



Interpretação de espectros nano-infravermelhos por meio das relações de
Kramers–Kronig: estudo experimental em filmes finos de fosfato de cálcio e
modelagem teórica para a extração de propriedades ópticas

Edher Zacarias Herrera

Rio de Janeiro
Dezembro de 2025

"INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS NANO-INFRAVERMELHOS POR MEIO DAS
RELAÇÕES DE KRAMERS-KRONIG: ESTUDO EXPERIMENTAL EM FILMES FINOS
DE FOSFATO DE CÁLCIO E MODELAGEM TEÓRICA PARA A EXTRAÇÃO DE
PROPRIEDADES ÓPTICAS"

EDHER ZACARIAS HERRERA

Tese de Doutorado em Física apresentada no
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do
Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação.
Fazendo parte da banca examinadora os seguintes
professores:

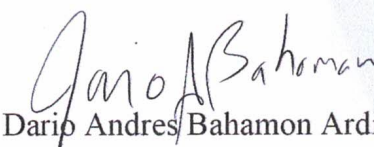


Alexandre Malta Rossi - Orientador/CBPF



Documento assinado digitalmente
ALEXANDRE MELLO DE PAULA SILVA
Data: 30/03/2026 17:42:22-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Alexandre Mello de Paula Silva – Coorientador/ CBPF



Dario Andres Bahamon Ardila – UPM



Documento assinado digitalmente
CHRISTOPH FRIEDRICH DENEKE
Data: 27/02/2026 13:05:21-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Christoph Friedrich Deneke - UNICAMP



Documento assinado digitalmente
INGRID DAVID BARCELOS
Data: 05/03/2026 15:00:39-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Ingrid David Barcelos - LNLS



Documento assinado digitalmente
VICTOR CAROZO GOIS DE OLIVEIRA
Data: 30/03/2026 09:51:16-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Victor Carozo Gois de Oliveira – PUC-RIO

Rio de Janeiro, 15 de dezembro de 2025.

É preciso trabalhar, é preciso aprender, é preciso comer, é preciso descansar... e também é preciso brincar.

Dedicado às pessoas especiais para mim, que estiveram presentes ao longo desta trajetória, e àquelas que, infelizmente, já não estão.

Agradecimentos

- Agradeço pela oportunidade de concluir o meu Doutorado em Física no CBPF.
- Aos meus orientadores de doutorado, Alexandre Rossi e Alexandre Mello, pela paciência, incentivo e confiança no meu potencial, bem como pela oportunidade de me introduzir ao mundo da ciência de superfícies, área na qual pretendo desenvolver minha carreira científica.
- À minha mãe, Mirna Herrera, e à minha irmã, Erika Herrera, pelo apoio incondicional ao longo de toda essa trajetória.
- À Romina Díaz, pelo apoio e carinho constante.
- Aos meus amigos do lab Fabricio, Elvis, Gerk e Ricardo.
- Aos meus amigos da sala 515-D — Francisco, Daniel, Erik e Rubem — pelo incentivo acadêmico e pelo apoio.
- À minha família acadêmica Victor, Diego, Alexis e Bianca — pelos bons momentos juntos.
- Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade e pela honrosa contribuição para este trabalho.
- Agradeço ao Dr. Raul Freitas, ao Dr. Francisco Carlos Barbosa Maia e ao Dr. Thomas Mayerhöfer pelas valiosas discussões e pelo apoio científico.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Interpretação de espectros nano-infravermelhos por meio das relações de Kramers–Kronig: estudo experimental em filmes finos de fosfato de cálcio e modelagem teórica para a extração de propriedades ópticas

Edher Zacarias Herrera

Orientadores: Dr. Alexandre Malta Rossi, Dr. Alexandre Mello de Paula Silva

Neste estudo, foram produzidos filmes de hidroxiapatita (HA) por *magnetron sputtering*, com espessuras entre 20 nm e 300 nm, depositados sobre substratos de ouro. Foram utilizadas as técnicas de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X em geometria rasante (GIXRD), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) para avaliar a composição química, a estequiometria e as fases cristalinas formadas durante o processo de deposição dos filmes. Os resultados indicam que a formação dos filmes de hidroxiapatita envolve a nucleação de fases precursoras amorfas próximas à interface com o substrato, bem como o desenvolvimento de fases apatíticas cristalinas com baixa estequiometria nas demais regiões. As respostas vibracionais dos filmes foram analisadas na nanoescala por meio da Espectroscopia de Nanoinfravermelho por Radiação Síncrotron (SINS). Os resultados sugerem que os espectros de SINS apresentam uma contribuição preferencial associada ao acoplamento entre os modos vibracionais dos grupos fosfato e o campo gerado pela ponta/cantilever, principalmente na direção perpendicular ao plano (002) da HA. A amplitude dos espectros de SINS da HA foi interpretada utilizando o modelo analítico de Osciladores Acoplados com Respostas Lorentzianas Imaginárias Puras, denominado *Self-Referenced Interferometer Model* (SRIM). As limitações do modelo SRIM para a interpretação do espectro de fase foram abordadas por meio de uma extensão baseada nas relações de Kramers–Kronig (KKR). Esse desenvolvimento analítico permitiu avaliar a relação entre amplitude e fase e indicou que o espectro de fase pode conter informações complementares àquelas associadas exclusivamente à absorção. Dessa forma, a fase se mostrou particularmente sensível a variações locais da resposta vibracional dos filmes, oferecendo uma perspectiva adicional para a análise de filmes finos de hidroxiapatita. A metodologia proposta, que combina o modelo SRIM com as relações de Kramers–Kronig, possibilita estabelecer uma correlação entre os modos vibracionais identificados por FTIR convencional e aqueles observados nos espectros de SINS de amplitude e fase. Além disso, foi proposta uma metodologia complementar baseada nas KKR aplicada ao Modelo de Dipolo Finito (FDM), permitindo discutir a interpretação da fase normalizada e sugerindo uma rota teórica para o cálculo de propriedades ópticas efetivas em sistemas que podem ser descritos por osciladores fracos

ou moderados. Os resultados obtidos contribuem para a interpretação de espectros SINS de fosfatos de cálcio sintéticos e biológicos, bem como de outros materiais que apresentam respostas vibracionais intensas. A abordagem proposta deve ser entendida como uma ferramenta complementar de análise e consistência física, especialmente útil quando os sinais normalizados de amplitude e fase podem ser tratados como componentes de uma resposta complexa efetiva compatível com as KKR.

Palavras-chave: Hidroxiapatita; Espectroscopia Nano-Infravermelha com Radiação Síncrotron; Relações de Kramers–Kronig; Modelo de Dipolo Finito.

ABSTRACT

Interpretation of nano-infrared spectra through Kramers–Kronig relations: experimental study on calcium phosphate thin films and theoretical modeling for optical property extraction

Edher Zacarias Herrera

Supervisors: Dr. Alexandre Malta Rossi, Dr. Alexandre Mello de Paula Silva

In this study, hydroxyapatite (HA) thin films were produced by *magnetron sputtering*, with thicknesses ranging from 20 nm to 300 nm, deposited on gold substrates. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Grazing-Incidence X-ray Diffraction (GIXRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) were used to evaluate the chemical composition, stoichiometry, and crystalline phases formed during the film deposition process. The results indicate that the formation of hydroxyapatite films involves the nucleation of amorphous precursor phases near the substrate interface, as well as the development of crystalline apatite phases with low stoichiometry in the remaining regions. The vibrational responses of the films were analyzed at the nanoscale by means of Synchrotron Radiation Nano-Infrared Spectroscopy (SINS). The results suggest that the SINS spectra exhibit a preferential contribution associated with the coupling between the vibrational modes of phosphate groups and the field generated by the tip/cantilever, mainly along the direction perpendicular to the (002) plane of HA. The amplitude of the SINS spectra of HA was interpreted using the analytical model of Coupled Oscillators with Pure Imaginary Lorentzian Responses, referred to as the *Self-Referenced Interferometer Model* (SRIM). The limitations of the SRIM model for interpreting the phase spectrum were addressed through an extension based on the Kramers–Kronig relations (KKR). This analytical development made it possible to evaluate the relationship between amplitude and phase and indicated that the phase spectrum may contain information complementary to that associated exclusively with absorption. In this sense, the phase proved to be particularly sensitive to local variations in the vibrational response of the films, offering an additional perspective for the analysis of hydroxyapatite thin films. The proposed methodology, which combines the SRIM model with the Kramers–Kronig relations, makes it possible to establish a correlation between the vibrational modes identified by conventional FTIR and those observed in the amplitude and phase SINS spectra. In addition, a complementary methodology based on the KKR applied to the Finite Dipole Model (FDM) was proposed, allowing the interpretation of the normalized phase to be discussed and suggesting a theoretical route for calculating effective optical properties in systems that can be described by weak or moderate oscillators. The results contribute to the interpretation of SINS spectra of synthetic and biological calcium phosphates, as well as other materials exhibiting

intense vibrational responses. The proposed approach should be understood as a complementary tool for analysis and physical consistency, especially useful when normalized amplitude and phase signals can be treated as components of an effective complex response compatible with the Kramers–Kronig relations.

Keywords: Hydroxyapatite; Synchrotron Radiation Nano-Infrared Spectroscopy; Kramers–Kronig Relations; Finite Dipole Model.

Lista de artigos publicados da tese

1. **Herrera, E. Z., López, E. O., Soria-Martínez, R., Mello, A., Rossi, A. L., & Rossi, A. (2025).**

Interpreting synchrotron infrared nano-spectra of hydroxyapatite through Kramers–Kronig relations and complex Lorentzian oscillators.

Scientific Reports, **15**, 39259.

2. **Herrera, E. Z., Maia, F. C. B., Costa, A. M. S., López, E. O., Soria-Martínez, R., Mello, A., Rossi, A. L., & Rossi, A. (2026).**

Phase reconstruction and causality in nano-FTIR signals based on the finite dipole model with Kramers–Kronig relations.

Scientific Reports.

DOI: 10.1038/s41598-026-63501-3.

Lista de artigos publicados em colaboração

1. Herrera, E. Z., Mello-Román, J. C., Florentin, J., Palacios, J., Mereles Menesse, G. E., Jara Avalos, J. A., . . . , Legal-Ayala, H. (2025). **A Methodology for Contrast Enhancement in Laser Speckle Imaging: Applications in *Phaseolus vulgaris* and *Lactuca sativa* Seed Bioactivity.** *Symmetry*, 17(12), 2029.
2. Sallica-Leva, E., Costa, A. M. S., Pérez, O. L., Lima, D. D., Herrera, E. Z., Boccalini Jr., M., . . . , Cremasco, A. (2025). **Synthesis and characterization of nanostructured oxide layer on Ti alloy substrates additively manufactured for biomedical applications.** *Ceramics International*, 51(8), 10491–10501.
3. Ribeiro, M. Z., Gomes, I. F., Herrera, E. Z., Mello, A., Guimarães, M. O., Carneiro, P. A., . . . , Ribeiro, M. C. (2025). **Organic Dye Photodegradation Using Niobium–Alkali Perovskite Photocatalysts: The Effect of the Alkali.** *Reactions*, 6(1), 18.
4. Buzarquis Arias, D. S., Herrera, E. Z., Colman, C. F., Sarubbi Jacks, Y., Ríos, S. D., Souberlich, R., . . . , Matos da Silva Costa, A. (2025). **Diagenetic Processes in the Fossilized Carapace of *Neosclerocalyptus* sp. from the Paraguayan Chaco.** *Applied Spectroscopy Practica*, 3(1), 27551857251327408.

5. Rodas, J. R. R., Ferreira, F., Rivas-Martínez, G. I., Melquiades, F. L., Mello-Román, J. C., Costa, A. M. S., . . . , Herrera, E. Z. (2024). **Dataset of Raman spectroscopy responses for over-the-counter drugs in Paraguay, including acetylsalicylic acid, paracetamol, and ibuprofen.** *Data in Brief*, 56, 110844.
6. Sanabria, B., Colman, C. F., Aquino, C., Miño-Boilini, Á. R., Zurita, A. E., Souberlich, R., . . . , Herrera, E. Z. (2024). **Physicochemical analysis of *Catonyx cuvieri* (Mammalia, Xenarthra) remains from the Pleistocene of Paraguay.** *Results in Chemistry*, 10, 101745.
7. Niraula, G., *et al.* (2021). **Magnetic nanoflowers: synthesis, formation mechanism and hyperthermia application.** In *Spinel Nanoferrites: Synthesis, Properties and Applications*, pp. 129–166.
8. Barquete, C. G., *et al.* (2021). **Effect of cementation delay on bonding of self-adhesive resin cement to yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal ceramic treated with nonthermal argon plasma.** *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 125(4), 693.e1–693.e7.
9. Herrera, E. Z., Rios, S. D., Ayala, C. A., Colman, C., Souberlich, R., Idoyaga, M. L., & Mello, A. (2021). **Characterization of dental fragments of *Toxodon* sp. (Mammalia, Notoungulata) by multiple physical and chemical techniques.** *Vibrational Spectroscopy*, 114, 103248.
10. Martinez-Zelaya, V. R., Zarranz, L., Herrera, E. Z., Alves, A. T., Uzeda, M. J., Mavropoulos, E., . . . , Rossi, A. M. (2019). **In vitro and in vivo evaluations of nanocrystalline Zn-doped carbonated hydroxyapatite/alginate microspheres: zinc and calcium bioavailability and bone regeneration.** *International Journal of Nanomedicine*, 14, 3471–3490.

Siglas

ACP Fosfato de Cálcio Amorfo. 91

AFM Microscopia de Força Atômica. 1, 5, 15, 18, 20, 22, 46

ATR Refletância Total Atenuada. xv, 30, 31, 65, 73

Au Ouro. 62, 67, 73, 80, 87

CaP Fosfatos de Cálcio. 2, 4, 8, 9, 11, 13, 14, 17, 35, 41, 45, 50, 55, 74

DCPA Fosfato Dicálcico Anidro. 8

DCPD Fosfato Dicálcico Di-hidratado. 8

DFT Teoria do Funcional da Densidade. xxi, 74, 75

DP Modelo de Dipolo Pontual. 46–50, 52, 55

DRX Difração de Raios X. xv, 86

EDS Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia. xvi, 44, 45, 64, 80, 94, 95

FDM Modelo de Dipolo Finito. vi, viii, xviii, xxi, xxii, 3, 5, 6, 46, 47, 49–55, 61, 75–78, 119, 121–130, 135, 136

FIB Feixe de Íons Focalizado. 64

FTIR Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. vi, viii, xv–xvii, xix, xxii, 2, 4–7, 14, 15, 17, 25–28, 30, 31, 35, 62, 65, 71, 74, 80, 87–93, 96, 98, 103, 104, 108, 110–112, 117–119, 133–136

FWHM Largura à Meia Altura. xix, 65, 83–85

GGA Aproximação do Gradiente Generalizado. 74

GIXRD Difração de Raios X em Incidência Rasante. vi, viii, xv, 5, 6, 14, 35, 36, 63, 64

HA Hidroxiapatita. vi, viii, xv, xvi, xix–xxii, 2–6, 9–15, 17, 25, 30, 35, 36, 41, 45, 62–64, 67, 74, 80–92, 94–100, 112–114, 119, 133, 135, 136

IR Infravermelho. 62, 66

KKR Relações de Kramers–Kronig. vi, viii, xviii, xxi, xxii, 3–7, 46, 55–61, 67–70, 72–78, 119–136

LNLS Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. 66

MCT Telureto de Mercúrio e Cádmio. 66

MS Magnetron Sputtering. 62, 86

nano-FTIR Nanoespectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. 16, 125, 127, 128

OCP Fosfato Octacálcico. 8, 9

OH Grupo Hidroxila. 74, 75, 96

PAW Projector Augmented-Wave. 74

PBE Funcional de Perdew–Burke–Ernzerhof. 74

PMMA Polimetilmetacrilato. xviii, 75, 77, 78, 119, 120

Raman Espectroscopia Raman. 2

RAMS Sputtering por Magnetron em Ângulo Reto. 13, 14, 62, 63, 80, 86, 94, 96

RF Radiofrequência. 63

RFMS Sputtering por Magnetron Assistido por Radiofrequência. xv, 11–13

s-SNOM Microscopia Óptica de Campo Próximo do Tipo Espalhamento. xv, 1, 14, 15, 19, 21–23, 46, 50, 53, 66

Si Silício. 62, 63, 67, 73, 80, 87

SINS Espectroscopia de Nanoinfravermelho por Radiação Síncrotron. vi–viii, xviii, xxi, xxii, 1–6, 14–19, 21, 23, 25, 35, 46, 50, 53, 61, 62, 66–69, 71, 75, 78, 119, 123–125, 128–136

SRIM Modelo de Interferometria Auto-Referenciada. vi, viii, xxi, 4–7, 53–55, 61, 70–72, 119, 134, 135

TCP Fosfato Tricálcico. 9

TEM Microscopia Eletrônica de Transmissão. vi, viii, xv, xvi, xxi, 5, 6, 14, 42–45, 64, 80, 87, 94–97

Ti Titânio. 67, 73, 80, 85, 87

XPS Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X. vi, viii, xv, xix, xxi, 2, 5, 6, 14, 39–41, 64, 80–83

XRD Difração de Raios X. xv, 2, 6, 14, 31, 32, 35, 36, 87, 95, 96

XRR Reflectometria de Raios X. 5, 14, 36, 37, 39, 63

Lista de Figuras

2.1	Estrutura cristalina da HA.	10
2.2	Esquema do sistema de RFMS.	13
2.3	Detecção interferométrica pseudo-heteródina em s-SNOM.	22
2.4	Esquema do interferômetro de Michelson em espectrômetros de FTIR.	28
2.5	Princípio da ATR.	31
2.6	Geometria de Bragg–Brentano.	33
2.7	Geometria do difratômetro de Bragg–Brentano.	34
2.8	Geometria experimental da GIXRD.	36
2.9	Processos fundamentais envolvidos na incidência rasante de raios X sobre uma superfície.	37
2.10	Comportamento dos raios X em função do ângulo de incidência em relação ao ângulo crítico.	38
2.11	Esquema do equipamento de XPS.	40
2.12	Esquema da coluna de um microscópio de TEM.	44
3.1	Modelagem do coeficiente de espalhamento de campo próximo.	47
5.1	Espectros de XPS em baixa resolução dos filmes de HA20nm, HA50nm, HA100nm, HA200nm e HA300nm.	81
5.2	Espectros de XPS em alta resolução dos filmes de HA20nm, HA50nm, HA100nm, HA200nm e HA300nm.	82
5.3	Refinamento estrutural pelo método de Rietveld do difratograma de DRX da amostra HA300nm. Pontos vermelhos: dados experimentais; linha preta: perfil calculado; marcas verdes: posições das reflexões de Bragg; linha azul: diferença entre os perfis experimental e calculado.	86
5.4	Difratogramas de XRD das amostras analisadas.	87

5.5	Espectros de absorbância FTIR normalizados das amostras de hidroxiapatita (HA) com espessuras variando de 20 nm a 300 nm na região de 1250 cm^{-1} a 900 cm^{-1} . . .	88
5.6	Espectros de absorbância FTIR normalizados das amostras de hidroxiapatita (HA) com espessuras variando de 20 nm a 300 nm na região de 700 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . . .	89
5.7	Deconvolução dos espectros de absorbância FTIR das amostras HA300nm (a,b), HA200nm (c,d), HA100nm (e,f), HA50nm (g,h) e HA20nm (i,j). Os painéis da esquerda mostram a região de $1250\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, enquanto os painéis da direita mostram a região de $700\text{--}520\text{ cm}^{-1}$. A curva preta corresponde ao espectro experimental, a verde ao ajuste global e as azuis às componentes individuais.	93
5.8	Imagem de TEM em seção transversal da amostra HA300nm, mostrando a formação de uma região inicial com baixa cristalinidade próxima ao substrato e o desenvolvimento de crescimento colunar em regiões mais afastadas da interface.	94
5.9	Perfis de EDS da amostra HA300nm, incluindo os perfis de P e Ca ao longo da espessura do filme.	95
5.10	Imagem de TEM em seção transversal da amostra HA20nm.	95
6.1	Respostas SINS dos filmes de HA com diferentes espessuras: (a) amplitude e (b) fase para HA300nm, HA200nm, HA100nm e HA50nm.	99
6.2	Imagens topográficas de AFM dos filmes de HA com espessuras de (a) HA300nm e (b) HA200nm. Essas imagens foram utilizadas para identificar e selecionar as regiões da superfície nas quais foram realizadas as aquisições locais dos espectros de SINS. A partir dessas áreas de interesse, a nanossonda obtém as respostas de amplitude e fase do sinal de campo próximo.	100
6.3	Análise numérica do sinal SINS para o filme HA300nm com base nas KKR. (a) Amplitude experimental. (b) Fase experimental, fase reconstruída a partir da amplitude pela forma funcional das KKR e fase diferencial. (c) Parte real do sinal complexo e reconstrução obtida a partir da parte imaginária. (d) Parte imaginária do sinal complexo e reconstrução obtida a partir da parte real.	101

- 6.4 Análise numérica do sinal SINS para o filme HA200nm com base nas KKR. (a) Amplitude experimental e amplitude reconstruída a partir da fase utilizando a forma integral das KKR, conforme a equação 4.6. (b) Fase experimental, fase reconstruída a partir da amplitude pela forma funcional das KKR, de acordo com a equação 4.5, e fase diferencial obtida pela equação 4.11. (c) Parte real do sinal complexo e reconstrução obtida a partir da parte imaginária com base nas KKR, utilizando a equação 4.8. (d) Parte imaginária do sinal complexo e reconstrução obtida a partir da parte real utilizando a equação 4.7. Os resultados indicam que, para o filme HA200nm, a forma integral das KKR descreve de maneira satisfatória a amplitude, a fase e as componentes complexas do sinal, enquanto a forma diferencial apresenta melhor concordância com a resposta experimental. 102
- 6.5 Deconvolução Gaussiana dos espectros de FTIR de HA200nm e HA300nm na região de 900 a 1200 cm^{-1} . Os centróides obtidos foram usados como frequências de ressonância iniciais no modelo SRIM. 104
- 6.6 (a) e (b) correspondem aos espectros de amplitude das amostras HA300nm e HA200nm, respectivamente, ajustados com o modelo SRIM. (c) e (d) apresentam as fases das amostras HA300nm e HA200nm, respectivamente, incluindo a fase experimental, a fase calculada pela forma funcional das relações de Kramers–Kronig, a fase diferencial e a fase local. 108
- 6.7 Respostas espectrais de SINS e FTIR para HA300nm. (a) Amplitude² do SINS e refletância calculada pela equação 4.18; (b) fase experimental e estimada pela equação 4.19. 111
- 6.8 Respostas espectrais de SINS e FTIR para HA200nm. (a) Amplitude² do SINS e refletância calculada pela equação 4.18; (b) fase experimental e estimada pela equação 4.19. 112
- 6.9 Modos vibracionais calculados por DFT para a hidroxiapatita (HA) na região entre 900 e 1100 cm^{-1} . Os modos representados correspondem a: $a = 904,8 \text{ cm}^{-1}$ (A), $b = 905,0 \text{ cm}^{-1}$ (E_1), $c = 905,0 \text{ cm}^{-1}$ (E_1^*), $d = 974,0 \text{ cm}^{-1}$ (A), $e = 979,9 \text{ cm}^{-1}$ (E_1), $f = 979,9 \text{ cm}^{-1}$ (E_1^*), $g = 985,3 \text{ cm}^{-1}$ (A), $h = 985,4 \text{ cm}^{-1}$ (E_1), $i = 985,4 \text{ cm}^{-1}$ (E_1^*), $j = 1030,9 \text{ cm}^{-1}$ (E_1), $k = 1030,9 \text{ cm}^{-1}$ (E_1^*) e $l = 1032,6 \text{ cm}^{-1}$ (A). As setas em roxo indicam a direção e o sentido dos deslocamentos atômicos associados a cada vibração. Os átomos de cálcio estão indicados em verde, os de oxigênio em vermelho, os grupos fosfato em laranja e os átomos de hidrogênio em branco. 115
- 6.10 Vetores de força do modo vibracional em 985,3 cm^{-1} da HA, projetados em relação ao plano (002). A orientação preferencial desses vetores favorece o acoplamento com o campo elétrico na direção z 117

- 7.1 Função dielétrica simulada do PMMA. (a) Componente real calculada teoricamente e reconstruída a partir da parte imaginária utilizando as KKR da equação 3.62. (b) Componente imaginária obtida teoricamente e reconstruída a partir da parte real utilizando a equação 3.63. As diferenças próximas às bordas espectrais estão associadas principalmente à janela finita de integração, à discretização dos dados e ao procedimento numérico utilizado. 120
- 7.2 Comparação entre as partes real e imaginária do parâmetro $\beta(\omega) = [\epsilon(\omega) - 1]/[\epsilon(\omega) + 1]$ e suas respectivas reconstruções obtidas por meio das KKR. (a) Parte real de $\beta(\omega)$ e reconstrução a partir da parte imaginária usando a equação 4.20. (b) Parte imaginária de $\beta(\omega)$ e reconstrução a partir da parte real usando a equação 4.21. 121
- 7.3 Comparação entre as componentes calculadas e reconstruídas por meio das KKR da polarizabilidade efetiva α_{eff} . (a) Componente imaginária reconstruída a partir da parte real usando a equação 4.22. (b) Componente real reconstruída a partir da parte imaginária utilizando a equação 4.23. A reconstrução deve ser interpretada como um teste de consistência da resposta complexa efetiva dentro das hipóteses do FDM. . . 122
- 7.4 (a) Espectro de amplitude da polarizabilidade efetiva normalizada, $|\alpha_{\text{eff},n,A}/\alpha_{\text{eff},n,B}|$, calculado no contexto do FDM. (b) Comparação entre a fase normalizada obtida pelo FDM e as fases reconstruídas a partir das formas funcional e diferencial das KKR. A concordância deve ser interpretada como evidência de consistência interna da aproximação FDM–KKR, e não como uma relação universal para todos os sistemas de SINS. 124
- 7.5 Comparação entre as funções dielétricas simuladas e aquelas obtidas a partir da amplitude e da fase corrigidas por meio do fator empírico $A = 0.7$. A concordância geral entre as curvas indica que a reconstrução fornece uma estimativa consistente das propriedades dielétricas dentro da janela espectral analisada, embora desvios locais possam ocorrer devido ao truncamento espectral, à normalização e ao procedimento numérico utilizado. 131

Lista de Tabelas

2.1	Classificação estrutural das principais fases dos fosfatos de cálcio (CaP).	9
4.1	Detalhes das amostras e condições de deposição dos filmes de HA.	63
5.1	Energias de ligação e valores de FWHM obtidos por XPS para os filmes de HA com diferentes espessuras.	83
5.2	Posições das bandas vibracionais obtidas por deconvolução dos espectros de FTIR das amostras de hidroxiapatita com diferentes espessuras.	92
6.1	Parâmetros ajustados do modelo SRIM para as amostras HA300nm e HA200nm. . .	105
6.2	Parâmetros estruturais otimizados para a hidroxiapatita (HA).	113
6.3	Bandas no infravermelho calculadas para a HA na região entre 900 e 1100 cm^{-1} . . .	114
A.1	Estrutura esperada para o arquivo experimental de entrada.	138
C.1	Estrutura mínima do arquivo de entrada para o ajuste da fase experimental utilizando o modelo SRIM.	151

Sumário

1	Contexto do estudo e motivacao	1
	Introdução	1
1.1	Introdução	1
1.2	Objetivos	4
1.2.1	Objetivo Geral	4
1.2.2	Objetivos Específicos	4
1.3	Organização da tese	5
2	Fundamentos experimentais	8
2.1	Fosfatos de Cálcio e Preparação de Filmes Finos	8
2.1.1	Os Fosfatos de Cálcio e a Hidroxiapatita	8
2.1.2	Filmes Finos de HA	11
2.1.3	Sistema de Pulverização Catódica por Magnetron em Ângulo Reto	13
2.2	Técnicas analíticas	14
2.2.1	Espectroscopia Infravermelha Nanoestruturada por Síncrotron	15
2.2.2	Supressão do Sinal de Fundo	17
2.2.3	Detecção Interferométrica Pseudo-Heteródina	21
2.2.4	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	25
2.2.5	Difração de Raios X	31
2.2.6	Difração de Raios X em Incidência Rasante	35
2.2.7	Reflectometria de Raios X	36
2.2.8	Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X	39
2.2.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão	42
3	Fundamentos teóricos do campo próximo e das relações de Kramers–Kronig	46
3.1	Modelo de Dipolo Pontual	46

3.2	Modelo de Dipolo Finito	50
3.3	Modelo de Interferometria Auto-Referenciada (SRIM) baseado no FDM	53
3.4	Causalidade e Relações de Kramers–Kronig	55
3.4.1	Causalidade e Estrutura Analítica	55
3.4.2	Transformadas de Hilbert e Relações de Dispersão	56
3.4.3	Aplicação à Susceptibilidade Linear	56
3.4.4	Análise de KKR da Refletância	57
3.4.5	Formulação Integral	58
3.4.6	Redução para Frequências Positivas	58
3.4.7	Forma Diferencial das KKR	59
3.4.8	Propriedades Ópticas a partir da refletância	59
3.4.9	Conexão entre ϵ_1 e ϵ_2 via KKR	60
3.4.10	Observações e considerações	61
4	Metodologia	62
4.1	Metodologia Experimental	62
4.1.1	Preparação dos filmes finos de HA	62
4.1.2	Difração de raios X (XRD)	63
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	64
4.2	Análise elementar por espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)	64
4.3	Análise por Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	65
4.4	Nanoespectroscopia infravermelha com fonte síncrotron (SINS)	66
4.4.1	Configuração experimental	66
4.4.2	Pré-processamento dos espectros de SINS	67
4.4.3	Uso numérico das relações KKR com dados experimentais	67
4.4.4	Conexão entre a parte real e imaginária do sinal SINS	68
4.4.5	Detalhes numéricos para a integração numérica	69
4.5	Modelo SRIM com as KKR	70
4.5.1	Parâmetros iniciais e ajuste da amplitude utilizando o SRIM	71
4.5.2	Cálculo da fase utilizando o modelo SRIM e as KKR	72
4.5.3	Estimativa qualitativa da refletância a partir da absorção utilizando relações de KKR	73
4.5.4	Detalhes computacionais de cálculo DFT	74
4.6	Modelagem numérica e fundamentos teóricos do FDM e das relações de KKR	75

4.6.1	Modelo FDM e as KKR	75
4.6.2	Relações KKR para a polarizabilidade efetiva	75
4.6.3	Fase e relações KKR no modelo FDM	76
4.6.4	Parâmetros computacionais utilizados nas simulações FDM	77
4.6.5	Propriedades ópticas a partir da refletância	77
4.6.6	Conexão entre ϵ_1 e ϵ_2 via KKR	78
4.6.7	Verificação por simulação da possibilidade de reconstrução das propriedades ópticas a partir da amplitude e da fase em SINS	78
5	Resultados parte A: Estrutura e Composição de Filmes Finos de HA	80
5.1	Estrutura e Composição de Filmes Finos de HA em Diferentes Tempos de Deposição	80
5.1.1	Difração de raios X e refinamento de Rietveld de filmes de HA	85
5.2	Modelo de Crescimento de Filmes Finos de Hidroxiapatita	96
6	Resultados parte B: Interpretação dos Espectros FTIR e SINS dos Filmes de Hidroxiapatita	98
6.1	Resposta SINS dos filmes de HA	98
6.1.1	Análise numérica dos espectros de SINS utilizando as KKR	99
6.1.2	Ajuste da Amplitude a partir do FTIR e Validação da Fase Usando KKR no Modelo SRIM	103
6.1.3	FTIR e KKR para o cálculo da refletância e da fase associada	110
6.1.4	Espectro infravermelho teórico da hidroxiapatita por DFT	112
6.2	Acoplamento das bandas vibracionais em sistemas ordenados e desordenados	116
7	Resultados parte C: Reconstrução de Fase e Propriedades Ópticas em SINS por meio do FDM e das KKR	119
7.1	Reconstrução da função dielétrica por meio das KKR	119
7.2	Parâmetros complexos do FDM: α_{eff} , $\beta(\omega)$ e KKR	121
7.3	Relação entre amplitude normalizada e fase normalizada no FDM–KKR	123
7.4	Discussão sobre a normalização e os observáveis experimentais	125
7.5	Limitações do modelo FDM–KKR	126
7.6	Condições de aplicabilidade da aproximação FDM–KKR	128
7.7	Considerações finais da seção	129
8	Conclusão	133

A	Código computacional para o cálculo numérico das relações de Kramers–Kronig	137
A.1	Cálculo das KKR em Python	137
A.1.1	Pacotes Python necessários	137
A.1.2	Organização do arquivo de entrada	137
A.1.3	Leitura e preparação dos dados	138
A.1.4	Funções numéricas para as relações de Kramers–Kronig	139
A.1.5	Cálculo das grandezas reconstruídas	141
A.1.6	Geração dos gráficos	141
B	Ajuste da amplitude experimental utilizando o modelo SRIM com Python	144
B.1	Código para ajuste da amplitude experimental utilizando o modelo SRIM	144
C	Modelo SRIM e conexão com a fase por meio das relações de Kramers–Kronig em Python	150
C.1	Código de ajuste da fase experimental utilizando o modelo SRIM	150
C.1.1	Pacotes Python necessários	150
C.1.2	Organização dos dados experimentais	151
C.1.3	Código em Python	152
D	Análise qualitativa da refletância e da fase estimadas a partir de dados de ATR-FTIR	158
D.1	Código para cálculo das propriedades ópticas por ATR-FTIR e comparação com SINS	158
	Bibliografia	170

Capítulo 1

Contexto do estudo e motivacao

1.1 Introdução

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica de grande importância na caracterização de materiais, pois permite identificar modos vibracionais, grupos funcionais e mudanças associadas à composição química e à organização estrutural [1–3]. Em biomateriais, filmes finos e sistemas nanoestruturados, essas respostas vibracionais refletem variações de cristalinidade, estequiometria, orientação preferencial, presença de fases precursoras e interações entre diferentes regiões do material [4–6]. Entretanto, a interpretação dessas informações é limitada quando se busca investigar fenômenos locais em escalas abaixo do limite de difração da luz, especialmente em materiais heterogêneos ou estruturados em múltiplas escalas.

A espectroscopia de nanoinfravermelho com radiação síncrotron, baseada na Microscopia Óptica de Campo Próximo do Tipo Espalhamento (s-SNOM), supera essa limitação espacial. A técnica integra radiação infravermelha à Microscopia de Força Atômica (AFM), empregando a ponta do AFM como sonda topográfica e nanoantena óptica [7–9]. O campo eletromagnético incidente é focalizado na extremidade da ponta, promovendo uma interação localizada com a superfície da amostra e possibilitando a obtenção de informações vibracionais em escala nanométrica [10–12].

O sinal espalhado pela ponta contém informações sobre a resposta óptica local do material. Diferentemente da espectroscopia infravermelha convencional, baseada em sinais macroscópicos de absorbância, transmitância ou refletância, a Espectroscopia de Nanoinfravermelho por Radiação Síncrotron (SINS) permite acessar tanto a amplitude quanto a fase da resposta óptica [9, 13]. A amplitude está associada à intensidade do campo espalhado e à magnitude da resposta local, enquanto a fase reflete perdas ópticas, absorção e o comportamento dispersivo da amostra [10, 14]. Dessa forma, a análise conjunta dessas grandezas aprimora a interpretação da resposta vibracional na nanoescala.

As aplicações da nanoespectroscopia infravermelha expandiram-se significativamente em sistemas orgânicos e inorgânicos, pois a técnica possibilita investigar respostas vibracionais locais não acessíveis pela espectroscopia infravermelha convencional. Em sistemas orgânicos, a SINS tem sido empregada para estudar organização molecular, separação de fases, domínios químicos, distribuição local de grupos funcionais, heterogeneidades em polímeros, materiais biológicos e estruturas supramoleculares [15–17]. Em materiais inorgânicos, a técnica é utilizada para investigar contrastes dielétricos, fônons ópticos, polaritons, anisotropia cristalina, modos vibracionais localizados e variações da resposta óptica relacionadas à estrutura do material [13, 18–21]. Assim, a SINS destaca-se não apenas como técnica de imagem química, mas também como ferramenta para acessar propriedades ópticas locais associadas à resposta vibracional do material.

No contexto de biomateriais e materiais mineralizados, a aplicação da SINS é especialmente relevante, pois muitos desses sistemas apresentam organização hierárquica, mistura de fases orgânicas e inorgânicas, variações locais de cristalinidade e heterogeneidade composicional. Estudos com tecidos mineralizados, esmalte dentário, minerais biogênicos e materiais correlatos demonstram que a resposta vibracional local fornece informações sobre distribuição mineral, organização estrutural e transformações químicas não resolvidas pela Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) convencional [22, 23]. Esse contexto torna a SINS promissora para o estudo de fosfatos de cálcio, uma vez que esses materiais apresentam bandas vibracionais intensas associadas aos grupos fosfato e hidroxila, além de uma forte dependência entre estrutura cristalina, estequiometria e resposta óptica.

Entre os fosfatos de cálcio, a Hidroxiapatita (HA) destaca-se por sua semelhança química e estrutural com a fase mineral de ossos e dentes, além de seu uso em revestimentos bioativos, substitutos ósseos e sistemas de regeneração tecidual [24–28]. A literatura sobre HA e Fosfatos de Cálcio (CaP) indica que técnicas como FTIR, Espectroscopia Raman (Raman), Difração de Raios X (XRD), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e microscopia eletrônica são amplamente empregadas para avaliar cristalinidade, razão Ca/P, presença de fases secundárias, substituições iônicas, carbonatação, orientação preferencial e alterações nos modos vibracionais dos grupos PO_4^{3-} e OH^- [4–6, 29, 30]. Contudo, a maioria desses estudos baseia-se em respostas médias, obtidas em escalas micrométricas ou macroscópicas, o que limita a interpretação de variações locais em filmes finos, interfaces e regiões de baixa cristalinidade.

Apesar do avanço das aplicações da SINS em materiais orgânicos, inorgânicos e biominerais, ainda existe uma lacuna relevante quanto ao uso sistemático dessa técnica em fosfatos de cálcio, especialmente em filmes finos de HA. Os estudos disponíveis evidenciam o potencial da nanoespectroscopia infravermelha para identificar respostas vibracionais locais em materiais mineralizados;

porém, são raros os trabalhos que analisam simultaneamente amplitude e fase em sistemas de fosfato de cálcio [23, 31]. Além disso, falta uma abordagem consolidada que integre SINS, modelos de interação ponta–amostra, Relações de Kramers–Kronig (KKR) e caracterização multitécnica para interpretar a resposta vibracional de filmes finos de HA.

A detecção do sinal em SINS requer modelos que representem adequadamente a interação entre ponta, amostra e campo eletromagnético. Entre eles, o Modelo de Dipolo Finito (FDM) destaca-se por fornecer uma descrição analítica da interação de campo próximo [32–34]. Nesse modelo, a ponta é descrita como uma estrutura condutora acoplada eletrostaticamente à superfície do material, permitindo correlacionar a geometria da ponta, as propriedades ópticas da amostra e o sinal detectado experimentalmente [10, 35].

O sinal de campo próximo demodulado no n -ésimo harmônico pode ser representado por

$$E_n = S_n e^{i\phi_n} \sim (1 + r_p)^2 \alpha_{\text{eff},n} E_{\text{inc}}, \quad (1.1)$$

em que E_n representa o sinal complexo de campo próximo, S_n é a amplitude, ϕ_n é a fase, r_p é o coeficiente de reflexão de Fresnel para a polarização p , $\alpha_{\text{eff},n}$ é a polarizabilidade efetiva do sistema ponta–amostra e E_{inc} é o campo elétrico incidente.

Em experimentos de campo próximo, o sinal da amostra é geralmente normalizado por uma referência, reduzindo contribuições instrumentais e destacando a resposta local do material analisado [8, 32, 36]. Neste trabalho, a análise concentra-se nas grandezas normalizadas de amplitude e fase, pois essas quantidades refletem diretamente a resposta óptica efetiva do sistema ponta–amostra.

