}$ é alto (2,7), o que explicaria o fator de aumento alto para um filme com 8 nm de Ag (ver

Tabela 12), apesar da discussão na seção anterior mostrar que o valor de $\bar{\gamma}$ obtido por esta teoria geralmente não é confiável. O desvio, de 1,6, é bem menor que $\bar{\gamma}$, o que indica uma amostra com pouca variação no tamanho de seus esferóides.

Na Figura 34 encontra-se a comparação entre os espectros de absorção teórico e experimental de um filme de 8 nm de prata coberto com 10 nm de SR6.

Figura 34: Espectro de absorção de um filme de 8 nm de prata coberto com 10 nm de SR6.

$\bar{\gamma} = 2,3; \sigma = 1,8; q = 0,16; p_{\text{sub}} = 0,2$
Experimental

Consideramos que o resultado teórico apresentado na Figura 34 é muito próximo do experimental, há uma diferença na intensidade do pico de absorção em 1600 cm^{-1} , mas ela pode ser explicada pelas diferenças entre a orientação preferencial das moléculas orgânicas quando depositadas sobre o substrato e sobre uma camada fina de metal.

Os parâmetros obtidos para este filme foram: $p_{\text{sub}} = 0.2$, $q = 0.16$, $\bar{\gamma} = 2,3$ e $\sigma = 1.8$. O valor de $\bar{\gamma}$ é menor que o obtido anteriormente, o que justifica um fator de aumento (*enhancement fator*) menor. O valor de p_{sub}

indica que este substrato era menos irregular, o que nos surpreende. O valor de q continua compatível com a espessura de massa depositada e σ continua menor que $\bar{\gamma}$.

Na Figura 35 mostra-se a comparação entre os espectros de absorção teórico e experimental de um filme de 8 nm de prata coberto com uma camada de 10 nm de SR7.

Figura 35: Espectro de absorção de um filme de 8 nm de prata coberto com 10 nm de SR7.

———— $\bar{\gamma} = 2,3; \sigma = 1,8; q = 0,16; p_{\text{sub}} = 0,2$
 ———— Experimental + 0,01

O resultado teórico apresentado na Figura 35 é muito próximo ao experimental. Os parâmetros obtidos no visível e empregados nas contas para prever o espectro em SEIRA foram: $p_{\text{sub}} = 0,2$; $q = 0,16$; $\bar{\gamma} = 2,3$ e $\sigma = 1,8$, os mesmos que para o filme anterior, uma vez que os filmes metálicos presentes em

ambos foram depositados ao mesmo tempo e na mesma máquina. No entanto, o aumento observado para SR7 é muito maior, o que indica que o fator de aumento não depende somente do formato das partículas metálicas, mas também do material orgânico e de sua orientação.

7.4.2.2 Filmes com 10 nm de Prata.

Na Figura 36 encontram-se os resultados teórico e experimental para o espectro de absorção de um filme de 10 nm de prata coberto com 10 nm de SR4.

Figura 36: Espectro de absorção de um filme de 10 nm de prata coberto com 10 nm de SR4.

———— $\bar{\gamma} = 4,6$; $\sigma = 14$; $q = 0,22$; $p_{\text{sub}} = 0,5$

———— Experimental - 0,243

O resultado teórico apresentado na Figura 36 é bem próximo ao experimental, apesar da distorção em alguns picos de absorção não ter sido prevista pela teoria. Atribuímos esta distorção a campos de quadripolo. Os parâmetros obtidos foram: $p_{\text{sub}} = 0.5$, $q = 0.22$, $\bar{\gamma} = 4,6$ e $\sigma = 14$, devido ao alto valor do desvio fomos obrigados a utilizar um limite de integração de 14, o que já é muito maior que o valor de $\bar{\gamma}$. De acordo com estes resultados esta amostra possui uma quantidade grande de partículas com $\bar{\gamma}$ muito alto, contrabalançada por algumas partículas esféricas. O valor de q é compatível com a espessura de massa depositada (10 nm).

É interessante notar que o valor $\bar{\gamma}$ é o mais alto utilizado em nossos cálculos e corresponde ao maior fator de aumento medido (ver

Tabela 12). Se o valor de $\bar{\gamma}$ não é confiável, ao menos ele é consistente e permite obter informações qualitativas sobre a amostra.

A Figura 37 apresenta os espectros teórico e experimental obtidos para um filme de 10 nm de prata coberto com 29 nm de SR7.

Figura 37: Espectro de absorção de um filme de 10 nm de prata coberto com 29 nm de SR7

————— $\bar{\gamma} = 3,8; \sigma = 1,5; q = 0,25; p_{\text{sub}} = 0,5$
 ————— Experimental + 0,02

Embora mais distante que os outros, este resultado teórico ainda está relativamente próximo ao experimental. É interessante notar que, para este sistema, os parâmetros foram obtidos ao ajustar o espectro teórico do filme metálico ao espectro experimental do mesmo, na região do infravermelho, ao invés de na região do visível, como para os outros filmes. Este é um teste interessante para a teoria, uma vez que o filme metálico não possui picos de absorção na região do infravermelho, o que torna o ajuste menos preciso. O fato de, ainda assim, os resultados terem sido satisfatórios, reforça a demonstração de que a teoria de aproximação por dipolos é consistente.

Os parâmetros obtidos foram: $p_{\text{sub}} = 0.5$, $q = 0.25$, $\bar{\gamma} = 3,8$ e $\sigma = 1.5$. O valor de $\bar{\gamma}$ um pouco menor que o obtido para o filme coberto com SR4 justifica o fator de aumento um pouco menor também (ver

Tabela 12); o desvio baixo explica a ausência de distorção nos picos, uma vez que não há muitos esferóides com $\bar{\gamma}$ muito maior que 3,8, o que limita o campo local. Apesar do desvio baixo, o limite de integração teve que ser 14 novamente, uma indicação de que esta é uma necessidade para filmes com 10 nm de Ag, devido aos altos campos locais envolvidos.

Também cobrimos um filme de 12 nm de prata com SR4, mas os resultados obtidos foram absurdos. Os resultados para filmes de 10 nm já são um pouco mais distantes do experimental que àqueles para os filmes de 8 nm, assim, é possível que um filme de 12 nm possua esferóides grandes demais para a aplicação segura desta teoria, mas, como tentamos apenas um filme, nossos resultados não são conclusivos.

Para os filmes de 8 nm e de 10 nm de prata a teoria se mostrou consistente, os parâmetros obtidos mostraram-se razoáveis, exceto por $\bar{\gamma}$ que é sempre maior que o valor experimental.