Considerando A como a amostra e B como a referência, a amplitude normalizada pode ser expressa como

$$S_n = \frac{S_{n,A}}{S_{n,B}} = \left| \frac{(1 + r_A)^2 \alpha_{\text{eff},n,A}}{(1 + r_B)^2 \alpha_{\text{eff},n,B}} \right|, \quad (1.2)$$

enquanto a fase normalizada é dada por

$$\phi_n = \arg \left[\frac{(1 + r_A)^2 \alpha_{\text{eff},n,A}}{(1 + r_B)^2 \alpha_{\text{eff},n,B}} \right]. \quad (1.3)$$

Essas expressões indicam que a amplitude e a fase normalizadas dependem da polarizabilidade efetiva do sistema ponta–amostra. No entanto, a conexão física entre essas grandezas ainda representa um desafio na interpretação de espectros de SINS. Frequentemente, amplitude e fase são analisadas de forma independente, ou a fase é discutida apenas qualitativamente.

Nesta tese, a relação entre amplitude e fase é investigada no contexto das grandezas normalizadas, explorando sua conexão por meio das relações de Kramers–Kronig. A principal contribuição

deste trabalho está na análise conjunta da amplitude e da fase normalizadas de espectros nano-infravermelhos, à luz das relações de Kramers–Kronig, possibilitando estabelecer uma conexão causal entre essas grandezas e avançar na compreensão da resposta óptica local em filmes finos de HA. ““

1.2 Objetivos

Visando interpretar a resposta complexa dos espectros de Espectroscopia de Nano-infravermelho por Radiação Síncrotron (SINS) em filmes finos de Hidroxiapatita (HA), este trabalho propõe uma abordagem que integra caracterização experimental, modelagem analítica e Relações de Kramers–Kronig (KKR). O foco está na análise conjunta da amplitude e da fase dos espectros de SINS, buscando correlacionar os modos vibracionais identificados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) convencional com aqueles medidos localmente em escala nanométrica.

1.2.1 Objetivo Geral

Interpretar os espectros de SINS de filmes finos de HA produzidos por *magnetron sputtering*, utilizando as KKR como ferramenta de análise para correlacionar a amplitude normalizada e a fase normalizada, bem como discutir sua relação com os modos vibracionais observados por FTIR convencional.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Produzir filmes finos de Fosfatos de Cálcio (CaP), com diferentes espessuras, por *magnetron sputtering*, e caracterizar sua morfologia, composição química e estrutura cristalina.
2. Avaliar os modos vibracionais dos grupos fosfato por meio de espectroscopia FTIR convencional e de SINS.
3. Interpretar o espectro de amplitude de SINS com base no Modelo de Interferometria Auto-Referenciada (SRIM) e discutir suas limitações para a descrição da fase.
4. Aplicar as KKR para reconstruir e avaliar o espectro de fase de SINS a partir da amplitude experimental normalizada.
5. Correlacionar os modos vibracionais identificados por FTIR e por SINS, mediante análise conjunta de amplitude e fase.

6. Propor uma metodologia complementar baseada nas KKR para discutir o cálculo de propriedades ópticas e dielétricas efetivas a partir de espectros experimentais normalizados de SINS.
7. Avaliar, por meio do Modelo de Dipolo Finito (FDM), a consistência causal entre amplitude normalizada e fase normalizada em sinais de campo próximo, considerando as condições de aplicabilidade da aproximação FDM–KKR.

1.3 Organização da tese

Para atingir os objetivos propostos, esta tese foi estruturada de modo a conduzir o leitor desde a fundamentação do problema científico até a interpretação experimental e teórica dos espectros no infravermelho de filmes finos de HA. O trabalho segue uma sequência que parte do contexto geral da espectroscopia vibracional e da caracterização de fosfatos de cálcio, avança para os modelos de campo próximo e para as KKR e culmina na análise dos resultados experimentais e na formulação da metodologia.

O Capítulo 1 apresenta o contexto do estudo, a motivação científica, a lacuna identificada na literatura, os objetivos geral e específicos e a organização da tese. São destacadas a importância da espectroscopia infravermelha na caracterização de materiais, as limitações das técnicas convencionais para acessar respostas locais em escala nanométrica, o papel da SINS na análise de amplitude e fase e a necessidade de modelos para interpretar a resposta complexa obtida em filmes finos de HA.

O Capítulo 2 reúne os fundamentos teóricos e experimentais necessários à compreensão dos sistemas investigados e das técnicas empregadas. Inicialmente, discutem-se os fosfatos de cálcio, com ênfase na HA, em sua estrutura cristalina, relevância biomédica e aplicação na forma de filmes finos. Em seguida, apresentam-se os princípios das técnicas experimentais utilizadas nesta tese, incluindo FTIR, Difração de Raios X em Incidência Rasante (GIXRD), XPS, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Reflectometria de Raios X (XRR), AFM e SINS. Esse capítulo estabelece a base físico-química e instrumental necessária à interpretação dos resultados apresentados nos capítulos posteriores.

O Capítulo 3 apresenta os modelos de campo próximo e as bases matemáticas das KKR. São discutidos o Modelo de Dipolo Pontual, o Modelo de Dipolo Finito (FDM), o Modelo de Interferometria Autorreferenciada (SRIM) baseado no FDM, além dos conceitos de causalidade, estrutura analítica, transformada de Hilbert, formulação integral e forma diferencial das KKR.

São descritas as conexões entre as partes real e imaginária de funções ópticas, bem como a relação entre refletância, fase e propriedades ópticas. Esse capítulo fornece a base conceitual necessária à

interpretação causal dos sinais complexos obtidos por SINS.

O Capítulo 4 descreve a metodologia experimental e computacional adotada. São apresentadas as condições de preparação dos filmes finos de HA por *magnetron sputtering*, os procedimentos de caracterização estrutural, química, morfológica e vibracional e as estratégias numéricas utilizadas na aplicação das KKR aos espectros experimentais. Também são detalhados o ajuste da amplitude pelo modelo SRIM, o cálculo da fase por meio das KKR, a estimativa qualitativa da refletância a partir de dados de FTIR e a abordagem complementar baseada no FDM para a análise da consistência entre amplitude e fase normalizadas.

Os resultados são organizados em três blocos principais. O Capítulo 5 apresenta os resultados referentes à estrutura, à composição e à morfologia dos filmes finos de HA. São discutidas as informações obtidas por XPS, XRD, GIXRD, TEM e técnicas complementares, visando compreender a formação dos filmes, sua estequiometria, cristalinidade, morfologia e evolução estrutural em função da espessura.

O Capítulo 6 discute a interpretação dos espectros de FTIR e SINS dos filmes de HA. São analisadas as respostas de amplitude e fase obtidas por SINS, sua relação com os modos vibracionais observados por FTIR, o ajuste da amplitude experimental pelo modelo SRIM, a reconstrução da fase por meio das KKR e a comparação entre as respostas macroscópicas e nanoespectroscópicas. Além disso, discutem-se os modos vibracionais com o apoio de cálculos teóricos, buscando relacionar estrutura, orientação preferencial e resposta óptica local.

O Capítulo 7 apresenta uma abordagem complementar para a reconstrução de fase e a extração de propriedades ópticas em SINS por meio do FDM e das KKR. São avaliados a função dielétrica simulada, os parâmetros complexos do FDM, a polarizabilidade efetiva, a relação entre amplitude e fase normalizadas e a consistência causal da resposta complexa normalizada. Também são discutidas as limitações do modelo FDM–KKR, as condições de aplicabilidade da aproximação proposta e sua interpretação como ferramenta complementar para a análise de sinais normalizados de campo próximo.

O Capítulo 8 reúne as conclusões gerais da tese. São sintetizadas as principais contribuições do trabalho, com destaque para a produção e a caracterização dos filmes finos de HA, a interpretação dos espectros de FTIR e SINS, a aplicação das KKR à reconstrução de fase, o uso do modelo SRIM para descrever a amplitude experimental e a formulação complementar baseada no FDM. São apresentadas, ainda, as limitações da abordagem proposta e as perspectivas para trabalhos futuros.

Por fim, os apêndices complementam o texto principal com detalhes computacionais e metodológicos. O Apêndice A apresenta os códigos em Python utilizados no cálculo numérico das KKR. O Apêndice B descreve o ajuste da amplitude experimental com o modelo SRIM. O Apêndice C de-

talha a conexão entre o modelo SRIM e a fase por meio das KKR. O Apêndice D reúne a análise qualitativa da refletância e da fase estimadas a partir de dados de ATR–FTIR.

Capítulo 2

Fundamentos experimentais

2.1 Fosfatos de Cálcio e Preparação de Filmes Finos

2.1.1 Os Fosfatos de Cálcio e a Hidroxiapatita

Os Fosfatos de Cálcio (CaP) constituem uma ampla família de compostos inorgânicos e bioinorgânicos, com ocorrência em depósitos minerais, rochas sedimentares e processos de biomineralização em seres vivos. Esses compostos apresentam grande relevância científica e tecnológica devido à sua diversidade estrutural, composição química variável, estabilidade em diferentes condições físico-químicas e semelhança com a fase mineral de tecidos calcificados. Suas aplicações abrangem desde o tratamento de solos para uso agrícola e a remediação ambiental de metais pesados até o desenvolvimento de biomateriais para medicina, odontologia e engenharia de tecidos [37–41].

A Tabela 2.1 apresenta as principais fases estequiométricas dos CaP, incluindo a fórmula química e o grupo espacial associado à estrutura cristalina estequiométrica. Essa classificação é importante porque pequenas variações na razão Ca/P, no grau de hidratação, na presença de grupos hidrogenofosfato e na organização cristalina podem modificar significativamente a solubilidade, a estabilidade e a resposta vibracional desses materiais [37–41].

A Fosfato Dicálcico Di-hidratado (DCPD), também conhecida como brushita, e a Fosfato Dicálcico Anidro (DCPA), conhecida como monetita, são fases de fosfato de cálcio frequentemente associadas a ambientes biológicos e minerais, incluindo corais e conchas marinhas. Essas fases apresentam maior solubilidade em meio fisiológico quando comparadas às apatitas mais estáveis, o que favorece sua utilização em cimentos ósseos e materiais de preenchimento temporário. Nesses sistemas, a dissolução progressiva do material pode facilitar a substituição por tecido ósseo neoformado [42,43].

O Fosfato Octacálcico (OCP) é frequentemente considerado uma fase precursora da apatita e está relacionado aos estágios iniciais da mineralização biológica. Sua estrutura lamelar, contendo cama-

das hidratadas e regiões apatíticas, favorece transformações graduais em direção a fases apatíticas mais estáveis. Por esse motivo, o OCP tem sido investigado em aplicações voltadas à regeneração óssea, formação de camadas bioativas e compreensão dos processos de nucleação mineral em sistemas biológicos [44].

O Fosfato Tricálcico (TCP), nas fases α e β , apresenta importância particular em biomateriais devido à sua taxa de reabsorção intermediária e maior estabilidade estrutural em comparação com fases mais solúveis, como a brushita e a monetita. O β -TCP é amplamente empregado como substituto ósseo sintético e em matrizes porosas que requerem suporte mecânico temporário associado à degradação controlada. Essa combinação de bioatividade, reabsorção e estabilidade torna o TCP uma fase importante no desenvolvimento de materiais para reparação e regeneração óssea [45].

Tabela 2.1: Classificação estrutural das principais fases dos fosfatos de cálcio (CaP), incluindo razão Ca/P, fórmula química e grupo espacial, adaptada de [37–41].

Compostos	Ca/P	Fórmula química	Grupo espacial
Brushita	1.00	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico Ia
Monetita	1.00	CaHPO_4	Triclínico P1
Octacálcio Fosfato (OCP)	1.33	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Triclínico P1
CaP Amorfo (ACP)	1.20–2.20	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	–
α -Tricálcio Fosfato (α -TCP)	1.50	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Monoclínico $\text{P2}_1/\text{a}$
β -Tricálcio Fosfato (β -TCP)	1.50	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Romboédrico R3cH
Hidroxiapatita (hexagonal)	1.67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hexagonal $\text{P6}_3/\text{m}$
Hidroxiapatita (monoclínica)	1.67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Monoclínico $\text{P2}_1/\text{b}$
Fluorapatita	1.67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Hexagonal $\text{P6}_3/\text{m}$

A HA, de fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é um dos CaP mais investigados, devido à sua ocorrência em sistemas biológicos, especialmente na fase mineral dos tecidos calcificados, bem como à sua biocompatibilidade e osteocondutividade [37, 38, 46]. A HA sintética, com diferentes graus de estequiometria, tem sido amplamente utilizada em regeneração óssea, revestimento de implantes metálicos e sistemas de liberação de fármacos [47–49].

Sua baixa taxa de dissolução em condições fisiológicas, elevada estabilidade química e estrutura cristalina semelhante à da fase mineral do tecido ósseo favorecem a osteocondução e a integração com o osso hospedeiro. Essas características justificam seu emprego em implantes metálicos, próteses e dispositivos biomédicos de longa permanência [50].

A HA cristaliza predominantemente no sistema hexagonal, com parâmetros de rede $a = b =$

0,9423 nm e $c = 0,6875$ nm [51, 52]. A célula unitária contém 10 íons de cálcio: quatro ocupam os sítios I, denominados CaI, e seis ocupam os sítios II, denominados CaII. Os sítios CaI organizam-se em colunas paralelas ao eixo c , coordenados a seis átomos de oxigênio pertencentes a diferentes grupos PO_4^{3-} , além de três oxigênios mais distantes. Os sítios CaII agrupam-se em arranjos triangulares equiláteros perpendiculares ao eixo c , interligados pelos grupos fosfato, cujos oxigênios se distribuem em direções paralelas e perpendiculares ao eixo c . Os íons OH^- situam-se aproximadamente 0,9 Å abaixo do plano definido pelos triângulos de cálcio [51, 52].

No plano ab , os sítios CaI configuram um arranjo hexagonal em $z = 0$ e $z = 1$, com um plano intermediário em $z = 1/2$. Os sítios CaII formam pares de triângulos em $z = 1/4$ e $z = 3/4$, com rotação relativa de 60° . A célula unitária contém ainda seis tetraedros PO_4^{3-} , três em $z = 1/4$ e três em $z = 3/4$, igualmente defasados de 60° , conforme ilustrado na Figura 2.1.

A estrutura da HA admite ampla substituição catiônica e aniônica, incluindo a substituição do cálcio por outros metais e dos grupos fosfato por carbonato, flúor ou cloro. Essas substituições podem modificar suas propriedades estruturais, mecânicas, químicas e biológicas, tornando a HA um dos materiais de maior destaque para aplicações biomédicas [51, 53, 54].

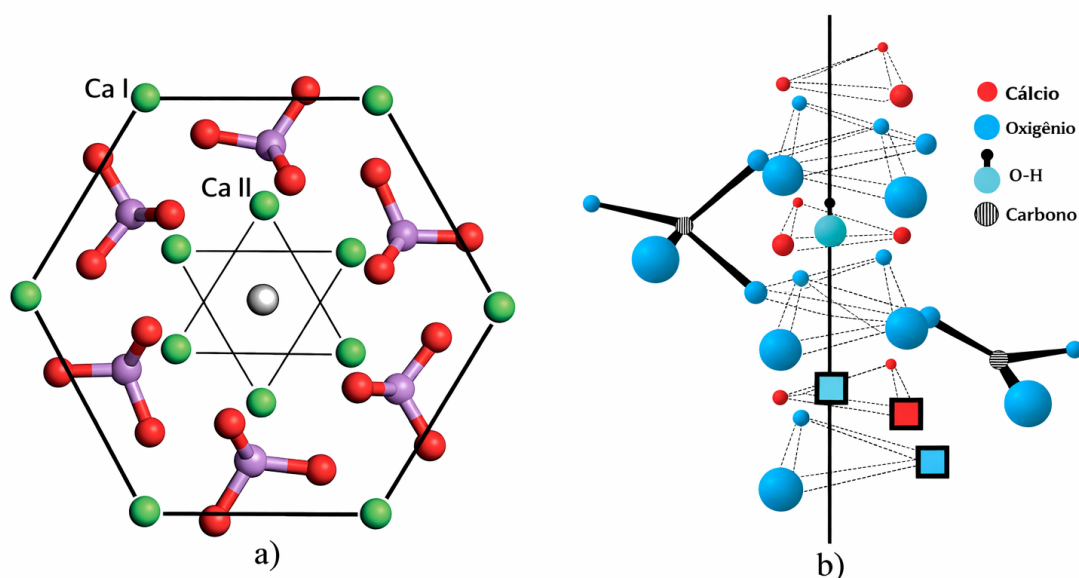


Figura 2.1: Estrutura cristalina da HA. (a) Projeção no plano ab , evidenciando a disposição hexagonal dos sítios CaI e a organização dos grupos PO_4^{3-} . (b) Vista ao longo do eixo c , destacando a disposição dos sítios CaII em arranjos triangulares e a posição dos íons OH^- na coluna central. Adaptado de [51, 52].

2.1.2 Filmes Finos de HA

Recobrimentos de HA na forma de filmes finos são amplamente empregados para modificar a superfície de implantes ósseos, com o objetivo de melhorar sua biocompatibilidade e favorecer sua integração com o tecido biológico. A deposição de HA sobre superfícies metálicas ou bioinertes confere propriedades osteocondutoras ao implante, promovendo uma interação mais direta com o tecido ósseo neoformado [55,56].

A modificação superficial de implantes por filmes finos permite ajustar parâmetros como rugosidade, energia de superfície, composição química, cristalinidade e espessura do recobrimento. Esses fatores influenciam diretamente processos biológicos importantes, como adesão celular, proliferação, diferenciação osteoblástica e formação de matriz mineralizada. Além disso, a superfície modificada pode atuar como plataforma para a incorporação de íons ou moléculas bioativas, ampliando o desempenho funcional do sistema implantável [49,57].

Além da resposta biológica, os filmes finos de HA podem melhorar propriedades superficiais relevantes, como resistência ao desgaste, estabilidade interfacial e proteção contra processos de degradação do substrato metálico. Nesse contexto, o controle da espessura, da cristalinidade, da estequiometria e da orientação preferencial torna-se fundamental, pois essas características influenciam a dissolução do recobrimento, a estabilidade da interface osso-implante e o crescimento ósseo subsequente [28,55].

O desenvolvimento de recobrimentos eficazes requer, portanto, a compreensão dos mecanismos de deposição, nucleação, crescimento e transformação de fases durante a formação do filme. Esses processos determinam o comportamento físico-químico e biológico do material, especialmente em sistemas nos quais podem coexistir fases apatíticas cristalinas, regiões amorfas ou fases precursoras de CaP. O controle dessas fases é essencial, uma vez que fases indesejáveis ou altamente instáveis podem modificar a resposta interfacial entre o meio biológico e o filme depositado [53,58,59].

Filmes Finos por Pulverização Catódica por Magnetron de Radiofrequência

A Sputtering por Magnetron Assistido por Radiofrequência (RFMS) tem sido amplamente empregada na deposição de recobrimentos de CaP, especialmente de HA, devido à sua capacidade de produzir filmes uniformes, com controle da espessura, da composição química e da formação de fases cristalinas [53,54,58,59]. Essa técnica é particularmente relevante para a preparação de recobrimentos bioativos, uma vez que permite depositar materiais cerâmicos sobre substratos metálicos ou bioinertes, mantendo controle sobre parâmetros que influenciam diretamente a adesão, a cristalinidade e a resposta biológica do filme.

O processo de RFMS baseia-se na ionização de um gás inerte, geralmente argônio, formando um

plasma responsável pela ejeção de partículas do alvo por colisão de íons Ar^+ com sua superfície. Em sistemas comerciais, o magnetron é constituído por um cátodo polarizado negativamente, ao qual o alvo é fixado, e por um ânodo aterrado. A configuração magnética, produzida por ímãs permanentes, permite confinar elétrons na região próxima ao alvo, aumentando a eficiência da ionização e favorecendo a estabilidade do plasma, conforme ilustrado na Figura 2.2 [57, 58, 60].

A interação entre o campo elétrico de radiofrequência, E , e o campo magnético estático, B , induz trajetórias helicoidais dos elétrons próximos à superfície do alvo. Esse confinamento aumenta o número de colisões entre elétrons e átomos de argônio, elevando a densidade de íons no plasma. Os íons Ar^+ , acelerados em direção ao cátodo, promovem a pulverização do material do alvo. As espécies ejetadas são então transportadas até o substrato, onde se condensam e dão origem ao filme fino [57, 60].

No caso da deposição de HA, a RFMS oferece vantagens importantes, como a possibilidade de controlar a taxa de deposição, a espessura do recobrimento e a composição relativa entre cálcio e fósforo. No entanto, a obtenção de filmes estequiométricos e cristalinos ainda representa um desafio. A deposição à temperatura ambiente, sem tratamento térmico *in situ* ou posterior, tende a produzir filmes com baixa cristalinidade, presença de regiões amorfas e razão Ca/P variável. Tratamentos térmicos acima de 500°C podem favorecer a reorganização estrutural e a formação de fases apatíticas mais cristalinas, embora também possam comprometer a integridade mecânica do recobrimento, induzir tensões residuais ou afetar a adesão ao substrato [61, 62].

Outro aspecto relevante é que o regime convencional de RFMS geralmente opera com baixas taxas de deposição para preservar a composição química do filme. Taxas de deposição muito elevadas podem intensificar efeitos de *back-sputtering*, modificar a razão Ca/P e comprometer a qualidade estrutural do recobrimento. Assim, a preparação de filmes finos de HA por RFMS exige um equilíbrio entre potência aplicada, pressão de trabalho, distância alvo-substrato, temperatura do substrato e tempo de deposição [57, 60].

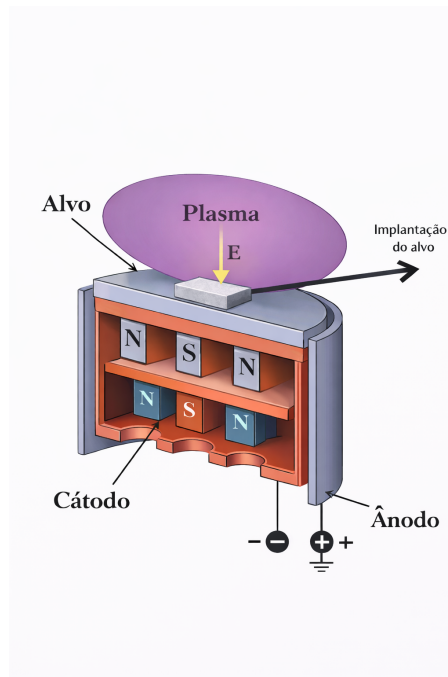


Figura 2.2: Esquema do sistema de RFMS, indicando o alvo, o plasma e a configuração magnética responsável pelo confinamento dos elétrons na região próxima ao alvo.

2.1.3 Sistema de Pulverização Catódica por Magnetron em Ângulo Reto

O Sputtering por Magnetron em Ângulo Reto (RAMS) é uma configuração de deposição física de vapor empregada para a preparação controlada de revestimentos biocerâmicos, especialmente filmes finos de HA e outros CaP. Essa técnica deriva dos sistemas de pulverização catódica por magnetron, mas utiliza uma geometria particular, na qual dois magnetrons idênticos são posicionados face a face, com os alvos orientados perpendicularmente ao plano do substrato, em uma configuração *off-axis* [58,59,63].

A principal característica do sistema RAMS é o arranjo magnético projetado para alinhar o campo magnético, B , ao longo do eixo dos magnetrons. Essa configuração intensifica o confinamento eletrônico tanto na região central do plasma quanto nas zonas próximas aos alvos, aumentando a eficiência de ionização dos gases de trabalho e favorecendo maior estabilidade da descarga. Como consequência, o sistema permite obter taxas de deposição adequadas para a produção de filmes finos, preservando o controle sobre a composição e a morfologia do recobrimento [58,59,63].

Cada porta-alvo é composto por eletrodos cilíndricos concêntricos de cobre, eletricamente isolados, que delimitam as regiões correspondentes ao cátodo e ao ânodo. Essa separação ocorre em uma escala espacial comparável ao espaço escuro de Crookes, região na qual a densidade de plasma é reduzida. O campo magnético é gerado por ímãs permanentes, enquanto a estabilidade térmica do conjunto é mantida por um sistema de refrigeração líquida controlada, evitando variações significati-

vas na intensidade do campo e nas condições de deposição [58, 59, 63].

A geometria do RAMS favorece maior densidade eletrônica e maior eficiência de ionização dos gases de trabalho, tipicamente argônio e oxigênio, representados por Ar e O₂. O plasma resultante torna-se mais energético e estável, contribuindo para a ejeção eficiente de espécies do alvo e para o transporte dessas espécies até o substrato. Além disso, o posicionamento do porta-substrato em uma região de campo magnético reduzido minimiza a incidência direta de íons energéticos sobre o filme em crescimento, reduzindo processos de *re-sputtering* que poderiam comprometer a estequiometria e a uniformidade do recobrimento [58, 59, 63].

Nessa configuração, podem ser obtidas taxas de crescimento da ordem de nanômetros por minuto utilizando alvos de HA. O porta-amostras opera em potencial flutuante, Φ_w , o que pode induzir polarização superficial durante a deposição e influenciar a mobilidade das espécies adsorvidas na superfície. Esse efeito contribui para a organização estrutural do revestimento e pode afetar diretamente propriedades como cristalinidade, orientação preferencial, rugosidade e resposta vibracional dos filmes depositados [58, 59, 63].

No contexto desta tese, o uso do RAMS é particularmente relevante porque a geometria *off-axis* e o controle do plasma permitem produzir filmes finos de HA com diferentes espessuras, preservando condições adequadas para a investigação da evolução estrutural e vibracional do material. Dessa forma, as características do processo de deposição estão diretamente relacionadas às respostas observadas posteriormente por FTIR, XRD, XPS, TEM e SINS.

2.2 Técnicas analíticas

Esta seção apresenta os fundamentos das principais técnicas utilizadas neste trabalho, com ênfase na FTIR e na SINS. A FTIR fornece a base macroscópica para a identificação dos modos vibracionais dos filmes de CaP, permitindo reconhecer bandas associadas aos grupos fosfato e avaliar a resposta vibracional média das amostras. A SINS, por sua vez, estende essa análise para a escala nanométrica, combinando a sensibilidade espectral do infravermelho com a resolução espacial da s-SNOM. Dessa forma, a relação entre FTIR e SINS constitui um dos eixos centrais da interpretação espectroscópica desenvolvida nesta tese, pois permite comparar a resposta vibracional convencional com a resposta local de campo próximo, composta por amplitude e fase.

Além das técnicas vibracionais, são discutidos métodos complementares de caracterização estrutural, morfológica e química, incluindo XRD, GIXRD, XRR, XPS e TEM. Essas técnicas fornecem informações sobre cristalinidade, orientação preferencial, espessura, rugosidade, composição química, estados de ligação, morfologia e organização nanométrica dos filmes. Em conjunto, elas

permitem construir uma descrição multiescala dos filmes finos estudados, conectando composição, estrutura e resposta vibracional. Essa integração é essencial para interpretar fisicamente os espectros de FTIR e SINS, bem como para relacionar as propriedades estruturais dos filmes de HA com suas respostas ópticas locais.

2.2.1 Espectroscopia Infravermelha Nanoestruturada por Síncrotron

A Espectroscopia de Nanoinfravermelho por Radiação Síncrotron (SINS) combina a resolução espacial nanométrica da Microscopia Óptica de Campo Próximo do Tipo Espalhamento (s-SNOM) com a capacidade espectral das técnicas de infravermelho baseadas em transformada de Fourier. Nesse arranjo, a ponta do Microscopia de Força Atômica (AFM) atua simultaneamente como sonda topográfica e nanoantena óptica, concentrando o campo eletromagnético incidente em uma região localizada da superfície da amostra. Como resultado, torna-se possível obter informações vibracionais em escala nanométrica, superando o limite de difração da espectroscopia infravermelha convencional [8, 9, 64].

Em experimentos de SINS, o campo infravermelho incidente interage com o sistema ponta-amostra, gerando um campo espalhado que carrega informações sobre a resposta óptica local do material. Diferentemente de uma medida convencional de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), na qual se obtém principalmente uma resposta macroscópica de absorvância, transmitância ou refletância, a SINS permite acessar uma resposta complexa de campo próximo, composta por amplitude e fase. A amplitude está associada à magnitude do campo espalhado, enquanto a fase contém informações relacionadas à resposta dispersiva, às perdas ópticas e à absorção local da amostra [9, 64].

No regime espectroscópico, o sinal de campo próximo é geralmente analisado em termos de um contraste complexo, obtido pela razão entre o sinal medido na amostra e o sinal medido em uma referência com propriedades ópticas conhecidas. Esse procedimento de normalização reduz contribuições instrumentais e permite destacar a resposta local associada ao material investigado. O contraste complexo de campo próximo no harmônico n pode ser escrito como

$$\eta_n(\omega) = \frac{\sigma_n(\omega)}{\sigma_{n,\text{ref}}(\omega)} = \frac{S_{n,\text{amostra}}(\omega)}{S_{n,\text{ref}}(\omega)} \exp [i(\Phi_{n,\text{amostra}}(\omega) - \Phi_{n,\text{ref}}(\omega))], \quad (2.1)$$

em que $\eta_n(\omega)$ representa o contraste complexo de campo próximo, $\sigma_n(\omega)$ é o coeficiente complexo de espalhamento no harmônico n , $S_n(\omega)$ é a amplitude e $\Phi_n(\omega)$ é a fase do campo próximo. Os índices “amostra” e “ref” indicam, respectivamente, o sinal medido na amostra investigada e na referência experimental, usualmente um material com resposta óptica conhecida, como ouro ou

silício [8, 64].

A amplitude espectral normalizada é obtida pelo módulo do contraste complexo:

$$S_n(\omega) = |\eta_n(\omega)| = \frac{S_{n,\text{amostra}}(\omega)}{S_{n,\text{ref}}(\omega)}. \quad (2.2)$$

De forma análoga, a fase espectral normalizada é dada pela diferença entre a fase medida na amostra e a fase medida na referência:

$$\Phi_n(\omega) = \arg[\eta_n(\omega)] = \Phi_{n,\text{amostra}}(\omega) - \Phi_{n,\text{ref}}(\omega). \quad (2.3)$$

É importante destacar que, nesta tese, a amplitude e a fase discutidas no contexto da SINS correspondem aos sinais normalizados em relação a uma referência experimental. Portanto, a resposta complexa analisada não deve ser confundida com o sinal bruto diretamente detectado no experimento, mas sim com uma grandeza efetiva normalizada, construída para reduzir efeitos instrumentais e realçar a resposta óptica local da amostra.

Quando a radiação infravermelha é fornecida por uma fonte de síncrotron, a técnica é usualmente denominada SINS. Quando a excitação é realizada por uma fonte laser de banda larga, o método é frequentemente referido na literatura como Nanoespectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (nano-FTIR) [8, 9]. Ambas as abordagens compartilham o princípio de detecção de campo próximo, mas diferem quanto à fonte de radiação, faixa espectral acessível, brilho, estabilidade e condições experimentais.

A partir da forma complexa do contraste de campo próximo normalizado,

$$\eta_n(\omega) = S_n(\omega)e^{i\Phi_n(\omega)}, \quad (2.4)$$

as componentes real e imaginária do sinal podem ser obtidas diretamente por

$$\text{Re}[\eta_n(\omega)] = S_n(\omega) \cos [\Phi_n(\omega)], \quad (2.5)$$

e

$$\text{Im}[\eta_n(\omega)] = S_n(\omega) \sin [\Phi_n(\omega)]. \quad (2.6)$$

Essas expressões mostram que a amplitude normalizada $S_n(\omega)$ e a fase normalizada $\Phi_n(\omega)$ podem ser tratadas como componentes complementares de uma resposta complexa efetiva de campo próximo. Nesse contexto, a parte real está associada à componente dispersiva do contraste óptico local, enquanto a parte imaginária está relacionada à componente dissipativa ou absorptiva da resposta nanoespectral.

A parte imaginária do contraste de campo próximo é frequentemente denominada nanoabsorção, especialmente em sistemas com absorções fracas, como polímeros, devido à sua semelhança qualitativa com a resposta observada no FTIR convencional. Entretanto, essa correspondência deve ser interpretada com cautela em materiais com absorção intensa ou resposta dielétrica complexa, como silicatos, óxidos e CaP. Nesses sistemas, a amplitude, a fase e as componentes real e imaginária do sinal podem ser fortemente influenciadas pela interação ponta–amostra, pela geometria experimental, pelo acoplamento de campo próximo, pela normalização adotada e pela própria resposta óptica complexa do material [9, 64].

Assim, a SINS fornece não apenas informação vibracional local, mas também uma resposta complexa normalizada que pode ser explorada para investigar propriedades ópticas efetivas em escala nanométrica. Essa característica torna a técnica particularmente relevante para o estudo de filmes finos de HA, nos quais variações de espessura, cristalinidade, orientação preferencial e desordem estrutural podem modificar simultaneamente a amplitude e a fase dos modos vibracionais observados.

A interpretação quantitativa dos espectros de SINS, portanto, exige compreender como o sinal de campo próximo é gerado, como as contribuições de fundo são reduzidas, como a modulação da ponta permite separar a resposta local da resposta de fundo e como a detecção interferométrica possibilita recuperar amplitude e fase. Esses aspectos são discutidos nas seções seguintes.

2.2.2 Supressão do Sinal de Fundo

Contribuição de Espalhamento de Fundo

Em experimentos de SINS, a radiação incidente não interage exclusivamente com a região localizada entre a ponta e a amostra. Além do *gap* ponta–amostra, a iluminação também pode atingir o corpo da ponta, o suporte mecânico e regiões mais extensas da superfície da amostra. Essas contribuições produzem um campo espalhado adicional, geralmente denominado sinal de fundo, que se soma ao sinal local de campo próximo e pode dificultar a interpretação espectral da resposta nano-infravermelha [64].

O campo total retroespalhado pode ser representado por

$$E_s(\omega) = \sigma(\omega) E_{i,z}(\omega) = [\sigma_{nf}(\omega) + \sigma_{bg}(\omega)] E_{i,z}(\omega), \quad (2.7)$$

em que $E_s(\omega)$ representa o campo espalhado total, $E_{i,z}(\omega)$ é a componente local do campo incidente na direção z , $\sigma_{nf}(\omega)$ é o coeficiente complexo de espalhamento de campo próximo e $\sigma_{bg}(\omega)$ é o coeficiente complexo associado ao espalhamento de fundo.

Em forma polar, a contribuição de fundo pode ser escrita como

$$\sigma_{bg}(\omega) = S_{bg}(\omega)e^{i\Phi_{bg}(\omega)}, \quad (2.8)$$

em que $S_{bg}(\omega)$ representa a amplitude do sinal de fundo e $\Phi_{bg}(\omega)$ sua fase associada. Assim, o coeficiente total de espalhamento é dado por

$$\sigma(\omega) = \sigma_{nf}(\omega) + \sigma_{bg}(\omega). \quad (2.9)$$

O termo $\sigma_{bg}(\omega)$ tende a variar fracamente com a distância ponta–amostra, H , pois está associado principalmente ao espalhamento do corpo da ponta, à reflexão especular da superfície e a contribuições ópticas não localizadas. Por outro lado, o termo $\sigma_{nf}(\omega)$ apresenta forte dependência não linear com H , especialmente quando a separação ponta–amostra é pequena. Essa diferença de dependência espacial é essencial para separar, ao menos parcialmente, a contribuição local de campo próximo da contribuição de fundo [64].

Dessa forma, a supressão do sinal de fundo constitui uma etapa fundamental na interpretação quantitativa dos espectros de SINS. Sem essa separação, a amplitude e a fase medidas podem conter contribuições não locais que não representam diretamente a resposta óptica da região nanométrica investigada. Por esse motivo, estratégias experimentais como a modulação vertical da ponta, a demodulação em harmônicos superiores e a detecção interferométrica são utilizadas para realçar a contribuição de campo próximo e reduzir a influência do espalhamento de fundo.

Modulação no Modo *Tapping*

No modo *tapping*, a ponta do AFM oscila periodicamente próxima à superfície da amostra com frequência mecânica Ω . Como consequência, a distância ponta–amostra varia no tempo, modulando a intensidade da interação de campo próximo [64, 65]. Essa separação pode ser representada por

$$H(t) = H_{\min} + \Delta H [1 + \cos(\Omega t)], \quad (2.10)$$

em que $H_{\min}$ representa a distância mínima atingida pelo ápice da ponta em relação à superfície, enquanto ΔH corresponde à amplitude de oscilação. A forma específica de $H(t)$ pode variar conforme a convenção adotada para a fase da oscilação, mas o ponto central é que a resposta óptica do sistema ponta–amostra passa a ser periodicamente modulada pela vibração mecânica da ponta.

Nessas condições, o coeficiente complexo de espalhamento $\sigma[H(t), \omega]$ torna-se uma função periódica no tempo. Assim, sua resposta pode ser decomposta em componentes harmônicas da frequência de oscilação da ponta por meio de uma expansão de Fourier:

$$\sigma[H(t), \omega] = \sum_{n=0}^{\infty} \sigma_n(\omega) \cos(n\Omega t), \quad (2.11)$$

em que $\sigma_n(\omega)$ representa o coeficiente complexo de espalhamento demodulado no n -ésimo harmônico. Essa demodulação é fundamental porque permite separar a contribuição local de campo próximo das contribuições ópticas de fundo.

Cada componente harmônica pode ser escrita, de maneira geral, como

$$\sigma_n(\omega) = \sigma_{\text{nf},n}(\omega) + \sigma_{\text{bg},n}(\omega), \quad (2.12)$$

em que $\sigma_{\text{nf},n}(\omega)$ corresponde à contribuição de campo próximo no harmônico n , enquanto $\sigma_{\text{bg},n}(\omega)$ representa a contribuição de fundo no mesmo harmônico.

A razão pela qual a demodulação em harmônicos superiores é eficiente está relacionada à dependência espacial distinta dessas duas contribuições. O sinal de fundo varia lentamente com a distância ponta–amostra, enquanto o sinal de campo próximo apresenta forte dependência não linear com $H(t)$, especialmente quando a ponta se aproxima da superfície. Por isso, ao demodular o sinal em harmônicos superiores, a contribuição de campo próximo é realçada em relação ao fundo. Em geral, para $n \geq 2$, espera-se que

$$\sigma_{\text{nf},n}(\omega) \gg \sigma_{\text{bg},n}(\omega), \quad n \geq 2. \quad (2.13)$$

Essa propriedade justifica o uso dos harmônicos superiores em experimentos de s-SNOM e SINS, nos quais os sinais demodulados, especialmente em $n = 2$, $n = 3$ ou ordens superiores, são empregados para aumentar o contraste local e reduzir a influência do espalhamento de fundo [64, 65].

Portanto, a modulação no modo *tapping* constitui uma etapa essencial na detecção de campo próximo. Ela transforma a dependência espacial da interação ponta–amostra em uma assinatura harmônica, permitindo isolar a resposta nano-óptica local e recuperar, de forma mais robusta, a amplitude e a fase associadas ao sinal de SINS.

Demodulação do Sinal

O sinal detectado experimentalmente em experimentos de s-SNOM e SINS corresponde à intensidade óptica resultante do campo espalhado pela ponta. Como a intensidade é proporcional ao módulo quadrado do campo elétrico total espalhado, pode-se escrever

$$U(\omega) \propto I(\omega) \propto E_s(\omega) E_s^*(\omega) = |\sigma_{\text{nf}}(\omega) + \sigma_{\text{bg}}(\omega)|^2 |E_{i,z}(\omega)|^2. \quad (2.14)$$

Nesta expressão, $E_s(\omega)$ representa o campo espalhado total, formado pela soma da contribuição de campo próximo, $\sigma_{\text{nf}}(\omega)$, e da contribuição de fundo, $\sigma_{\text{bg}}(\omega)$. Ambas as contribuições multiplicam a componente local do campo incidente, $E_{i,z}(\omega)$. Assim, o detector não mede diretamente apenas o sinal de campo próximo, mas sim uma intensidade resultante da interferência entre as diferentes contribuições presentes no espalhamento [64].

Como a ponta do AFM opera em modo *tapping*, a distância ponta–amostra varia periodicamente no tempo. Essa modulação temporal faz com que o coeficiente de espalhamento também oscile com a frequência fundamental Ω e com seus harmônicos. Para isolar essas componentes, utiliza-se a demodulação no harmônico $n\Omega$, que permite extrair a contribuição associada ao coeficiente complexo $\sigma_n(\omega)$.