Neste trabalho a SES foi estudada apenas para filmes de prata e de ouro, mas este fenômeno já foi observado para filmes compostos de diversos metais, como pode ser observado no apêndice III.

O capítulo 8 contém as conclusões deste trabalho.

8. Conclusões.

Os objetivos deste trabalho eram:

- 1) Compreender o efeito que os quatro componentes do sistema: ar, filme composto por material orgânico, filme metálico com espessura na casa dos nanômetros e o substrato, possuem sobre o espectro.
- 2) O papel da forma das partículas metálicas, de seu tamanho e de sua distribuição.
- 3) O cálculo do fator de aumento (*enhancement factor*) da absorção de luz pela substância orgânica, devido à presença da superfície metálica para diferentes combinações de metal com substância orgânica.

Os resultados obtidos são descritos abaixo:

- 1 - Compreender o efeito que os quatro componentes do sistema: ar, filme composto por material orgânico, filme metálico com espessura na casa dos nanômetros e o substrato, possuem sobre o espectro.

Foi feito um modelo para o efeito que os quatro componentes têm no espectro.

O papel do filme metálico foi bem determinado através de sua polarizabilidade e de cálculos realizados tanto para partículas metálicas isoladas quanto para filmes metálicos puros, que não foram cobertos por uma camada de material orgânico.

Foi mostrado que uma parte considerável das linhas de campo produzidas pelos esferóides atravessa o substrato; esta afirmação foi proposta no modelo e provada pelos valores altos de p_{sub} obtidos.

O modelo previu a presença do material orgânico tanto ao redor, quanto

principalmente entre os esferóides e os resultados obtidos mostram que isto é válido. Também foi observado que a relação entre a espessura da camada orgânica depositada e a espessura da camada de metal pode alterar o fator de aumento obtido.

2- O papel da forma das partículas metálicas, de seu tamanho e de sua distribuição.

Foi mostrado que o tamanho, formato e disposição das partículas metálicas são fatores determinantes no fator de aumento observado. Somente no filme com 8 nm de prata coberto por 10 nm de SR7 foi comprovado que a camada de material orgânico alterou consideravelmente o resultado esperado.

3 - O cálculo do fator de aumento (*enhancement factor*) da absorção de luz pela substância orgânica, devido à presença da superfície metálica para diferentes combinações de metal com substância orgânica.

Ao calcular o espectro de um filme metálico coberto por uma camada de material orgânico e comparar com o espectro experimental estamos avaliando o fator de aumento, uma vez que o espectro do material orgânico sobre KBr seria o mesmo para os dois (ele foi utilizado para gerar o espectro teórico). O cálculo foi feito para três substâncias orgânicas diferentes, e mostramos como ele poderia ser aplicado a outros metais que não a prata.

Por fim, concluímos que a relativa proximidade entre os resultados teóricos e experimentais, bem como o fato das diferenças existentes serem explicáveis e

nos levarem a uma melhor compreensão do sistema em estudo indicam que o modelo utilizado é válido para prever o valor da absorção de luz por um filme metálico coberto e, portanto, facilitar a compreensão da espectroscopia aumentada por superfícies. Este sendo o objetivo principal deste trabalho.

Apêndice I: Teoria da Perturbação Dependente do Tempo.

Em espectroscopia, o Hamiltoniano deve ser acrescido de um termo energia potencial dependente do tempo devido a radiação, assim, para obter as características do sistema deve-se utilizar a equação de Schrödinger dependente do tempo. A melhor forma de tratar este sistema é um método aproximado chamado de teoria de perturbação dependente do tempo [108].

Se o sistema (átomo ou molécula) possui um Hamiltoniano H^0 independente do tempo, na ausência de radiação, e se $H'(t)$ é a perturbação dependente do tempo. A equação de Schrödinger independente do tempo para o sistema sem a perturbação é [108]:

$$H^0 \psi_k^0 = \epsilon_k^0 \psi_k^0, \quad (I-1)$$

onde ϵ_k^0 e ψ_k^0 são as energias e as funções de onda no estado estacionário. A equação de Schrödinger dependente do tempo na presença da radiação é [108]:

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H^0 + H') \Psi. \quad (I-2)$$

A função de estado Ψ depende das coordenadas espaciais e de spin e do tempo.

Se $H'(t)$ estiver ausente (sistema antes da incidência da radiação), a equação de Schrödinger não perturbada e dependente do tempo será:

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial \Psi^0}{\partial t} = H^0 \Psi^0 \quad (I-3)$$

As possíveis soluções de (I-3), isto é, as funções de estado estacionário possíveis para este sistema são dadas por [108]:

$$\Psi_k^0 = e^{\left(\frac{-iE_k^0 t}{\hbar}\right)} \psi_k^0, \quad (I-4)$$

sendo ψ_k^0 as autofunções de H^0 (ver (I-1)). Cada Ψ_k^0 é solução de (I-3). E, a combinação linear

$$\Psi^0 = \sum_k c_k \Psi_k^0 = \sum_k c_k e^{\frac{-iE_k^0 t}{\hbar}} \psi_k^0 \quad (I-5)$$

com os c_k sendo constantes arbitrárias e independentes do tempo, também é uma solução de (I-3). Como os Ψ_k^0 formam um conjunto completo qualquer outra solução de (I-3) pode ser escrita na forma (I-5). Portanto, (I-5) é a solução geral de (I-3).

Agora, supõe-se a presença de $H'(t)$. Então a função (I-5) deixa de ser solução para a equação de Schrödinger dependente do tempo. No entanto, uma vez que as funções Ψ_k^0 formam um conjunto completo, a função de estado do sistema perturbado, Ψ , pode, em qualquer instante no tempo, ser escrita como uma combinação linear das funções Ψ_k^0 . Levando estes fatos em consideração,

conclui-se que Ψ pode ser escrita como [108]:

$$\Psi = \sum_k b_k(t) \Psi_k^0 = \sum_k b_k(t) e^{\frac{-i\varepsilon_k^0 t}{\hbar}} \psi_k^0. \quad (I-6)$$

A dependência temporal dos coeficientes b_k vem do fato de que Ψ muda com o tempo, assim, em cada instante do tempo Ψ será escrita como uma combinação linear diferente das funções Ψ_k^0 , como discutido acima.

Substituição de (I-6) em (I-2) com o uso subsequente de (I-1) leva a [108]:

$$\frac{-\hbar}{i} \sum_k \frac{db_k(t)}{dt} e^{\frac{-i\varepsilon_k^0 t}{\hbar}} \psi_k^0 = \sum_k b_k(t) e^{\frac{-i\varepsilon_k^0 t}{\hbar}} H \psi_k^0. \quad (I-7)$$

Multiplicando os dois lados da igualdade na eq.(I-7) por ψ_m^0 * (o * está sendo utilizado como símbolo de conjugado complexo), integrando nas coordenadas espaciais e de spin e utilizando a ortonormalidade de ψ_k^0 ($\langle \psi_m^0 | \psi_k^0 \rangle = \delta_{mk}$)

obtem – se [108]:

$$\frac{-\hbar}{i} \sum_k \frac{db_k(t)}{dt} e^{\frac{-i\varepsilon_k^0 t}{\hbar}} \delta_{mk} = \sum_k b_k(t) e^{\frac{-i\varepsilon_k^0 t}{\hbar}} \langle \psi_m^0 | H | \psi_k^0 \rangle. \quad (I-8)$$

Por causa do fator δ_{mk} , a eq (I-8) reduz-se a:

$$\frac{db_m(t)}{dt} = \frac{-i}{\hbar} \sum_k b_k(t) e^{\frac{i(\epsilon_m^0 - \epsilon_k^0)t}{\hbar}} \langle \psi_m^0 | H' | \psi_k^0 \rangle \quad (I-9)$$

Supõe-se que a perturbação $H'(t)$ é aplicada em um tempo $t=0$ e que antes dela ser aplicada o sistema estava no estado estacionário n , com energia ϵ_n^0 .

Nesta situação, a função de estado em $t=0$ será dada por $\Psi = e^{\frac{-i\epsilon_n^0 t}{\hbar}} \psi_n^0$ (ver eq. (I-4)), por comparação com a eq. (I-6) percebe-se que em $t=0$ os coeficientes serão dados por:

$$b_k(0) = \delta_{kn} \quad (I-10)$$

Se a perturbação H' é pequena quando comparada a H^0 e atua apenas por um intervalo curto de tempo pode-se considerar que a mudança nos coeficientes b_k no momento em que a perturbação é aplicada é pequena. Assim, pode-se aproximar os coeficientes no lado direito da eq. (I-9) por seus valores em $t=0$. Isto resulta em [108]:

$$\frac{db_m(t)}{dt} \approx \frac{-i}{\hbar} e^{\frac{i(\epsilon_m^0 - \epsilon_n^0)t}{\hbar}} \langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle. \quad (I-11)$$

Se a perturbação H' age durante o intervalo de tempo entre t e t' é lógico

fazer a integração dos dois lados da eq. (I-11) neste intervalo de tempo, o que resulta em [108]

$$b_m(t) \approx \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} e^{\frac{i(\xi_m^0 - \xi_n^0)t}{\hbar}} \langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle dt. \quad (I-12)$$

Para instantes no tempo posteriores a t' , a perturbação não estará mais atuando sobre o sistema, $H'=0$. Assim, $db_m/dt = 0$ para $t > t'$ e $b_m(t' > t) = b_m(t')$. Portanto, depois da exposição a perturbação a função do estado Ψ é [108]:

$$\Psi = \sum_k b_m(t') e^{\frac{-i\xi_m^0 t}{\hbar}} \psi_m^0. \quad (I-13)$$

A probabilidade de uma dada perturbação, agindo no intervalo de tempo entre t e t' , provocar uma transição entre um estado estacionário com energia ξ_n^0 e um estado final com energia ξ_m^0 é [108, 131]:

$$\langle \Psi(t') | \Psi(t) \rangle = |b_m(t')|^2 \quad (I-14)$$

QCD.

Assim, o quadrado da equação (I-12) fornece a probabilidade de uma transição entre estados de energia ocorrer.

Apêndice II: Fluxogramas.

All-1. Programa “isolados.mws” – Fluxograma.

All-2. Programa “dielétrico.mws” – Fluxograma.

All-3. Programa “parâmetros.mws” –Fluxograma.

Apêndice III - Metais que podem ser utilizados para SES

Segue uma lista de materiais utilizados em SES e dos trabalhos em que eles foram utilizados. Não há a pretensão de que esta seja uma lista completa, apenas um apanhado de artigos sobre o assunto.

Materiais	Trabalho	Observações
K, In, “metais nobres”, Ag, placa de Cu.	Akemann, 1992 [88].	
Na, K, Rb e Cs.	Boslee, 1992	
Ga	DiLella, 1990 [89]	Depositado a frio
In	Moskovits, 1985 #6 [6]	
Pt	Benner, 1983; Krasser, 1982, Bilmes, 1989, Benner, 1983 [90-92]	
Rh	Parker, 1984 [132]	
Hidrato de β -paládio	Fleischmann, 1985, Parker, 1986 #15 [132, 133]	
Hg	Wang, 1988 [134]	Fenômeno não confirmado.
Al	Gao, 1985, Mo, 1988 [95, 96].	Baixo fator de aumento.

Materiais	Trabalho	Observações
Ni, Pt e Pd	Yamada, 1982 [93]	
Pt e Pd	Loo, 1982 [94].	
Pt	Kraser, 1982 [91].	
TiO ₂ e NiO	Yamada, 1983 [135].	
Polydiacetilene	Batchelder, 1981.	
Metais Nobres (Ag, Au e Cu)	Boyd, 1986 [136]	Luminescência
Ag	Suzuki, 1987, Nishikawa, 1993 [137] [63]	Reflexão
Ag	Osawa, 1993 [59]	Um dos poucos estudos teóricos.
Ag	[Kneipp, 1995 [138]	
Cu e Ag	Merklin, 1997 [139]	
Ag	Aroca, 1998, 1999 [115] [140]	
Platina platinizada	Bjerke, 1999 [141]	

Materiais	Trabalho	Observações
Ag	Tarcha, 1999 [66]	Fluorescência
Au	Mohamed, 2000 [142]	Fluorescência
Ag	Ross, 2002 [143]	É feito um estudo utilizando MG. O teórico é comparado ao experimental.

É importante observar que algumas combinações de metais também já foram tentadas, por exemplo:

Pt e Pd sobre Au; Leung, 1987 [144].

Rh e Ru sobre Au; Leung, 1988 [145].

Rh sobre Ag; Feilchenfeld, 1989 [146].

Ni e Co sobre Ag; Fleischmann, 1987, [147].

Fe sobre Ag; Aramaki, 1990, Uehara, 1990 [148, 149].

SiO₂ sobre Ag; Walls, 1989 [150].

Si sobre Ag; Gao, 1986 [151].