De forma geral, a componente demodulada do sinal pode ser escrita como uma projeção sobre o harmônico $n\Omega$:

$$U_n(\omega) \propto \frac{1}{T} \int_0^T U(t, \omega) e^{in\Omega t} dt, \quad (2.15)$$

em que

$$T = \frac{2\pi}{\Omega} \quad (2.16)$$

é o período de oscilação da ponta. A integral da equação 2.15 atua como uma projeção harmônica, permitindo separar o sinal detectado de acordo com as diferentes componentes geradas pela modulação mecânica da ponta.

Como a contribuição de fundo varia lentamente com a distância ponta–amostra, sua presença é mais significativa nas componentes de baixa ordem. Por outro lado, a contribuição de campo próximo apresenta forte dependência não linear com a distância $H(t)$, o que favorece sua presença nos harmônicos superiores. Dessa forma, para $n \geq 2$, a demodulação tende a realçar a contribuição local de campo próximo e reduzir a influência do fundo.

Em uma aproximação interferométrica, para ordens harmônicas superiores, o termo dominante do sinal demodulado pode ser escrito como

$$U_n(\omega) \propto \sigma_{\text{nf},n}(\omega) \sigma_{\text{bg},0}^*(\omega) + \sigma_{\text{nf},n}^*(\omega) \sigma_{\text{bg},0}(\omega), \quad (2.17)$$

em que $\sigma_{\text{nf},n}(\omega)$ representa a componente de campo próximo no harmônico n , enquanto $\sigma_{\text{bg},0}(\omega)$ representa a componente média, ou de ordem zero, do sinal de fundo. Essa expressão mostra que o sinal demodulado pode ser interpretado como um termo de interferência entre a resposta local de campo próximo e a contribuição média do fundo.

Considerando a forma polar das contribuições,

$$\sigma_{\text{nf},n}(\omega) = S_n(\omega)e^{i\Phi_n(\omega)}, \quad (2.18)$$

e

$$\sigma_{\text{bg},0}(\omega) = S_{\text{bg},0}(\omega)e^{i\Phi_{\text{bg},0}(\omega)}, \quad (2.19)$$

em que $S_n(\omega)$ e $\Phi_n(\omega)$ representam, respectivamente, a amplitude e a fase do campo próximo no harmônico n , enquanto $S_{\text{bg},0}(\omega)$ e $\Phi_{\text{bg},0}(\omega)$ representam a amplitude e a fase da componente média do fundo.

Substituindo as formas polares na equação 2.17, obtém-se

$$U_n(\omega) \propto 2S_n(\omega)S_{\text{bg},0}(\omega) \cos [\Phi_n(\omega) - \Phi_{\text{bg},0}(\omega)]. \quad (2.20)$$

A equação 2.20 evidencia que o sinal medido após a demodulação depende não apenas da amplitude do campo próximo, mas também da diferença de fase entre a contribuição local e a componente média do fundo. Em outras palavras, a detecção é sensível tanto à intensidade quanto à fase relativa entre essas contribuições.

Esse ponto é central para a interpretação dos espectros de s-SNOM e SINS, uma vez que a informação experimental extraída resulta da interferência entre diferentes termos do espalhamento. Portanto, a demodulação harmônica não apenas reduz o sinal de fundo, mas também permite acessar uma resposta complexa de campo próximo, composta por amplitude e fase, que pode ser posteriormente normalizada em relação a uma referência experimental [64, 66].

2.2.3 Detecção Interferométrica Pseudo-Heteródina

Após a demodulação harmônica do sinal, a contribuição de campo próximo é realçada em relação ao sinal de fundo. No entanto, a intensidade detectada ainda pode conter dependência da fase relativa entre o campo espalhado pela ponta e o campo de referência. Por esse motivo, a recuperação quantitativa da resposta complexa em experimentos de s-SNOM e SINS requer uma estratégia interferométrica capaz de separar a amplitude e a fase do campo próximo. A detecção pseudo-heteródina permite realizar essa separação, possibilitando extrair de forma independente a amplitude $S_n(\omega)$ e a fase $\Phi_n(\omega)$ associadas ao sinal demodulado [8, 64].

O princípio da detecção pseudo-heteródina está ilustrado na Figura 2.3. Nesse esquema, o campo espalhado pela ponta interfere com um feixe de referência proveniente de um interferômetro. A fase

do feixe de referência é modulada pela oscilação de um espelho localizado no braço de referência. Essa modulação introduz bandas laterais no sinal detectado, permitindo recuperar a resposta complexa do campo próximo a partir de componentes demoduladas em frequências específicas [8, 66].

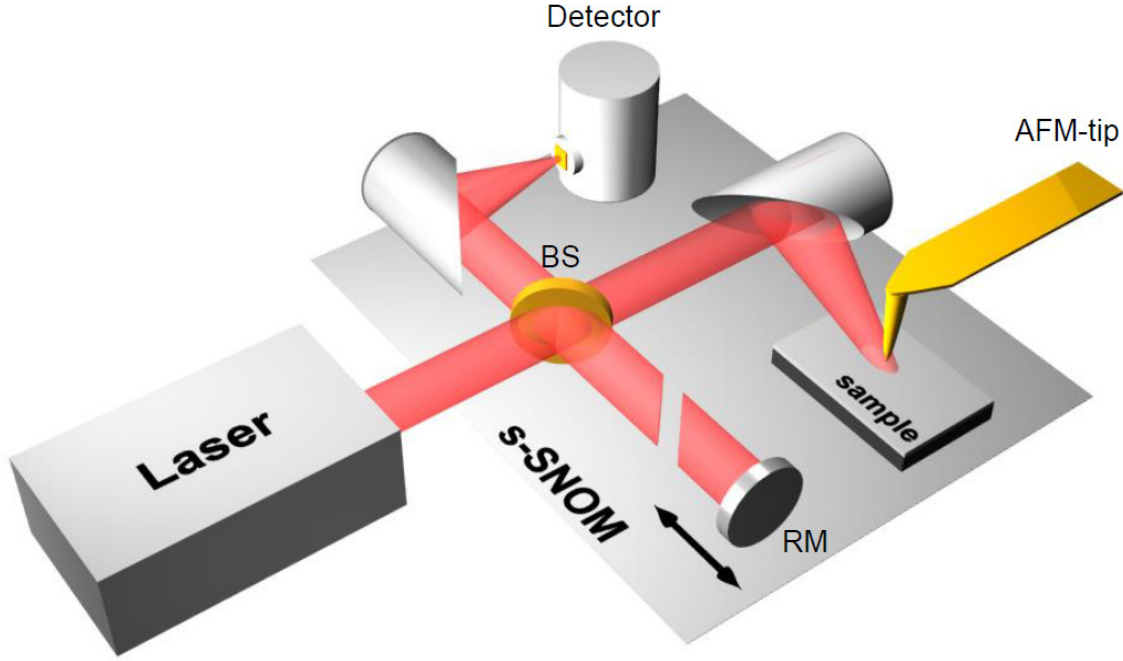


Figura 2.3: Esquema da detecção interferométrica pseudo-heteródina utilizada em s-SNOM. O campo espalhado pela ponta interfere com um feixe de referência cuja fase é modulada pela oscilação de um espelho no braço do interferômetro. Essa modulação introduz bandas laterais no sinal detectado, permitindo a recuperação independente da amplitude e da fase do campo próximo. Adaptado de [8].

Na detecção pseudo-heteródina, o espelho do braço de referência oscila com frequência M , produzindo uma modulação periódica da fase do campo de referência. O campo de referência pode ser escrito como

$$E_R(t) = \rho \sum_m J_m(\gamma) \exp \left[i \left(\psi_R + \frac{m\pi}{2} \right) \right] \exp(imMt), \quad (2.21)$$

em que $J_m(\gamma)$ são funções de Bessel de primeira espécie de ordem m , γ representa a profundidade de modulação de fase, ρ é a amplitude do campo de referência e ψ_R é a fase inicial do feixe de referência.

Como a ponta do AFM também oscila em modo *tapping*, com frequência mecânica Ω , o sinal espalhado contém componentes harmônicas associadas à frequência $n\Omega$. A interferência entre o campo espalhado pela ponta e o campo de referência modulado em fase gera componentes espectrais em bandas laterais dadas por

$$f_{n,m} = n\Omega + mM, \quad (2.22)$$

em que n representa a ordem harmônica da oscilação da ponta e m representa a ordem da modulação pseudo-heteródina do espelho de referência.

A demodulação nessas frequências laterais permite recuperar a contribuição complexa associada ao campo próximo [8, 64, 66]. As amplitudes demoduladas podem ser escritas como

$$u_{n,m} = 2\kappa\rho J_m(\gamma)s_{s,n} \cos\left(\varphi_{s,n} - \Psi_R - \frac{m\pi}{2}\right), \quad (2.23)$$

em que κ representa uma constante instrumental, $s_{s,n}$ é a amplitude do campo espalhado no harmônico n e $\varphi_{s,n}$ é a fase correspondente.

Uma escolha usual consiste em utilizar as bandas laterais de ordens $m = 1$ e $m = 2$. Para uma profundidade de modulação $\gamma = 2,63$, tem-se aproximadamente

$$J_1(\gamma) = J_2(\gamma), \quad (2.24)$$

o que permite obter duas componentes ortogonais da resposta complexa do campo próximo. Nessas condições, o coeficiente complexo de campo próximo no harmônico n pode ser escrito, de forma proporcional, como

$$\sigma_{\text{nf},n} \propto u_{n,2} + iu_{n,1}. \quad (2.25)$$

A amplitude do campo próximo é então obtida por

$$s_{\text{nf},n} \propto \sqrt{u_{n,1}^2 + u_{n,2}^2}, \quad (2.26)$$

enquanto a fase pode ser estimada por

$$\phi_{\text{nf},n} = \tan^{-1}\left(\frac{u_{n,1}}{u_{n,2}}\right). \quad (2.27)$$

Essas relações mostram que a detecção pseudo-heteródina permite reconstruir a resposta complexa do campo próximo, separando experimentalmente as informações de amplitude e fase. Essa característica é essencial para a interpretação quantitativa dos espectros de s-SNOM e SINS, uma vez que a análise da fase fornece informações complementares à amplitude e permite investigar a resposta dispersiva, dissipativa e vibracional local da amostra [8, 64].

Contraste de Campo Próximo

Na detecção pseudo-heteródina, o sinal detectado no harmônico n é proporcional ao coeficiente complexo de espalhamento de campo próximo, $\sigma_{nf,n}(\omega)$. Entretanto, a intensidade medida no detector também depende da resposta instrumental do sistema óptico, da potência incidente, da eficiência de coleta, da geometria experimental e de contribuições residuais de fundo. Esses fatores dificultam estabelecer uma relação direta entre o sinal bruto medido e a polarizabilidade efetiva associada à interação ponta–amostra.

Uma forma de reduzir essa dependência instrumental consiste em normalizar o sinal medido em relação a uma amostra de referência cujas propriedades ópticas sejam conhecidas ou suficientemente estáveis na região espectral analisada. Metais nobres, como o ouro, ou semicondutores, como o silício, são frequentemente utilizados como referências experimentais. A razão entre o sinal da amostra e o sinal da referência define o contraste de campo próximo. Essa quantidade reduz a influência da resposta do sistema experimental e permite comparar diferentes regiões da amostra ou diferentes materiais em termos de uma resposta óptica relativa [8, 64].

O contraste complexo de campo próximo no harmônico n pode ser escrito como

$$\eta_n(\omega) = \frac{\sigma_n(\omega)}{\sigma_{n,\text{ref}}(\omega)} = \frac{S_{n,\text{amostra}}(\omega)}{S_{n,\text{ref}}(\omega)} \exp [i(\Phi_{n,\text{amostra}}(\omega) - \Phi_{n,\text{ref}}(\omega))]. \quad (2.28)$$

Nessa expressão, $\sigma_n(\omega)$ representa o coeficiente complexo de espalhamento associado à amostra no harmônico n , enquanto $\sigma_{n,\text{ref}}(\omega)$ representa o coeficiente correspondente à referência. As grandezas $S_{n,\text{amostra}}(\omega)$ e $S_{n,\text{ref}}(\omega)$ correspondem às amplitudes medidas na amostra e na referência, respectivamente. De forma análoga, $\Phi_{n,\text{amostra}}(\omega)$ e $\Phi_{n,\text{ref}}(\omega)$ representam as fases correspondentes.

Assim, a amplitude normalizada é dada por

$$S_n^{\text{norm}}(\omega) = |\eta_n(\omega)| = \frac{S_{n,\text{amostra}}(\omega)}{S_{n,\text{ref}}(\omega)}, \quad (2.29)$$

enquanto a fase normalizada pode ser escrita como

$$\Phi_n^{\text{norm}}(\omega) = \arg [\eta_n(\omega)] = \Phi_{n,\text{amostra}}(\omega) - \Phi_{n,\text{ref}}(\omega). \quad (2.30)$$

Portanto, o contraste complexo $\eta_n(\omega)$ descreve a resposta óptica relativa do material investigado no regime de campo próximo. Essa resposta normalizada é a grandeza efetivamente utilizada na interpretação espectroscópica, pois combina a informação de amplitude e fase em uma única função complexa:

$$\eta_n(\omega) = S_n^{\text{norm}}(\omega) e^{i\Phi_n^{\text{norm}}(\omega)}. \quad (2.31)$$

É importante destacar que o contraste de campo próximo não elimina necessariamente todas as contribuições instrumentais, geométricas ou associadas ao acoplamento ponta–amostra. No entanto, a normalização reduz fatores comuns entre a amostra e a referência, tornando a resposta obtida mais adequada para comparações espectrais e para análises baseadas em modelos de campo próximo. Por esse motivo, ao longo desta tese, a discussão sobre amplitude, fase e relações de Kramers–Kronig refere-se principalmente à resposta complexa normalizada, e não ao sinal bruto detectado diretamente no experimento.

No caso dos filmes finos de HA, essa distinção é essencial, pois a resposta local pode ser influenciada pela espessura do filme, pela cristalinidade, pela orientação preferencial, pela presença de fases precursoras e pela interação com o substrato. Dessa forma, o contraste de campo próximo fornece uma representação mais apropriada para comparar as respostas de SINS entre diferentes regiões ou diferentes espessuras, permitindo relacionar a amplitude e a fase normalizadas com a resposta vibracional local dos grupos fosfato.

2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica amplamente empregada para investigar a interação da radiação infravermelha com a matéria. O espectro obtido resulta da absorção de radiação em números de onda específicos, associados aos modos vibracionais das ligações químicas presentes na amostra. Dessa forma, a FTIR fornece informações sobre estrutura molecular, grupos funcionais, composição química e modificações estruturais em materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos, poliméricos e cerâmicos [2, 3, 67, 68].

A técnica é amplamente utilizada na identificação de substâncias, comparação entre materiais, controle de qualidade, monitoramento de reações, análise de misturas e quantificação. Entre suas principais vantagens destacam-se a rapidez de aquisição, a elevada razão sinal–ruído, a precisão na escala espectral e a versatilidade de aplicação a sólidos, líquidos, pós, filmes finos, fibras, pastas, gases e superfícies, dependendo do modo de amostragem adotado.

No contexto desta tese, a FTIR desempenha um papel central porque fornece a resposta vibracional macroscópica dos filmes finos de HA. Essa resposta permite identificar as bandas associadas aos grupos fosfato, hidroxila e possíveis espécies substituintes ou precursoras, servindo como referência para a interpretação dos espectros obtidos por SINS. Assim, a FTIR atua como uma base espectroscópica convencional para correlacionar os modos vibracionais observados em escala macroscópica com aqueles analisados localmente em escala nanométrica.

Princípio interferométrico da técnica

O espectrômetro de FTIR baseia-se no interferômetro de Michelson. Nesse arranjo, a radiação proveniente da fonte é dividida por um divisor de feixe, ou *beam splitter*, em dois caminhos ópticos: um direcionado a um espelho fixo e outro a um espelho móvel. Após a reflexão em cada braço do interferômetro, os feixes retornam ao divisor, onde se recombina e produzem um sinal de interferência. Esse sinal, após interagir com a amostra, é registrado pelo detector na forma de um interferograma [68].

O elemento central desse processo é a diferença de caminho óptico entre os dois braços do interferômetro. Se x representa o deslocamento mecânico do espelho móvel em relação à posição de percurso óptico igual, a diferença de caminho óptico, δ , introduzida entre os feixes é dada por

$$\delta = 2x, \quad (2.32)$$

pois o feixe percorre o trajeto de ida e volta até o espelho móvel. Quando $\delta = 0$, ocorre a máxima interferência construtiva, correspondente à região central do interferograma, denominada *centerburst*. À medida que o espelho se desloca, δ varia continuamente e cada componente espectral da radiação passa a satisfazer condições alternadas de interferência construtiva e destrutiva [68].

Para uma componente monocromática de número de onda $\tilde{\nu}$, a intensidade detectada após a recombinação dos feixes pode ser escrita como

$$I(\delta, \tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu}) [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)], \quad (2.33)$$

ou, dependendo da convenção de normalização adotada,

$$I(\delta, \tilde{\nu}) = \frac{I_0(\tilde{\nu})}{2} [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)]. \quad (2.34)$$

Essas expressões mostram que uma única componente espectral gera uma modulação cossenoidal da intensidade em função da diferença de caminho óptico, δ , convertida pelo interferômetro em um sinal mensurável no detector. Nesta tese, utiliza-se $\tilde{\nu}$ para representar o número de onda, geralmente expresso em cm^{-1} , evitando confusão com a frequência angular ω [68].

Como a fonte infravermelha real é policromática, o sinal detectado resulta da superposição de todas as componentes espectrais. Se $B(\tilde{\nu})$ representa a distribuição espectral de intensidade da radiação efetivamente transmitida pelo sistema óptico, o interferograma ideal é dado por

$$I(\delta) = \int_0^\infty B(\tilde{\nu}) [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)] d\tilde{\nu}. \quad (2.35)$$

Separando a contribuição constante da parte modulada, obtém-se

$$I(\delta) = \int_0^\infty B(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} + \int_0^\infty B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu}. \quad (2.36)$$

O primeiro termo corresponde à componente contínua do sinal, ou componente dc , enquanto o segundo contém a informação espectral de interesse. Definindo

$$I_{dc} = \int_0^\infty B(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}, \quad (2.37)$$

e

$$\Gamma(\delta) = I(\delta) - I_{dc}, \quad (2.38)$$

segue que

$$\Gamma(\delta) = \int_0^\infty B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu}. \quad (2.39)$$

Essa relação evidencia que a parte modulada do interferograma corresponde, idealmente, à transformada cosseno da distribuição espectral. Consequentemente, o espectro pode ser recuperado por uma transformada inversa, escrita de forma idealizada como

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^\infty \Gamma(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta. \quad (2.40)$$

De maneira equivalente, quando se considera a forma complexa da transformada de Fourier, o espectro pode ser obtido a partir do interferograma por

$$B(\tilde{\nu}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(\delta) \exp(-i2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta. \quad (2.41)$$

Na prática experimental, o interferograma é registrado em uma faixa finita de valores de δ , determinada pelo deslocamento máximo do espelho móvel. Essa limitação define a resolução espectral do equipamento e pode introduzir efeitos de truncamento, que são tratados por procedimentos computacionais como apodização, correção de fase e preenchimento com zeros. Assim, o espectro final de FTIR resulta da transformação numérica do interferograma adquirido experimentalmente, permitindo identificar bandas vibracionais características da amostra.

A resolução espectral do espectrômetro de FTIR está diretamente relacionada à máxima diferença de caminho óptico amostrada, $\delta_{\max}$, podendo ser estimada por

$$\Delta\tilde{\nu} \approx \frac{1}{\delta_{\max}}. \quad (2.42)$$

Uma maior excursão do espelho móvel aumenta a máxima diferença de caminho óptico e, conseqüentemente, melhora a resolução espectral. Entretanto, isso também implica maior tempo de aquisição e maior sensibilidade a instabilidades mecânicas, térmicas e ambientais [68].

Além disso, como o interferograma é adquirido de forma discreta, a reconstrução correta do espectro exige o respeito ao critério de amostragem. Se $\Delta\delta$ é o passo de amostragem na diferença de caminho óptico, o maior número de onda recuperável sem *aliasing* é dado por

$$\tilde{\nu}_{\max} = \frac{1}{2\Delta\delta}. \quad (2.43)$$

Na prática, a calibração da escala espectral é assegurada por um laser de referência, tipicamente He–Ne, que atua como régua óptica para o controle preciso do deslocamento do espelho móvel. Esse controle interferométrico é uma das principais razões da elevada precisão na escala de número de onda dos espectrômetros de FTIR [68].

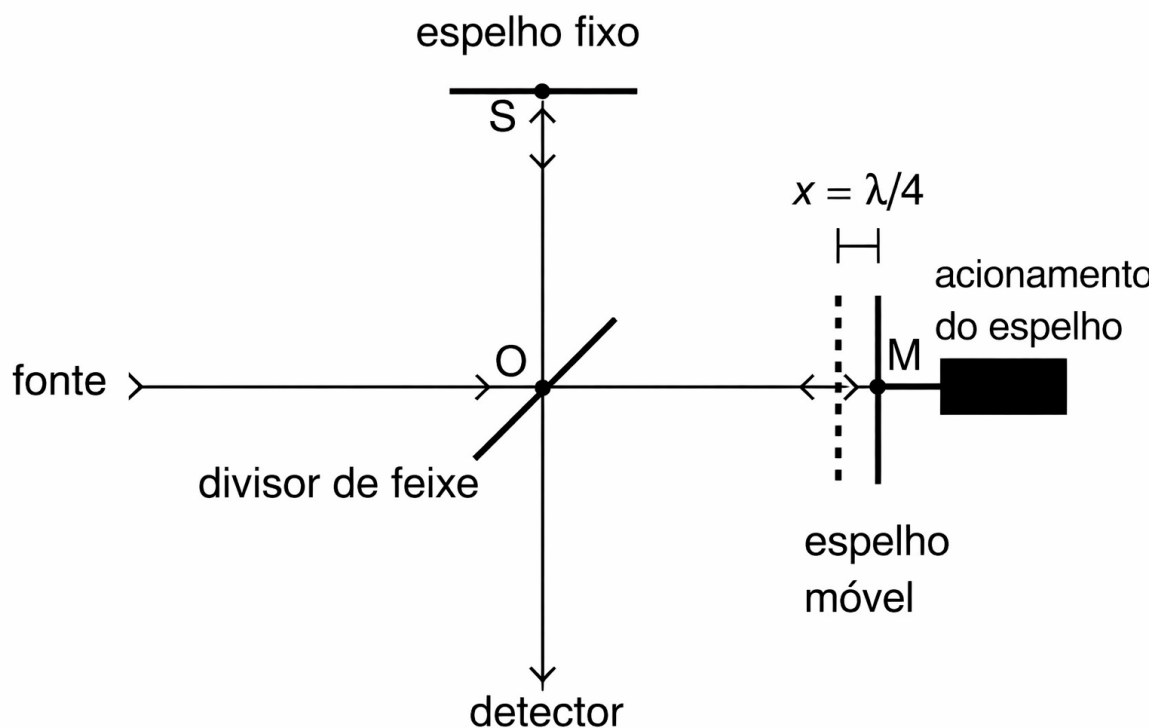


Figura 2.4: Esquema do interferômetro de Michelson em espectrômetros de FTIR. A radiação da fonte é dividida em dois caminhos ópticos por um divisor de feixe, refletida por um espelho fixo e por um espelho móvel, recombinada e detectada após a interação com a amostra. A variação da posição do espelho móvel produz a diferença de caminho óptico necessária para gerar o interferograma.

Transmitância, absorbância e interpretação vibracional

Quando uma amostra é introduzida no caminho óptico, a distribuição espectral detectada é modulada pela transmitância espectral do material. Assim, o espectro medido para a amostra pode ser escrito como

$$B_s(\tilde{\nu}) = B_0(\tilde{\nu}) T(\tilde{\nu}), \quad (2.44)$$

em que $B_s(\tilde{\nu})$ representa o espectro medido após a interação com a amostra, $B_0(\tilde{\nu})$ é o espectro de fundo, obtido sem a amostra ou com uma referência adequada, e $T(\tilde{\nu})$ é a transmitância espectral da amostra. Na prática, registra-se primeiro o espectro de fundo e, em seguida, o espectro da amostra. Após a transformada de Fourier dos respectivos interferogramas, a transmitância é determinada por

$$T(\tilde{\nu}) = \frac{B_s(\tilde{\nu})}{B_0(\tilde{\nu})}. \quad (2.45)$$

A absorbância é então calculada como

$$A(\tilde{\nu}) = -\log_{10} [T(\tilde{\nu})]. \quad (2.46)$$

Esse procedimento remove, em primeira aproximação, as contribuições da fonte, da óptica, do divisor de feixe, do detector e da atmosfera residual, preservando principalmente a assinatura vibracional da amostra.

A absorção ocorre quando a frequência da radiação incidente coincide com a frequência natural de um modo vibracional da molécula ou da rede cristalina. Nesse processo, a radiação promove uma transição vibracional entre níveis de energia, fazendo com que os átomos oscilem em torno de suas posições de equilíbrio. Essas oscilações dão origem aos modos vibracionais característicos de cada estrutura molecular ou cristalina [67, 68].

A análise de espectros infravermelhos permite identificar espécies químicas, comparar materiais e, em alguns casos, quantificar determinadas espécies. Na análise qualitativa, a posição das bandas é particularmente importante, pois está associada ao modo vibracional correspondente. Na comparação entre espectros, também são consideradas a largura, a intensidade relativa e a forma das bandas, permitindo avaliar similaridades estruturais, composicionais e mudanças no ambiente químico local [67].

Em análises quantitativas, a absorbância relaciona-se à concentração da espécie absorvente pela lei de Bouguer–Lambert–Beer:

$$A_i(\tilde{\nu}) = a_i(\tilde{\nu}) b c_i, \quad (2.47)$$

em que $A_i(\tilde{\nu})$ é a absorbância da espécie i no número de onda $\tilde{\nu}$, $a_i(\tilde{\nu})$ é o coeficiente de absorção da espécie i , b é o caminho óptico na amostra e c_i é a concentração da espécie i [1]. O número de onda $\tilde{\nu}$ é usualmente expresso em cm^{-1} , enquanto $A_i(\tilde{\nu})$ é uma grandeza adimensional [67, 68].

A absorção no infravermelho também depende da variação do momento dipolar molecular durante a vibração. O momento dipolar μ pode ser escrito como

$$\mu = \sum_i e_i \mathbf{r}_i, \quad (2.48)$$

em que e_i é a carga do átomo i e $\mathbf{r}_i$ é o vetor posição desse átomo em relação a uma referência. O momento dipolar depende, portanto, da distribuição de cargas e da geometria instantânea da molécula ou unidade estrutural considerada.

Para que um modo vibracional seja ativo no infravermelho, a vibração deve produzir uma variação no momento dipolar. Essa condição pode ser expressa por

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right) \neq 0, \quad (2.49)$$

em que Q é a coordenada normal de vibração. Apenas os modos capazes de modificar a distribuição de cargas e acoplar-se ao campo elétrico oscilante da radiação incidente são observáveis por FTIR. Essa é a regra de seleção fundamental da espectroscopia infravermelha [67, 69].

A interpretação do espectro infravermelho envolve, portanto, a correlação entre posição espectral, intensidade, largura de banda e atividade vibracional. Essa análise permite inferir composição, estrutura, organização molecular, cristalinidade e alterações no ambiente local das ligações químicas [67, 68]. No caso dos filmes finos de HA, essa análise é particularmente importante para identificar os modos vibracionais dos grupos PO_4^{3-} , OH^- , HPO_4^{2-} e possíveis substituições ou fases precursoras associadas ao processo de crescimento do filme.

Refletância total atenuada

Uma extensão importante da FTIR é a Refletância Total Atenuada (ATR), amplamente empregada na análise de sólidos, líquidos, filmes finos e superfícies com preparação mínima. Nessa configuração, o feixe infravermelho é introduzido em um cristal de alto índice de refração, denominado cristal ATR, e incide na interface cristal–amostra sob um ângulo superior ao ângulo crítico, condição na qual ocorre reflexão interna total [70, 71].

Na interface cristal–amostra, estabelece-se um campo eletromagnético não propagante, denominado onda evanescente. Essa onda penetra uma curta distância na amostra e interage com seus modos vibracionais, produzindo atenuação seletiva do feixe refletido nas regiões espectrais em que ocorre

absorção. O espectro obtido por ATR–FTIR preserva a informação vibracional da amostra, mas com uma profundidade efetiva de análise geralmente da ordem de poucos micrômetros. Por esse motivo, a técnica é especialmente útil para superfícies, revestimentos, filmes finos e amostras fortemente absorventes [70, 71].

A profundidade de penetração da onda evanescente depende do comprimento de onda da radiação, do ângulo de incidência e dos índices de refração do cristal e da amostra. De forma geral, quanto maior o índice de refração do cristal e quanto mais próximo o ângulo de incidência estiver da condição crítica, maior será a sensibilidade à região interfacial. Materiais como diamante, germânio e ZnSe são frequentemente empregados como cristais ATR, pois satisfazem a condição de reflexão interna total e apresentam boa transparência espectral na região do infravermelho [70, 71].

A Figura 2.5 ilustra esse processo. O feixe propaga-se no cristal ATR, sofre reflexão interna total na interface com a amostra e gera uma onda evanescente que se estende para o material analisado. A técnica difere da transmissão convencional pelo menor caminho óptico efetivo, permitindo a obtenção de espectros mesmo quando a absorção em transmissão seria excessiva ou difícil de controlar [70, 71].

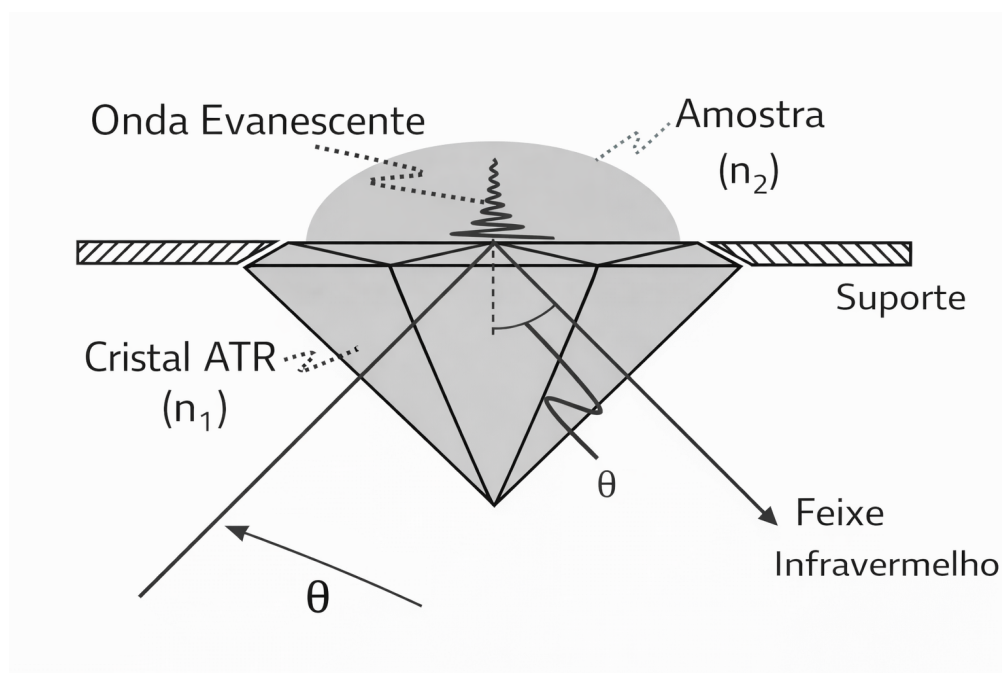


Figura 2.5: Princípio da ATR: o feixe infravermelho incide no cristal ATR de índice n_1 sob ângulo θ , sofre reflexão interna total e gera uma onda evanescente na interface com a amostra de índice n_2 . Adaptado de [72].

2.2.5 Difração de Raios X

A Difração de Raios X (XRD) é uma técnica não destrutiva amplamente empregada na caracterização de materiais cristalinos. Essa técnica fornece informações sobre estrutura cristalina, fases presentes,

orientação preferencial, parâmetros de rede, tamanho de cristalito, microdeformação, defeitos e grau de cristalinidade. Por esse motivo, a XRD é uma ferramenta fundamental para investigar a formação estrutural de filmes finos, cerâmicas, biomateriais e sistemas policristalinos.

O fundamento físico da XRD está relacionado à interação entre a radiação de raios X e os planos cristalográficos do material. Como o comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas em sólidos cristalinos, a radiação espalhada pelos planos atômicos pode sofrer interferência construtiva para determinados ângulos de incidência e difração. Essa condição é descrita pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.50)$$

em que n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de Bragg. Quando essa condição é satisfeita, ocorre um máximo de intensidade difratada. Assim, cada material cristalino apresenta um padrão de difração característico, frequentemente interpretado como uma “impressão digital” estrutural [73–76].

Em um difratômetro de raios X, a radiação é produzida pela aceleração de elétrons contra um alvo metálico. O feixe gerado é filtrado ou monocromatizado, colimado e direcionado à amostra. Quando a radiação incide sobre os planos cristalinos e a condição de Bragg é satisfeita, surgem máximos de intensidade em diferentes valores de 2θ , registrados pelo detector durante a varredura angular. A posição dos picos fornece informações sobre as distâncias interplanares e os parâmetros da célula unitária, enquanto a intensidade, a largura e a forma dos picos podem refletir ocupação atômica, textura, tamanho de cristalito, microdeformação e defeitos cristalinos [73–76].

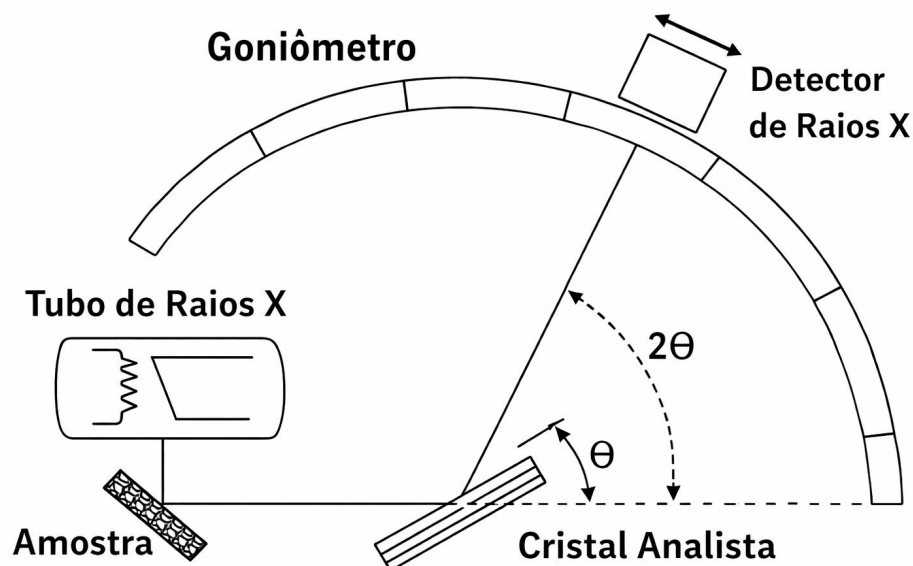


Figura 2.6: Geometria de Bragg–Brentano, mostrando a relação entre o feixe incidente, os planos cristalinos da amostra e o feixe difratado. Adaptado de [73].

A configuração Bragg–Brentano, também conhecida como geometria parafocal, é uma das mais empregadas em medidas de difração de pó e materiais policristalinos. Nesse arranjo, a fonte e o detector se movem sobre o círculo do difratômetro: a amostra gira de um ângulo θ , enquanto o detector se desloca de 2θ . O feixe divergente incide sobre a amostra e os raios difratados convergem para a fenda receptora. Essa configuração oferece elevada intensidade de sinal e boa reprodutibilidade, sendo especialmente útil para amostras policristalinas. Entretanto, pode ser sensível a erros de alinhamento, deslocamento da amostra, rugosidade superficial, transparência da amostra e efeitos geométricos associados ao círculo de foco [73, 75, 76].

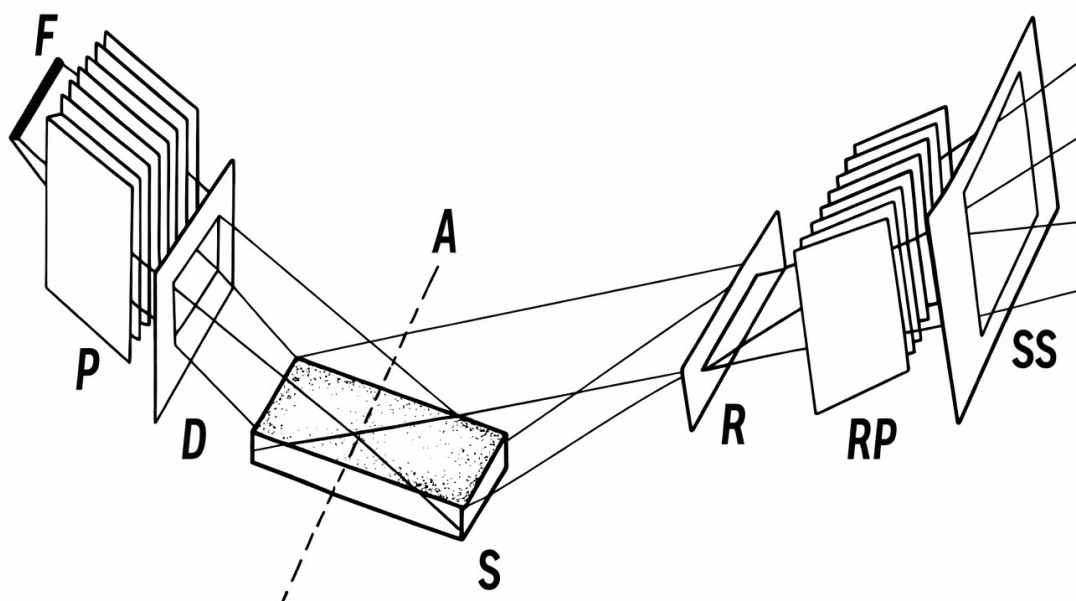


Figura 2.7: Geometria do difratômetro de Bragg–Brentano, destacando os principais elementos ópticos e mecânicos do sistema. Adaptada de [73].

Na Figura 2.7, **F** representa a fonte do sistema, ou seja, a região de origem do feixe de raios X. Os elementos **P** e **RP** correspondem às fendas de Soller, utilizadas para controlar a divergência axial do feixe incidente e do feixe difratado. A fenda **D** define a abertura angular do feixe incidente, enquanto **S** representa a amostra. O ponto **A** indica o eixo do goniômetro, correspondente ao centro geométrico do movimento angular do sistema. A fenda **R** corresponde à fenda receptora, pela qual passa o feixe difratado antes da detecção, e **SS** representa o elemento óptico situado após a fenda receptora, na etapa final do caminho óptico.

A identificação de fases cristalinas é realizada pela comparação entre as posições e intensidades relativas dos picos experimentais e padrões de referência, teóricos ou experimentais. Cada fase cristalina possui um conjunto característico de distâncias interplanares e intensidades relativas, o que permite sua identificação no difratograma. Na prática, os máximos de difração são detectados, os ângulos 2θ são convertidos em valores de d por meio da lei de Bragg, e os resultados são comparados com bases de dados cristalográficas.

Embora esse processo seja frequentemente auxiliado por softwares de busca automática, a validação final requer inspeção crítica, especialmente quando há deslocamentos de pico, sobreposição de re-

flexões, orientação preferencial, tensões residuais ou misturas multifásicas. Para análises mais completas, o refinamento de Rietveld permite refinar parâmetros estruturais, estimar frações de fases cristalinas e avaliar a qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e o experimental [73–76].

No contexto desta tese, a XRD é utilizada para avaliar a formação de fases apatíticas nos filmes finos de HA, verificar a presença de fases secundárias e analisar a evolução estrutural em função da espessura. Essa informação é essencial para correlacionar a organização cristalina dos filmes com suas respostas vibracionais observadas por FTIR e SINS.

2.2.6 Difração de Raios X em Incidência Rasante

A Difração de Raios X em Incidência Rasante (GIXRD) é uma variante da XRD na qual o feixe incidente atinge a superfície da amostra sob um pequeno ângulo de incidência. Essa geometria aumenta a sensibilidade às regiões superficiais, às interfaces e aos filmes finos, reduzindo a contribuição do volume do substrato. Em comparação com a difração convencional, a GIXRD é particularmente adequada para materiais de espessura reduzida, pois permite acessar a ordem cristalográfica próxima à superfície com profundidade de penetração controlada pelo ângulo de incidência [77–79].