Sais de Rodio, Ruthenio ou Paladio sobre prata, platina e rodio sobre ouro; Feilchenfeld, 1992 [152].

Para simplificar a visualização, na próxima página os elementos já tentados para SES aparecem destacados na tabela periódica.

Tabela Periódica dos Elementos

1 ^a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8		1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0	
H 1																He 2	
Li 3	Be 4										B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	
Na 11	Mg 12										Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Ha 105	?? 106												
Lanthinide Series		Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	S m 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71		
Actinide Series		Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	A m 95	C m 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103		

Legenda

Azul Claro – Materiais que possibilitam fatores de aumento razoáveis.

Vermelho – Materiais que foram tentados, mas o fator de aumento obtido foi baixo.

Rosa – Pode possibilitar um bom fator de aumento, mas o resultado não está confirmado.

Plum – Só foi utilizado para SES sobre metais nobres (prata, cobre ou ouro).

Referencias Bibliográficas

1. MULVANEY, P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. **Langmuir**, v. 12, p. 788-800, 1996.
2. KERKER, M. **The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation**.ed., New York, Academic, 1969 p.
3. PAPAVALASSILIOU, G.C. Optical Properties of Small Inorganic and Organic Metal Particles. **Prog. Solid State Chemistry**, v. 12, p. 185 - 271, 1984.
4. CHANG, R.K.;FURTAK, T.E. **Surface Enhanced Raman Scatering**.ed., New York, Plenum, 1982 p.
5. KERKER, M., Selected Papers on Surface-Enhanced Raman Scattering, ed. Milestone Series, 1990.
6. MOSKOVITS, M. Surface-enhanced spectroscopy. **Review of Modern Physics**, v. 57, p. 783-826, 1985.
7. AROCA, R.;KOVACS, G., In Vibrational Spectra and Structure, J.R. Durig, Editor. 1991, Elsevier: Amsterdan.
8. HARTSTEIN, A.;KIRTLEY, J.R.;TSANG, J.C. Enhancement of the Infrared Absorption from Molecular Monolayers with Thin Metal Overlayers. **Physical Review Letters**, v. 45, p. 201, 1980.
9. OSAWA, M. Dynamic Processes in Electrochemical Reactions Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS). **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 70, p. 2861-2880, 1997.

10. EAGEN, C.F. Nature of the enhanced optical absorption of dye-coated Ag island films. **Applied Optics**, v. 20, n.17, p. 3035-3042, 1981.
11. OSAWA, M.;IKEDA, M. Surface - Enhanced Infrared Absorption of p - Nitrobenzoic Acid Deposited on Silver Island Films: Contributions of Electromagnetic and Chemical Mechanisms. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 9914 - 9919, 1991.
12. WADAYAMA, T.;SAKURAI, T.;ICHIKAWA, S.;SUËTAKA, W. Charge-transfer enhancement in infrared absorption of thiocyanate ions adsorbed on a gold electrode in the Kretschmann ATR configuration. **Surface Science**, v. 198, p. L359, 1988.
13. BADILESCU, S.;ASHRIT, P.V.;-V., T.V. Enhanced infrared attenuated-total-reflection spectra of p-nitrobenzoic acid with Ag films. **Applied Physics Letters**, v. 52, p. 1551, 1988.
14. KNEIPP, K.;KNEIPP, H.;ITZKAN, I.;DASARI, R.R.;FELD, M.S. Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy. **Chemical Review**, v. 99, p. 2957 - 2975, 1999.
15. BRANDT, E.S.;COTTON, T.M. **Surface-Enhanced Raman Scattering**. 2nd.ed., Vol. IXB, John Wiley & Sons, 1993 p.
16. LEE, H.M.;KIM, M.S.;KIM, K. Surface-enhanced Raman scattering of ortho- and para-mercaptophenols in silver sol. **Vibrational Spectroscopy**, v. 6, p. 205 - 214, 1994.

17. RUPEREZ, A.;LASERNA, J.J. Surface-enhanced Raman spectrometry of chiral β -blocker drugs on colloidal silver. **Analytica Chimica Acta**, v. 335, p. 87 - 94, 1996.
18. AYORA, M.J.;BALLESTEROS, L.;PEREZ, R.;RUPEREZ, A.;LASERNA, J.J. Detection of atmospheric contaminants in aerosols by surface-enhanced Raman spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 355, n.1, p. 15 - 21, 1997.
19. WESSENBACHER, N., LENDL, B., FRANK, J., WANZENBOCK, H.D., MIZAIKOFF, B.;KELNER, R. A spectroscopic study of small organic peroxy radicals (RO_2) in aqueous solution. **Journal of Molecular Structure**, v. 409, p. 539 - 542, 1997.
20. HILL, W.;WEHLING, B.;KLOCKOW, D. Analysis of Odorous Vapor Exhaled from Rubber by Surface-Enhanced Raman Scattering. **Applied Spectroscopy**, v. 53, n.5, p. 547 - 550, 1999.
21. LEFRAND, S., BALTOG, I., CHAPELLE, M.L.D.L., BAIBARAC, M., LOUARN, G., JOURNET, C.;BERNIER, P. Structural properties of some conducting polymers and carbon nanotubes investigated by SERS spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 100, p. 13 - 27, 1999.
22. BAIBARAC, M.;LAPKOWSKI, M.;PRON, A.;LEFRANT, S.;BALTOG, I. SERS spectra of poly(3-hexylthiophene) in oxidized and unoxidized states. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 29, n.9, p. 825 - 832, 1998.

23. KNEIPP, K.; KNEIPP, H.; DEINUM, G.; ITZKAN, I.; DASARI, R.R.; FELD, M.S. Single-Molecule Detection of a Cyanine Dye in Silver Colloidal Solution Using Near-Infrared Surface-Enhanced Raman Scattering. **Applied Spectroscopy**, v. 52, n.2, p. 175 - 178, 1998.
24. ZEISEL, D.; DECKERT, V.; ZENOBI, R.; VO-DINH, T. Near-field surface-enhanced Raman spectroscopy of dye molecules adsorbed on silver island films. **Chemical Physics Letters**, v. 283, p. 381 - 385, 1998.
25. SANCHEZ-CORTES, S.; VASINA, M.; FRANCOSO, O.; GARCIA-RAMOS, J.V. Raman and surface-enhanced Raman spectroscopy of dithiocarbamate fungicides. **Vibrational Spectroscopy**, v. 17, p. 133 - 144, 1998.
26. DOU, X.; TAKAMA, T.; YAMAGUSHI, Y.; YAMAMOTO, H.; OZAKI, Y. Enzyme Immunoassay Utilizing Surface-Enhanced Raman Scattering of the Enzyme Reaction Product. **Analytical Chemistry**, v. 69, n.8, p. 1492 - 1495, 1997.
27. KEATING, C.D.; KOVALESKI, K.M.; NATAN, M.J. Protein:Colloid Conjugates for Surface Enhanced Raman Scattering: Stability and Control of Protein Orientation. **Journal of Physical Chemistry B: Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces and Biophysical**, v. 102, n.47, p. 9404 - 9413, 1998.

28. STEWART, S.;FREDERICKS, P.M. Surface-enhanced Raman spectroscopy of peptides and proteins adsorbed on an electrochemically prepared silver surface. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 55, n.7-8, p. 1615 - 1640, 1999.
29. BOHREN;HUFFMAN. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**.ed., New York, Wiley, 1983 p.
30. HAYAT, M.A. **Colloid Gold: Principles and Applications**.ed., Vol. 1,2, New York, Academic Press, 1983 p.
31. SCHLEGEL, V.L.;COTTON, T.M. Silver-island films as substrates for enhanced Raman scattering: effect of deposition rate on intensity. **Analytical Chemistry**, v. 63, n.3, p. 241 - 247, 1991.
32. XUE, G.;DONG, J. Stable silver substrate prepared by the nitric acid etching method for a surface-enhanced Raman scattering study. **Analytical Chemistry**, v. 63, n.20, p. 2393 - 2397, 1991.
33. LU, Y.;XUE, G.;DONG, J. HNO₃ etched silver foil as an effective substrate for surface-enhanced Raman scattering (SERS) analysis. **Applied Surface Science**, v. 68, n.4, p. 485 - 489, 1993.
34. SCHUELER, P.A., IVES, J.T., DELACROIX, F., LACY, W.B., BECKER, P.A., LI, J., CALDWELL, K.D., DRAKE, B.;HARRIS, J.M. Physical structure, optical resonance, and surface-enhanced Raman scattering of silver-island films on suspended polymer latex particles. **Analytical Chemistry**, v. 65, n.22, p. 3177 - 3186, 1993.
35. BALDWIN, J.A.;VLCKOVA, B.;ANDREWS, M.P.;BUTLER, I.S. Surface-

Enhanced Raman Scattering of Mercaptopyridines and Pyrazinamide

Incorporated in Silver Colloid-Adsorbate Films. **Langmuir**, v. 13, n.14, p. 3744 - 3751, 1997.

36. LI, F.;LU, Y.;XUE, G. Enhancing Effect of Deposited Silver on Surface-Enhanced Raman Scattering for Chemisorbed Benzyl Disulfide on Iron.

Applied Spectroscopy, v. 51, n.6, p. 804 - 807, 1997.

37. MAYA, L.;VALLET, C.E.;LEE, Y.H. Sputtered gold films for surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 15, n.2, p. 238 - 242, 1997.

38. NIAURA, G.;GAIGALAS, A.K.;VILKER, V.L. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Phosphate Anions: Adsorption on Silver, Gold, and Copper Electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n.45, p. 9250 - 9262, 1997.

39. NORROD, K.L.;SUDNIK, L.M.;ROUSELL, D.;ROWLEN, K.L. Quantitative Comparison of Five SERS Substrates: Sensitivity and Limit of Detection. **Applied Spectroscopy**, v. 51, n.7, p. 994 - 1001, 1997.

40. PROCHAZKA, M.;MOJZES, P.;STEPANEK, J.;VLCKOVA, B.;TURPIN, P.Y. Probing Applications of Laser-Ablated Ag Colloids in SERS Spectroscopy: Improvement of Ablation Procedure and SERS Spectral Testing. **Analytical Chemistry**, v. 69, p. 5103 - 5108, 1997.

41. RUPEREZ, A.;LASERNA, J.J. Surface-enhanced Raman spectrometry of triamterene on a silver substrate prepared by the nitric acid etching method. **Talanta**, v. 44, n.2, p. 213 - 220, 1997.

42. TARABARA, V.V.;NABIEV, I.R.;FEOFANOV, A.V. Surface-Enhanced

Raman Scattering (SERS) Study of Mercaptoethanol Monolayer Assemblies on Silver Citrate Hydrosol. Preparation and Characterization of Modified Hydrosol as a SERS-Active Substrate. **Langmuir**, v. 14, n.5, p. 1092 - 1098, 1998.

43. ANDERSON, M.L.;MORRIS, C.A.;STROUD, R.M.;MERZBACHER, C.I.;ROLISON, D.R. Colloidal Gold Aerogels: Preparation, Properties, and Characterization. **Langmuir**, v. 15, n.3, p. 674 - 681, 1999.

44. CAO, Y.H.;LI, Y.S. Constructing Surface Roughness of Silver for Surface-Enhanced Raman Scattering by Self-Assembled Monolayers and Selective Etching Process. **Applied Spectroscopy**, v. 53, n.5, p. 540 - 546, 1999.

45. FREEMAN, R.G.;BRIGHT, R.M.;HOMMER, M.B.;NATAN, M.J. Size selection of colloidal gold aggregates by filtration: effect on surface-enhanced Raman scattering intensities. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 30, n.8, p. 733 - 738, 1999.

46. KUDELSKI, A.;JANICK-CZACHOR, M.;BUKOWSKA, J.;DOLATA, M.;SZUMMER, A.J. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) on copper electrodeposited under nonequilibrium conditions. **Journal of Molecular Structure**, v. 483, p. 245 - 248, 1999.

47. KWON, C.H.;BOO, D.W.;HWANG, H.J.;KIM, M.S. Temperature Dependence and Annealing Effects in Surface-Enhanced Raman Scattering on Chemically Prepared Silver Island Films. **Journal of Physical Chemistry B: Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces and Biophysical**, v. 103, n.44, p. 9610 - 9615, 1999.

48. LI, Y.S.;LIN, X.;CAO, Y.H. Using a sol-gel process for the fabrication of

surface-enhanced Raman scattering active substrates. **Vibrational**

Spectroscopy, v. 20, p. 95 - 101, 1999.

49. MUNIZ-MIRANDA, M.;SBRANA, G. Quantitative Determination of the Surface Concentration of Phenazine Adsorbed on Silver Colloidal Particles and Relationship with the SERS Enhancement Factor. **Journal of Physical**

Chemistry B: Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces and Biophysical, v. 103, n.48, p. 10639 - 10643, 1999.