A GIXRD consolidou-se como uma ferramenta importante no estudo de reconstruções superficiais periódicas, cristais bidimensionais, filmes finos, heteroestruturas e interfaces enterradas. A técnica pode ser empregada para identificar fases, avaliar orientação preferencial, investigar ordem epitaxial, obter informações dependentes da profundidade e caracterizar a distribuição da intensidade difratada no espaço recíproco [80–82].

Em filmes finos de CaP, a GIXRD é especialmente relevante porque a espessura reduzida do material pode gerar sinais fracos em geometrias convencionais de XRD. Além disso, o substrato pode contribuir intensamente para o difratograma, dificultando a identificação das fases do filme. A incidência rasante reduz essa contribuição e favorece a análise de fases cristalinas presentes no recobrimento, tornando a técnica adequada para investigar filmes finos de HA e sua evolução estrutural [61, 83–90].

A Figura 2.8 apresenta a geometria experimental da GIXRD. Nessa configuração, o feixe de raios X incide sobre a amostra com ângulo α_i , enquanto a radiação difratada é coletada por um detector. A escolha de α_i controla a profundidade de penetração do feixe e, consequentemente, a região analisada da amostra. Dessa forma, a incidência rasante favorece a avaliação da orientação cristalina, da organização de fases e da distribuição da intensidade difratada em filmes finos e superfícies [76, 79].

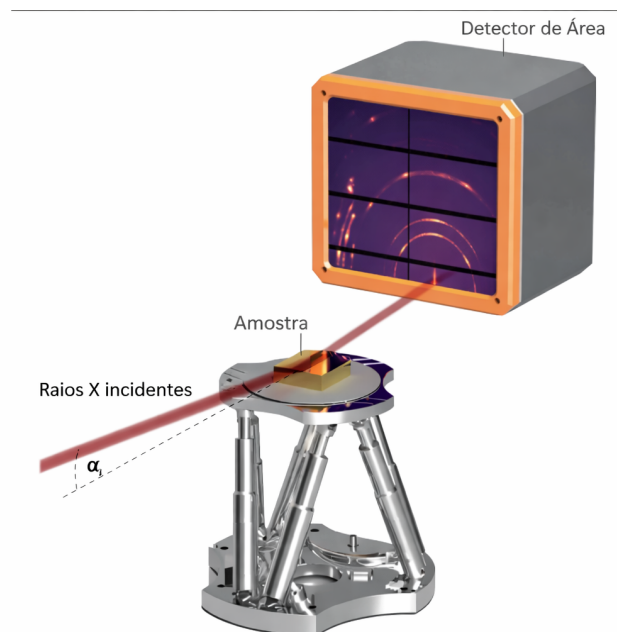


Figura 2.8: Esquema da geometria experimental da GIXRD, mostrando o feixe de raios X incidente sobre a amostra com ângulo α_i e a coleta da radiação difratada por um detector de área. Adaptado de [79].

No presente trabalho, a GIXRD é utilizada como técnica complementar à XRD convencional para investigar a estrutura cristalina dos filmes finos de HA. Essa abordagem permite avaliar a formação de fases apatíticas, a orientação preferencial e possíveis diferenças estruturais entre regiões próximas à superfície, ao volume do filme e à interface com o substrato. A combinação entre XRD e GIXRD contribui, portanto, para uma interpretação mais completa da relação entre estrutura cristalina, espessura do filme e resposta vibracional dos recobrimentos estudados.

2.2.7 Reflectometria de Raios X

A Reflectometria de Raios X (XRR) é uma técnica de espalhamento elástico em geometria de incidência rasante, amplamente empregada na caracterização estrutural de filmes finos, superfícies e interfaces. Diferentemente da XRD, a XRR não depende da presença de ordem cristalina de longo alcance, mas da variação da densidade eletrônica ao longo da direção normal à superfície. Por essa razão, a técnica pode ser aplicada a filmes cristalinos, policristalinos ou amorfos, sendo particularmente útil para a determinação simultânea de espessura, densidade eletrônica e rugosidade de superfície e de interface [91–93].

Quando um feixe de raios X incide sobre uma superfície em ângulos muito pequenos, parte da radiação é refletida specularmente, parte sofre espalhamento difuso devido à rugosidade e parte penetra no material por refração. Na faixa de raios X, o índice de refração dos materiais é ligeiramente

inferior à unidade, o que dá origem a um ângulo crítico, θ_c , abaixo do qual predomina a reflexão externa total. Acima desse ângulo, a onda eletromagnética passa a penetrar no filme, e a refletividade decai rapidamente à medida que o ângulo de incidência aumenta.

Reflexões difusas e reflexão especular

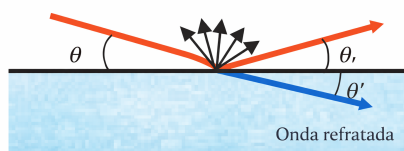


Figura 2.9: Processos fundamentais envolvidos na incidência rasante de raios X sobre uma superfície: reflexão especular, espalhamento difuso e refração. Adaptado de [93].

A Figura 2.9 resume os principais mecanismos que contribuem para o sinal medido por XRR. Em uma interface idealmente lisa, a contribuição dominante é a reflexão especular, na qual o ângulo de reflexão coincide com o ângulo de incidência. Em superfícies reais, flutuações morfológicas, rugosidade e heterogeneidades laterais introduzem espalhamento difuso, cuja intensidade aumenta com a rugosidade. A componente refratada torna-se relevante quando o ângulo de incidência ultrapassa o ângulo crítico, permitindo a propagação parcial da onda no interior do material. Assim, a curva de refletividade contém informações não apenas sobre a superfície livre, mas também sobre interfaces enterradas da amostra [91–93].

A base da determinação de espessura por XRR está na interferência coerente entre ondas refletidas em diferentes descontinuidades do perfil de densidade eletrônica, em particular na superfície do filme e na interface filme–substrato. A diferença de caminho óptico entre essas contribuições produz oscilações periódicas na curva de refletividade, geralmente denominadas franjas de Kiessig. A periodicidade dessas oscilações está diretamente relacionada à espessura da camada: filmes mais espessos apresentam franjas mais próximas entre si no eixo angular, enquanto filmes mais finos produzem oscilações mais espaçadas [91–93].

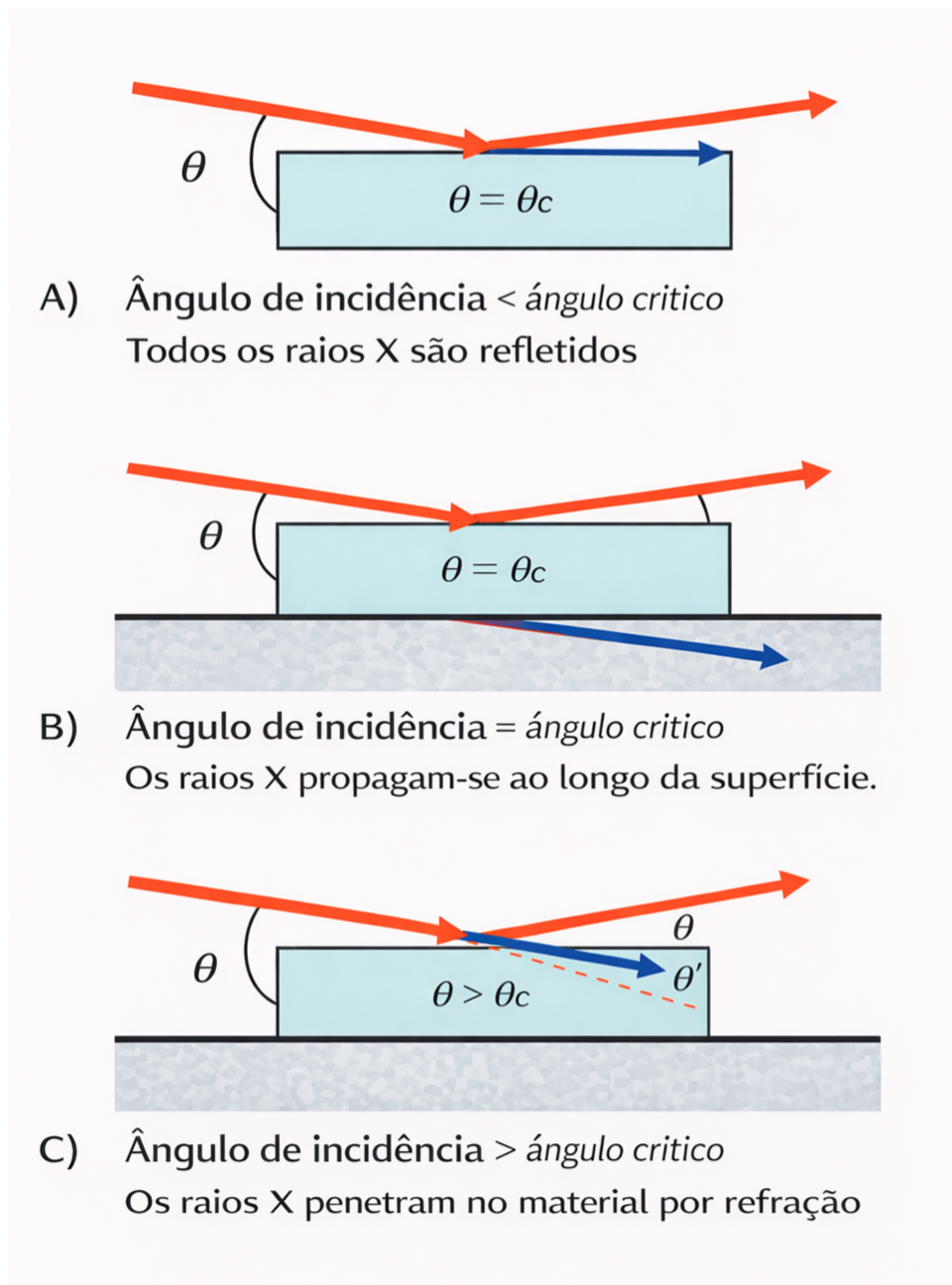


Figura 2.10: Representação esquemática do comportamento dos raios X em função do ângulo de incidência em relação ao ângulo crítico: (A) regime de reflexão externa total, (B) condição próxima ao ângulo crítico e (C) regime de penetração no material por refração. Adaptado de [93].

A Figura 2.10 ilustra os principais regimes angulares da técnica. Para $\theta < \theta_c$, a penetração da radiação é fortemente reduzida e a intensidade refletida permanece elevada, caracterizando o regime de reflexão externa total. Na vizinhança de θ_c , o campo eletromagnético torna-se altamente sensível às propriedades eletrônicas da camada superficial. Para $\theta > \theta_c$, o feixe penetra no material e reflexões parciais em interfaces sucessivas interferem entre si, gerando a estrutura oscilatória observada experimentalmente. Essa região concentra grande parte da informação utilizada para a extração de espessura, densidade eletrônica e rugosidade.

A medida de XRR consiste no registro da intensidade refletida em função do ângulo de incidência ou, de forma equivalente, do vetor de espalhamento normal à superfície. A interpretação quantitativa requer o ajuste de um modelo estratificado, no qual cada camada é descrita por espessura, densidade eletrônica e rugosidade interfacial. Assim, a espessura não é obtida apenas por inspeção visual das franjas, mas por refinamento do perfil completo de refletividade, o que confere à técnica robustez especial na análise de filmes nanométricos e sistemas multicamadas [91–93].

Além da espessura, a XRR fornece a densidade eletrônica média da camada, associada à posição do ângulo crítico, e a rugosidade de superfície e de interface, que afeta o amortecimento das oscilações em ângulos elevados. Trata-se, portanto, de uma técnica valiosa para a caracterização de filmes finos, pois combina alta sensibilidade estrutural na direção perpendicular à superfície, caráter não destrutivo e ampla aplicabilidade a diferentes materiais [91–93].

2.2.8 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X

A Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) é uma técnica de análise de superfícies amplamente empregada para determinar a composição elementar, os estados químicos e o ambiente eletrônico dos elementos presentes em uma amostra [94–98]. Sua elevada sensibilidade superficial, na qual a informação provém tipicamente dos primeiros nanômetros do material, torna a técnica particularmente útil no estudo de filmes finos, recobrimentos, interfaces e modificações químicas superficiais [99–102].

O princípio físico da XPS baseia-se no efeito fotoelétrico. A superfície do material é irradiada com fótons de raios X de energia conhecida, promovendo a ejeção de elétrons de níveis internos. A energia cinética desses fotoelétrons é medida pelo analisador, permitindo calcular sua energia de ligação. Como a energia de ligação depende da identidade do elemento e do ambiente químico local, a XPS permite identificar os elementos presentes, distinguir estados de oxidação e avaliar diferentes tipos de ligação química [99–101].

A relação fundamental da técnica pode ser expressa pela conservação da energia:

$$E_{\text{fóton}} = E_{\text{ligação}} + E_{\text{cinética}} + \phi, \quad (2.51)$$

em que $E_{\text{fóton}}$ é a energia do fóton incidente, $E_{\text{ligação}}$ é a energia de ligação do elétron, $E_{\text{cinética}}$ é a energia cinética do fotoelétron emitido e ϕ é a função de trabalho do espectrômetro [99]. Em forma simplificada, quando a escala de energia é devidamente calibrada pelo instrumento, essa relação pode ser escrita como

$$E_{\text{ligação}} = E_{\text{fóton}} - E_{\text{cinética}}. \quad (2.52)$$

Essa expressão evidencia que a determinação da energia de ligação depende da precisão na medição da energia cinética dos fotoelétrons e da correta calibração da escala de energia do equipamento [99].

Do ponto de vista instrumental, um sistema de XPS é composto, em geral, por uma fonte de raios X, um sistema de lentes eletrostáticas, um analisador de energia hemisférico e um detector sensível à posição. Em equipamentos laboratoriais, a fonte mais comum utiliza radiação Al K α , com energia em torno de 1486,6 eV, frequentemente selecionada por um monocromador para reduzir contribuições indesejadas e melhorar a resolução espectral [99].

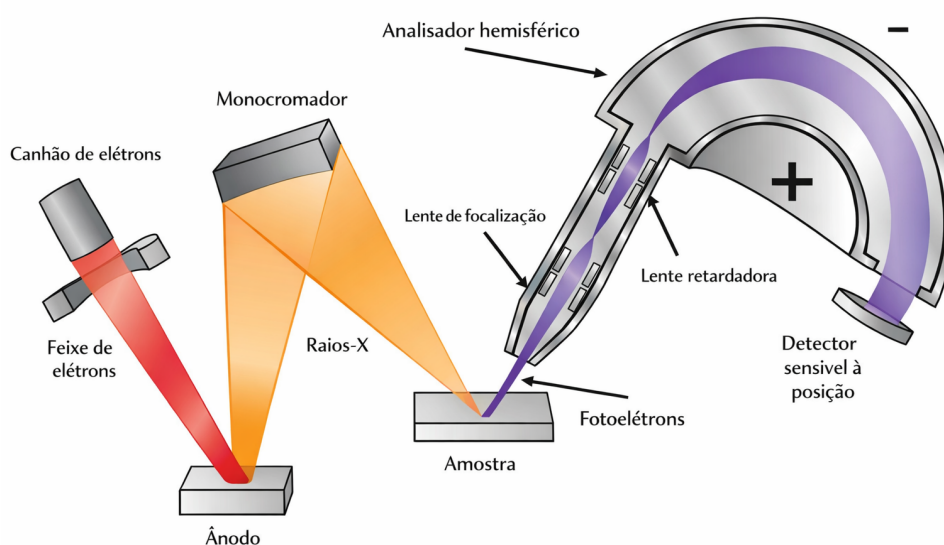


Figura 2.11: Esquema do equipamento de XPS. O feixe de elétrons incide no ânodo, gerando raios X direcionados à amostra. A interação dos raios X com a superfície promove a emissão de fotoelétrons, que são coletados, analisados por um analisador hemisférico e detectados por um detector sensível à posição. Adaptado de [99].

A Figura 2.11 ilustra os principais componentes do arranjo experimental de XPS. Um canhão de elétrons bombardeia o ânodo, produzindo raios X que passam por um monocromador, responsável por selecionar a radiação de interesse e suprimir emissões indesejadas, antes de incidir sobre a amostra e promover a ejeção de fotoelétrons. Os elétrons emitidos são coletados e focalizados por lentes eletrostáticas, têm sua energia cinética ajustada por uma lente retardadora e entram no analisador hemisférico, onde são separados energeticamente. Os elétrons que satisfazem a condição de passagem atingem o detector, possibilitando a construção do espectro de intensidade em função da energia de ligação [99, 103].

Embora os raios X possam penetrar profundamente no material, os fotoelétrons emitidos sofrem espalhamento inelástico ao atravessar a matéria. Esse processo limita a profundidade efetiva de análise da XPS a poucos nanômetros, dependendo do livre caminho médio inelástico dos elétrons e do ângulo de coleta [99, 100, 103]. Em termos aproximados, essa profundidade de informação pode ser estimada por

$$d_{\text{XPS}} \approx 3\lambda_{\text{IMFP}} \sin \theta, \quad (2.53)$$

em que d_{XPS} é a profundidade de informação, λ_{IMFP} é o livre caminho médio inelástico dos fotoelétrons e θ é o ângulo de saída medido em relação à superfície da amostra. Essa dependência angular é a base da θ -scan, na qual a variação do ângulo de coleta fornece informações não destrutivas sobre a distribuição composicional em profundidade, especialmente em filmes ultrafinos e interfaces [101, 104].

A XPS encontra aplicação em ciência de materiais, física, química, engenharia de superfícies e microeletrônica. A técnica é empregada para identificar elementos, quantificar concentrações atômicas superficiais, determinar estados de oxidação, investigar contaminações, monitorar tratamentos superficiais, avaliar filmes finos, estudar interfaces sólido-sólido e realizar perfis em profundidade por análise angular ou por *sputtering* controlado [99–101]. Essa versatilidade é especialmente relevante em materiais funcionais, cujas propriedades, como adesão, reatividade, corrosão, catálise, desempenho eletrônico e biocompatibilidade, são frequentemente governadas pela química da superfície e das interfaces [100, 101].

A XPS tem sido amplamente empregada na caracterização de CaP, em especial da HA, fornecendo informações sobre composição química, estados de ligação e variações do ambiente eletrônico dos elementos Ca, P e O. A técnica permite avaliar a razão Ca/P, identificar contaminantes superficiais, investigar substituições iônicas, verificar grupos funcionais adsorvidos e analisar modificações químicas decorrentes de tratamentos térmicos, funcionalização ou interação com meios biológicos [58, 105]. Em recobrimentos e biomateriais, a XPS contribui ainda para confirmar a formação da fase fosfática superficial, avaliar a homogeneidade química dos filmes e obter perfis em profundidade, auxiliando na compreensão dos mecanismos de crescimento, da estabilidade química e da bioatividade [105–110].

No contexto desta tese, a XPS é utilizada para avaliar a composição química e a estequiometria dos filmes finos de HA, com ênfase na identificação dos sinais associados a Ca, P, O e possíveis espécies superficiais.

2.2.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) é uma técnica de caracterização que utiliza um feixe de elétrons de alta energia transmitido através de uma amostra suficientemente fina para obter informações sobre morfologia, microestrutura, cristalinidade, defeitos, interfaces, orientação cristalográfica e, em muitos casos, composição química local. Devido ao curto comprimento de onda associado aos elétrons acelerados, a TEM pode atingir resolução espacial extremamente elevada, tornando-se uma das ferramentas mais importantes para o estudo de materiais em escala nanométrica e atômica [111, 112].

O princípio físico da TEM baseia-se na interação entre o feixe eletrônico e a amostra. Após ser gerado e acelerado, o feixe é focalizado por lentes eletromagnéticas e direcionado para uma região fina do material. Ao atravessar a amostra, os elétrons podem ser transmitidos sem desvios significativos, espalhados elasticamente por planos cristalinos ou sofrer perdas de energia por processos inelásticos. Esses fenômenos dão origem a imagens, contrastes de massa–espessura, contrastes de difração, padrões de difração eletrônica e sinais analíticos, permitindo correlacionar estrutura, morfologia e propriedades do material [113].

De forma geral, um microscópio de TEM é composto por uma fonte de elétrons, um sistema de condensação do feixe, um porta-amostras, lentes objetivas, lentes intermediárias, lentes projetivas e sistemas de detecção. As lentes condensadoras controlam a convergência e a intensidade do feixe incidente; a lente objetiva forma a primeira imagem ou o padrão de difração; e as lentes intermediárias e projetivas ampliam a informação até a tela de observação ou detector digital. Essa organização instrumental permite selecionar diferentes condições de iluminação e observação, ajustando o microscópio para análises morfológicas, estruturais, cristalográficas e químicas.

A TEM pode operar em diferentes modos de aquisição. No modo de imagem, a técnica permite observar a morfologia, a espessura e a organização interna da amostra. No modo de difração, os elétrons espalhados elasticamente geram padrões que fornecem informações sobre cristalinidade, orientação cristalográfica e identificação de fases. Em configurações analíticas, a TEM pode ser acoplada a detectores espectroscópicos, permitindo investigar composição elementar e, em alguns casos, perdas de energia associadas à estrutura eletrônica do material [111, 113].

A TEM é amplamente empregada em ciência dos materiais, física, química, nanotecnologia e biomateriais. Suas aplicações incluem identificação de fases cristalinas, observação de defeitos e discordâncias, análise de interfaces, estudo de nanopartículas, avaliação de filmes finos e investigação de transformações induzidas por temperatura, ambiente químico ou atmosfera controlada. Em versões avançadas, como a (*in situ*), tornam-se possíveis experimentos *in situ* sob condições próximas às de operação

real [111,113].

A Figura 2.12 apresenta um esquema da coluna de um microscópio de TEM com bombeamento diferencial, típico de configurações . Na região superior encontra-se a fonte de emissão por efeito de campo, seguida pelo ânodo de extração, lentes iniciais e monocromador. As aberturas condensadoras controlam a iluminação ao longo da coluna. Na região central, o porta-amostras é cercado por lentes e canais do sistema de bombeamento diferencial, que mantém uma atmosfera gasosa próxima da amostra sem comprometer o alto vácuo nas demais regiões. Na parte inferior situam-se a abertura de área selecionada, as lentes projetivas, a câmara de visualização e o sistema de detecção, incluindo câmera digital e filtros de imagem [113].

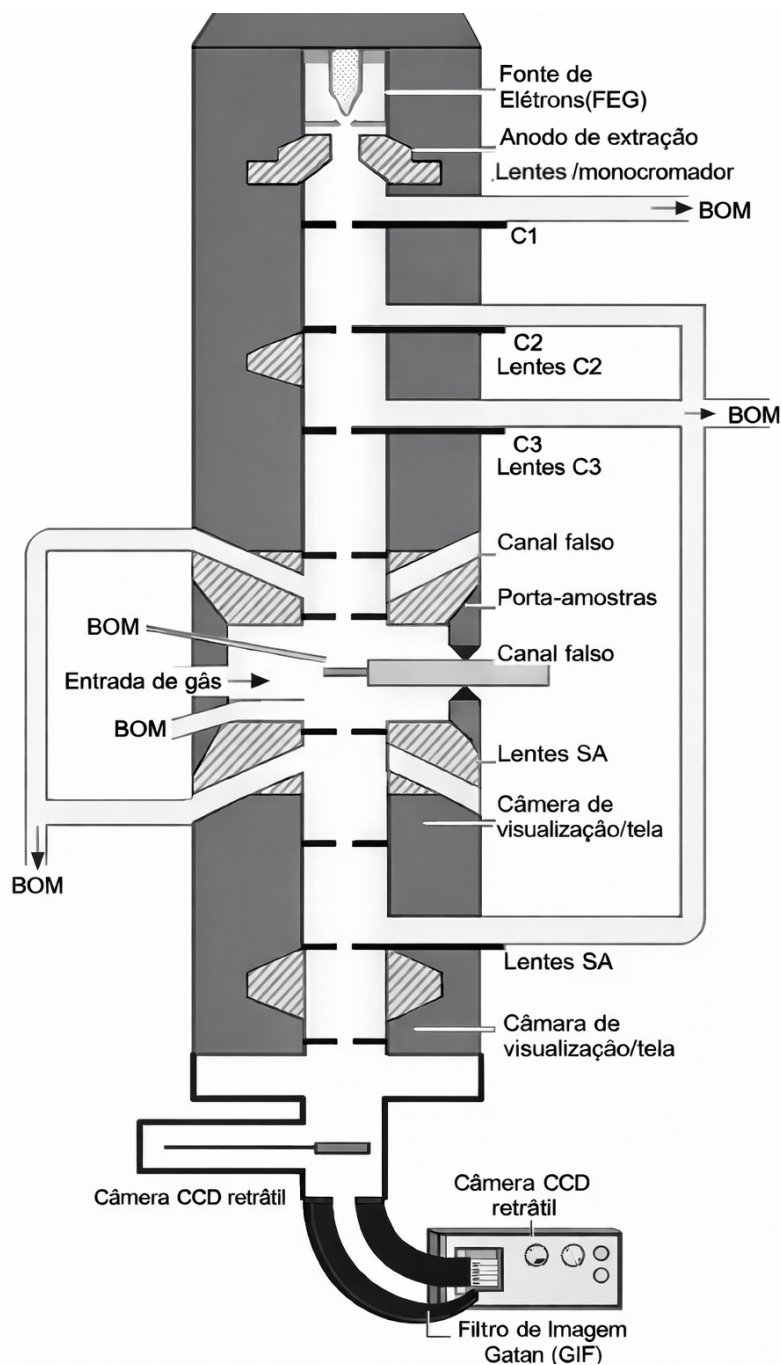


Figura 2.12: Esquema da coluna de um microscópio de TEM, destacando a fonte de elétrons, as lentes eletromagnéticas, o porta-amostras, as aberturas, o sistema de projeção e os detectores. Adaptado de [113].

A TEM pode ser acoplada a diferentes detectores que exploram os processos de interação entre o feixe eletrônico e a amostra. Entre os mais utilizados destaca-se a Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), empregada para microanálise elementar local. A EDS permite identificar os elementos presentes e estimar localmente a composição química a partir da detecção dos raios X característicos emitidos após excitação eletrônica [113]. O princípio da EDS baseia-se na ionização de camadas eletrônicas internas dos átomos pelo feixe incidente. O elétron removido deixa uma vacância

que é preenchida por um elétron de uma camada mais externa, liberando a diferença de energia na forma de um fóton de raio X característico. Como essa energia é específica para cada elemento, o detector registra um espectro de contagens em função da energia, permitindo a identificação elementar e, mediante correções adequadas, análises quantitativas [113].

Em materiais à base de CaP, como a HA, a interpretação dos sinais de Ca e P por EDS requer atenção especial. Em detectores Si(Li), picos de escape do silício associados às linhas Ca $K\alpha$ e Ca $K\beta$ podem surgir quando parte da energia do fóton incidente é perdida pela emissão característica do próprio detector, resultando em sinais aparentes em energias inferiores. As caudas desses picos podem se sobrepor à região espectral do fósforo, introduzindo incertezas na determinação da área do pico P $K\alpha$ quando o ajuste espectral não representa adequadamente esse efeito [29,47].

No contexto desta tese, a TEM é utilizada para analisar os filmes finos de HA quanto à morfologia, espessura, organização interna, dimensões e orientação dos nanocristais.

Capítulo 3

Fundamentos teóricos do campo próximo e das relações de Kramers–Kronig

Este capítulo apresenta os fundamentos físicos e matemáticos utilizados para a interpretação dos espectros de SINS. Inicialmente, são discutidos os modelos de campo próximo empregados para descrever a interação entre a ponta do AFM, a amostra e o campo eletromagnético incidente, incluindo o Modelo de Dipolo Pontual (DP) e o Modelo de Dipolo Finito (FDM). Em seguida, são abordados os processos de supressão do sinal de fundo, modulação no modo *tapping*, demodulação harmônica e detecção interferométrica pseudo-heteródina, os quais permitem recuperar experimentalmente a amplitude e a fase do sinal nano-infravermelho. Por fim, são introduzidas as ferramentas matemáticas baseadas em causalidade, transformadas de Hilbert e Relações de Kramers–Kronig (KKR), que fornecem a base para correlacionar amplitude, fase e propriedades ópticas em espectros de campo próximo.

3.1 Modelo de Dipolo Pontual

Um dos modelos analíticos mais simples utilizados para descrever a interação ponta–amostra é o Modelo de Dipolo Pontual (DP) [7, 65, 114]. Esse modelo fornece uma estimativa qualitativa do coeficiente complexo de espalhamento de campo próximo, σ_{nf} , e tem sido amplamente utilizado na interpretação de experimentos de s-SNOM e SINS [19, 64, 115, 116]. Sua principal vantagem está na simplicidade analítica, pois permite capturar tendências gerais da resposta experimental sem recorrer a cálculos eletrodinâmicos completos.

No DP, a ponta do AFM é representada por uma esfera polarizável, de raio a , associado ao raio de curvatura do ápice, e constante dielétrica ϵ_t , correspondente ao material da ponta. Essa aproximação está ilustrada na Figura 3.1. A incidência do campo eletromagnético $\mathbf{E}_i$ induz uma redistribuição de

cargas na esfera, produzindo um momento de dipolo efetivo. Para pontas típicas, a situa-se entre 20 e 100 nm, valor muito inferior ao comprimento de onda da radiação infravermelha, λ . Na condição $a \ll \lambda$, a interação pode ser tratada dentro da aproximação quase-eletrostática [64].

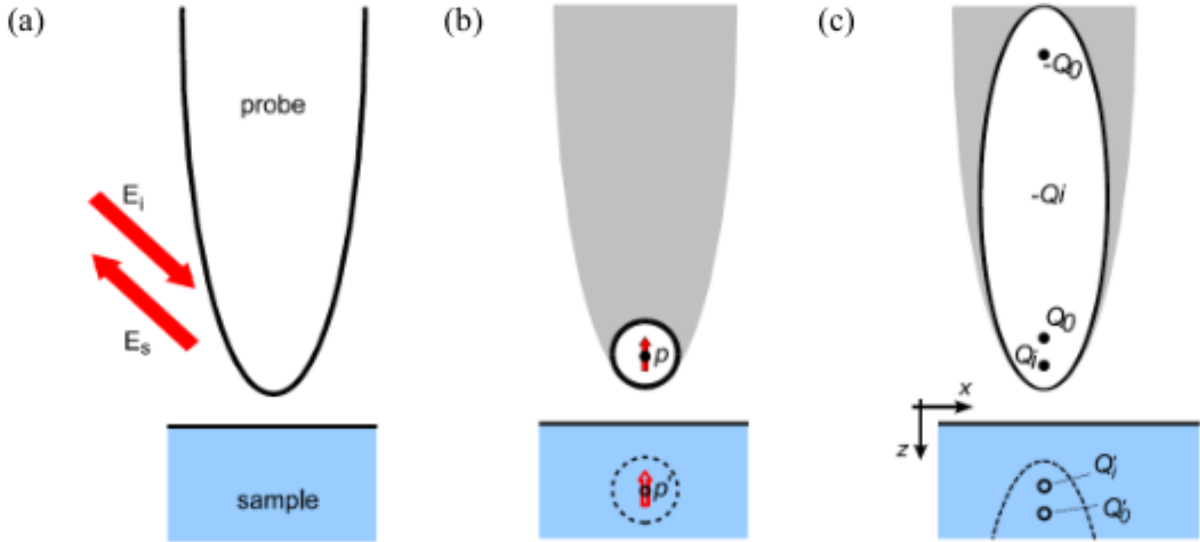


Figura 3.1: Diagramas esquemáticos da modelagem do coeficiente de espalhamento de campo próximo, σ_{nf} . (a) Sistema acoplado ponta–amostra sob iluminação focalizada. (b) DP. (c) FDM. Adaptado de [32].

O momento de dipolo induzido ao longo da direção z pode ser escrito como

$$p_z(\omega) = \alpha(\omega) [1 + r_p(\omega)] E_{i,z}(\omega), \quad (3.1)$$

em que $p_z(\omega)$ é o momento de dipolo induzido, $\alpha(\omega)$ é a polarizabilidade da esfera, $r_p(\omega)$ é o coeficiente de reflexão de Fresnel para a polarização p , e $E_{i,z}(\omega)$ é a componente local do campo incidente na direção z . O fator $[1 + r_p(\omega)]$ incorpora, de maneira aproximada, a contribuição do campo incidente direto e da componente refletida na interface da amostra [32]. Considera-se principalmente a componente p -polarizada, pois essa polarização contribui de forma mais eficiente para a intensificação do campo no ápice da ponta.

A polarizabilidade quase-estática da esfera é dada por

$$\alpha(\omega) = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_t(\omega) - 1}{\epsilon_t(\omega) + 2}, \quad (3.2)$$

válida no regime quase-eletrostático, isto é, quando o raio efetivo da ponta é muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente [32]. Essa expressão descreve a capacidade da esfera de polarizar-se em resposta ao campo eletromagnético aplicado.

No mesmo regime, o campo produzido pelo dipolo pode ser descrito, em coordenadas esféricas, por

$$\mathbf{E}_{\text{tip-dipole}}(\omega) = \frac{p_z(\omega)}{4\pi\epsilon_0 r^3} (2\cos\theta\hat{\mathbf{r}} + \sin\theta\hat{\boldsymbol{\theta}}), \quad (3.3)$$

em que ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, r é a distância ao dipolo, θ é o ângulo polar, $\hat{\mathbf{r}}$ é o versor radial e $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ é o versor polar. Essa expressão mostra que o campo gerado pelo dipolo decai rapidamente com a distância, aproximadamente como r^{-3} , característica essencial da resposta de campo próximo.

A presença da amostra modifica o campo local por meio da interação entre o dipolo induzido na ponta e a resposta eletrostática do material. Essa interação pode ser descrita, de forma aproximada, pelo coeficiente eletrostático de reflexão

$$\beta(\omega) = \frac{\epsilon_s(\omega) - 1}{\epsilon_s(\omega) + 1}, \quad (3.4)$$

em que $\epsilon_s(\omega)$ representa a função dielétrica complexa da amostra. O parâmetro $\beta(\omega)$ contém a informação óptica local do material e controla a intensidade do acoplamento entre o dipolo da ponta e a carga induzida na amostra.

De forma simplificada, a polarizabilidade efetiva do sistema ponta–amostra pode ser escrita como

$$\alpha_{\text{eff}}(\omega) = \frac{\alpha(\omega)[1 + \beta(\omega)]}{1 - \frac{\alpha(\omega)\beta(\omega)}{16\pi(a+H)^3}}, \quad (3.5)$$

em que H representa a distância entre o ápice da ponta e a superfície da amostra. Essa relação evidencia que a resposta de campo próximo depende fortemente da separação ponta–amostra, especialmente para pequenos valores de H , e também da função dielétrica da amostra por meio de $\beta(\omega)$.

Em primeira aproximação, o coeficiente complexo de espalhamento de campo próximo pode ser relacionado à polarizabilidade efetiva do sistema:

$$\sigma_{\text{nf}}(\omega) \propto \alpha_{\text{eff}}(\omega). \quad (3.6)$$

Assim, o DP fornece uma conexão direta entre o sinal nano-óptico e a resposta dielétrica local da amostra. No entanto, essa relação deve ser interpretada como uma aproximação qualitativa. O modelo considera a ponta como uma esfera idealizada e não descreve adequadamente a geometria alongada real da sonda, a distribuição espacial do campo ao longo do eixo da ponta, efeitos de antena, múltiplas reflexões nem a dependência completa do coeficiente de reflexão com o momento no plano, $r_p(q, \omega)$.

Apesar dessas limitações, o DP é útil como ponto de partida conceitual, pois permite compreender como a interação eletrostática entre ponta e amostra amplifica a resposta óptica local. Além disso, o modelo evidencia que o sinal de campo próximo é uma grandeza complexa, dependente da função dielétrica da amostra, da geometria da ponta e da distância ponta–amostra. Essas ideias são posteriormente refinadas pelo FDM, que fornece uma descrição mais realista da geometria da ponta e da polarizabilidade efetiva do sistema.

O campo produzido pelo dipolo da ponta induz uma polarização na amostra, cuja resposta óptica é caracterizada pela função dielétrica complexa $\epsilon_s(\omega)$. No regime quase-eletrostático, esse acoplamento pode ser representado de maneira aproximada por um dipolo imagem localizado no interior da amostra. O fator eletrostático que descreve essa resposta é dado por

$$\beta(\omega) = \frac{\epsilon_s(\omega) - 1}{\epsilon_s(\omega) + 1}, \quad (3.7)$$

em que $\beta(\omega)$ pode ser interpretado como o limite não radiativo do coeficiente de reflexão de Fresnel para polarização p , r_p . Esse parâmetro contém a informação óptica local da amostra e controla a intensidade do acoplamento eletrostático entre a ponta e o material.

O dipolo imagem gera um campo adicional que retroage sobre o dipolo induzido na ponta. Incorporando essa contribuição, o momento de dipolo efetivo pode ser escrito como

$$p_z(\omega) = \alpha(\omega) \left\{ [1 + r_p(\omega)] E_{i,z}(\omega) + \frac{\beta(\omega) p_z(\omega)}{2\pi\epsilon_0[2(H+a)]^3} \right\}, \quad (3.8)$$

em que H representa a separação entre o ápice da ponta e a superfície da amostra, a é o raio efetivo da esfera que representa a ponta, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $E_{i,z}(\omega)$ é a componente local do campo incidente na direção z .

Reorganizando os termos da equação 3.8, define-se a polarizabilidade efetiva do DP, $\alpha_{\text{eff,DP}}(\omega)$, de modo que

$$p_z(\omega) = \alpha_{\text{eff,DP}}(\omega) [1 + r_p(\omega)] E_{i,z}(\omega). \quad (3.9)$$

A polarizabilidade efetiva pode então ser expressa como

$$\alpha_{\text{eff,DP}}(\omega) = \frac{\alpha(\omega)}{1 - f(H)\beta(\omega)}, \quad (3.10)$$

em que $f(H)$ é um fator geométrico que descreve a dependência do acoplamento ponta–amostra com a distância. Para a aproximação de uma ponta esférica, esse fator pode ser escrito como

$$f(H) = \left[\frac{\epsilon_t(\omega) - 1}{\epsilon_t(\omega) + 2} \right] \frac{a^3}{4(H+a)^3}. \quad (3.11)$$

As equações 3.10 e 3.11 mostram que a resposta efetiva do sistema depende simultaneamente da polarizabilidade da ponta, da função dielétrica da amostra e da separação ponta–amostra. Em particular, a dependência com H evidencia o caráter localizado da interação de campo próximo, uma vez que pequenas variações na distância ponta–amostra podem modificar significativamente o acoplamento eletrostático.

Nessa aproximação, o coeficiente complexo de espalhamento de campo próximo pode ser relacionado à polarizabilidade efetiva por

$$\sigma_{\text{nf}}(\omega) \propto [1 + r_p(\omega)]^2 \alpha_{\text{eff,DP}}(\omega). \quad (3.12)$$

Essa expressão indica que o sinal de campo próximo depende tanto do fator de campo local, representado por $[1 + r_p(\omega)]^2$, quanto da resposta efetiva do sistema ponta–amostra, descrita por $\alpha_{\text{eff,DP}}(\omega)$. Assim, o DP estabelece uma conexão qualitativa entre o sinal detectado e a função dielétrica da amostra.

O DP permite descrever qualitativamente resultados experimentais em casos específicos e fornece uma primeira interpretação física da interação ponta–amostra [19, 32, 117]. No entanto, suas limitações tornam-se importantes em materiais com ressonâncias intensas de campo próximo, em sistemas com forte resposta dispersiva, na presença de contribuições multipolares e quando a geometria real alongada da ponta não pode ser negligenciada [64, 118–120].

Além disso, o modelo não descreve explicitamente a distribuição espacial do campo ao longo da ponta nem a dependência completa do coeficiente de reflexão com o momento no plano, $r_p(q, \omega)$. Por esse motivo, o DP deve ser entendido como uma aproximação conceitual e qualitativa, útil para introduzir os mecanismos básicos de acoplamento de campo próximo, mas limitada para análises quantitativas mais rigorosas.

Até onde foi possível identificar na literatura consultada, não foram encontrados trabalhos aplicando diretamente o DP à interpretação de sinais de campo próximo em materiais de CaP. Ainda assim, o modelo permanece útil como ponto de partida para compreender tendências gerais do acoplamento ponta–amostra e para motivar o uso de modelos mais elaborados, como o FDM, discutido na seção seguinte.