50. PIGNATARO, B.;BONIS, A.D.;COMPAGNINI, G.;SASSI, P.;CATALIOTTI, G.J. The role of micro- and nanomorphology of rough silver surfaces of different nature in surface enhanced Raman scattering effect: A combined study of scanning force microscopy and low-frequency Raman modes. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n.14, p. 5947 - 5953, 2000.

51. RIVAS, L.;SANCHEZ-CORTES, S.;GARCIA-RAMOS, J.V.;MORCILLO, G. Mixed Silver/Gold Colloids: A Study of Their Formation, Morphology, and Surface-Enhanced Raman Activity. **Langmuir**, v. 16, n.25, p. 9722 - 9728, 2000.

52. STOCKLE, R.M.;DECKERT, V.;FOKAS, C.;ZENOBİ, R. Controlled Formation of Isolated Silver Islands for Surface-Enhanced Raman Scattering. **Applied Spectroscopy**, v. 54, n.11, p. 1577 - 1583, 2000.

53. TESSIER, P.M., VELEV, O.D., KALAMBUR, A.T., RABOLT, J.F., LENHOLFF, A.M.;KALER, E.W. Assembly of Gold Nanostructured Films Templated by Colloidal Crystals and Use in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n.39, p. 9554 - 9555, 2000.

54. GUNNARSSON, L., BJERNELD, E.J., XU, H., PETRONIS, S., KASEMO, B.;KALL, M. Interparticle coupling effects in nanofabricated substrates for surface-enhanced Raman scattering. **Applied Physics Letters**, v. 78, n.6, p. 802 - 804, 2001.
55. LIU, Y.;LIU, C.Y.;ZHANG, Z.Y.;WANG, C.Y. The surface enhanced Raman scattering effects of composite nanocrystals of Ag–TiO₂. **Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 57, n.1, p. 35 - 39, 2001.
56. NEDDERSEN, J.;CHUMANOV, G.;COTTON, T.M. **Applied Spectroscopy**, v. 47, p. 1959 - 1964, 1993.
57. TEITEN, B.;BURNEAU, A. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 206, p. 267 - 273, 1998.
58. MASKEVICH, S.A., SVEKLO, I.F., FEOFANOV, A.V., YANUL, A.I., OLEINIKOV, V.A., GROMOV, S.P., FEDOROVA, O.A., ALFIMOV, M.V., NABIEV, I.R.;KIVACH, L.N. **Optical Spectroscopy**, v. 81, p. 83 - 90, 1996.
59. OSAWA, M.;ATAKA, K.-I.;YOSHII, K.;NISHIKAWA, Y. Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: The Origin of the Absorption Enhancement and Band Selection Rule in the Infrared Spectra of Molecules Adsorbed on Fine Metal Particles. **Applied Spectroscopy**, v. 47, p. 1497, 1993.
60. NORMANN, S.;ANDERSSON, T.;GRANQVIST, C.G.;HUNDERI, O. Optical Properties of Discontinuous Gold Films. **Physical Review B**, v. 18, n.2, p. 674, 1977.
61. KAM, A., Molecular Organization and Mixing in Thin Solid Films of Novel PTCD Derivatives. Infrared and Surface Enhanced Raman Studies. Windsor,

2001, p. Pages. Tese (Doutorado) - University of Windsor

62. KAM, A.;AROCA, R. Evolution of the Molecular Organization in Bis(n-propylimido) perylene Films under Thermal Annealing. **Chem. Mater.**, v. 10, p. 172 - 176, 1998.

63. NISHIKAWA, Y.;FUJIWARA, K.;ATAKA, K.-I.;OSAWA, M. Surface-Enhanced Infrared External Reflection Spectroscopy at Low Reflective Surfaces and Its Application to Surface Analysis of Semiconductors, Glasses, and Polymers. **Analytical Chemistry**, v. 65, p. 556-562, 1993.

64. FOSS, C.A.J.;HORNIAK, G.L.;STOCKERT, J.A.;MARTIN, C.R. Template - Synthesized Nanoscopic Gold Particles: Optical Spectra and the Effects of Particle Size and Shape. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 2963-2971, 1994.

65. BECKERS, U.;STENZEL, O.;WILBRANDT, S.;FALKE, U.;BORCZYKOWSKI, C.V. The optical absorption of ultrathin organic molecular films: the thickness dependence of the absorption line position. **Journal of Physics of the Condensed Matter**, v. 10, p. 1721-1732, 1998.

66. TARCHA, P.J.;DESAJA-GONZALEZ, J.;RODRIGEZ-LLORENTE, S.;AROCA, R. Surface Enhanced Fluorescence on SiO₂-Coated Silver Island Films. **Applied Spectroscopy**, v. 53, n.1, p. 43 - 48, 1999.
67. BLAIR, B., The Electromagnetic Spectrum. 1999
68. SKOOG, D.A.;LEARY, J.J. **Principles of Instrumental Analysis**. 4.ed., New York, Saunders College Publishing, 1992 p.
69. WWW.VARIANINC.COM, Cary 50. 2002
70. Programer Grans/32 Galactic Industries Corporation, 1991, Programa de Computador
71. BOMEM. **Bomem DA3 Technical Manual**.ed., Bomem Inc., 1986 p.
72. GUZONNS, D.A.;HAIR, M.L.;TRIPP, C.P., In Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Colloid and Interface Science, D.R. Scheuing, Editor. 1990.
73. MAXWELL, J.C. **Phil. Trans.**, v. 155, p. 459, 1865.
74. JACKSON, D.J. **Classical Eletrodynamics**. second.ed., Jonh Wiley & Sons, 1975 p.
75. REITZ, J.R.;MILFORD, F.J. **Foundations of Eletromagnetic Theory**. second.ed., Addison Wesley Publishing Company, 1967 p.
76. AROCA, R., Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy, J. Wiley and Sons. To be published
77. BORN, M.;WOLF, E. **Principles of Optics**. 3.ed., Oxford, Pergamon, 1965 p.

78. SOKOLOV, A.V. **Optical Properties of Metals**.ed., New York, American Elsevier, 1967 p.
79. CREIGHTON, J.A.;EADON, D.G. Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of the Colloidal Metallic Elements. **Journal Chemical Society Faraday Transaction**, v. 87, n.24, p. 3881-3891, 1991.
80. MIE, G. Considerations on the Optics of Turbid Media, Especially Colloidal Metal Sols. **Ann. Physik**, v. 25, p. 377-445, 1908.
81. ASPNES, D.E. Optical Properties of Thin Films. **Thin Solid Films**, v. 89, p. 249 - 262, 1982.
82. STROUD, D.;PAN, F.P. Self-consistent approach to electromagnetic wave propagation in composite media: Application to model granular metals. **Physical Review B: Condensed Matters and Materials Physics**, v. 17, n.4, p. 1602-1607, 1978.
83. ASPNES, D.E. Bounds on allowed values of the effective dielectric function of two-component composites at finite frequencies. **Physical Review B**, v. 25, p. 1358-1361, 1982.
84. DOREMUS, R.H. Optical Properties of Small Gold Particles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 40, n.8, p. 2389-2396, 1964.
85. RAYLEIGH, L. **Phil. Mag.**, v. 44, p. 28, 1897.
86. MAXWELL, J.C. **A Treatise on Eletricity and Magnetism**. 3.ed., Vol. II, Oxford, Oxford University Press, 1873 p.

87. PALIK, E.D., Handbook of Optical Constants of Solids, ed. Handbook of Optical Constants of Solids, ed. E.D. Palik, Academic Press, 1985.
88. AKEMANN, W.;OTTO, A. Hydrocarbon Adsorption on Metal Films: A SERS Investigation. In Thirteenth International Conference on Raman Spectroscopy. Würzburg, Germany, 1992, **Anais**. John Willey & Sons Year of Publication.p. 592-593
89. DILELLA, D.P.;ZHOU, P. Surface-enhanced Raman scattering from molecules adsorbed on gallium surfaces. **Chemical Physics Letters**, v. 166, n.3, p. 240-245, 1990.
90. BENNER, R.E., RABEN, K.U., LEE, K.C., OWEN, J.F., CHANG, R.K.;LAUBE, B.L. Raman scattering from Pt(CN)₄²⁻ adsorbed on Pt colloids. **Chemical Physics Letters**, v. 96, n.1, p. 65-69, 1983.
91. KRASSER, W.;RENOUPREZ, A.J. Enhanced Raman scattering of benzene chemisorbed on small platinum clusters. **Solid State Communications**, v. 41, n.3, p. 231-235, 1982.
92. BILMES, S.A.;RUBIM, J.C.;OTTO, A.;ARVIA, A.J. SERS from pyridine adsorbed on electrodispersed platinum electrodes. **Chemical Physics Letters**, v. 159, n.1, p. 89-96, 1989.
93. YAMADA, H.;YAMAMOTO, Y.;TANI, N. Surface-enhanced raman scattering (SERS) of adsorbed molecules on smooth surfaces of metals and a metal oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 86, n.4, p. 397-400, 1982.

94. LOO, B.H. Platinum and palladium as substrates for surface enhanced Raman spectroscopy. **Solid State Communications**, v. 43, n.5, p. 349-353, 1982.
95. GAO, Y.;LOPES-RIOS, T. Raman scattering of pyridine coadsorbed with Al on quenched Ag films: Evidence of Raman enhancement in the pores. **Surface Science**, v. 198, n.3, p. 509-523, 1985.
96. MO, Y.;LEI, J.;LI, X.;WACHTER, P. Surface enhanced Raman scattering of rhodamine 6G and dye 1555 adsorbed on roughened copper surfaces. **Solid State Communications**, v. 66, n.2, p. 127-131, 1988.
97. GRANQVIST, C.G.;HUNDERI, O. Optical Properties of Ag-SiO₂ Cermet films: A comparison of effective-medium theories. **Physical Review B**, v. 18, n.6, p. 2897-2906, 1978.
98. STROUD, D. Generalized effective - medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material. **Physical Review B**, v. 12, n.8, p. 3368 - 3373, 1975.
99. HALLIDAY, D.;RESNICK, R. **Física 3**. 4.ed., Vol. 3, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1984 p.
100. FUJIWARA, H.J.;ROVIRA, P.I.;COLLINS, R.W. Assesment of Effective - Medium Theories in the Analyis of Nucleation and Microscopic Surface Roughness Evolution for Semiconductor thin Films. **Physical Review B**, v. 61, n.16, p. 10832 - 10844, 2000.

101. MAXWELL-GARNET, J.C. **Transcripts of the Royal Society of London**, v. 203, p. 384, 1904.
102. BRUGGEMAN, D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogen Substanzen. **Ann. Phys.**, v. 24, p. 636, 1935.
103. POLDER, D.;SANTEN, J.H. **Physica (Utr.)**, v. 12, p. 257, 1946.
104. YOSHIDA, S.;YAMAGUSHI, T.;KINBARA, A. Optical Properties of Aggregated Silver Films. **Journal of the Optical Society of America**, v. 61, n.1, p. 62 - 69, 1971.
105. MARTIN, F., Surface Enhanced Raman Scattering. Valladolid, p. Pages. Tese (Doutorado) - University of Valladolid
106. MARTIN, F.;SAJA, J.A.D.;AROCA, R. Effective Dielectric Constants and Eletromagnetic Enhancement on Metal Island Films. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 21, p. 351 - 354, 1990.
107. EISBERG, R.;RESNICK, R. **Física Quântica Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 7.ed., Rio de Janeiro, Campus, 1988 p.
108. LEVINE, I.N. **Quantum Chemistry**. 4.ed., New Jersey, Prentice Hall, 1991. 629 p.
109. DECIUS, J.C.;HEXTER, R.M. **Molecular Vibrations in Crystals**.ed., New York, McGraw-Hill, 1977 p.

110. HANSEN, W.N. Electric Fields Produced by the Propagation of Plane Coherent Eletromagnetic Radiation in a Stratified Medium. **Journal of the Optical Society of America**, v. 58, n.3, p. 380 - 390, 1968.
111. JOHNSON, E.;AROCA, R. Spectroscopic Properties and Packing of Langmuir-Blodgett Monolayers of Perylenetetracarboxylic Anhidrides. **Langmuir**, v. 11, p. 1693-1700, 1995.
112. GREENLER, R.G. **J. Chem. Phys.**, v. 44, p. 310, 1966.
113. JOHNSON, E.;AROCA, R. **Applied Spectroscopy**, v. 49, p. 472, 1995.
114. UMEMURA, J.;KAMATA, T.;KAWAI, T.;TAKENAKA, T. Quantitative evaluation of molecular orientation in thin Langmuir-Blodgett films by FT-IR transmission and reflection-absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n.1, p. 62, 1990.
115. AROCA, R.;RODRIGUEZ-LLORENTE, S.;HALLS, M.D. Surface Enhanced Vibrational Spectra of NTCDA on Metal Island Films. **Asian Journal of Physics**, v. 7, n.2, p. 391-404, 1998.
116. YAMAGUSHI, T.;YOSHIDA, S.;KINBARA, A. Anomalous Optical Absorption of Aggregated Silver Films. **Thin Solid Films**, v. 18, p. 63 - 70, 1973.
117. BEDEAUX, D.;VLIEGER, J. A Phenomenological Theory of the Dielectric Properties of Thin Films. **Physica**, v. 67, p. 55 - 73, 1973.
118. Programer Maple 7 Waterloo Maple, 2001, / Programa de Computador /
119. JANOS, T.;WWW.JANOSTEC.COM, Potassium Bromide (KBr). 2002
120. CRYSTAN, Potassium Bromide (KBr), cristan. 2002