3.2 Modelo de Dipolo Finito

O Modelo de Dipolo Finito (FDM) foi proposto para descrever com maior fidelidade a interação ponta–amostra em experimentos de s-SNOM e SINS. Diferentemente do DP, que aproxima a ponta

por uma esfera polarizável, o FDM representa a ponta como um esferoide alongado de comprimento finito $2L$ e raio de curvatura R no ápice. Essa geometria fornece uma descrição mais realista da distribuição de carga ao longo da ponta e da forma como o campo próximo é concentrado na região do ápice [32].

No regime quase-eletrostático, isto é, quando $2L \ll \lambda$, o campo próximo no ápice da ponta pode ser aproximado pelo campo gerado por uma carga efetiva Q_0 , localizada próxima ao centro de curvatura do ápice. Essa carga representa a polarização induzida pela iluminação incidente e constitui o termo inicial da resposta da ponta antes do acoplamento com a amostra [32].

Quando a ponta é posicionada a uma distância H da superfície da amostra, a carga efetiva $Q_0(\omega)$ induz uma carga imagem na amostra. Essa carga imagem pode ser escrita como

$$Q'_0(\omega) = -\beta(\omega) Q_0(\omega), \quad (3.13)$$

em que $\beta(\omega)$ é o fator eletrostático associado à resposta da amostra, definido na equação 3.7. Esse fator depende da função dielétrica complexa da amostra, $\epsilon_s(\omega)$, e controla a intensidade do acoplamento eletrostático entre a ponta e o material.

A carga imagem $Q'_0(\omega)$ retroage sobre a ponta e induz uma carga adicional $Q_i(\omega)$, também localizada efetivamente próxima ao ápice. Assim, Q_0 representa a carga efetiva associada à polarização induzida pela iluminação incidente, enquanto Q_i representa a carga adicional gerada pela interação eletrostática ponta-amostra. De forma análoga, a carga induzida $Q_i(\omega)$ também gera sua própria carga imagem,

$$Q'_i(\omega) = -\beta(\omega) Q_i(\omega), \quad (3.14)$$

estabelecendo um processo de acoplamento auto-consistente entre a ponta e a amostra.

Para descrever esse acoplamento, define-se o fator de contraste de campo próximo como

$$\eta(\omega) = \frac{Q_i(\omega)}{Q_0(\omega)}. \quad (3.15)$$

Na formulação analítica do FDM, esse fator pode ser escrito como

$$\eta(\omega) = \frac{\beta(\omega) \left(g - \frac{R+H}{L} \right) \ln \left(\frac{4L}{4H+3R} \right)}{\ln \left(\frac{4L}{R} \right) - \beta(\omega) \left(g - \frac{3R+4H}{4L} \right) \ln \left(\frac{2L}{2H+R} \right)}, \quad (3.16)$$

em que g é um fator geométrico efetivo associado à fração da carga induzida que participa da interação de campo próximo no ápice, R é o raio de curvatura da ponta, L é o semicomprimento efetivo do esferoide e H é a distância entre o ápice da ponta e a superfície da amostra.

A neutralidade elétrica do esferoide implica a existência de uma carga oposta a Q_i , permitindo associar ao acoplamento ponta–amostra um dipolo estendido adicional. Dessa forma, o momento de dipolo efetivo pode ser escrito como

$$p_{\text{eff}}(\omega) = p_0(\omega) + p_i(\omega), \quad (3.17)$$

com

$$p_0(\omega) = 2Q_0(\omega)L, \quad (3.18)$$

e

$$p_i(\omega) = \eta(\omega) Q_0(\omega) L. \quad (3.19)$$

Assim, a contribuição $p_0(\omega)$ representa o dipolo induzido inicialmente pela iluminação, enquanto $p_i(\omega)$ representa a contribuição adicional associada ao acoplamento com a amostra.

Para $R \ll L$, a polarizabilidade efetiva do FDM pode ser escrita em forma fechada como

$$\alpha_{\text{eff,FDM}}(\omega) = R^2 L \frac{2L}{R + \ln\left(\frac{R}{4eL}\right)} \left[\frac{\ln\left(\frac{4L}{R}\right)}{e} \right]^2 [2 + \eta(\omega)], \quad (3.20)$$

em que e é a base do logaritmo natural. Essa expressão mostra que a polarizabilidade efetiva depende da geometria da ponta, por meio de R e L , e da resposta óptica da amostra, por meio de $\eta(\omega)$ e $\beta(\omega)$.

O campo espalhado de campo próximo pode então ser escrito, de forma proporcional, como

$$E_{s,\text{nf}}(\omega) \propto [1 + r_p(\omega)]^2 \alpha_{\text{eff,FDM}}(\omega) E_{i,z}(\omega), \quad (3.21)$$

em que $r_p(\omega)$ representa o coeficiente de reflexão de Fresnel para polarização p e $E_{i,z}(\omega)$ é a componente local do campo incidente na direção z . Consequentemente, o coeficiente complexo de espalhamento de campo próximo pode ser expresso como

$$\sigma_{\text{nf}}(\omega) \propto [1 + r_p(\omega)]^2 \alpha_{\text{eff,FDM}}(\omega). \quad (3.22)$$

Essa relação indica que o sinal de campo próximo depende tanto do fator de campo local, representado por $[1 + r_p(\omega)]^2$, quanto da polarizabilidade efetiva do sistema ponta–amostra. Em comparação com o DP, o FDM permite representar de forma mais realista a geometria alongada da ponta, a

distribuição efetiva de carga, a dependência com a distância H e a resposta espectral do acoplamento ponta–amostra [32].

Apesar dessas vantagens, o FDM ainda é uma aproximação analítica. O modelo não resolve explicitamente toda a distribuição de momentos evanescentes no plano, nem substitui descrições eletrodinâmicas completas da interação ponta–amostra. Ainda assim, fornece uma base teórica útil para interpretar a resposta complexa de campo próximo e para relacionar amplitude, fase e propriedades ópticas efetivas em experimentos de s-SNOM e SINS.

3.3 Modelo de Interferometria Auto-Referenciada (SRIM) baseado no FDM

O campo total $E_{\text{det}}(\omega)$ que atinge o detector é a soma do campo espalhado de campo próximo $E_{\text{nf}}(\omega)$ e do campo espalhado de campo distante $E_{\text{ff}}(\omega)$ [9]. Ambos são proporcionais à polarizabilidade complexa efetiva $\alpha(\omega)$ e a um fator $r(\omega)$ associado à contribuição de fundo:

$$E_{\text{det}}(\omega) = E_{\text{nf}}(\omega) + E_{\text{ff}}(\omega) = (\alpha(\omega) + r(\omega)) E_0(\omega). \quad (3.23)$$

O termo $E_0(\omega)$ representa o campo incidente, correspondente à radiação síncrotron utilizada na iluminação interferométrica [9].

A intensidade detectada pode ser escrita como

$$I(\omega) = 2|E_0(\omega)|^2 R(\omega) S_n(\omega) \cos[\Phi_n(\omega) - \theta], \quad (3.24)$$

onde $R(\omega) = |r(\omega)|$ e $\theta = \arg(r)$.

Se um interferômetro de Michelson simétrico é utilizado, o campo no ponto de detecção E_P é a soma do braço estático e do braço móvel [9]:

$$E_P(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} (E_0(\omega) + E_0(\omega)e^{i\Phi}), \quad (3.25)$$

onde Φ é a diferença de fase entre os dois braços do interferômetro.

Substituindo E_0 por E_P , obtém-se

$$E_{\text{det}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\alpha(\omega) + r(\omega)) + (\alpha(\omega) + r(\omega))e^{i\Phi}] E_0(\omega). \quad (3.26)$$

A intensidade após interferência torna-se

$$I(\omega) = \frac{1}{2} |E_0(\omega)|^2 (2 + e^{i\Phi} + e^{-i\Phi}) (|r|^2 + r^* \alpha + r \alpha^* + |\alpha|^2). \quad (3.27)$$

Esta expressão pode ser reorganizada como

$$I(\omega) = 2 |E_0(\omega)|^2 R(\omega) |\alpha(\omega)| \cos[\arg(\alpha(\omega)) - \theta] (1 + \cos \Phi). \quad (3.28)$$

Aplicando transformada de Fourier ao termo interferométrico, obtém-se o componente espectral associado ao harmônico n , conduzindo a

$$I(\omega) = 2 |E_0(\omega)|^2 R(\omega) S_n(\omega) \cos[\Phi_n(\omega) - \theta]. \quad (3.29)$$

O modelo SRIM pode ser estendido ao modelo de FDM introduzindo explicitamente a interação ponta–amostra na polarizabilidade $\alpha(\omega)$ [9]. Considera-se uma permissividade ressonante de forma Lorentziana:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\omega \Gamma}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \omega \Gamma}. \quad (3.30)$$

A partir dessa permissividade, calcula-se o coeficiente eletrostático, conforme definido na equação 3.7.

A polarizabilidade efetiva do sistema ponta–amostra é então descrita como

$$\alpha(\omega) = C \left(1 + \frac{1}{2} \frac{f_0 \beta(\omega)}{1 - f \beta(\omega)} \right), \quad (3.31)$$

onde f_0 e f dependem exclusivamente da geometria do sistema ponta–amostra.

Para ajustar espectros experimentais com múltiplas ressonâncias, utiliza-se uma superposição de termos Lorentzianos:

$$L(\omega) = \sum_{j=1}^N a_j \left(\frac{\omega \Gamma_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i \omega \Gamma_j} + C \right). \quad (3.32)$$

A intensidade final é ajustada como

$$I(\omega) \approx |L(\omega)| \cos[\arg(L(\omega)) - \theta]. \quad (3.33)$$

A amplitude espectral associada ao harmônico n é então obtida por

$$S_n(\omega) = |L(\omega)| = \left| \sum_{j=1}^N a_j \left(\frac{\omega \Gamma_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i \omega \Gamma_j} + C \right) \right|. \quad (3.34)$$

O modelo SRIM, diferentemente dos modelos de DP e de FDM, é empregado principalmente como ferramenta de ajuste da amplitude experimental. Ele tem sido aplicado com sucesso na modelagem de respostas associadas a estruturas complexas, como silicatos, permitindo identificar bandas de ressonância no regime de campo próximo [9].

Como $L(\omega)$ é uma função complexa, a fase espectral local pode ser obtida a partir da razão entre suas partes imaginária e real a isto chamamos de fase local:

$$\Phi_n(\omega) = \arctan \left(\frac{\text{Im} \left\{ \sum_{j=1}^N a_j \left(\frac{\omega \Gamma_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega \Gamma_j} + C \right) \right\}}{\text{Re} \left\{ \sum_{j=1}^N a_j \left(\frac{\omega \Gamma_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\omega \Gamma_j} + C \right) \right\}} \right). \quad (3.35)$$

Até o momento, não foram encontrados na literatura trabalhos que empreguem o modelo SRIM, ou modelos análogos baseados no FDM, aplicados especificamente a CaP.

3.4 Causalidade e Relações de Kramers–Kronig

3.4.1 Causalidade e Estrutura Analítica

Em sistemas lineares, a resposta física de um material não pode ocorrer antes da aplicação do estímulo externo. Essa condição, conhecida como causalidade, impõe uma restrição fundamental à função resposta temporal do sistema [121]. Se $a(t)$ representa uma função resposta causal, então

$$a(t) = 0, \quad t < 0. \quad (3.36)$$

Essa condição significa que o sistema apenas responde após a excitação ser aplicada. Se, além disso, $a(t)$ for suficientemente regular, por exemplo quadrado-integrável, isto é, $a(t) \in L^2$, sua transformada de Fourier pode ser definida como

$$a(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} a(t) e^{i\omega t} dt. \quad (3.37)$$

A causalidade temporal impõe propriedades analíticas específicas à função $a(\omega)$ no plano complexo da frequência. Em particular, $a(\omega)$ admite continuação analítica no semiplano superior complexo, não apresentando singularidades nessa região [121]. Essa propriedade é essencial, pois permite relacionar as componentes real e imaginária da função resposta.

Portanto, em uma resposta física causal, as partes real e imaginária de $a(\omega)$ não são independentes. Elas estão conectadas por relações integrais conhecidas como relações de dispersão ou Relações de Kramers–Kronig (KKR).

3.4.2 Transformadas de Hilbert e Relações de Dispersão

A conexão entre as componentes real e imaginária de uma função causal no domínio da frequência pode ser expressa por meio da transformada de Hilbert [121, 122]. Para uma função resposta causal $a(\omega)$, as relações integrais são dadas por

$$\text{Re}\{a(\omega)\} = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}\{a(\omega')\}}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (3.38)$$

e

$$\text{Im}\{a(\omega)\} = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re}\{a(\omega')\}}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (3.39)$$

O símbolo $\mathcal{P}$ indica que as integrais devem ser avaliadas no sentido de valor principal de Cauchy, devido à singularidade presente no ponto $\omega' = \omega$. Essas expressões mostram que, para uma função resposta causal e analítica no semiplano superior, conhecer uma das componentes da resposta complexa permite, em princípio, reconstruir a outra.

As equações 3.38 e 3.39 constituem a forma geral das relações de dispersão. Elas decorrem exclusivamente da combinação entre causalidade, linearidade e regularidade matemática da função resposta.

3.4.3 Aplicação à Susceptibilidade Linear

No regime linear, a resposta óptica de um meio pode ser descrita pela susceptibilidade tensorial de primeira ordem, $\chi_{ij}^{(1)}(\omega)$. Essa grandeza relaciona a polarização induzida no material ao campo elétrico aplicado. Como a polarização no domínio temporal é uma grandeza real, a susceptibilidade satisfaz a condição de simetria [121]

$$\chi_{ij}^{(1)}(-\omega) = \left[\chi_{ij}^{(1)}(\omega) \right]^*. \quad (3.40)$$

Dessa propriedade decorre que a parte real da susceptibilidade é uma função par da frequência,

$$\text{Re}\left\{ \chi_{ij}^{(1)}(\omega) \right\} = \text{Re}\left\{ \chi_{ij}^{(1)}(-\omega) \right\}, \quad (3.41)$$

enquanto a parte imaginária é uma função ímpar,

$$\text{Im}\left\{ \chi_{ij}^{(1)}(\omega) \right\} = -\text{Im}\left\{ \chi_{ij}^{(1)}(-\omega) \right\}. \quad (3.42)$$

Utilizando essas simetrias, as KKR podem ser reescritas apenas em termos de frequências positivas. Para a parte real da susceptibilidade, tem-se

$$\operatorname{Re}\left\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega)\right\} = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \operatorname{Im}\left\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega')\right\}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3.43)$$

enquanto a parte imaginária é dada por

$$\operatorname{Im}\left\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega)\right\} = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\operatorname{Re}\left\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega')\right\}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (3.44)$$

Um caso particular relevante é o limite estático, obtido quando $\omega \rightarrow 0$. Nesse limite, a susceptibilidade linear satisfaz

$$\chi_{ij}^{(1)}(0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\operatorname{Im}\left\{\chi_{ij}^{(1)}(\omega')\right\}}{\omega'} d\omega'. \quad (3.45)$$

Fisicamente, a parte imaginária da susceptibilidade está associada aos processos dissipativos, como absorção óptica, enquanto a parte real está relacionada à dispersão do campo eletromagnético no meio. As KKR garantem que essas duas descrições sejam compatíveis entre si, desde que a resposta do sistema seja causal e satisfaça as condições matemáticas necessárias.

Assim, qualquer modelo físico ou conjunto de dados experimentais que represente a resposta linear de um material deve ser compatível com essas relações integrais. Caso contrário, a descrição obtida pode violar o princípio de causalidade ou conter inconsistências associadas à extrapolação espectral, à normalização, ao ruído experimental ou às hipóteses do modelo utilizado [121].

3.4.4 Análise de KKR da Refletância

A análise das relações de Kramers–Kronig (KKR) aplicada a dados de refletância constitui um dos procedimentos mais utilizados para extrair propriedades ópticas fundamentais de materiais, como a função dielétrica complexa, a condutividade óptica e diversas regras de soma [123–125].

Na maioria dos experimentos ópticos convencionais mede-se apenas a refletância espectral $R(\omega)$, definida como a razão entre a intensidade refletida e a intensidade incidente do campo eletromagnético. Essa quantidade corresponde ao módulo ao quadrado da refletividade complexa, não fornecendo informação direta sobre a fase da onda refletida [126].

A refletividade complexa pode ser escrita como

$$r(\omega) = \rho(\omega) e^{i\phi(\omega)}, \quad (3.46)$$

onde $\rho(\omega) = \sqrt{R(\omega)}$ é o módulo da refletividade e $\phi(\omega)$ é o deslocamento de fase introduzido pela reflexão. Para incidência normal, a refletividade pode ser expressa em termos do índice de refração complexo $N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$ como

$$r(\omega) = \frac{1 - N(\omega)}{1 + N(\omega)}. \quad (3.47)$$

Caso a fase $\phi(\omega)$ fosse conhecida experimentalmente, seria possível inverter a expressão acima e determinar diretamente o índice de refração:

$$N(\omega) = \frac{1 - \sqrt{R(\omega)} e^{i\phi(\omega)}}{1 + \sqrt{R(\omega)} e^{i\phi(\omega)}}. \quad (3.48)$$

Entretanto, medições diretas da fase são tecnicamente complexas, principalmente devido à rápida variação espacial da fase do campo eletromagnético. A análise das KKR oferece um método consistente para estimar $\phi(\omega)$ a partir do espectro de refletância medido [126, 127].

3.4.5 Formulação Integral

Considerando o logaritmo da refletividade complexa,

$$\ln r(\omega) = \ln \rho(\omega) + i\phi(\omega), \quad (3.49)$$

observa-se que a parte real é $\ln \rho(\omega)$ e a parte imaginária corresponde à fase $\phi(\omega)$.

Como a refletividade deve obedecer ao princípio da causalidade, a função $\ln r(\omega)$ também apresenta propriedades analíticas no semiplano superior complexo da frequência. Dessa condição resultam relações integrais que conectam $\ln \rho(\omega)$ e $\phi(\omega)$:

$$\ln \rho(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\phi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (3.50)$$

$$\phi(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln \rho(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (3.51)$$

Aqui, $\mathcal{P}$ indica o valor principal de Cauchy [126, 127].

3.4.6 Redução para Frequências Positivas

A propriedade de hermiticidade da refletividade,

$$r(-\omega) = [r(\omega)]^*, \quad (3.52)$$

implica que $\rho(\omega)$ é uma função par e que $\phi(\omega)$ é uma função ímpar da frequência. Utilizando essas simetrias, a expressão para a fase pode ser reescrita apenas em termos de frequências positivas:

$$\phi(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\ln \rho(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (3.53)$$

Essa é a forma prática utilizada na análise experimental da refletância. Uma vez determinada a fase $\phi(\omega)$, pode-se reconstruir a refletividade complexa $r(\omega)$ e, conseqüentemente, extrair o índice de refração complexo, a função dielétrica e outras grandezas ópticas derivadas [126].

3.4.7 Forma Diferencial das KKR

Além da forma integral das KKR, é possível obter uma aproximação local de caráter diferencial para a fase $\phi(\omega)$ associada à refletância complexa $r(\omega) = \rho(\omega)e^{i\phi(\omega)}$.

Essa forma diferencial pode ser deduzida a partir da expressão integral para $\phi(\omega)$ considerando que a contribuição dominante da integral provém de frequências próximas a ω , o que permite uma expansão local do núcleo integrando. Sob essa hipótese, válida quando $\ln \rho(\omega)$ varia suavemente com a frequência ou quando o espectro é dominado por uma única estrutura larga, obtém-se uma relação aproximada entre a fase e a derivada logarítmica do módulo da refletância [128, 129].

A relação diferencial correspondente pode ser escrita como

$$\phi_n(\omega) \propto \frac{\pi}{2} \omega \frac{d}{d\omega} \ln \rho_n(\omega). \quad (3.54)$$

Apesar de constituir uma forma matematicamente mais simples e intuitiva de relacionar fase e amplitude, essa aproximação diferencial apresenta limitações importantes. Diferentemente da formulação integral das KKR, que incorpora de maneira não local toda a estrutura espectral, a forma diferencial não responde adequadamente a variações bruscas no espectro.

Conseqüentemente, essa aproximação é válida apenas para sistemas nos quais a resposta espectral varia de maneira suave, não sendo apropriada para situações que envolvam descontinuidades, bandas muito estreitas, absorções muito intensas ou mudanças abruptas pronunciadas.

3.4.8 Propriedades Ópticas a partir da refletância

A refletância $R(\omega)$ contém apenas informação sobre o módulo do coeficiente complexo de reflexão equação 3.46. Para determinar as propriedades ópticas completas do material, é necessário conhecer também a fase $\phi(\omega)$. As KKR permitem calcular essa fase a partir de $R(\omega)$, desde que a resposta satisfaça as condições de causalidade e analiticidade no semiplano superior do plano complexo, conforme expresso nas equações 3.50 e 3.51.

A partir da condição de contorno de Fresnel para incidência normal, o índice de refração complexo $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ é obtido por

$$\tilde{n}(\omega) = \frac{1 + \sqrt{R(\omega)}e^{i\phi(\omega)}}{1 - \sqrt{R(\omega)}e^{i\phi(\omega)}}. \quad (3.55)$$

Separando as partes real e imaginária, obtêm-se

$$n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)}\cos\phi(\omega)}, \quad (3.56)$$

$$k(\omega) = \frac{2\sqrt{R(\omega)}\sin\phi(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)}\cos\phi(\omega)}. \quad (3.57)$$

Com $n(\omega)$ e $k(\omega)$ conhecidos, a função dielétrica complexa $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ é calculada por

$$\epsilon(\omega) = \tilde{n}^2(\omega), \quad (3.58)$$

resultando em

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega), \quad (3.59)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega). \quad (3.60)$$

Dessa forma, a combinação entre refletância experimental e KKR fornece acesso direto à função dielétrica do material em toda a faixa espectral considerada.

3.4.9 Conexão entre ϵ_1 e ϵ_2 via KKR

Um dos exemplos mais utilizados das KKR é a conexão entre as partes real e imaginária da função dielétrica complexa, $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. A causalidade e a analiticidade da resposta linear impõem que $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$ não sejam independentes, mas vinculadas por integrais de valor principal.

Modelo dielétrico com osciladores Lorentzianos

Um modelo amplamente empregado para descrever ressonâncias vibracionais e eletrônicas consiste em representar a função dielétrica como uma soma de N osciladores de Lorentz:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{S_j \omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}, \quad (3.61)$$

onde ϵ_∞ é a contribuição de altas frequências, ω_{0j} é a frequência de ressonância, γ_j é o amortecimento, e S_j é a força do oscilador.

As KKR para $\epsilon(\omega)$, escritas apenas para frequências positivas, podem ser expressas como

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3.62)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (3.63)$$

Essas expressões formalizam que, conhecida $\epsilon_2(\omega)$ ou $\epsilon_1(\omega)$ em uma faixa espectral suficientemente ampla, a outra componente é determinada de maneira única, consistente com a causalidade do sistema físico.

3.4.10 Observações e considerações

A análise das KKR aplicada à refletância permite recuperar informação de fase a partir de dados puramente intensimétricos. Assim, mesmo quando apenas $R(\omega)$ é medido experimentalmente, torna-se possível reconstruir a resposta óptica completa do material, desde que o espectro seja conhecido em uma faixa suficientemente ampla de frequências e que extrapolações fisicamente consistentes sejam realizadas [127].

Embora essa abordagem seja extremamente útil, existe uma limitação experimental importante relacionada ao intervalo espectral acessível. Na prática, a aplicação das KKR depende do conhecimento do comportamento da função em frequências que frequentemente não podem ser medidas diretamente devido a restrições instrumentais. Essa dependência de regiões espectrais não acessíveis introduz incertezas associadas às extrapolações adotadas.

Apesar de diversos trabalhos mencionarem que a técnica SINS é que segue as KKR, não foram identificados estudos nos quais as equações 3.50 e 3.51 tenham sido aplicadas de forma direta a modelos teóricos tipo FDM ou SRIM ou a dados experimentais de SINS, seja para materiais simples ou para sistemas mais complexos.

Capítulo 4

Metodologia

4.1 Metodologia Experimental

4.1.1 Preparação dos filmes finos de HA

Preparação dos alvos de HA

Alvos cilíndricos de (HA) com diâmetro de 2,5 cm foram utilizados para a deposição dos filmes por magnetron sputtering (MS). Os alvos foram preparados por prensagem uniaxial de pós de HA a uma pressão de 5 toneladas por 5 minutos. Após a preparação, os alvos foram sinterizados e aquecidos em forno mufla até 1200°C, a uma taxa de 3°C por minuto em atmosfera ambiente. Para prevenir deformações, a taxa de resfriamento também foi mantida em 3°C por minuto [58, 63].

Preparação do substrato: Si(100), Ti 10 nm e Au 50 nm

Para otimizar a refletância no infravermelho (IR) e aprimorar os sinais em espectroscopia FTIR e SINS, substratos de Si(100) com dimensões de 1 cm × 1 cm foram revestidos com camadas de 10 nm de Ti e 50 nm de Au utilizando um sistema comercial da marca AJA, modelo International EMOC-380. Essa configuração permite que o substrato atue como um espelho para a radiação infravermelha, facilitando a análise por meio da melhoria na interação e na diferenciação dos sinais infravermelhos, cujos detalhes serão apresentados nas seções de caracterização no infravermelho [59, 130].

Sistema de deposição de filmes finos de HA

O sistema RAMS otimiza a produção de plasmas confinados por meio de campos magnéticos gerados por ímãs permanentes, estrategicamente posicionados para confinar o plasma dentro da câmara de vácuo. Esse confinamento magnético aumenta a densidade de elétrons, facilitando a ionização

dos gases argônio (Ar) e oxigênio (O_2) no plasma. Como consequência, há um aumento na taxa de deposição de material, pois os íons gerados contribuem para a erosão do material do alvo, que é posteriormente depositado no substrato. Uma vantagem importante desse sistema é a capacidade de manter condições estáveis de plasma, além de elevar a densidade de íons, favorecendo a uniformidade e a eficiência do processo de deposição [58].

Condições de Deposição dos Filmes de HA

Para a fabricação dos filmes de HA, adotaram-se os seguintes parâmetros de deposição: uma potência de rádiofrequência (RF) de 120 W, pressões parciais de gás de argônio (Ar) e oxigênio (O_2) ajustadas em 5 mTorr e 1 mTorr, respectivamente. A distância entre o eixo central dos dois magnetrons (RAMS) e o suporte do substrato foi fixada em 29 mm. A temperatura do substrato foi mantida à temperatura ambiente, e o suporte do substrato foi configurado para operar em potencial flutuante, adquirindo um potencial de 9 V devido ao plasma.

Determinação da Taxa de Deposição

A taxa de deposição para os filmes de hidroxiapatita (HA) foi determinada como 3.2 nm/min por meio de medições (XRR) em ângulo baixo ($\theta < 1.5^\circ$), utilizando o equipamento Panalytical X'Pert Pro com radiação Cu K_α ($\lambda = 0.154$ nm). Essa taxa de deposição foi medida sobre substratos de Si(100) para minimizar as influências do substrato nas análises. Com base nessa taxa, as espessuras dos filmes foram calculadas considerando os valores obtidos no substrato de Si(100) (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Detalhes das amostras e condições de deposição dos filmes de HA.

Amostra	Taxa de deposição (nm/min)	Tempo de deposição	Espessura	Código da amostra
HA	3.2	93,75 min	300 nm	HA300nm
HA	3.2	62,5 min	200 nm	HA200nm
HA	3.2	31,25 min	100 nm	HA100nm
HA	3.2	13,88 min	50 nm	HA50nm
HA	3.2	5,5 min	20 nm	HA20nm

4.1.2 Difração de raios X (XRD)

A análise da estrutura cristalina dos filmes de HA foi realizada por difração de raios X de incidência rasante (GIXRD), utilizando um difratômetro Panalytical X'Pert Pro com radiação Cu K_α

($\lambda = 0.154 \text{ nm}$).

As condições operacionais incluíram uma tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, passo angular de 0.025° e tempo de aquisição de 10 s por passo.

A técnica GIXRD permite avaliar a ordem cristalina em filmes finos, fornecendo informações sobre a orientação preferencial e a estrutura cristalina das amostras. A incidência rasante aumenta a sensibilidade à região superficial do filme, possibilitando a detecção precisa da estrutura cristalina da HA sob condições controladas, garantindo a obtenção de dados de alta qualidade sobre a ordem e a orientação cristalina.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A preparação das amostras para TEM foi realizada em um equipamento *dual beam* Lyra 3 (TESCAN), utilizando a técnica de extração *in situ* (*in situ lift-out*) por feixe de íons focalizado (FIB). Antes do fresamento, foi depositada uma fina camada de carbono sobre a superfície da amostra, com o objetivo de protegê-la contra danos induzidos pelo feixe iônico e melhorar sua condutividade elétrica. Em seguida, uma camada protetora localizada de Pt foi depositada *in situ* por meio de um sistema de injeção gasosa, empregando um feixe de íons Ga^+ com corrente de 1,0 nA e energia de aceleração de 30 keV.

A escavação inicial da região de interesse foi realizada com correntes de 5,0 nA e 2,0 nA, ambas a 30 keV. Posteriormente, a lamela foi removida com auxílio de um nanomanipulador, transferida para uma grade de cobre para TEM e fixada por deposição adicional de Pt. O afinamento final foi conduzido em três etapas sucessivas, sob condições decrescentes de corrente e energia: i) 1,0 nA/30 keV, ii) 0,1 nA/10 keV e iii) 30,0 pA/5 keV, até a obtenção de uma espessura inferior a 100 nm. Por fim, foi realizado um polimento em baixa energia, a 3 keV, com a finalidade de reduzir a espessura da camada danificada e minimizar os efeitos do bombardeamento iônico sobre a microestrutura da amostra.

As análises microestruturais foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2100F, operado a 200 kV. A caracterização da composição elementar foi efetuada por EDS, utilizando um sistema da Oxford Instruments acoplado ao microscópio.

4.2 Análise elementar por espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)

A análise da composição elementar e da química superficial dos filmes de hidroxiapatita (HA) foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), utilizando um espectrômetro PHOI-

BOS 100/150 da SPECS, operado com energia de 1486.6 eV (radiação Al K_{α}).

A resolução energética foi refinada por meio da calibração da largura à meia altura (FWHM) do pico de prata (Ag 3d_{5/2}) para 0.5 eV, utilizando uma amostra padrão de Ag.

As análises dos picos característicos de cálcio (Ca 2p), fósforo (P 2p), oxigênio (O 1s) e carbono (C 1s) foram conduzidas com incrementos de energia de 0.02 eV, sendo os espectros ajustados com o auxílio do software CASA-XPS. O pico de C 1s, com energia de ligação de 284.6 eV (atribuído ao carbono adventício), foi utilizado como referência para a calibração das energias de ligação dos demais elementos. A diferença de energia entre os níveis 2p_{3/2} e 2p_{1/2} foi de 0.84 eV para o fósforo e de 3.55 eV para o cálcio (Ca) [59].

4.3 Análise por Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A caracterização dos grupos funcionais presentes na superfície dos filmes foi realizada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizando o modo de refletância total atenuada (ATR) no espectrômetro VERTEX 70v FT-IR (Bruker). Os espectros ATR foram registrados na faixa de número de onda de 270 a 5000 cm⁻¹, com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras por amostra. As medidas foram realizadas sob pressão de aproximadamente 2 mtorr, mantida com auxílio de uma bomba mecânica.

A interpretação dos espectros de absorção FTIR foi conduzida utilizando um modelo baseado em osciladores gaussianos. A segunda derivada da absorbância foi empregada para localizar os centroides das bandas de absorção, permitindo distinguir contribuições associadas aos modos vibracionais dos grupos fosfato.

O ajuste das curvas gaussianas foi realizado com o software Fityk [131]. Durante o procedimento foram ajustados os parâmetros FWHM, intensidade e posição do centroide das bandas, buscando reduzir o resíduo do ajuste. O processo considerou os modos vibracionais reportados para fosfatos de cálcio [48, 52, 110, 132], adotando uma linha de base linear.

O intervalo espectral utilizado nas deconvoluções foi definido de acordo com as regiões onde os fosfatos de cálcio apresentam resposta vibracional característica. Foram analisadas duas regiões principais: de 1250 a 900 cm⁻¹ e de 700 a 520 cm⁻¹.

A determinação inicial das posições das bandas foi conduzida em duas etapas. Primeiro foram identificados os mínimos da segunda derivada da absorbância. Em seguida esses valores foram comparados com as posições reportadas na literatura para os modos vibracionais dos grupos fosfato.

Esse procedimento permite separar bandas sobrepostas associadas aos grupos fosfato de cálcio, que não podem ser distinguidas por inspeção direta do espectro. A análise foi concentrada nos modos vibracionais do grupo fosfato, relevantes para a descrição estrutural de materiais baseados em fosfatos de cálcio, incluindo filmes de hidroxiapatita. A redução do resíduo do ajuste facilita a interpretação dos modos vibracionais específicos e contribui para a análise das características químicas e estruturais presentes na superfície dos filmes [4, 5, 133].

$$I(\omega) = \sum_{j=1}^n A_j \exp \left(-\frac{(\omega - \omega_j)^2}{2\sigma_j^2} \right) \quad (4.1)$$

Na equação 4.1, $I(\omega)$ representa a intensidade total do espectro na frequência ω . O termo A_j corresponde à amplitude da j -ésima curva gaussiana, enquanto ω_j indica a posição central da banda associada a essa componente. O parâmetro σ_j define o desvio padrão da gaussiana, relacionado com a largura da banda de absorção. O índice j identifica cada contribuição individual e n corresponde ao número total de bandas gaussianas consideradas na decomposição do espectro.

4.4 Nanoespectroscopia infravermelha com fonte síncrotron (SINS)

4.4.1 Configuração experimental

Todos os experimentos de SINS foram realizados na linha de luz IR1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), que utiliza radiação IR proveniente de uma fonte síncrotron de segunda geração. Essa radiação apresenta elevada polarização e ampla faixa espectral, abrangendo desde o ultravioleta visível até o infravermelho distante, sendo selecionada pela ótica primária do sistema.

Durante a aquisição dos espectros, observou-se uma diminuição gradual do brilho da radiação, associada à redução da corrente do anel de armazenamento, que decaiu de 250 mA para 120 mA ao longo de aproximadamente 12 h.

Foi adotada uma configuração óptica otimizada, utilizando um interferômetro de Michelson com divisor de feixe de ZnSe e um detector de telureto de mercúrio e cádmio (MCT, KLD-0.25, Kolmar Technologies Inc.), delimitando a região espectral de análise entre 600 e 3000 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} .

Esse interferômetro está integrado a um sistema comercial de Microscopia Óptica de Campo Próximo do Tipo Espalhamento (s-SNOM), fabricado pela NeaSNOM (Neaspec GmbH). O sistema utiliza uma ponta metálica com raio aproximado de 25 nm (Arrow PtIr – NanoWorld AG), operando no modo *tapping*.

4.4.2 Pré-processamento dos espectros de SINS

O tratamento inicial dos dados envolveu a normalização dos sinais obtidos após a aquisição e a demodulação do campo espalhado. Para a análise espectral, foi necessário selecionar o harmônico de demodulação. Neste trabalho, foi utilizado o segundo harmônico ($n = 2$).

Como referência, foi empregado um filme fino composto por Si(100)/Ti (10 nm)/Au (50 nm). As amostras de hidroxiapatita (HA) foram medidas sob as mesmas condições experimentais utilizadas para a referência.

Durante as medições no síncrotron, ocorre uma diminuição gradual do brilho da radiação, associada à redução da corrente do anel de armazenamento. Para minimizar os efeitos dessa variação na intensidade do sinal, a referência foi novamente medida ao final de cada aquisição das amostras.

A normalização da amplitude foi realizada pela razão entre a amplitude do n -ésimo harmônico da amostra e a amplitude do mesmo harmônico medida na referência.

$$S_n(\omega) = \frac{S_{n,Amostra}(\omega)}{S_{n,Ref}}(\omega) \quad (4.2)$$

onde $S_{n,Amostra}(\omega)$ corresponde à amplitude do n -ésimo harmônico da amostra e $S_{n,Ref}(\omega)$ à amplitude do mesmo harmônico obtida na referência.

A fase foi normalizada pela diferença entre a fase medida na amostra e a fase medida na referência.

$$\Phi_n(\omega) = \Phi_{n,Amostra}(\omega) - \Phi_{n,Ref}(\omega) \quad (4.3)$$

onde $\Phi_{n,Amostra}(\omega)$ representa a fase do n -ésimo harmônico da amostra e $\Phi_{n,Ref}(\omega)$ a fase correspondente da referência.

Os valores resultantes correspondem à amplitude normalizada $S_n(\omega)$ e à fase normalizada $\Phi_n(\omega)$ do n -ésimo harmônico. Neste trabalho, todas as análises foram realizadas utilizando $n = 2$.

4.4.3 Uso numérico das relações KKR com dados experimentais

Uma vantagem da técnica SINS é a possibilidade de utilizar diretamente as equações 3.50 e 3.53. A partir da amplitude experimental, pode-se calcular a fase utilizando as KKR e, de forma análoga, utilizar a fase experimental para estimar a amplitude correspondente.

Na prática, a aplicação numérica dessas relações exige algumas aproximações. As relações KKR são definidas em todo o domínio espectral; porém, os experimentos fornecem apenas uma janela limitada de frequências. Dessa forma, o cálculo precisa ser restrito ao intervalo espectral disponível.

Partindo da equação 3.50, a expressão pode ser escrita em termos da amplitude do harmônico analisado, S_n , e da fase correspondente, ϕ_n . O intervalo de integração pode ser separado em três regiões:

$$\ln S_n(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\omega_1} \frac{\phi_n(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\phi_n(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega_2}^{\infty} \frac{\phi_n(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (4.4)$$

O primeiro e o terceiro termos correspondem a regiões espectrais fora da faixa experimental. Esses intervalos não são acessíveis nas medições e, portanto, não podem ser avaliados diretamente. A contribuição dessas regiões é desconsiderada na aproximação numérica, concentrando o cálculo apenas no intervalo em que existem dados experimentais e no qual o material apresenta resposta espectral relevante.

A equação pode, então, ser aproximada por

$$\ln S_n(\omega) \approx \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\phi_n(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (4.5)$$

Um procedimento análogo pode ser aplicado à relação KKR para a fase. Utilizando as mesmas considerações experimentais e restringindo o intervalo de integração, obtém-se a aproximação

$$\phi_n(\omega) \approx -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\ln S_n(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (4.6)$$

Essas expressões permitem a aplicação numérica das relações KKR utilizando apenas a janela espectral medida experimentalmente. Entretanto, como o intervalo de integração é limitado, ocorre um truncamento espectral no cálculo das integrais. Esse efeito pode produzir diferenças entre os valores experimentais e aqueles obtidos pelas relações KKR, especialmente nas regiões próximas às bordas do intervalo considerado, onde pode aparecer um pequeno *gap* entre os espectros medidos e os calculados.

4.4.4 Conexão entre a parte real e imaginária do sinal SINS

De acordo com as definições apresentadas nas equações 2.5 e 2.6, o sinal SINS pode ser tratado como uma resposta complexa dependente da frequência. Assim, a parte real do sinal SINS pode ser reconstruída a partir da parte imaginária por meio das KKR.

$$S_n(\omega) \cos[\Phi_n(\omega)] = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' S_n(\omega') \sin[\Phi_n(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (4.7)$$

enquanto a componente imaginária pode ser escrita como

$$S_n(\omega) \sin [\Phi_n(\omega)] = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{S_n(\omega') \cos [\Phi_n(\omega')]}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega'. \quad (4.8)$$

Nessas expressões, $\mathcal{P}$ representa o valor principal de Cauchy, ω é a frequência na qual a resposta é avaliada e ω' é a variável de integração. As equações 4.7 e 4.8 mostram que, sob as condições de causalidade, a informação contida na parte real do sinal SINS está diretamente relacionada à parte imaginária, e vice-versa.

4.4.5 Detalhes numéricos para a integração numérica

A implementação numérica das relações KKR foi realizada em Python, utilizando as bibliotecas NumPy, pandas e Matplotlib. Os dados espectrais foram lidos a partir de um arquivo de texto e restritos à janela experimental acessível, definida, neste caso, entre 900 e 1200 cm^{-1} . Após a seleção da faixa espectral, as colunas relevantes foram convertidas para formato numérico, a fim de garantir a consistência das operações.

A avaliação das integrais foi realizada pela regra do trapézio, empregando a rotina `np.trapz`. Para cada ponto ω_i do vetor de frequências, o integrando foi construído diretamente a partir das expressões KKR, e o termo singular em $\omega' = \omega_i$ foi tratado numericamente impondo o valor do integrando como zero nesse índice. Esse procedimento equivale a aproximar o valor principal de Cauchy pela exclusão do ponto singular na discretização. Além disso, como a integral envolve $\ln(S_n)$, valores não positivos da amplitude foram substituídos por um valor de piso, definido como uma fração do menor valor positivo medido, para evitar divergências numéricas. Ao final, as curvas calculadas por meio das KKR, incluindo a fase e, quando aplicável, as partes real e imaginária, foram comparadas diretamente com as curvas experimentais no mesmo intervalo espectral. Nesse tipo de análise, é comum observar discrepâncias residuais próximas às bordas da janela, devido ao truncamento espectral.

Foram testados outros métodos de integração numérica, incluindo rotinas como `scipy.integrate.simpson` e `scipy.integrate.quad`, bem como abordagens baseadas na transformada de Hilbert implementadas em `scipy.signal.hilbert`. Entretanto, devido à elevada sensibilidade do cálculo ao método de integração e à discretização da janela espectral, os espectros reconstruídos apresentaram artefatos numéricos. Por esse motivo, optou-se pela integração direta utilizando a regra do trapézio, implementada pela rotina `numpy.trapz`, que apresentou maior estabilidade para os dados experimentais analisados [134].

Os detalhes computacionais referentes à implementação numérica das relações de Kramers–Kronig, aplicadas às equações da amplitude, da fase, da parte real e da parte imaginária, equações 4.5, 4.6, 4.8 e 4.7, são apresentados no Apêndice A.

4.5 Modelo SRIM com as KKR

Partindo da função definida na Equação 3.34, que descreve a amplitude do sinal no modelo SRIM como uma soma de osciladores complexos, pode-se aplicar novamente a relação KKR dada pela Equação 3.51 para obter a fase correspondente. Nesse caso, a fase pode ser escrita como

$$\phi_n(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\ln \left| \sum_{j=1}^N a_j \left(\frac{\omega' \Gamma_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega'^2 - i\omega' \Gamma_j} + C \right) \right|}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (4.9)$$

Nos dados experimentais, o intervalo espectral é limitado. Portanto, a integral deve ser avaliada apenas dentro da janela disponível. Utilizando as mesmas aproximações adotadas na Equação 4.6, obtém-se uma expressão que pode ser resolvida numericamente no intervalo experimental,

$$\phi_n(\omega) \approx \frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\ln \left| \sum_{j=1}^N a_j \left(\frac{\omega' \Gamma_j}{\omega_{0,j}^2 - \omega'^2 - i\omega' \Gamma_j} + C \right) \right|}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.10)$$

Quando se trabalha diretamente com funções analíticas, as relações KKR também podem ser utilizadas na forma diferencial. Nessa abordagem, a fase pode ser aproximada a partir do logaritmo da amplitude e de sua derivada espectral,

$$\phi(\omega) \propto 2\pi \ln |S_n(\omega)| + \omega \frac{d}{d\omega} \ln |S_n(\omega)| \quad (4.11)$$

Utilizando propriedades de funções complexas, essa expressão pode ser reescrita em termos da própria função complexa,

$$\phi_n(\omega) \propto 2\pi \ln |S_n(\omega)| + \omega \operatorname{Re} \left\{ \frac{S_n^*(\omega) \frac{d}{d\omega} S_n(\omega)}{|S_n(\omega)|^2} \right\} \quad (4.12)$$

Substituindo explicitamente a expressão do modelo SRIM, obtém-se uma forma expandida em termos dos osciladores que compõem o espectro,

$$\begin{aligned} \phi_n(\omega) \propto 2\pi \ln |S_n(\omega)| + \omega \operatorname{Re} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{B_i(\omega) D'_j(\omega)}{|S_n(\omega)|^2} \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^N \frac{C^*(\omega) D'_j(\omega)}{|S_n(\omega)|^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.13)$$

Existe uma diferença importante entre as formas integral e diferencial das relações KKR expressas nas Equações 4.10 e 4.13. Quando o intervalo espectral experimental é limitado ou quando as ressonâncias da amplitude são pouco pronunciadas, a reconstrução da fase torna-se sensível às aproximações empregadas. Nessas condições, a forma diferencial pode fornecer uma estimativa da

fase, embora com precisão limitada. A principal vantagem dessa abordagem é a obtenção de uma expressão analítica para a fase diretamente a partir do modelo espectral.

4.5.1 Parâmetros iniciais e ajuste da amplitude utilizando o SRIM

Os ajustes gaussianos dos espectros de FTIR foram utilizados para estimar os valores iniciais das ressonâncias da Equação 3.34. Parte-se da hipótese de que as frequências de absorção observadas no FTIR estão relacionadas às frequências associadas aos centroides obtidos nos ajustes gaussianos.

A estrutura das apatitas apresenta vários modos vibracionais. Esses modos foram identificados nos espectros de FTIR e utilizados como estimativa inicial para o ajuste da amplitude do segundo harmônico do SINS, utilizando a Equação 3.34. O procedimento foi implementado em Python, utilizando as bibliotecas NumPy, pandas, Matplotlib e o pacote de ajuste não linear lmfit. O modelo foi definido como uma soma de osciladores complexos do tipo Lorentziano, acrescida de um termo constante complexo, e o módulo dessa função foi utilizado para descrever a amplitude experimental.

Os dados experimentais foram lidos a partir do arquivo espectral e filtrados na janela entre 900 e 1200 cm^{-1} . As colunas correspondentes ao número de onda e à amplitude foram convertidas para formato numérico utilizando pandas. A função do modelo foi então avaliada para cada ponto do vetor de frequências, e o ajuste foi realizado minimizando o resíduo entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo, utilizando o algoritmo de mínimos quadrados implementado em lmfit.

Durante o processo de ajuste, foram definidos limites para os parâmetros do modelo a partir de critérios físicos e espectrais. As amplitudes e larguras das ressonâncias foram restringidas a valores positivos, enquanto as frequências centrais foram limitadas a intervalos próximos às posições estimadas a partir do FTIR. Esses limites foram introduzidos por meio das rotinas `set_param_hint` do lmfit, permitindo estabilizar o processo de otimização e evitar soluções não físicas.

Em algumas frequências associadas a defeitos estruturais observados no FTIR, não foi identificada resposta correspondente no SINS. Nessas condições, essas ressonâncias foram descartadas durante o processo de ajuste. Para outros materiais, essa decisão deve ser avaliada com cautela, dependendo da resposta espectral observada.

Os detalhes computacionais, incluindo os códigos utilizados e os pacotes Python necessários, encontram-se no Apêndice B.

4.5.2 Cálculo da fase utilizando o modelo SRIM e as KKR

O cálculo foi implementado em Python, utilizando NumPy, pandas, Matplotlib, `scipy.integrate` e `scipy.interpolate`. O arquivo espectral foi lido com pandas, e os dados experimentais foram filtrados na janela espectral entre 800 e 1200 cm^{-1} . As colunas correspondentes ao número de onda, à amplitude e à fase foram convertidas para formato numérico, a fim de evitar inconsistências durante as operações matemáticas.

A função complexa do modelo SRIM foi avaliada em uma malha uniforme de frequências no intervalo 800–1250 cm^{-1} , com número de pontos igual ao número de amostras experimentais na janela analisada. Para cada ponto dessa malha, foi calculada a resposta complexa do modelo, composta por um termo constante complexo e por uma soma de osciladores Lorentzianos. A amplitude do modelo foi obtida a partir do módulo da resposta complexa.

A fase foi reconstruída numericamente a partir da amplitude aplicando a relação KKR na forma integral. Para cada frequência ω_i , foi definida uma função integrando dependente de $\ln |S_n(\omega')|/(\omega' - \omega_i)$, e a integral foi avaliada utilizando o integrador adaptativo `scipy.integrate.quad` no intervalo espectral considerado. O ponto singular em $\omega' = \omega_i$ foi tratado explicitamente impondo o integrando igual a zero nesse ponto e utilizando o argumento `points=[ $\omega_i$ ]` no integrador, o que permite aproximar o valor principal de Cauchy na discretização numérica. O parâmetro `limit` foi ajustado para controlar o número máximo de subdivisões internas do integrador, reduzindo instabilidades numéricas nas proximidades da singularidade.

Além da forma integral, a fase também foi estimada pela forma diferencial das relações KKR (Equação 4.11). Nesse caso, foram calculados numericamente $\ln |S_n(\omega)|$ e sua derivada espectral $\frac{d}{d\omega} \ln |S_n(\omega)|$ ao longo da malha de frequências. A derivada foi obtida por diferenças finitas utilizando `numpy.gradient`. Para fins de comparação direta com a fase experimental, foi aplicada apenas uma reescala, isto é, um fator multiplicativo, quando necessário, preservando a forma espectral do resultado.

A fase também foi calculada diretamente a partir da resposta complexa do modelo, utilizando a razão entre as partes imaginária e real da função dada pela Equação 3.35, obtida por meio da função arco-tangente. Dessa forma, foi possível comparar, no mesmo intervalo espectral, a amplitude experimental e a amplitude do modelo SRIM, a fase experimental e as fases estimadas pelas formas integral e diferencial das KKR, além da fase obtida diretamente a partir da resposta complexa do modelo.

Os detalhes computacionais, incluindo os códigos utilizados e os pacotes Python necessários, encontram-se no Apêndice C.

4.5.3 Estimativa qualitativa da refletância a partir da absorção utilizando relações de KKR

A análise espectral foi realizada no intervalo de 900 a 1200 cm^{-1} , região em que os grupos fosfato apresentam respostas vibracionais características. As medidas foram obtidas em configuração de refletância total atenuada (ATR), utilizando um cristal de diamante com índice de refração aproximado de $n_1 = 2.378$ e ângulo de incidência $\theta = 45^\circ$, condições típicas para sistemas ATR sem polarizadores [135–139].

Substratos de Si (1×1 cm), recobertos com 100 nm de Ti e 50 nm de Au, foram utilizados como fundo de referência. Essa configuração reduz as contribuições ópticas do substrato e funciona como um espelho no infravermelho, aumentando a intensidade do sinal detectado [135–139].

Para estimar propriedades ópticas a partir da absorbância ATR, foi inicialmente calculada a profundidade efetiva de penetração da onda evanescente, $d_{\text{et}}(\tilde{\omega})$, definida por

$$d_{\text{et}}(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2\pi\tilde{\omega}n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (4.14)$$

A variável $\tilde{\omega}$ representa o número de onda, em cm^{-1} , utilizado como coordenada espectral ao longo de toda a análise. O índice de refração do cristal ATR foi adotado como $n_1 = 2.47$ na região espectral de interesse, enquanto o índice de refração da amostra foi estimado como $n_2 = 1.5$ em toda a faixa analisada, com o objetivo de simplificar os cálculos. Ressalta-se, no entanto, que esses valores podem variar em função da configuração experimental do sistema de aquisição, devendo ser interpretados apenas como uma aproximação [135–139].

Uma vez determinada a profundidade de penetração, o índice de absorção $k(\tilde{\omega})$ foi estimado a partir da absorbância medida:

$$k(\tilde{\omega}) = \frac{A_{\text{ATR}}(\tilde{\omega})}{2\pi\tilde{\omega}d_{\text{et}}(\tilde{\omega})} \quad (4.15)$$

onde $A_{\text{ATR}}(\tilde{\omega})$ representa a absorbância espectral interpolada em uma malha uniforme e $d_{\text{et}}(\tilde{\omega})$ corresponde à profundidade efetiva da onda evanescente.

O índice de refração real $n(\tilde{\omega}_0)$ foi obtido a partir da forma dispersiva das KKR,

$$n(\tilde{\omega}_0) = n_\infty + \frac{2}{\pi} \int \frac{\tilde{\omega} k(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega}^2 - \tilde{\omega}_0^2} d\tilde{\omega} \quad (4.16)$$

onde $\tilde{\omega}_0$ representa o número de onda de interesse e $n_\infty = 1.5$ corresponde ao índice de refração assintótico em altas frequências. A integral foi avaliada numericamente utilizando a regra trapezoidal, excluindo a singularidade em $\tilde{\omega} = \tilde{\omega}_0$.

Conhecidos $n(\tilde{\omega})$ e $k(\tilde{\omega})$, o coeficiente complexo de reflexão foi calculado por

$$r(\tilde{\omega}) = \frac{(n(\tilde{\omega}) - 1) + ik(\tilde{\omega})}{(n(\tilde{\omega}) + 1) + ik(\tilde{\omega})} \quad (4.17)$$

A refletância espectral foi obtida a partir do módulo quadrado do coeficiente de reflexão,

$$R(\tilde{\omega}) = |r(\tilde{\omega})|^2 \quad (4.18)$$

onde $R(\tilde{\omega})$ representa a fração da intensidade refletida na frequência $\tilde{\omega}$.

A fase associada ao coeficiente de reflexão foi estimada utilizando a relação integral de KKR,

$$\phi_{\text{FTIR}}(\tilde{\omega}) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\ln |r(\omega')|}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (4.19)$$

Esse procedimento é aplicável sob condições de reflexão interna total e em regiões espectrais nas quais não são observadas descontinuidades pronunciadas nas propriedades ópticas calculadas. Essa abordagem qualitativa permite avaliar o comportamento da refletância e da fase estimadas a partir de dados de absorbância obtidos por FTIR convencional.

Não foram encontrados na literatura estudos aplicando esse procedimento a filmes finos de CaP. Devido ao elevado custo computacional e à ocorrência frequente de erros associados às interpolações numéricas, optou-se por uma análise qualitativa com o objetivo de examinar o comportamento geral das grandezas calculadas. Os detalhes computacionais, incluindo os códigos utilizados e os pacotes Python necessários, encontram-se no Apêndice D.

4.5.4 Detalhes computacionais de cálculo DFT

Os cálculos foram realizados utilizando o pacote *Quantum ESPRESSO*, com base de ondas planas para a resolução das equações de Kohn–Sham em um sistema periódico. O termo de troca e correlação foi tratado dentro da aproximação do funcional GGA de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE), empregando pseudopotenciais do tipo *projector augmented-wave* (PAW) [24, 25, 140–147].

Com o objetivo de simular os espectros no infravermelho da hidroxiapatita (HA), foi inicialmente realizada uma otimização geométrica utilizando uma energia de corte de 120,0 Ry e uma malha de pontos- k de $5 \times 5 \times 5$, segundo o esquema de Monkhorst–Pack. Posteriormente, os cálculos das propriedades vibracionais no infravermelho foram realizados no ponto Γ [24, 25, 140–147].

Para a HA, foi considerada a simetria $P6_3$ (grupo espacial 173), obtida pela remoção do plano de espelho presente na estrutura hexagonal idealizada, impondo-se a orientação uniforme dos grupos OH^- ao longo das colunas cristalográficas. Essa escolha foi adotada porque a presença do plano de

espelho em $P6_3/m$ leva à duplicação não física de cada grupo OH^- . Assim, a redução de simetria permite uma descrição estrutural mais realista da hidroxiapatita, evitando esse artefato cristalográfico. Cabe ressaltar que essa característica constitui uma das principais diferenças estruturais entre as fases hexagonal e monoclinica da hidroxiapatita. Metodologia semelhante já foi adotada anteriormente na literatura [24, 25, 140–147].

Os cálculos de DFT foram realizados no âmbito de uma colaboração científica com o Dr. Rubem Soria, vinculado ao Laboratoire Lorrain de Chimie Moléculaire – L2CM, Université de Lorraine, CNRS, F-54000 Nancy, França.

4.6 Modelagem numérica e fundamentos teóricos do FDM e das relações de KKR

4.6.1 Modelo FDM e as KKR

Para avaliar o modelo FDM em conjunto com as KKR, foi realizado um conjunto de simulações utilizando um material amplamente estudado na literatura: o polimetilmetacrilato (PMMA).

As simulações foram implementadas utilizando o pacote de código aberto `snompy`, disponível em <https://snompy.readthedocs.io/en/latest/index.html>. Esse pacote permite calcular a resposta de campo próximo no contexto da SINS a partir de modelos como o FDM, possibilitando a obtenção das respostas de amplitude e fase para diferentes funções dielétricas do material analisado.

A função $\beta(\omega)$ também satisfaz as relações de KKR, que conectam suas partes real e imaginária de forma semelhante às equações 3.62 e 3.63. Essas relações podem ser escritas como

$$\Re[\beta(\omega)] - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\omega' \Im[\beta(\omega')]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (4.20)$$

$$\Im[\beta(\omega)] = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\Re[\beta(\omega')] - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (4.21)$$

Essas expressões permitem reconstruir uma componente de $\beta(\omega)$ a partir da outra, garantindo consistência entre as partes real e imaginária dessa função.

4.6.2 Relações KKR para a polarizabilidade efetiva

Outro aspecto relevante é que a polarizabilidade efetiva também satisfaz as relações de KKR, podendo ser descrita em termos da transformada de Hilbert [121, 148]. Nesse caso, obtêm-se as relações

$$\Im \left[\frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega)}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega)} \right] = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\Re \left[\frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega')}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega')} \right]}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (4.22)$$

$$\Re \left[\frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega)}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega)} \right] = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\Im \left[\frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega')}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega')} \right]}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (4.23)$$

Essas relações indicam que as KKR permanecem válidas também para a razão entre polarizabilidades efetivas.

Embora essas expressões não sejam diretamente utilizadas na análise experimental, elas indicam que a coerência entre amplitude e fase pode ser investigada dentro do formalismo do modelo FDM.

4.6.3 Fase e relações KKR no modelo FDM

Em determinadas condições, a equação 4.3 pode reproduzir razoavelmente a fase experimental. No entanto, essa expressão não fornece uma interpretação física explícita da fase em termos da polarizabilidade efetiva α_{eff} .

As relações KKR permitem estabelecer uma conexão direta entre amplitude e fase. Essa relação pode ser aplicada na forma funcional ou na forma diferencial [31, 128, 129, 149].

Na forma funcional, obtém-se

$$\phi_n(\omega) = \phi_{n,A}(\omega) - \phi_{n,B}(\omega) = \mathcal{P} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\ln |\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega')| - \ln |\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega')|}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (4.24)$$

Aplicando a forma diferencial das KKR, obtém-se

$$\phi_n(\omega) = \phi_{n,A}(\omega) - \phi_{n,B}(\omega) \propto 2\pi \ln \left| \frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega)}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega)} \right| + \omega \frac{d}{d\omega} \ln \left| \frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega)}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega)} \right|. \quad (4.25)$$

Essa expressão fornece uma descrição analítica da relação entre amplitude e fase. O procedimento de normalização remove fatores comuns associados à instrumentação e à geometria experimental, permitindo recuperar a fase relativa entre amostra e referência.

De forma geral, a interpretação da fase costuma ser baseada em relações locais entre amplitude e fase, permitindo reconstruções numéricas. As expressões dadas nas equações 4.24 e 4.25 oferecem uma alternativa analítica dentro do formalismo do FDM.

4.6.4 Parâmetros computacionais utilizados nas simulações FDM

Nas simulações realizadas com o modelo FDM, foi considerada uma ponta com raio efetivo $A_{\text{tip}} = 30$ nm. O sinal foi demodulado no terceiro harmônico ($n = 3$). O intervalo espectral simulado foi de 1000 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} , utilizando 256 pontos de amostragem.

A permissividade do meio incidente foi fixada como $\epsilon_{\text{air}} = 1.0$, enquanto o substrato de referência correspondeu ao silício, com $\epsilon_{\text{ref}} = 11.7$.

O material simulado, PMMA, foi descrito como a superposição de dois osciladores de Lorentz: um oscilador fraco com parâmetros $\nu_j = 1750 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_j = 50 \text{ cm}^{-1}$ e $A_j = 1 \times 10^9$; e um oscilador forte com $\nu_j = 1250 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_j = 100 \text{ cm}^{-1}$ e $A_j = 1 \times 10^{10}$. Em ambos os casos, foi utilizado $\epsilon_{\infty} = 2$ [34, 150, 151].

A função dielétrica foi descrita por um modelo Lorentziano,

$$\epsilon(\tilde{\nu}) = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{A_j}{\tilde{\nu}_j^2 - \tilde{\nu}^2 - i\gamma_j\tilde{\nu}} \quad (4.26)$$

Tanto a amplitude quanto a fase foram demoduladas no terceiro harmônico, a fim de garantir consistência na análise da resposta de campo próximo. Todas as simulações foram realizadas em Python, utilizando os pacotes snompy, NumPy, Matplotlib e SciPy [34, 150, 151].

É importante destacar que, embora o modelo FDM descreva adequadamente tendências qualitativas da resposta de campo próximo, ele não reproduz de forma quantitativa a amplitude e a fase experimentais do PMMA.

4.6.5 Propriedades ópticas a partir da refletância

A refletância $R(\omega)$ contém apenas informação sobre o módulo do coeficiente complexo de reflexão, conforme definido anteriormente na equação 3.46. Para determinar as propriedades ópticas completas do material, é necessário conhecer também a fase $\phi(\omega)$.

As relações de KKR permitem calcular essa fase a partir de $R(\omega)$, desde que a resposta satisfaça as condições de causalidade e analiticidade, como apresentado nas equações 3.50 e 3.51.

Conhecidas a amplitude e a fase da refletância, é possível obter o índice de refração complexo $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ a partir da condição de contorno de Fresnel para incidência normal, resultando na expressão já introduzida na equação 3.55.

A separação das partes real e imaginária do índice de refração conduz diretamente às equações 3.56 e 3.57, que fornecem, respectivamente, as funções $n(\omega)$ e $k(\omega)$.

Uma vez determinados $n(\omega)$ e $k(\omega)$, a função dielétrica complexa $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ é obtida a partir do índice de refração complexo $\tilde{n}(\omega)$ por

$$\epsilon(\omega) = \tilde{n}^2(\omega). \quad (4.27)$$

A separação em partes real e imaginária conduz às expressões apresentadas nas equações 3.59 e 3.60. Dessa forma, a combinação entre a refletância e a fase obtida via KKR fornece acesso direto à função dielétrica do material na faixa espectral considerada.

4.6.6 Conexão entre ϵ_1 e ϵ_2 via KKR

Um dos exemplos mais conhecidos de aplicação das KKR é a conexão entre as partes real e imaginária da função dielétrica complexa, $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, por meio das equações 3.62 e 3.63. A causalidade da resposta linear implica que essas duas funções não sejam independentes, mas relacionadas por integrais de valor principal.

4.6.7 Verificação por simulação da possibilidade de reconstrução das propriedades ópticas a partir da amplitude e da fase em SINS

A possibilidade de reconstruir propriedades ópticas a partir dos sinais de amplitude e fase em SINS foi investigada por meio de simulações numéricas. Até o presente momento, este trabalho não dispõe de medidas experimentais de SINS obtidas em materiais com função dielétrica previamente conhecida, o que impossibilita uma validação direta e experimental do procedimento proposto.

Para essa análise, foram utilizados dados simulados de PMMA reportados por Voronin *et al.* [35], com base no código disponibilizado pelos próprios autores. O modelo apresentado em *Quantitative Analytical Spheroid Model for Scattering-Type Scanning Near-Field Optical Spectroscopy* apresenta boa concordância com resultados experimentais descritos na literatura e constitui uma alternativa analítica relevante ao modelo de dipolo finito (FDM).

No procedimento adotado, a função dielétrica do material foi utilizada como dado de entrada do modelo, permitindo o cálculo das respostas de amplitude e fase associadas ao campo próximo. Em seguida, essas respostas simuladas foram analisadas com o objetivo de verificar em que medida seria possível recuperar propriedades ópticas a partir dos sinais obtidos.

A motivação dessa análise baseia-se no fato de que a amplitude e a fase do sinal de campo próximo, ao satisfazerem relações do tipo KKR, apresentam comportamento matematicamente análogo ao observado entre o módulo e a fase da refletância. Assim, assumindo-se uma relação de proporcionalidade entre a amplitude medida por SINS e o módulo da refletância, torna-se possível empregar as equações 3.56 e 3.57 para o cálculo da função dielétrica, desde que seja introduzido o fator de

proporcionalidade correspondente na equação 3.46.

Considerando que tanto o modelo quanto o código foram publicados em período próximo à etapa final de desenvolvimento deste trabalho, a presente análise foi restrita à obtenção das respostas de amplitude e fase a partir de uma função dielétrica conhecida e à verificação da viabilidade do procedimento de reconstrução, sem o aprofundamento em extensões adicionais do modelo.

Capítulo 5

Resultados parte A: Estrutura e Composição de Filmes Finos de HA

5.1 Estrutura e Composição de Filmes Finos de HA em Diferentes Tempos de Deposição

Nesta parte do trabalho, analisamos a estrutura e a composição de filmes finos depositados por diferentes tempos sobre substratos de Au/Ti/Si por RAMS, com espessuras entre 20 nm e 600 nm, a partir de um alvo cerâmico de HA. Utilizando diferentes técnicas experimentais, em especial a FTIR, procuramos identificar o processo de formação da fase cristalina da HA e suas fases precursoras.

A TEM-EDS permitiu determinar variações de composição e cristalinidade ao longo da espessura dos filmes, enquanto a XPS foi utilizada para avaliar a química superficial das amostras.

Apesar de serem técnicas amplamente utilizadas na caracterização de filmes de HA, essas análises são necessárias para avaliar os filmes de fosfatos de cálcio. As informações obtidas serão posteriormente relacionadas com a resposta infravermelha na nanoescala.

Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X de filmes de HA

Os espectros de XPS em baixa resolução permitem identificar os principais elementos que compõem a estrutura dos fosfatos de cálcio, como Ca, P e O, além do sinal de carbono associado à contaminação superficial adventícia. Esses espectros também são importantes para verificar a ausência de elementos estranhos ao sistema, o que permite avaliar, de forma qualitativa, a pureza química dos filmes obtidos. Nos espectros apresentados na Figura 5.1, observam-se apenas os sinais esperados para os filmes de fosfato de cálcio, sem evidências de contaminantes capazes de comprometer suas propriedades químicas ou estruturais.

A identificação desses elementos baseia-se nas energias de ligação características de cada espécie, com O 1s em torno de 532 eV, P 2p aproximadamente em 135 eV, Ca 2p próximo de 350 eV e C 1s em torno de 284,5 eV. Como os espectros de levantamento foram adquiridos com resolução de 0,5 eV, eles não permitem uma análise detalhada por ajuste de curvas para determinar com precisão os centroides e as energias de ligação exatas de cada componente. Ainda assim, fornecem a informação necessária para selecionar as regiões espectrais de interesse, nas quais foram posteriormente adquiridos os espectros de alta resolução, com resolução de 0,02 eV, apresentados na Figura 5.2.

A Figura 5.2 apresenta os espectros de XPS em alta resolução dos filmes com espessuras de 20 nm, 50 nm, 100 nm, 200 nm e 300 nm, enquanto os parâmetros obtidos nos ajustes estão apresentados na Tabela S1. Observam-se picos bem definidos atribuídos às componentes Ca 2p_{1/2} e Ca 2p_{3/2}, bem como às linhas do fósforo (P 2p) e do oxigênio (O 1s). De modo geral, as energias de ligação associadas a esses elementos não apresentam variações significativas entre os filmes com diferentes espessuras, sugerindo que a composição química superficial se mantém semelhante ao longo da série analisada.

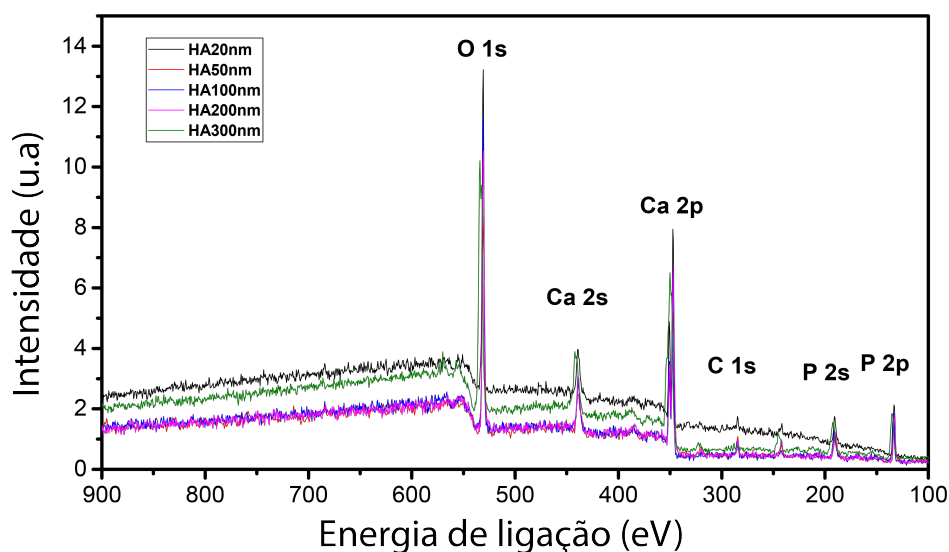


Figura 5.1: Espectros de XPS em baixa resolução dos filmes de HA20nm, HA50nm, HA100nm, HA200nm e HA300nm.

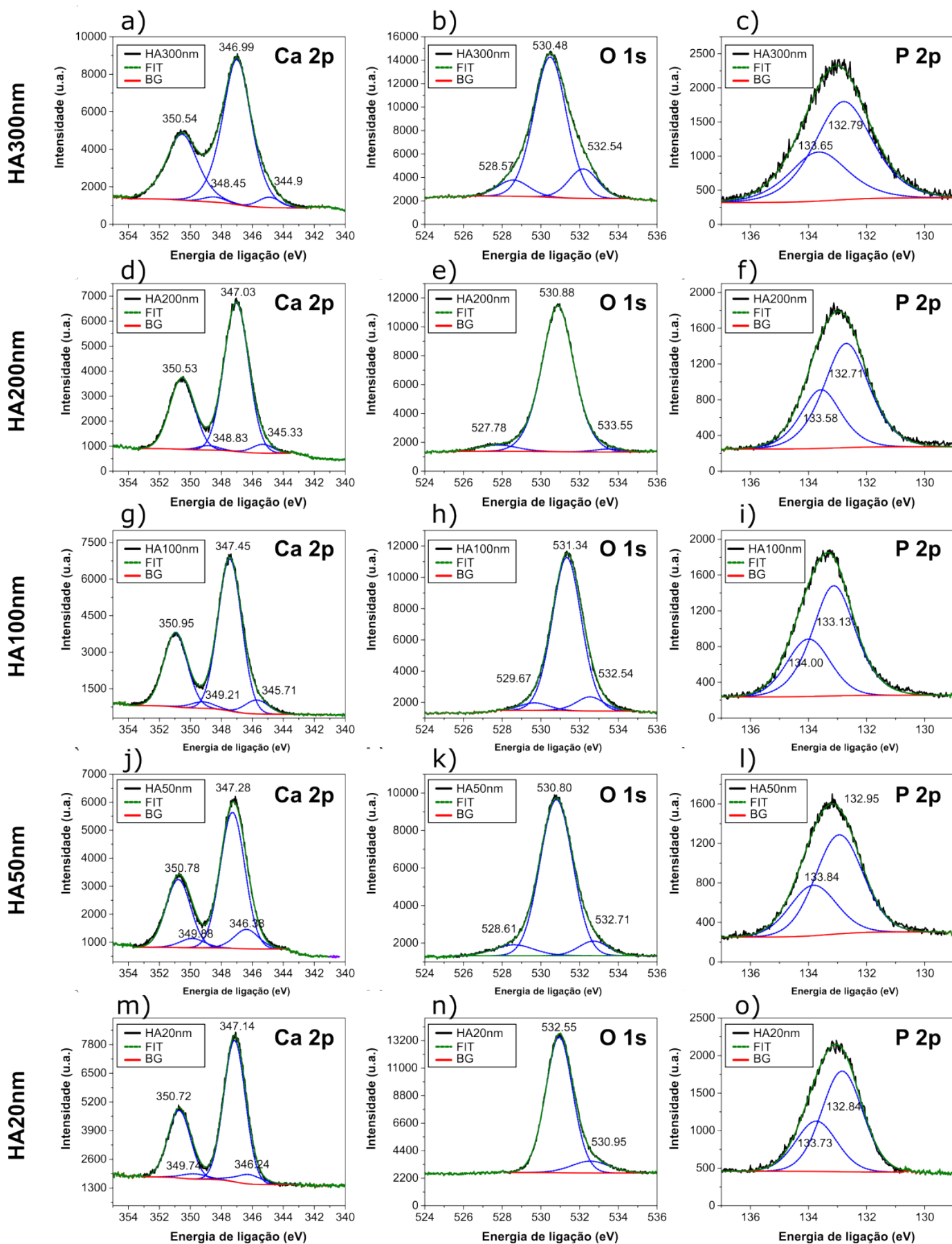


Figura 5.2: Espectros de XPS em alta resolução dos filmes de HA20nm, HA50nm, HA100nm, HA200nm e HA300nm.

Tabela 5.1: Energias de ligação e valores de FWHM obtidos por XPS para os filmes de HA com diferentes espessuras.

2*Elemento	HA300nm		HA200nm		HA100nm		HA50nm		HA20nm	
	Centroide	FWHM	Centroide	FWHM	Centroide	FWHM	Centroide	FWHM	Centroide	FWHM
Ca 2p _{1/2}	346,99	2,18	347,03	1,87	347,45	1,80	347,28	1,86	347,28	1,86
Ca 2p _{3/2}	350,54	2,40	350,53	1,87	350,95	1,80	350,78	1,86	350,78	1,86
Ca 2p _{1/2}	344,90	1,67	345,33	1,57	345,71	1,80	346,38	1,86	346,38	1,86
Ca 2p _{3/2}	348,45	1,67	348,83	1,57	349,21	1,80	349,88	1,86	349,88	1,86
O 1s	530,48	1,98	530,88	1,95	531,34	1,77	530,80	1,98	530,80	1,98
O 1s	532,19	1,77	527,79	2,34	532,54	1,68	532,71	1,78	532,71	1,78
O 1s	528,57	1,88	533,54	1,85	529,67	1,77	528,61	2,38	528,61	2,38
P 2p	132,79	2,34	132,70	1,83	133,13	1,74	132,95	1,93	132,95	1,93
P 2p	133,65	2,34	133,57	1,63	134,00	1,74	133,84	1,89	133,84	1,89

Fonte: elaboração própria.

A análise por XPS em alta resolução dos filmes de HA, observados na Figura 5.2, com espessuras de 20, 50, 100, 200 e 300 nm, mostra que as energias de ligação de Ca 2p, O 1s e P 2p permanecem dentro da faixa característica de materiais apatíticos, com pequenas variações em função da espessura do recobrimento.

Na região de Ca 2p, todos os filmes apresentam duas contribuições ajustadas, cada uma formada pelo dubleto Ca 2p_{1/2} e Ca 2p_{3/2}. De acordo com a nomenclatura adotada na literatura, a contribuição principal pode ser associada a Ca I. Nessa componente, os valores de Ca 2p_{1/2} foram de 347,28 eV para os filmes de 20 e 50 nm, 347,45 eV para o filme de 100 nm, 347,03 eV para o filme de 200 nm e 346,99 eV para o filme de 300 nm. Para Ca 2p_{3/2}, os valores correspondentes foram de 350,78 eV nos filmes de 20 e 50 nm, 350,95 eV no filme de 100 nm, 350,53 eV no filme de 200 nm e 350,54 eV no filme de 300 nm. Esses valores permanecem próximos entre si ao longo da série e são compatíveis com o cálcio presente na estrutura da HA.

Além dessa contribuição principal, observa-se uma segunda componente, atribuída a Ca II, também formada pelo dubleto Ca 2p_{1/2} e Ca 2p_{3/2}. Para os filmes de 20 e 50 nm, os centroides foram de 346,38 eV para Ca 2p_{1/2} e 349,88 eV para Ca 2p_{3/2}. No filme de 100 nm, esses valores passaram para 345,71 eV e 349,21 eV. No filme de 200 nm, foram obtidos 345,33 eV e 348,83 eV, enquanto, no filme de 300 nm, os valores foram de 344,90 eV e 348,45 eV. Em comparação com Ca I, essa segunda contribuição aparece em menores energias de ligação e mostra um deslocamento progressivo com o aumento da espessura, indicando uma mudança no ambiente químico superficial do cálcio.

Os filmes de 20 e 50 nm apresentam valores praticamente iguais para as duas contribuições de

Ca 2p, o que sugere um comportamento superficial semelhante nessas menores espessuras. No filme de 100 nm, a contribuição principal atinge os maiores valores da série, tanto para Ca 2p_{1/2} quanto para Ca 2p_{3/2}. Já nos filmes de 200 e 300 nm, a segunda contribuição aparece deslocada para menores energias de ligação em ambas as componentes do duplete. Esse resultado mostra que, com o aumento da espessura, ocorre uma modificação no ambiente químico superficial do cálcio.

Na região de P 2p, foram ajustadas duas contribuições em todos os filmes. Para os filmes de 20 e 50 nm, os centroides foram de 132,95 eV e 133,84 eV. No filme de 100 nm, os valores foram de 133,13 eV e 134,00 eV. Para o filme de 200 nm, foram obtidos 132,70 eV e 133,57 eV, enquanto, para o filme de 300 nm, os valores foram de 132,79 eV e 133,65 eV. Esses valores são típicos daqueles reportados na literatura para o fósforo em grupos fosfato da estrutura da HA. A pequena variação entre as espessuras indica que o ambiente químico do fósforo permanece relativamente estável em toda a série.

A região de O 1s foi ajustada com três contribuições em todos os filmes. A componente principal aparece em 530,80 eV para os filmes de 20 e 50 nm, 531,34 eV para o filme de 100 nm, 530,88 eV para o filme de 200 nm e 530,48 eV para o filme de 300 nm. Esses valores permanecem próximos ao longo da série e podem ser associados ao oxigênio ligado ao fósforo nos grupos fosfato.

A contribuição em maior energia de ligação foi observada em 532,71 eV para os filmes de 20 e 50 nm, 532,54 eV para o filme de 100 nm e 532,19 eV para o filme de 300 nm. Esses valores podem estar relacionados a espécies superficiais. No filme de 200 nm, essa componente aparece em 533,54 eV, valor acima do observado nos demais filmes.

A contribuição em menor energia de ligação foi identificada em 528,61 eV para os filmes de 20 e 50 nm, 529,67 eV para o filme de 100 nm e 528,57 eV para o filme de 300 nm. Esses valores podem ser associados ao oxigênio ligado ao cálcio. No filme de 200 nm, essa componente foi ajustada em 527,79 eV, valor inferior ao restante da série.

De modo geral, os filmes de 20 e 50 nm apresentam valores praticamente coincidentes nas três contribuições de O 1s. O filme de 100 nm mantém o mesmo padrão, com pequeno deslocamento da componente em menor energia de ligação. O filme de 300 nm também permanece próximo desse comportamento. O caso de 200 nm se destaca pela presença de duas contribuições em posições diferentes das observadas nos demais filmes, o que sugere uma condição superficial distinta nessa espessura.

Os valores de FWHM apresentam variações ao longo da série. Para a contribuição principal de Ca 2p, os valores foram de 1,86 eV nos filmes de 20 e 50 nm, 1,80 eV no filme de 100 nm, 1,87 eV no filme de 200 nm e 2,18 eV no filme de 300 nm. Na segunda contribuição de Ca 2p, os valores também variaram com a espessura, passando de 1,86 eV nos filmes de 20 e 50 nm para 1,80 eV no

filme de 100 nm, 1,57 eV no filme de 200 nm e 1,67 eV no filme de 300 nm. Para as regiões de O 1s e P 2p, os valores de FWHM permaneceram, de modo geral, entre 1,6 e 2,4 eV. Esses resultados mostram que os picos apresentam larguras semelhantes ao longo da série, com pequenas variações entre as espessuras e entre as contribuições ajustadas.

Os resultados mostram que os filmes de 20 e 50 nm apresentam energias de ligação muito semelhantes. O filme de 100 nm apresenta leve deslocamento da contribuição principal de Ca 2p para maior energia de ligação. Nos filmes de 200 e 300 nm, a segunda contribuição de Ca 2p aparece em menores energias de ligação. A região de P 2p permanece relativamente estável em toda a série, enquanto a região de O 1s apresenta maior variação entre as espessuras. Dessa maneira, confirma-se que todos os filmes apresentam composição superficial compatível com HA, indicando que o aumento da espessura modifica principalmente o ambiente químico da superfície do recobrimento.