121. KRAUS, A.;SCHATZ, G.C. Plasmon Resonance Broadening in Spheroidal Metal Particles. **Chemical Physics Letters**, v. 99, n.4, p. 353-357, 1983.
122. KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 4.ed., New York, John Wiley & Sons, 1971 p.
123. Programer Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian, Inc., 1998,
124. RODRIGEZ-LLORENTE, S.;AROCA, R.;DUFF, J. Infrared and Raman spectra of thin solid films of 1,2 - bis(propylimido perylene) ethane. **Spectrochim. Acta, Part A**, v. 55, p. 969 - 978, 1999.
125. SCOTT, A., P;RADOM, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 16502 - 16513, 1996.
126. AROCA, R., Internal Communication. 2001
127. YOSHIDA, S.;YAMAGUSHI, T.;KINBARA, A. Determination of the Inter-Island Dielectric Constant in Aggregated Silver Films, by Measurement of Optical Plasma Resonance Absorption. **Journal of the Optical Society of America**, v. 62, p. 1415 - 1419, 1972.
128. DOREMUS, R.H. **Journal of Applied Physics**, v. 37, p. 2775, 1966.
129. TOKARSKY, R.W.;MARTON, J.P. **Journal of Applied Physics**, v. 45, p. 3051, 1974.
130. DAVID, E. **Z. Phys.**, v. 114, p. 389, 1939.
131. COHEN-TANNOUDJI, C.;DIU, B.;LALOË, F. **Quantum Mechanics**.ed., 1977 p.

132. PARKER, W.L.;SIEDLE, A.R.;HEXTER, R.M. **Journal of Catalysis**, v. 99, p. 482, 1986.
133. FLEISCHMANN, M.;GRAVES, P.R.;ROBISON, J. **J. Eletroanal. Chem.**, v. 182, p. 87, 1985.
134. WANG, S.Y.;CHOU, X.Y.;LIANG, N.T. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 19, p. 365, 1988.
135. YAMADA, H.;YAMAMOTO, Y. Infrared specular reflection and SERS spectra of molecules adsorbed on smooth surfaces. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 30, n.1, p. 13-18, 1983.
136. BOYD, G.T.;YU, Z.H.;SHEN, Y.R. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughned surfaces. **Physical Review B**, v. 33, n.12, p. 7923 - 7936, 1986.
137. SUZUKI, Y.;OSAWA, M.;HATTA, A.;SUETAKA, W. Mechanism of Absorption Enhancement in Infrared ATR Spectra observed in the Kretschmann Configuration. **Applied Surface Science**, v. 33/34, p. 875 - 881, 1987.
138. KNEIPP, K.;WANG, Y.;DASARI, R.R.;FELD, M.S. Approach to Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering (SERRS): A study using Rhodamine 6G on Colloidal Silver. **Applied Spectroscopy**, v. 49, n.6, p. 780 - 784, 1995.

139. MERKLIN, G.T.;GRIFFITHS, P.R. Effect of Microscopic Surface Roughness in Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 5810-5813, 1997.
140. AROCA, R.;BURJALSKI, R. Surface Enhanced Vibrational Spectra of Thymine. **Vibrational Spectroscopy**, v. 19, p. 11-21, 1999.
141. BJERKE, A.E.;GRIFFITHS, P.R. Surface-Enhanced Infrared Absorption of CO on Platinized Platinum. **Analytical Chemistry**, v. 71, p. 1967-1974, 1999.
142. MOHAMED, M.B.;VOLKOV, V.;LINK, S.;EL-SAYED, M.A. The 'lightning' gold nanorods: fluorescence enhancement of over a milion compared to the gold metal. **Chemical Physics Letters**, v. 317, p. 517 - 523, 2000.
143. ROSS, D.;AROCA, R. Effective Medium Theories in Surface Enhanced Spectroscopy: The pentacene example. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n.17, p. 8095 - 8103, 2002.
144. LEUNG, L.W.H.;WEAVER, M.J. Extending surface-enhanced raman spectroscopy to transition-metal surfaces: carbon monoxide adsorption and electrooxidation on platinum- and palladium-coated gold electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n.17, p. 5113-5119, 1987.
145. LEUNG, L.W.H.;WEAVER, M.J. Adsorption and electrooxidation of carbon monoxide on rhodium- and ruthenium-coated gold electrodes as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy. **Langmuir**, v. 4, n.5, p. 1076-1083, 1988.
146. FEILCHENFELD, H.;GAO, X.;WEAVER, M.J. Surface-enhanced

Raman spectroscopy of pyridine adsorbed on rhodium modified silver

electrodes. **Chemical Physics Letters**, v. 161, n.4-5, p. 321-326, 1989.

147. FLEISCHMANN, M.;TIAN, Z.Q. **J. Eletroanal. Chem.**, v. 217, p. 385, 1987.

148. ARAMAKI, K.;UEHARA, J. **J. Eletrochemical Society**, v. 137, p. 185, 1990.

149. UEHARA, J.;NISHIHARA, H.;ARAMAKI, K. **J. Eletrochemical Society**, v. 137, p. 2677, 1990.

150. WALLS, D.J.;BOHN, P.W. Enhanced Raman spectroscopy at dielectric surfaces. **J. Physical Chemistry**, v. 93, n.8, p. 2976-1982, 1989.

151. GAO, Y.;LOPEZ-RIOS, T. Surface-enhanced Raman scattering of silicon evaporated on Ag island films. **Solid State Commun.**, v. 60, n.1, p. 55-57, 1986.

152. FEILCHENFELD, H.;LUCKIER, M.;FANBERSTEIN, D. Transition Metal Modified Colloidal Silver, a Convenient Substrate for SERS Studies. In Thirteenth International Conference on Raman Spectroscopy. Würzburg, Germany, 1992, **Anais**. John Willey & Sons Year of Publication.p. 620 - 621