5.1.1 Difração de raios X e refinamento de Rietveld de filmes de HA

A amostra HA300nm foi a única para a qual foi possível realizar um refinamento pelo método de Rietveld com ajuste estrutural aceitável. O padrão experimental foi modelado considerando duas fases cristalinas: hidroxiapatita hexagonal, descrita pelo grupo espacial $P6_3/m$, e uma contribuição minoritária de titânio metálico associada ao substrato. O refinamento indicou uma fração dominante de HA (98,90%) e uma contribuição minoritária de Ti (1,10%), em concordância com a natureza do sistema depositado sobre substrato metálico. Os parâmetros de rede refinados para a HA foram $a = b = 9,4588 \text{ \AA}$ e $c = 6,8317 \text{ \AA}$, valores compatíveis com a estrutura hexagonal esperada para essa fase. O resultado do refinamento para a amostra HA300nm é apresentado na Figura 5.3.

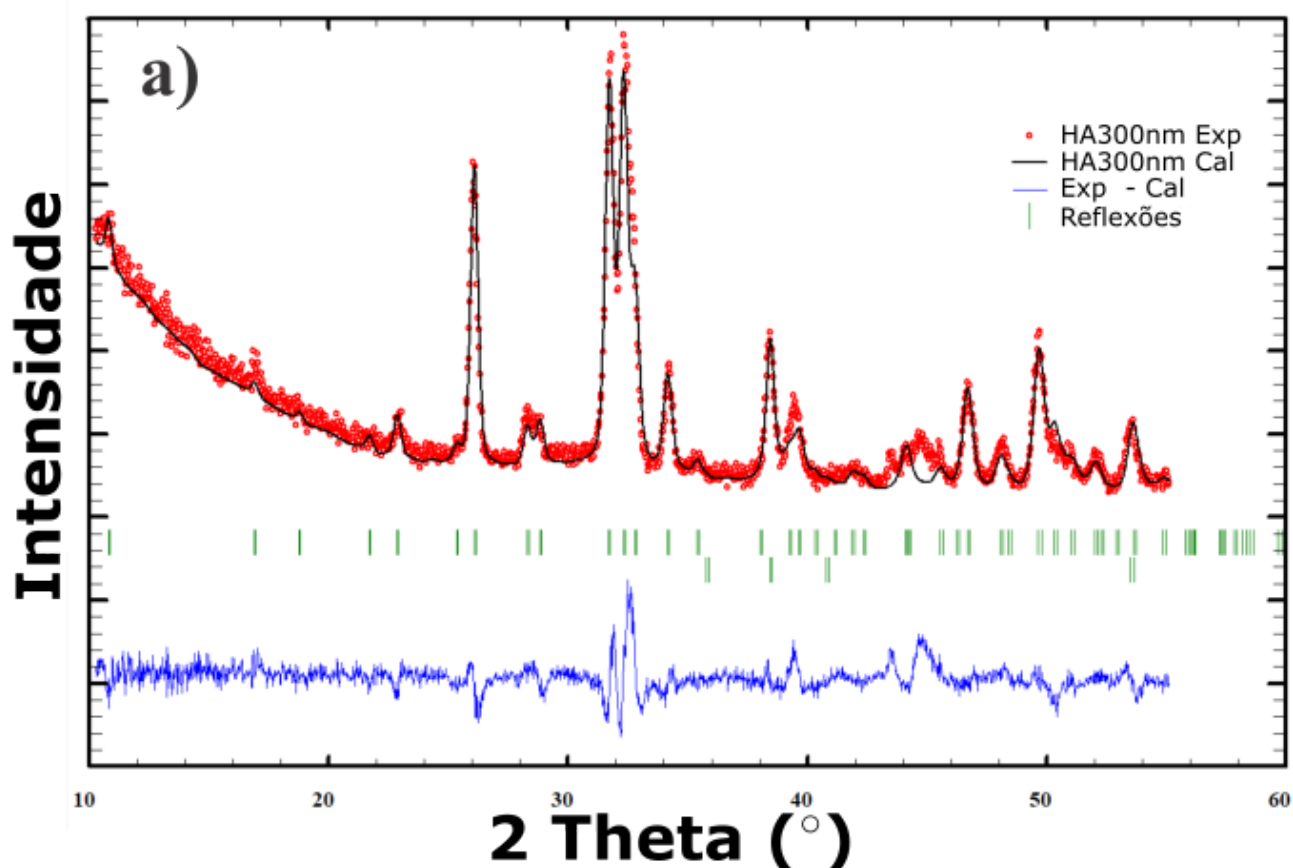


Figura 5.3: Refinamento estrutural pelo método de Rietveld do difratograma de DRX da amostra HA300nm. Pontos vermelhos: dados experimentais; linha preta: perfil calculado; marcas verdes: posições das reflexões de Bragg; linha azul: diferença entre os perfis experimental e calculado.

O ajuste incluiu uma correção de orientação preferencial com vetor [001], obtendo-se, para a fase HA, um parâmetro refinado de orientação de $-0,5405$, o que sugere textura associada ao eixo c . Esse resultado é consistente com o reforço relativo da reflexão (002), localizada em $2\theta = 26,065^\circ$, em relação à reflexão (300), localizada em $2\theta = 32,771^\circ$. A partir das intensidades observadas obtidas no refinamento, foi calculada a razão $I_{(002)}/I_{(300)} = 221,2/138,4 \approx 1,60$, enquanto a razão calculada pelo modelo refinado foi $213,6/127,6 \approx 1,67$. Esse aumento relativo da contribuição de (002) é compatível com uma tendência de crescimento preferencial ao longo da direção [001].

Esse comportamento está de acordo com o reportado em diversos estudos da literatura para filmes finos de HA obtidos por RAMS e por MS, nos quais a cristalização ocorre com orientação preferencial ao longo da direção [002]. Da mesma forma, Ivanova et al. mostraram que filmes de HA obtidos por *magnetron sputtering* podem apresentar texturas preferenciais distintas, incluindo orientações associadas ao plano c e ao plano a,b , ressaltando que a textura é um aspecto estrutural relevante nesses revestimentos.

Apesar de o refinamento ter convergido rapidamente, os fatores globais de ajuste ($R_p = 30,9$,

$R_{wp} = 29,8$, $\chi^2 = 3,80$) indicam que o modelo ainda apresenta limitações para descrever completamente o sinal experimental. Esse comportamento pode ser atribuído à baixa intensidade relativa de algumas reflexões, ao alargamento dos picos característico de filmes finos nanocristalinos, à contribuição do substrato e à possível presença de textura. Assim, os resultados obtidos para a amostra HA300nm devem ser interpretados como evidência de orientação preferencial associada à reflexão (002).

Para as demais amostras, não foi possível realizar um refinamento confiável sob as mesmas condições. Esse resultado indica que a baixa cristalinidade, a menor espessura, o alargamento das reflexões e a sobreposição com a contribuição do substrato comprometeram a estabilidade do ajuste e a obtenção de parâmetros estruturais com significado físico. Por esse motivo, a análise quantitativa por refinamento de Rietveld foi restrita à amostra HA300nm, enquanto as demais foram avaliadas de forma qualitativa, com base na posição e na intensidade relativa das reflexões principais. A Figura 5.4 apresenta os difratogramas de todas as amostras analisadas.

Embora todas as amostras apresentem resposta cristalina e deslocamento nas reflexões, deve-se considerar que os filmes foram crescidos sobre substrato de Si/Ti/Au. Na Figura 5.4, observa-se que as amostras de menor espessura exibem maior grau de desordem estrutural. Esse comportamento será corroborado posteriormente pelos resultados de TEM.

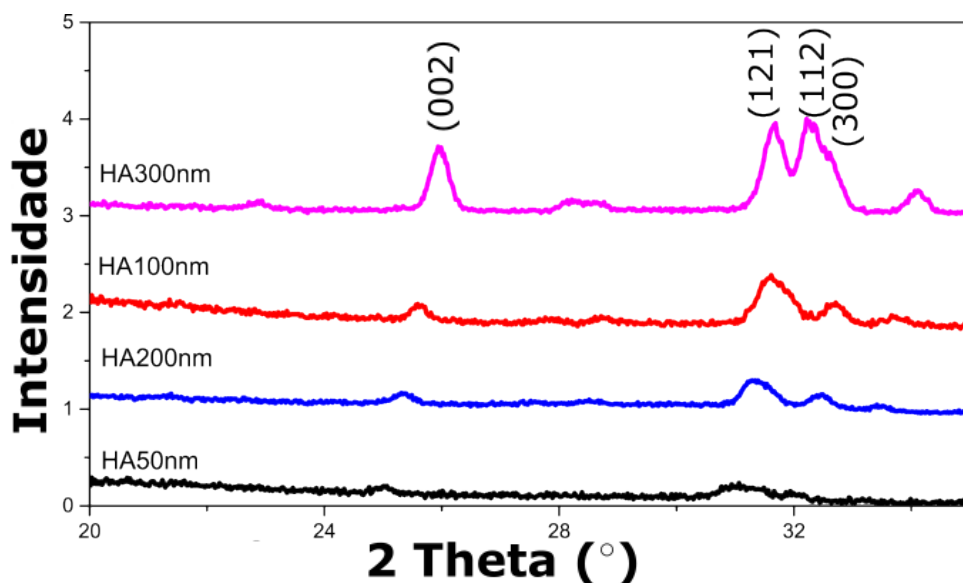


Figura 5.4: Difratogramas de XRD das amostras analisadas.

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier de filmes de HA

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi uma das principais técnicas empregadas neste trabalho. Por meio dela, foi possível identificar os sítios vibracionais asso-

ciados aos grupos fosfato e à hidroxiapatita na estrutura dos filmes, além de obter informações sobre a cristalinidade das amostras, as fases químicas formadas e aspectos relacionados ao processo de crescimento dos filmes. Os espectros de FTIR dos filmes apresentam bandas vibracionais atribuídas aos grupos fosfato na região de 1000 cm^{-1} , associada ao modo de estiramento assimétrico ($\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$), e na região de 600 cm^{-1} , relacionada ao modo de deformação angular ($\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$) (Figuras 5.5 e 5.6). A deconvolução dos espectros nas regiões vibracionais principais foi realizada a partir das funções descritas na Equação 4.1 (Figura 5.7).

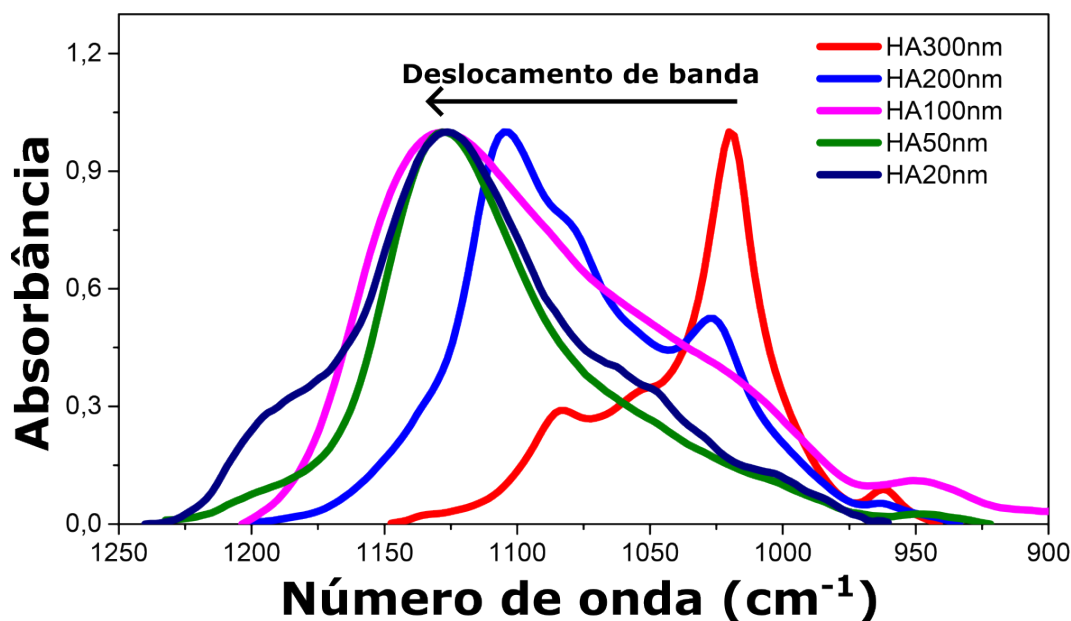


Figura 5.5: Espectros de absorbância FTIR normalizados das amostras de hidroxiapatita (HA) com espessuras variando de 20 nm a 300 nm na região de 1250 cm^{-1} a 900 cm^{-1} .

Na Figura 5.5, observa-se que a contribuição dominante da absorbância sofre deslocamento espectral à medida que a espessura do filme diminui. Na amostra HA300nm, a banda principal está centrada em torno de 1019 cm^{-1} , enquanto, nas amostras mais finas, esse máximo se desloca para números de onda mais elevados, atingindo valores próximos de 1128 cm^{-1} na amostra HA20nm. A inspeção direta dos espectros não permite distinguir com clareza as contribuições sobrepostas presentes nessa região. Por essa razão, essas bandas foram analisadas por meio de ajuste de picos utilizando deconvolução com funções gaussianas. Nessa faixa espectral, as bandas podem ser atribuídas principalmente aos modos de estiramento do grupo fosfato, incluindo o modo $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$, característico da hidroxiapatita, além de contribuições associadas a grupos HPO_4^{2-} , frequentemente observadas em apatitas não estequiométricas, fases precursoras ou estruturas com menor grau de cristalinidade.

Na região entre 700 cm^{-1} e 500 cm^{-1} , esse deslocamento espectral não é observado de forma evidente. Nessa faixa, a principal diferença entre as amostras está relacionada à definição das ban-

das vibracionais. Nos filmes de maior espessura, como HA300nm, observam-se bandas mais bem resolvidas em aproximadamente 607 cm^{-1} e 580 cm^{-1} , ambas associadas ao modo $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$. Já nos filmes de menor espessura, predomina visualmente uma única banda principal em torno de 607 cm^{-1} . As contribuições sobrepostas nessa região também são discutidas com base na deconvolução espectral utilizando um modelo gaussiano. Nessa região, também pode ocorrer contribuição vibracional associada ao modo libracional dos grupos hidroxila da hidroxiapatita, próximo de 630 cm^{-1} , além das componentes do modo de deformação angular $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$, que se tornam mais bem definidas com o aumento da organização estrutural do filme.

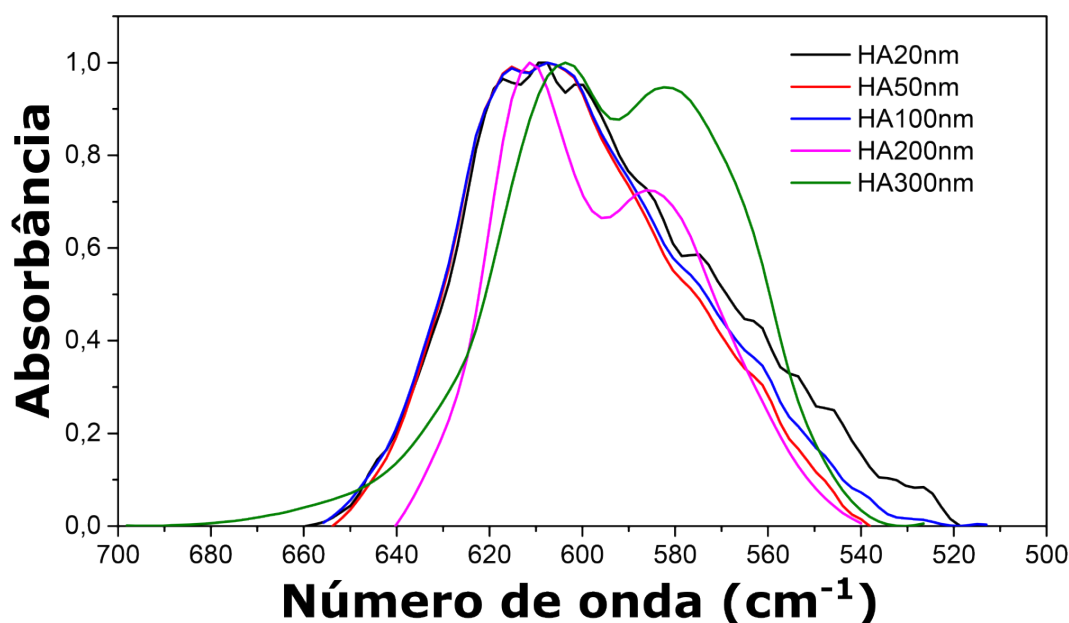


Figura 5.6: Espectros de absorbância FTIR normalizados das amostras de hidroxiapatita (HA) com espessuras variando de 20 nm a 300 nm na região de 700 cm^{-1} a 500 cm^{-1} .

Em ambas as regiões espectrais analisadas nas Figuras 5.5 e 5.6, correspondentes aos modos vibracionais em torno de 1000 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , observa-se a presença de bandas largas e parcialmente sobrepostas, o que dificulta a identificação direta das contribuições individuais associadas a cada modo vibracional. Essa superposição é mais evidente nos filmes de menor espessura, nos quais o alargamento das bandas e a menor definição espectral tornam a interpretação visual menos precisa. Por essa razão, foi necessário empregar um procedimento de deconvolução espectral com funções gaussianas, a fim de separar as componentes presentes em cada faixa espectral e permitir uma análise mais detalhada das bandas sobrepostas, considerando as respostas vibracionais da HA, a largura e a intensidade das bandas associadas aos grupos fosfato, bem como as possíveis contribuições de espécies secundárias ou de estruturas menos organizadas.

As Figuras 5.7i–j e a Tabela 5.2 apresentam os ajustes dos espectros de FTIR do filme de 20 nm,

bem como os parâmetros das bandas, tais como número de onda dos modos vibracionais, largura de linha e intensidade, além da atribuição da natureza das bandas com base em resultados prévios da literatura. Na região de 1000 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} , característica dos modos vibracionais dos grupos PO_4^{3-} , o modo vibracional predominante situa-se em 1128 cm^{-1} , o qual pode ser associado ao modo de alongamento degenerado ν'_6 e ν''_6 de íons HPO_4^{2-} na monetita (CaHPO_4) ou também a grupos HPO_4^{2-} na hidroxiapatita não estequiométrica com baixo grau de mineralização ou cristalinidade [152, 153]. Essa banda também é identificada em espectros de apatitas biológicas ou sintéticas em estágio inicial de mineralização. As bandas em 1086 cm^{-1} e 1049 cm^{-1} coincidem com modos fortes de alongamento da ligação P–O, triplamente degenerados na hidroxiapatita estequiométrica, atribuídos a ν_{3a} em 1086 cm^{-1} e ν_{3b} em 1047 cm^{-1} , respectivamente. Embora a banda em 1086 cm^{-1} não corresponda a um modo vibracional da fase monetita, a banda em 1047 cm^{-1} está muito próxima do modo vibracional intenso de alongamento interno da ligação P–O em CaHPO_4 , reportado em 1054 cm^{-1} . As bandas observadas em 1189 cm^{-1} e 1004 cm^{-1} encontram-se próximas das energias vibracionais de 1180 cm^{-1} e 990 cm^{-1} , respectivamente, correspondentes às vibrações de estiramento da ligação P–O na monetita [63, 110, 152, 154].

Na região de 500 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , observam-se bandas em 629 cm^{-1} , 611 cm^{-1} , 590 cm^{-1} e 558 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a diferentes modos vibracionais: i) flexão triplamente degenerada das ligações O–P–O dos grupos PO_4^{3-} na hidroxiapatita, em 602 cm^{-1} (ν_{4a}), 574 cm^{-1} (ν_{4b}) e 561 cm^{-1} (ν_{4c}); ou ii) deformações das ligações O–P–O na monetita, em 580 cm^{-1} e 566 cm^{-1} , atribuídas ao modo de dobramento triplamente degenerado ν (a, b, c) das ligações O–P–O do grupo fosfato [152, 154].

É importante ressaltar que a deconvolução do espectro na região dos grupos fosfato indica uma contribuição importante da banda em 611 cm^{-1} , que não é característica da fase monetita. Por outro lado, a banda em 629 cm^{-1} não corresponde a um modo vibracional dos grupos fosfato na monetita. Essa energia está próxima do modo vibracional dos grupos OH na hidroxiapatita estequiométrica, em 632 cm^{-1} [6, 26, 37, 152].

O espectro de FTIR do filme HA50nm (Figura 5.7g–h), na região em torno de 1000 cm^{-1} , é constituído por bandas largas associadas aos grupos fosfato, especialmente a banda em 1123 cm^{-1} , relacionada ao modo de alongamento degenerado dos íons HPO_4^{2-} , típico tanto da monetita CaHPO_4 quanto da hidroxiapatita não estequiométrica [37, 38, 152].

As bandas em 1089 cm^{-1} e 1053 cm^{-1} correspondem aos modos de alongamento da ligação P–O na hidroxiapatita estequiométrica. Além disso, uma banda de menor intensidade em 1012 cm^{-1} aproxima-se da energia vibracional associada a imperfeições cristalinas e a grupos HPO_4^{2-} em HA não estequiométrica. A banda em 948 cm^{-1} está relacionada às vibrações de alongamento da ligação

P–O [37, 38, 152], de acordo com a Tabela 5.2.

Em relação ao espectro de FTIR do filme HA20nm, verificam-se algumas diferenças: o predomínio da banda em 1128 cm^{-1} , porém com menor largura de linha; a diminuição da intensidade da banda em 1189 cm^{-1} ; o deslocamento da energia vibracional de 1004 cm^{-1} para 1012 cm^{-1} ; e o aparecimento da banda em 948 cm^{-1} , associada ao modo de alongamento simétrico não degenerado ν_1 das ligações P–O do grupo fosfato [37, 38, 152]. Na região de 500 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , verifica-se o desaparecimento da banda em 547 cm^{-1} e o aparecimento da banda em 623 cm^{-1} [37, 38, 152].

O espectro de FTIR do filme HA100nm (Figura 5.7e–f) apresenta um perfil de bandas semelhante ao do filme HA50nm nas regiões de 900 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} e de 500 cm^{-1} a 600 cm^{-1} . A banda em 1125 cm^{-1} , associada ao modo de alongamento degenerado dos íons HPO_4^{2-} , permanece como a mais intensa do espectro, mas sua intensidade diminui em relação às bandas em 1089 cm^{-1} e 1053 cm^{-1} , características da HA. A banda em 1185 cm^{-1} , observada nos filmes HA20nm e HA50nm, não está mais presente no espectro do filme HA100nm. A banda em 1008 cm^{-1} , de menor intensidade, pode ser atribuída a imperfeições cristalinas e a grupos HPO_4^{2-} , enquanto a banda em torno de 947 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de alongamento simétrico não degenerado ν_1 das ligações P–O do grupo fosfato. Na região de 500 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , as posições das bandas mantêm-se inalteradas dentro do erro experimental da medida [37, 38].

O filme HA200nm (Figura 5.7c–d) apresenta bandas mais estreitas que as do filme HA100nm, indicando aumento da cristalinidade. São identificadas bandas características da HA em 1080 cm^{-1} , 1056 cm^{-1} e 960 cm^{-1} , correspondentes aos modos de alongamento assimétrico triplamente degenerado ν_3 da ligação P–O do grupo fosfato e ao modo de alongamento simétrico não degenerado ν_1 , respectivamente. As bandas em 1005 cm^{-1} e 1026 cm^{-1} são associadas a imperfeições cristalinas e a grupos HPO_4^{2-} em HA não estequiométrica [6, 37, 38, 152]. A banda em 999 cm^{-1} , de menor intensidade, também tem sido associada a ACP ou a imperfeições cristalinas e grupos HPO_4^{2-} em HA não estequiométrica.

Na região entre 500 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , estão presentes os modos vibracionais ν_4 dos grupos fosfato, com bandas em 569 cm^{-1} , 586 cm^{-1} e 611 cm^{-1} , associados ao modo de dobramento triplamente degenerado das ligações O–P–O. Com o aumento da cristalinidade do filme, essas bandas tornam-se mais bem definidas e podem ser identificadas com maior facilidade.

Além dessas bandas de absorção, observa-se também a banda em 632 cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional ν_L do grupo hidroxila da hidroxiapatita. Apesar do aumento da cristalinidade, ainda é detectada, com baixa intensidade, a banda em 1140 cm^{-1} , característica de apatitas não estequiométricas contendo íons HPO_4^{2-} .

O espectro de FTIR do filme HA300nm (Figura 5.7a–b) apresenta bandas estreitas e típicas da

HA com maior cristalinidade, localizadas em 1080 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 966 cm^{-1} e 633 cm^{-1} , como já observado no filme HA200nm. Embora o espectro indique uma estrutura cristalina para o filme, a banda de grande intensidade em 1019 cm^{-1} aponta para a presença de regiões não estequiométricas e imperfeições cristalinas contendo grupos HPO_4^{2-} .

Banda associada	HA20nm	HA50nm	HA100nm	HA200nm	HA300nm
$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	547,06	569,10	562,16	569,00	560,44
$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	568,68	589,65	586,71	586,00	580,29
$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$	590,26	609,35	610,07	611,61	607,04
$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})/\text{OH}$	611,10	623,60	625,73	629,32	633,72
$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$	—	948,39	947,94	960,95	963,69
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{defeitos}$	1004,66	1012,83	1008,06	999,75	994,17
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{defeitos}$	—	—	—	1026,70	1019,85
$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	1049,93	1053,81	1052,04	1056,41	1050,05
$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$	1086,10	1089,31	1089,25	1080,05	1081,76
HPO_4^{2-}	1128,69	1123,85	1125,70	1105,14	1119,62
HPO_4^{2-}	1147,88	1147,88	1153,27	1140,14	—
Harmônicos/defeitos	1189,12	1185,67	—	1178,30	—

Tabela 5.2: Posições das bandas vibracionais obtidas por deconvolução dos espectros de FTIR das amostras de hidroxiapatita com diferentes espessuras.

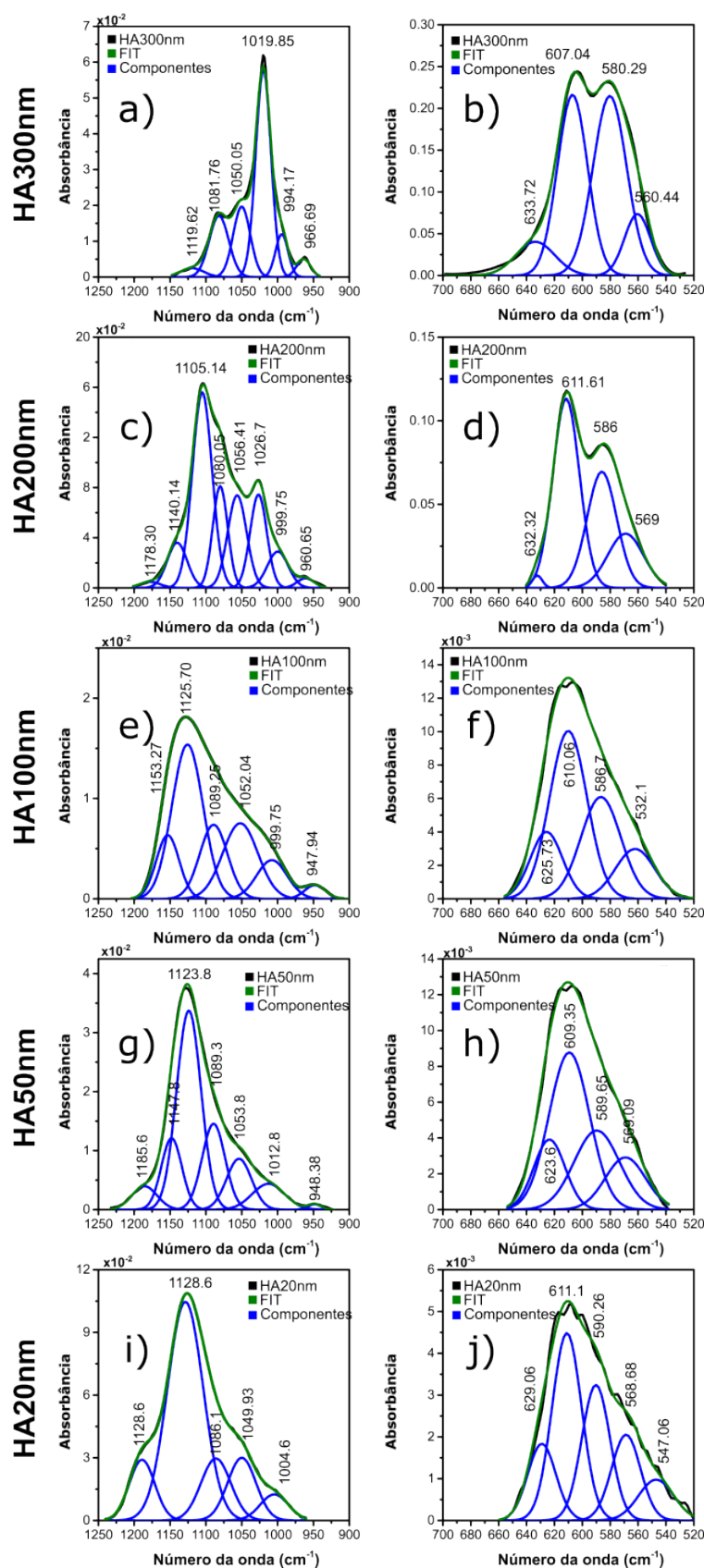


Figura 5.7: Deconvolução dos espectros de absorvância FTIR das amostras HA300nm (a,b), HA200nm (c,d), HA100nm (e,f), HA50nm (g,h) e HA20nm (i,j). Os painéis da esquerda mostram a região de 1250–900 cm^{-1} , enquanto os painéis da direita mostram a região de 700–520 cm^{-1} . A curva preta corresponde ao espectro experimental, a verde ao ajuste global e as azuis às componentes individuais.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de filmes de HA

Na Figura 5.8, correspondente à seção transversal do filme HA300nm, observa-se um crescimento colunar, frequentemente reportado em filmes finos de hidroxiapatita produzidos por RAMS. Nota-se também que esse crescimento não se inicia diretamente a partir do substrato. Na região adjacente ao substrato, identifica-se uma camada com baixa cristalinidade ou caráter amorfo. Acima de aproximadamente 100 nm, a cristalinidade aumenta e colunas orientadas passam a ser formadas. Próximo à superfície, também se observa uma diferença de cristalinidade em relação à região colunar, comportamento comumente descrito para filmes com essas características [53,54,57,155].

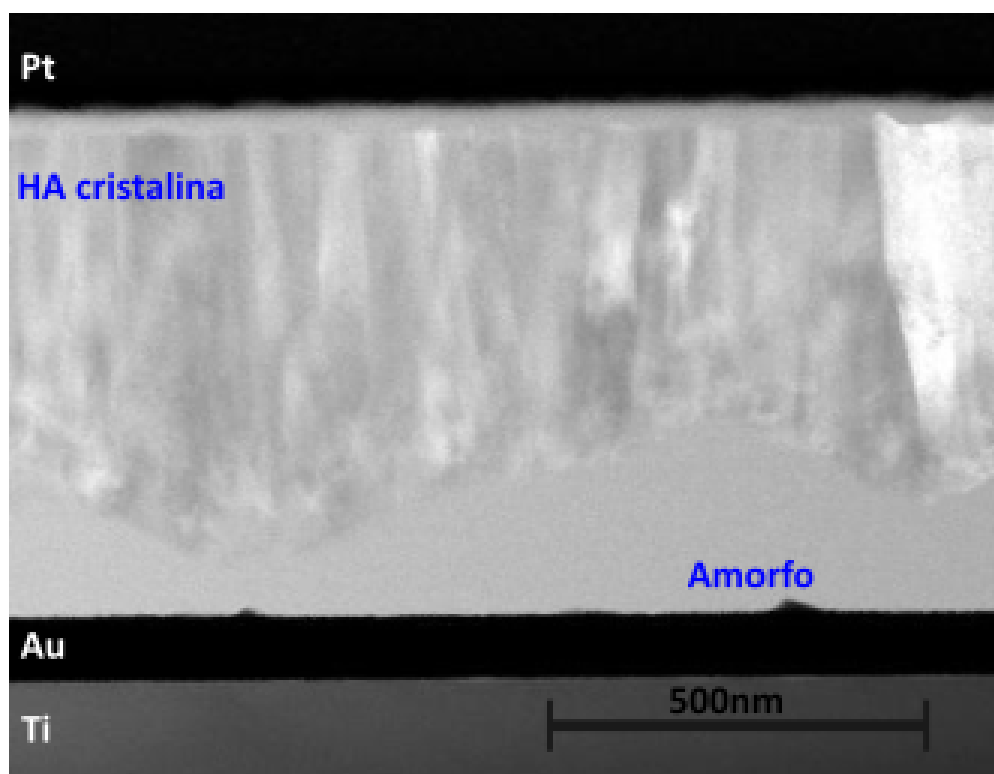


Figura 5.8: Imagem de TEM em seção transversal da amostra HA300nm, mostrando a formação de uma região inicial com baixa cristalinidade próxima ao substrato e o desenvolvimento de crescimento colunar em regiões mais afastadas da interface.

A composição elementar do filme HA300nm foi avaliada por EDS a partir dos perfis apresentados na Figura 5.9. Os sinais de cálcio e fósforo mostram distribuição aproximadamente uniforme ao longo da espessura do filme. As porcentagens atômicas desses elementos apresentam pequenas flutuações, mas todos os perfis mantêm a mesma tendência geral, com maior concentração de cálcio, em torno de 37%, e concentração de fósforo próxima de 20%. Esses resultados indicam que a composição elementar do filme é relativamente homogênea ao longo da espessura, embora existam variações associadas à organização estrutural do material.

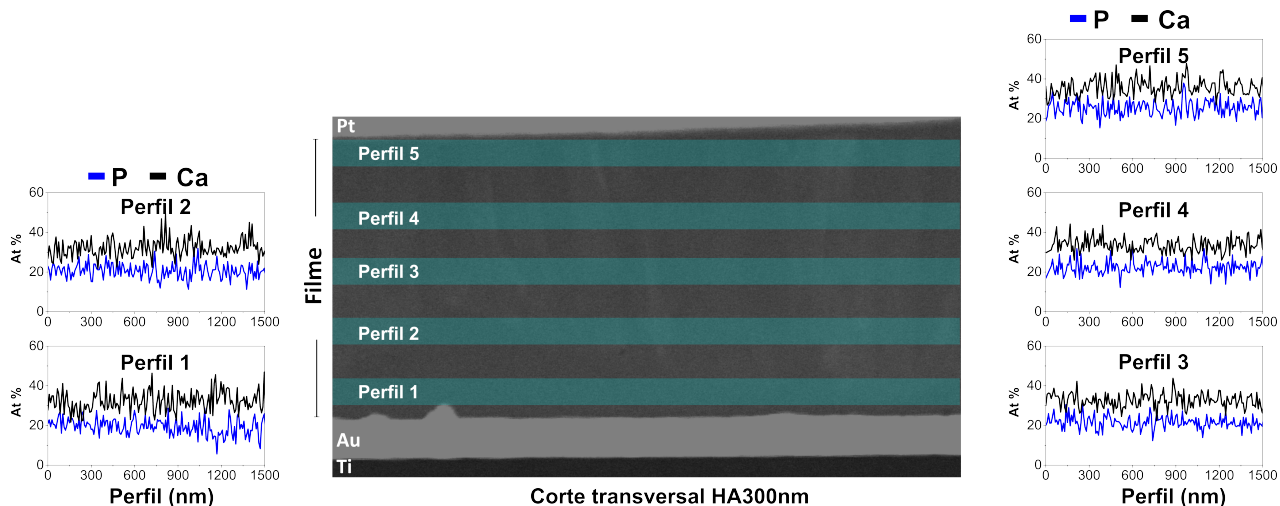


Figura 5.9: Perfis de EDS da amostra HA300nm, incluindo os perfis de P e Ca ao longo da espessura do filme.

A caracterização por TEM também foi realizada no filme HA20nm, com o objetivo de verificar se a amostra apresentava comportamento amorfo ou de baixa cristalinidade nas regiões próximas ao substrato. Esse comportamento foi observado na amostra mostrada na Figura 5.10. Além disso, a análise por XRD realizada para todas as espessuras indicou baixa cristalinidade nos filmes com espessura inferior a 200 nm. Esse resultado pode estar relacionado à influência do substrato sobre o crescimento inicial do filme, afetando os parâmetros de rede, promovendo deslocamentos nos difratogramas e reduzindo a cristalinidade das amostras mais finas.

O filme HA20nm apresenta perfil amorfo, ou de baixa cristalinidade, desde as regiões próximas ao substrato até a superfície. Esse comportamento era esperado e também foi observado na amostra mostrada na Figura 5.10.

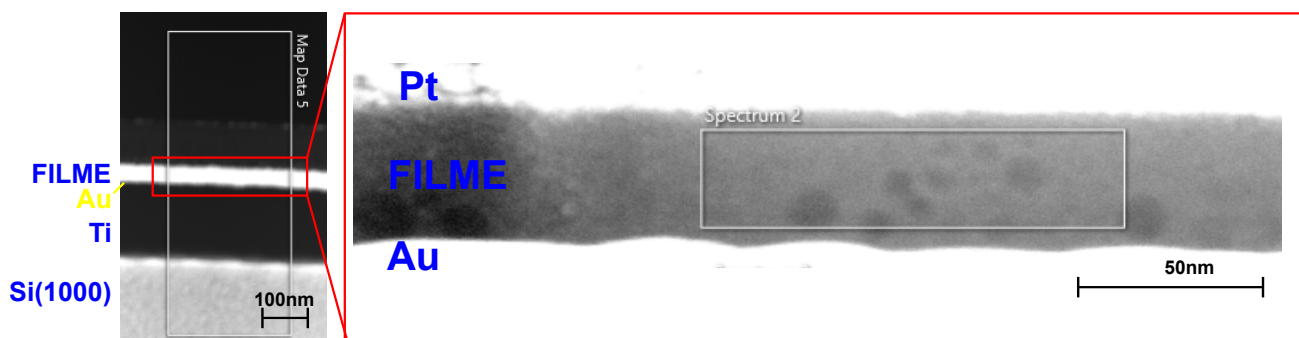


Figura 5.10: Imagem de TEM em seção transversal da amostra HA20nm.

Os resultados obtidos mostram um comportamento semelhante ao reportado para filmes finos de HA, principalmente no que se refere à evolução microestrutural com o aumento da espessura [53]. A análise por TEM da amostra HA300nm, apresentada na Figura 5.8, mostra um crescimento colunar

bem definido e um aumento da cristalinidade ao longo da espessura do filme. Nas regiões próximas ao substrato, observa-se uma camada com baixa cristalinidade ou caráter amorfo, como observado na Figura 5.10, enquanto, em regiões mais afastadas da interface, as colunas tornam-se mais evidentes. Esse comportamento é semelhante ao descrito por Ivanova et al., em que a evolução do crescimento do filme leva progressivamente à formação de uma estrutura mais organizada e cristalina [53].

A análise conjunta de TEM e XRD reforça essa interpretação. Os filmes mais espessos, em especial a amostra HA300nm, apresentam resposta cristalina mais definida e evidência de orientação preferencial associada à reflexão (002). Já os filmes mais finos mostram reflexões mais largas, menor definição estrutural e maior influência do substrato. Esse resultado está de acordo com o discutido por Ivanova et al. para filmes de HA obtidos por *sputtering*, nos quais a cristalinidade, a textura e a orientação preferencial dependem da evolução estrutural do recobrimento, das condições de deposição e das interações com o substrato [53].

Os resultados de FTIR também estão em concordância com o observado por TEM e XRD. As amostras de maior espessura apresentam bandas mais resolvidas, principalmente na região do modo $\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$, além da contribuição em torno de $632\text{--}634\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao grupo OH, o que é compatível com uma HA mais organizada estruturalmente. Nos filmes mais finos, por outro lado, as bandas são mais largas, há maior sobreposição espectral e observa-se uma contribuição mais intensa de espécies não estequiométricas, indicando menor organização estrutural. Esse comportamento acompanha o observado por TEM e XRD; isto é, com o aumento da espessura, há maior organização microestrutural, maior cristalinidade e melhor definição das respostas vibracionais características da HA [53].

Dessa forma, a comparação com a literatura indica que os filmes finos de HA depositados por RAMS apresentam uma evolução estrutural progressiva. Nas menores espessuras, o crescimento do filme é mais influenciado pela interface com o substrato, resultando em menor cristalinidade e maior desordem estrutural. Com o aumento da espessura, observa-se o desenvolvimento de crescimento colunar, maior textura cristalográfica e melhor definição das bandas vibracionais, indicando a consolidação de uma fase de HA mais cristalina e mais organizada [53].

5.2 Modelo de Crescimento de Filmes Finos de Hidroxiapatita

Na fase inicial de crescimento, especialmente em filmes mais finos, como HA20nm, observam-se domínios predominantemente amorfos, com uma estrutura associada à provável fase monetita CaHPO_4 . Esse resultado sugere que o processo de nucleação começa com a formação de precursores de fosfatos de cálcio não estequiométricos e deficientes em cálcio. A predominância das bandas

em 1128 cm^{-1} e 1004 cm^{-1} , características dos grupos HPO_4^{2-} na monetita, reforça a ideia de que a formação inicial envolve fases amorfas ou pouco cristalinas, possivelmente associadas à monetita.

À medida que a espessura do filme aumenta, de 50 nm para 100 nm, a razão Ca/P começa a se aproximar dos valores característicos da apatita. Nessa fase, ocorre uma transformação gradual de monetita para hidroxiapatita (HA) não estequiométrica, como sugerem as bandas características da HA em 1086 cm^{-1} e 1049 cm^{-1} . Essa transição implica a reestruturação e o ordenamento dos íons na rede, em que os grupos OH^- e PO_4^{3-} da HA começam a substituir os grupos HPO_4^{2-} da monetita.

Nos filmes mais espessos, entre 200 nm e 300 nm, a fase de HA torna-se dominante e cristalina, como indicado pelas bandas vibracionais mais intensas nas posições características da HA estequiométrica, em 1086 cm^{-1} , 1049 cm^{-1} e 632 cm^{-1} . A estrutura do filme torna-se mais cristalina, com a razão Ca/P se aproximando de valores mais elevados, típicos da hidroxiapatita estequiométrica. Nesse estágio, os domínios de HA não estequiométrica diminuem, sugerindo uma fase de crescimento em que os defeitos e as imperfeições estruturais são reduzidos. Conforme trabalhos anteriores, o tempo de deposição é um fator determinante para a transformação da estrutura do filme em uma fase cristalina com estequiometria próxima a Ca/P = 1,67 [37, 63].

Neste trabalho, mostramos que o crescimento do filme pode ser descrito como um processo de nucleação na superfície do substrato, inicialmente dominado pela formação de fases precursoras não apatíticas. À medida que a deposição continua, os precursores, possivelmente associados à monetita, reorganizam-se, permitindo a incorporação dos grupos OH^- e PO_4^{3-} na estrutura. Esse processo resulta na formação de HA com baixo grau de cristalinidade, deficiência estequiométrica e desordem estrutural. Com o aumento da espessura, ocorre uma reorganização progressiva, conduzindo a maior cristalinidade e melhor estequiometria [6, 37, 63].

A análise por TEM apresenta novas informações sobre o mecanismo de formação e cristalização do filme. As camadas depositadas próximas ao substrato são amorfas, mas possuem razão Ca/P não muito diferente daquela observada nas regiões mais próximas à superfície. A imagem da Figura 5.8 mostra que o filme cresce pela superposição de camadas inicialmente amorfas e começa a se cristalizar em espessuras entre 70 nm e 150 nm. A cristalização ocorre com a formação de estruturas colunares cristalinas [54, 155]. É importante notar que a região amorfa próxima ao substrato não se cristaliza com o aumento do tempo de deposição, como geralmente é relatado na literatura. Esse resultado tem implicações importantes para o uso desses filmes como revestimentos de implantes metálicos, pois o fosfato de cálcio amorfo é mais solúvel e pode se degradar com maior facilidade, colocando em risco a adesão da fase cristalina ao implante.

Capítulo 6

Resultados parte B: Interpretação dos Espectros FTIR e SINS dos Filmes de Hidroxiapatita

6.1 Resposta SINS dos filmes de HA

Os filmes de HA com espessuras entre 50 e 200 nm apresentaram respostas de amplitude e fase praticamente equivalentes. De modo geral, os estudos realizados em estruturas à base de fosfatos de cálcio por SINS ou nano-FTIR costumam se limitar à descrição dos máximos das bandas espectrais, enquanto a resposta de fase raramente é explorada de forma mais aprofundada na literatura [16, 22, 59, 156]. Dessa forma, em muitos desses trabalhos, apenas as posições dos máximos são reportadas, sem que se investigue a informação adicional contida no perfil completo dos sinais.

Esse cenário constituiu o ponto de partida deste trabalho, no qual se buscou avaliar uma relação funcional entre os sinais de amplitude e fase, bem como verificar a possibilidade de reconstruir uma dessas respostas a partir da outra. Para isso, foram implementadas as KKR como ferramenta de análise.

Considerando que os filmes com espessuras entre 50 e 200 nm exibem comportamento espectral muito semelhante, tanto em amplitude quanto em fase, optou-se por concentrar a análise comparativa nos filmes HA200nm e HA300nm. Esta última amostra, por sua vez, apresenta diferenças mais pronunciadas em ambas as respostas espectrais, tornando-se particularmente relevante para a investigação proposta.

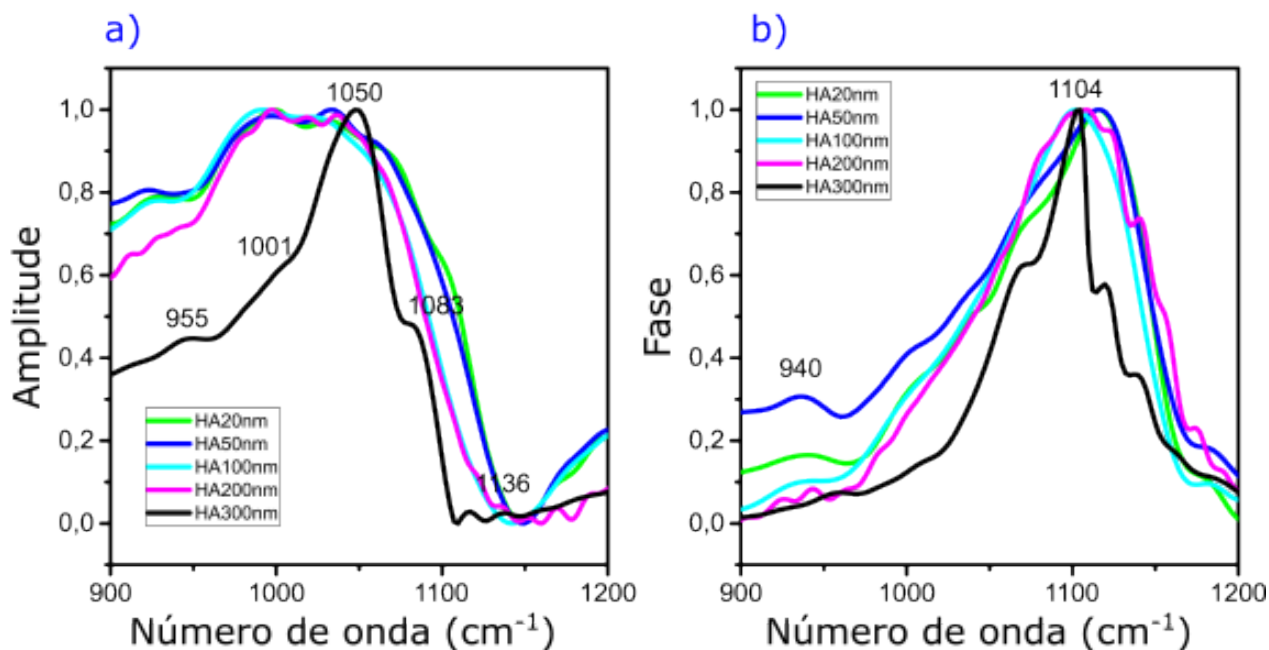


Figura 6.1: Respostas SINS dos filmes de HA com diferentes espessuras: (a) amplitude e (b) fase para HA300nm, HA200nm, HA100nm e HA50nm.

6.1.1 Análise numérica dos espectros de SINS utilizando as KKR

As imagens topográficas obtidas por AFM para os filmes de HA300nm e HA200nm são apresentadas na Figura 6.2. Essas imagens são fundamentais no contexto das medidas de SINS, pois permitem identificar a região da superfície na qual a nanossonda realiza a aquisição local do sinal. A partir dessa seleção espacial, é possível obter as respostas típicas do SINS, isto é, a amplitude e a fase do sinal de espalhamento em campo próximo.

Diferentemente das técnicas espectroscópicas em microescala, nas quais a informação resulta de uma média sobre regiões significativamente maiores, no SINS a área efetiva de análise é da ordem de aproximadamente 50nm. Isso permite acessar a resposta vibracional local do material com resolução espacial nanométrica, tornando possível investigar variações espectrais associadas à morfologia e à heterogeneidade da superfície em escalas muito menores do que aquelas acessíveis por técnicas convencionais.

Além da amplitude e da fase medidas experimentalmente, também podem ser obtidas diretamente as partes real e imaginária do sinal complexo a partir das 4.8 e 4.7, com especial interesse na parte imaginária.

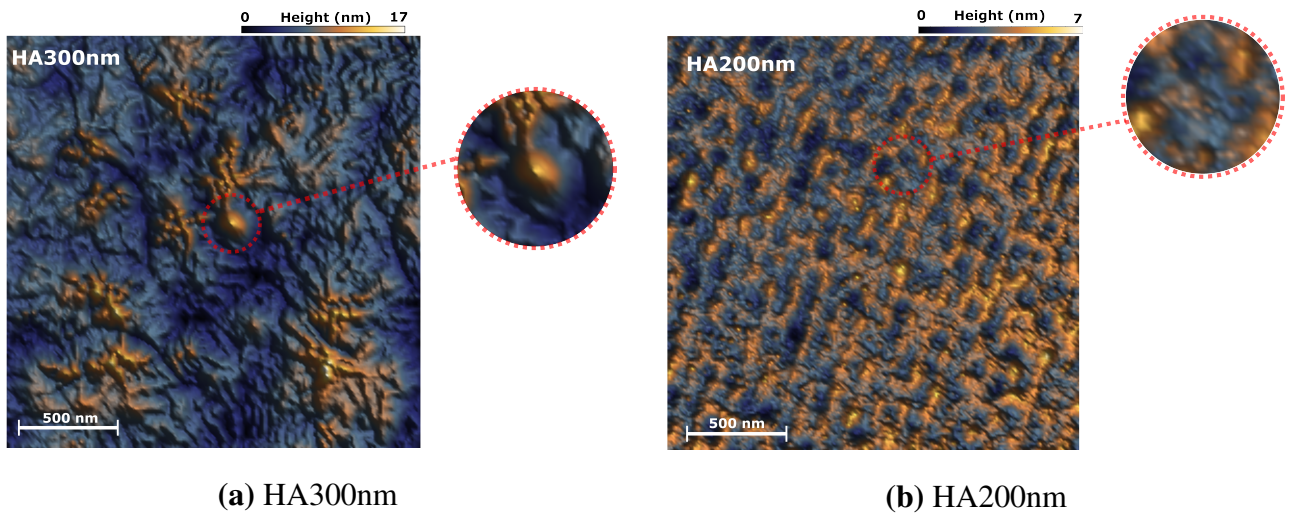


Figura 6.2: Imagens topográficas de AFM dos filmes de HA com espessuras de (a) HA300nm e (b) HA200nm. Essas imagens foram utilizadas para identificar e selecionar as regiões da superfície nas quais foram realizadas as aquisições locais dos espectros de SINS. A partir dessas áreas de interesse, a nanossonda obtém as respostas de amplitude e fase do sinal de campo próximo.

A Figura 6.3 apresenta a análise numérica obtida para o filme HA300nm. Em (a), mostra-se a amplitude experimental e a amplitude reconstruída utilizando as KKR da equação 4.6. Em (b), apresenta-se a fase experimental comparada com a fase reconstruída a partir da amplitude por meio da forma funcional das KKR da equação 4.5, bem como com a fase diferencial da equação 4.11, permitindo uma comparação direta entre os diferentes tratamentos. Em (c) e (d), são mostradas, respectivamente, as partes real e imaginária do sinal complexo, comparadas com as reconstruções obtidas a partir das KKR utilizando as 2.5 e 2.6. Os resultados mostram que as respostas experimentais obtidas por SINS para o filme HA300nm preservam a coerência funcional esperada entre amplitude, fase e as componentes complexas do sinal, além de evidenciarem uma aproximação menos satisfatória para a fase diferencial, conforme esperado de acordo com a literatura para esse tipo de sistema com respostas bem definidas [128].

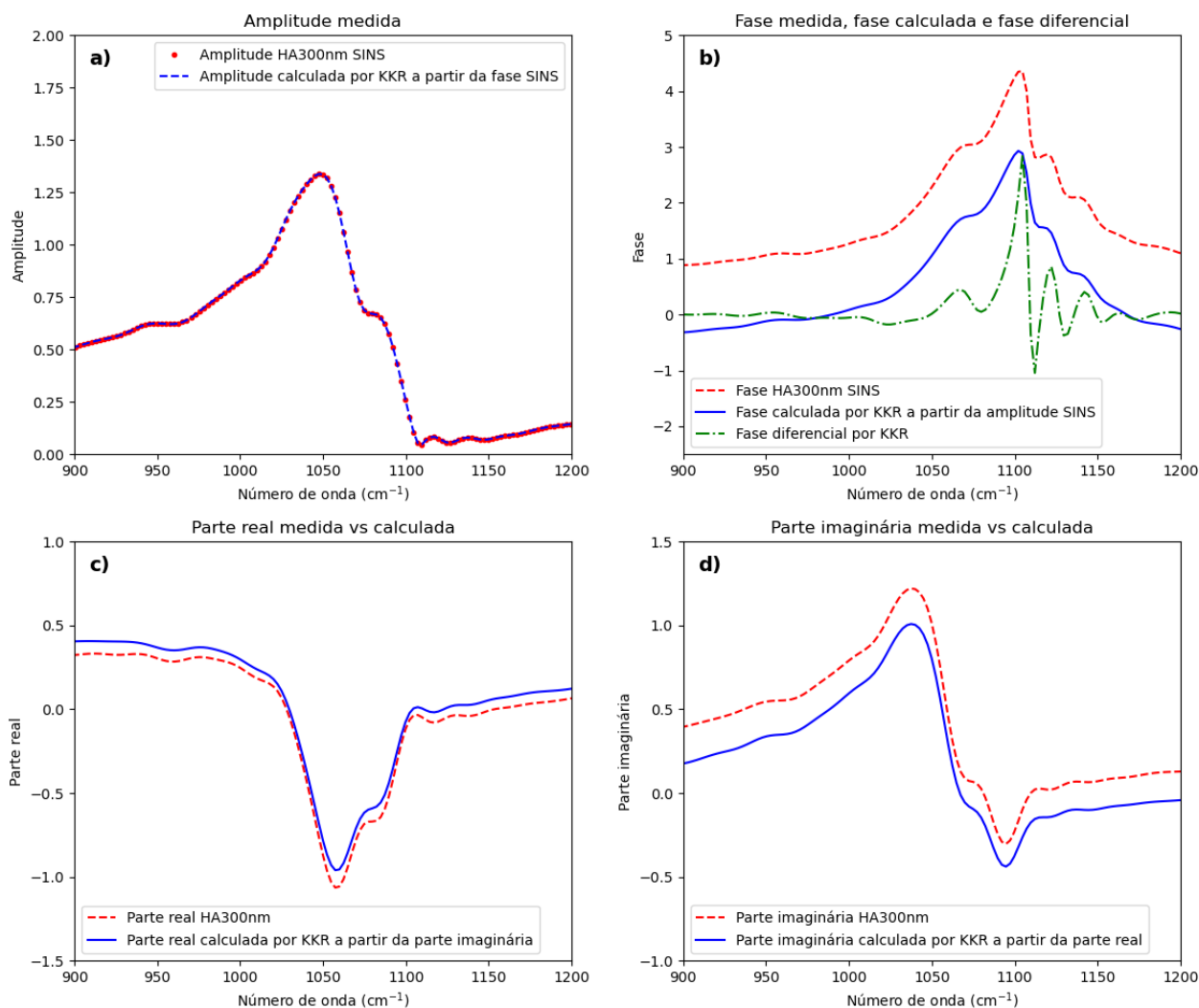


Figura 6.3: Análise numérica do sinal SINS para o filme HA300nm com base nas KKR. (a) Amplitude experimental. (b) Fase experimental, fase reconstruída a partir da amplitude pela forma funcional das KKR e fase diferencial. (c) Parte real do sinal complexo e reconstrução obtida a partir da parte imaginária. (d) Parte imaginária do sinal complexo e reconstrução obtida a partir da parte real.

A Figura 6.4 apresenta a análise numérica obtida para o filme HA200nm. Em (a), mostra-se a amplitude experimental e a amplitude reconstruída utilizando as KKR da equação 4.6. Em (b), apresenta-se a fase experimental comparada com a fase reconstruída a partir da amplitude por meio da forma funcional das KKR da equação 4.5, bem como com a fase diferencial da equação 4.11, permitindo uma comparação direta entre os diferentes tratamentos. Em (c) e (d), são mostradas, respectivamente, as partes real e imaginária do sinal complexo, comparadas com as reconstruções obtidas a partir das KKR utilizando as 4.8 e 4.7. Os resultados mostram que as respostas experimentais obtidas por SINS para o filme HA200nm satisfazem de maneira adequada a forma integral das KKR para a amplitude, a fase e as componentes complexas do sinal. Além disso, observa-se que, para essa amostra, a reconstrução associada à forma diferencial apresenta melhor concordância com

a resposta experimental, indicando um comportamento distinto em relação ao observado para o filme HA300nm, uma vez que sistemas com variações não abruptas tendem a responder melhor à forma diferencial [128].

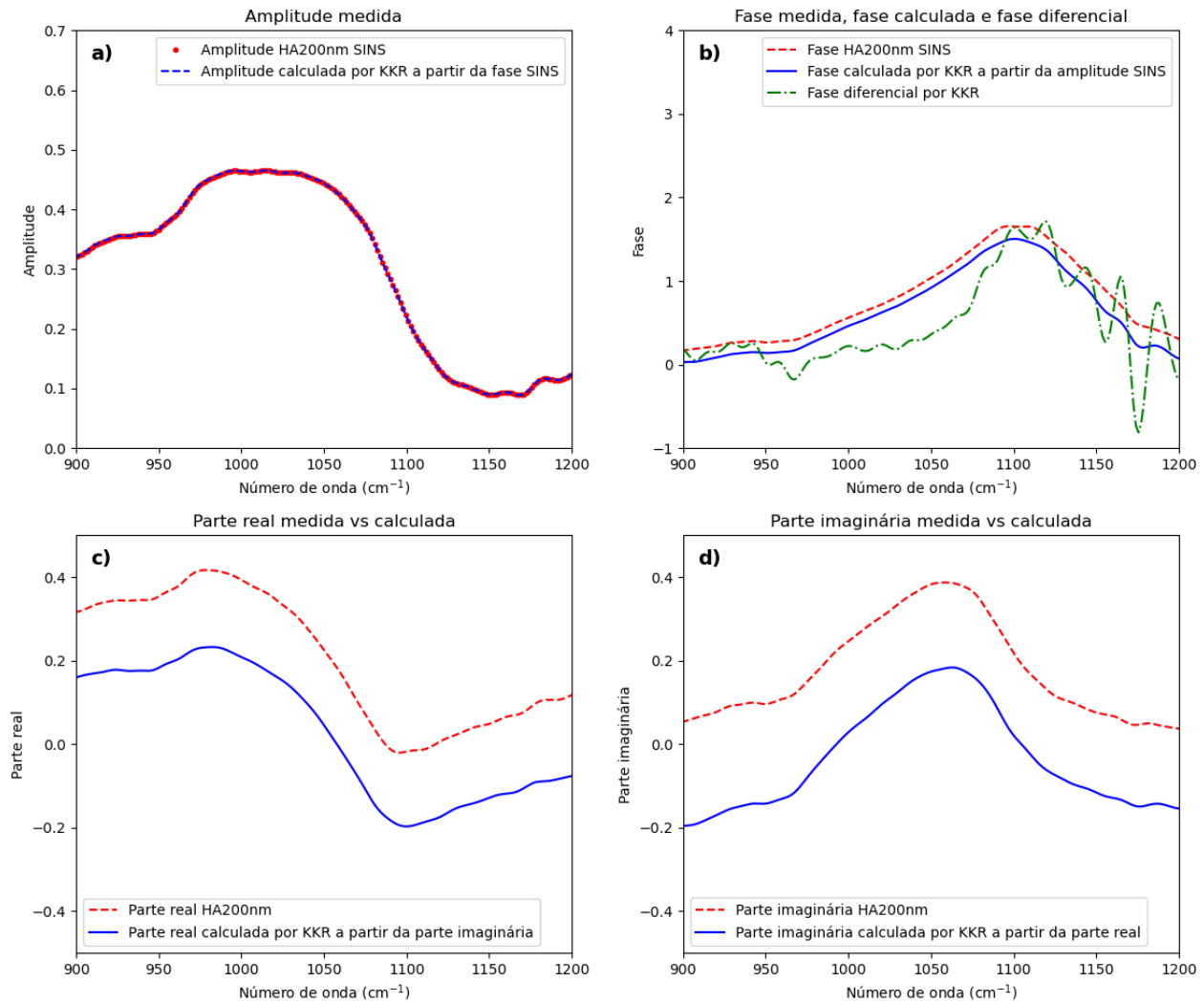


Figura 6.4: Análise numérica do sinal SINS para o filme HA200nm com base nas KKR. (a) Amplitude experimental e amplitude reconstruída a partir da fase utilizando a forma integral das KKR, conforme a equação 4.6. (b) Fase experimental, fase reconstruída a partir da amplitude pela forma funcional das KKR, de acordo com a equação 4.5, e fase diferencial obtida pela equação 4.11. (c) Parte real do sinal complexo e reconstrução obtida a partir da parte imaginária com base nas KKR, utilizando a equação 4.8. (d) Parte imaginária do sinal complexo e reconstrução obtida a partir da parte real utilizando a equação 4.7. Os resultados indicam que, para o filme HA200nm, a forma integral das KKR descreve de maneira satisfatória a amplitude, a fase e as componentes complexas do sinal, enquanto a forma diferencial apresenta melhor concordância com a resposta experimental.

6.1.2 Ajuste da Amplitude a partir do FTIR e Validação da Fase Usando KKR no Modelo SRIM

A Figura 6.5 apresenta a deconvolução Gaussiana dos espectros de FTIR das amostras HA200nm e HA300nm na região de 900 a 1200 cm^{-1} , destacando as bandas vibracionais empregadas como frequências de ressonância iniciais no modelo SRIM. As posições dos centróides obtidas foram utilizadas como parâmetros de entrada para a reconstrução teórica da resposta de amplitude observada nas medidas de SINS, com base na equação 3.34.

Para a amostra HA300nm, foram consideradas as bandas em 1119, 1081, 1050, 1020, 994 e 966 cm^{-1} . As bandas em 1081, 1050 e 966 cm^{-1} são compatíveis com modos vibracionais característicos de uma hidroxiapatita mais ordenada, enquanto as contribuições em 1119, 1020 e 994 cm^{-1} estão associadas a regiões não estequiométricas, defeitos cristalinos e à presença residual de grupos HPO_4^{2-} . Para a amostra HA200nm, os centróides identificados em 1178.30, 1140.14, 1105.14, 1080.05, 1056.41, 1026.70, 999.753 e 960.948 cm^{-1} indicam a coexistência de bandas relacionadas à fase mais cristalina da HA, especialmente em 1080.05, 1056.41 e 960.948 cm^{-1} , com contribuições adicionais atribuídas à desordem estrutural, a domínios não estequiométricos e à presença de grupos HPO_4^{2-} .

Observa-se na Figura 6.5 que a amostra HA300nm apresenta um conjunto de bandas mais compatível com uma resposta vibracional associada a domínios localmente mais ordenados, enquanto a amostra HA200nm exibe maior número de contribuições adicionais, sugerindo maior heterogeneidade estrutural. Esses resultados são consistentes com a interpretação de que a espectroscopia SINS é altamente sensível a nanodomínios localmente ordenados. Assim, frequências associadas a regiões mais cristalinas tendem a apresentar maior intensidade na amplitude, enquanto bandas relacionadas a desordem estrutural, imperfeições cristalinas e ambientes ricos em HPO_4^{2-} contribuem com sinais menos intensos ou mais difusos. Dessa forma, a resposta em campo próximo não depende apenas da presença de uma banda no FTIR, mas também do grau de ordenamento local do domínio vibracionalmente ativo.

A partir das Figuras 6.3 e 6.4, observa-se que, na amostra mais ordenada HA300nm, o máximo da amplitude está localizado em torno de 1050 cm^{-1} , frequência associada ao modo de estiramento assimétrico $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ característico da hidroxiapatita mais cristalina. Além disso, outras frequências presentes na mesma amostra, também identificadas na deconvolução da Figura 6.5, como 1082 cm^{-1} , 990 cm^{-1} e 960 cm^{-1} , bem como pequenos ombros próximos de 1120 cm^{-1} , contribuem para a resposta espectral observada. Dentre elas, a banda em 1082 cm^{-1} também está relacionada ao modo $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$, a banda em 960 cm^{-1} está associada ao modo de estiramento simétrico $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$, en-

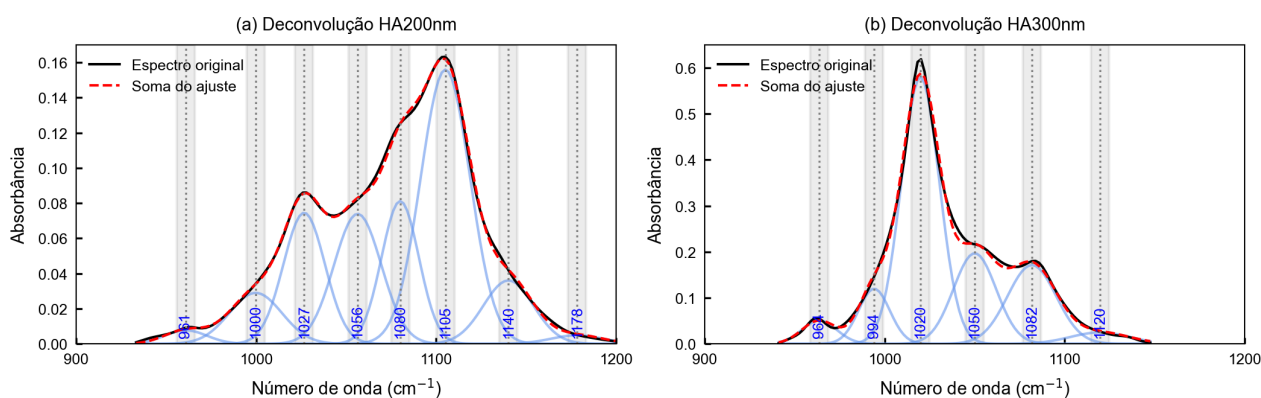


Figura 6.5: Deconvolução Gaussiana dos espectros de FTIR de HA200nm e HA300nm na região de 900 a 1200 cm^{-1} . Os centróides obtidos foram usados como frequências de ressonância iniciais no modelo SRIM.

quanto a contribuição em 990 cm^{-1} e os ombros em torno de 1120 cm^{-1} podem ser atribuídos a regiões não estequiométricas e à presença residual de grupos HPO_4^{2-} . Em contraste, a banda em 1020 cm^{-1} , associada a desordem estrutural, defeitos cristalinos e ambientes ricos em HPO_4^{2-} , não se manifesta de forma pronunciada na resposta SINS. Esse comportamento sugere que, embora as bandas de FTIR sejam semelhantes e possam ser empregadas como parâmetros de entrada na equação 3.34, a resposta em campo próximo é dominada preferencialmente por frequências associadas a nano-domínios localmente mais ordenados.

Assim, os centróides obtidos da deconvolução do FTIR foram empregados como valores iniciais (*guess*) das frequências de ressonância na equação 3.34, por apresentarem correspondência com as feições vibracionais observadas. Não se pode afirmar, entretanto, que as bandas associadas a defeitos estejam ausentes na resposta SINS. Devido à relação sinal-ruído e à resolução espectral utilizada, é possível que essas contribuições permaneçam sobrepostas às bandas mais intensas relacionadas aos domínios localmente mais ordenados.

Tabela 6.1: Parâmetros ajustados do modelo SRIM para as amostras HA300nm e HA200nm.

Parâmetro	HA300nm		HA200nm	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio
a_0	—	—	0.01118	0.002909
a_1	0.0007689	2.354	0.06342	0.01216
a_2	0.03226	1.116	0.1183	0.0284
a_3	1.46	0.08383	0.1814	0.02604
a_4	0.1559	0.03164	0.8608	39.84
a_5	0.1524	0.3606	—	—
c	0.4056	0.05759	0.157	0.001248
γ_0	—	—	10.42	4.721
γ_1	0.1151	367.3	39.03	6.591
γ_2	0.8262	30.45	63.59	12.62
γ_3	43.48	1.372	69.85	3.565
γ_4	11.34	4.283	0.01744	0.8029
γ_5	157.5	209.2	—	—
θ	0.4455	0.6381	50.22	0.01522
ω_0	—	—	982.6	0.9336
ω_1	957.8	3113	1004	1.047
ω_2	1003	12	1040	1.684
ω_3	1054	0.5611	1074	1.624
ω_4	1081	0.9463	1140	0.6448
ω_5	1197	77.79	—	—

Os parâmetros finais de ajuste do modelo SRIM estão resumidos na Tabela 6.1 e sua correspondência com a resposta de amplitude pode ser observada na Figura 6.6, nos painéis (a) para a amostra HA300nm e (c) para a amostra HA200nm. Os valores iniciais (*initial guesses*) foram definidos de forma consistente com os centróides vibracionais previamente identificados na análise espectral. Cabe destacar que as frequências de ressonância empregadas podem apresentar pequenos deslocamentos, tanto para valores superiores quanto inferiores, como ilustrado na Figura 6.5.

Para as amostras HA300 nm e HA200 nm, as frequências de ressonância ajustadas pelo modelo SRIM mostram diferenças na distribuição espectral dos modos vibracionais da tabela 6.1. Para a amostra HA300 nm, foram obtidas as ressonâncias em $\omega_1 = 957,8 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 1003,0 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3 =$

1054,0 cm^{-1} , $\omega_4 = 1081,0 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_5 = 1197,0 \text{ cm}^{-1}$. Para a amostra HA200 nm, as frequências ajustadas foram $\omega_0 = 982,6 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_1 = 1004,0 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 1040,0 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3 = 1074,0 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_4 = 1140,0 \text{ cm}^{-1}$.

As bandas observadas em ambas as amostras estão distribuídas na região vibracional característica dos fosfatos de cálcio. As componentes localizadas entre aproximadamente 1000 e 1080 cm^{-1} estão associadas principalmente aos modos de estiramento assimétrico ν_3 do grupo fosfato, embora também possam refletir efeitos de desordem local, não estequiometria e superposição de contribuições vibracionais. As feições em torno de 957,8 e 982,6 cm^{-1} podem estar relacionadas a ambientes estruturais perturbados e à possível presença de grupos HPO_4^{2-} , frequentemente associados a defeitos cristalinos ou variações locais na composição. As contribuições em frequências mais altas, especialmente em 1081,0, 1140,0 e 1197,0 cm^{-1} , podem ainda estar ligadas a vibrações acopladas, bandas sobrepostas ou perturbações locais associadas à organização estrutural do filme.

De modo geral, ambas as amostras apresentam cinco componentes espectrais ajustadas na região vibracional dos fosfatos, porém com diferenças nas posições das ressonâncias, nas amplitudes relativas e nas larguras de banda. A amostra HA300 nm apresenta ressonâncias em 957,8, 1003,0, 1054,0, 1081,0 e 1197,0 cm^{-1} , enquanto a amostra HA200 nm exibe componentes em 982,6, 1004,0, 1040,0, 1074,0 e 1140,0 cm^{-1} . Esses resultados mostram que as duas amostras apresentam distribuições espectrais semelhantes na região dos fosfatos, mas não idênticas, indicando diferenças na organização estrutural e no ambiente local dos grupos vibracionais.

As amplitudes relativas dos osciladores, também apresentadas na Tabela 6.1, reforçam essa diferença entre as amostras. Para HA300 nm, os coeficientes ajustados foram $a_1 = 0,0007689$, $a_2 = 0,03226$, $a_3 = 1,46$, $a_4 = 0,1559$ e $a_5 = 0,1524$, evidenciando predominância da contribuição centrada em $\omega_3 = 1054,0 \text{ cm}^{-1}$. Para HA200 nm, os coeficientes foram $a_0 = 0,01118$, $a_1 = 0,06342$, $a_2 = 0,1183$, $a_3 = 0,1814$ e $a_4 = 0,8608$, indicando predominância da componente em $\omega_4 = 1140,0 \text{ cm}^{-1}$. Assim, embora ambas as amostras apresentem modos vibracionais na mesma janela espectral geral, a contribuição relativa de cada ressonância varia de forma marcante com a espessura do filme.

Os parâmetros de largura de banda γ_i mostram ainda diferenças relevantes entre as amostras. Para HA300 nm, foram obtidos $\gamma_1 = 0,1151$, $\gamma_2 = 0,8262$, $\gamma_3 = 43,48$, $\gamma_4 = 11,34$ e $\gamma_5 = 157,5$. Para HA200 nm, os valores ajustados foram $\gamma_0 = 10,42$, $\gamma_1 = 39,03$, $\gamma_2 = 63,59$, $\gamma_3 = 69,85$ e $\gamma_4 = 0,01744$. Valores menores de Γ estão associados a bandas mais estreitas e modos vibracionais mais bem definidos, enquanto valores maiores indicam maior amortecimento e alargamento espectral, geralmente relacionados à desordem estrutural e à superposição de contribuições vibracionais. Nesse sentido, ambas as amostras apresentam simultaneamente componentes estreitas e componentes bastante alargadas, sugerindo que a resposta vibracional resulta da superposição de modos com diferentes graus

de definição espectral [9].

Essas atribuições espectrais sustentam a interpretação estrutural das ressonâncias modeladas e refletem variações químicas e morfológicas entre as duas amostras. Desse modo, a principal diferença entre HA300 nm e HA200 nm não está apenas na posição das bandas, mas também na intensidade relativa das contribuições ajustadas e na largura associada a cada oscilador, aspectos que podem estar relacionados à espessura do material, ao grau de cristalinidade e à heterogeneidade estrutural local.

O parâmetro Γ , associado à largura de banda dos modos vibracionais, também varia entre as amostras. Esse parâmetro está relacionado ao amortecimento dos osciladores: em sistemas mais ordenados, com bandas mais estreitas e melhor definidas, esperam-se valores menores de Γ , enquanto valores mais elevados tendem a estar associados ao alargamento espectral, à superposição de contribuições vibracionais e a um maior grau de desordem estrutural [9].

O termo c , que representa a contribuição de fundo não ressonante, e o parâmetro θ , que corresponde à fase do campo de referência em campo distante no modelo SRIM, também desempenham papel importante na forma final da resposta espectral. Enquanto c afeta principalmente a linha de base do sinal complexo, θ modula a interferência entre os componentes ressonantes e não ressonantes. Conforme demonstrado por Pollard *et al.* [9], variações em θ podem alterar significativamente a forma das linhas espectrais observadas, mesmo sem modificar diretamente a resposta ressonante do sistema, produzindo perfis absorptivos, dispersivos ou mistos. Assim, embora esses parâmetros possam parecer secundários na expressão da amplitude, eles são fundamentais para a reconstrução e interpretação adequada tanto da amplitude quanto da fase, conforme ilustrado na equação 4.13.

Essas atribuições vibracionais permitem interpretar as ressonâncias do modelo SRIM em termos de processos estruturais e químicos específicos, estabelecendo uma correlação entre os espectros experimentais e a resposta teórica modelada.

Uma vez obtida a forma analítica da função SRIM a partir dos parâmetros listados na Tabela 6.1 comparada com os dados experimentais da figura 6.6 da amplitude experimental das amostras HA300nm e HA200nm da equação 4.11, a fase associada pode ser calculada utilizando as KKR em suas formas integral e diferencial.

Uma estratégia útil para validar a precisão do ajuste realizado com o modelo SRIM consiste em calcular a fase a partir da amplitude modelada e compará-la com os dados experimentais. Essa comparação permite avaliar se os parâmetros ajustados descrevem adequadamente o comportamento físico da amostra na faixa espectral analisada.

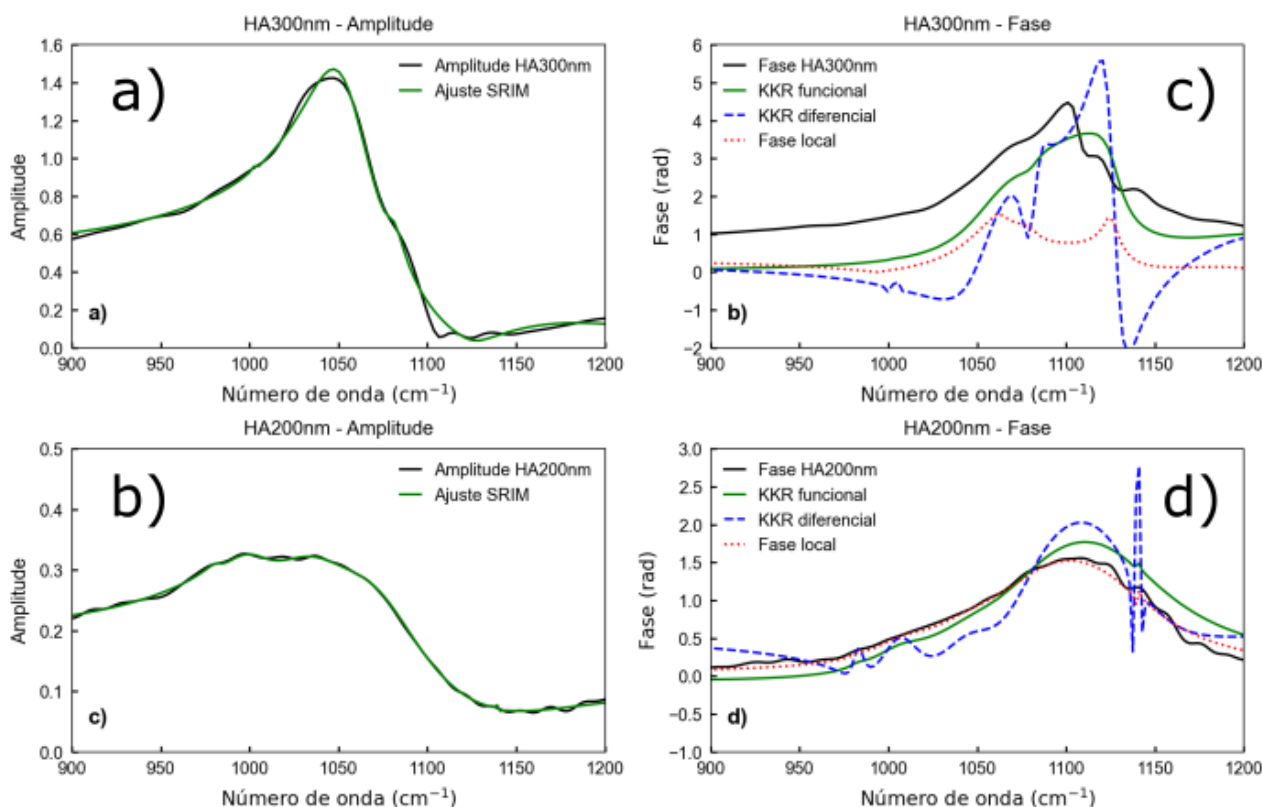


Figura 6.6: (a) e (b) correspondem aos espectros de amplitude das amostras HA300nm e HA200nm, respectivamente, ajustados com o modelo SRIM. (c) e (d) apresentam as fases das amostras HA300nm e HA200nm, respectivamente, incluindo a fase experimental, a fase calculada pela forma funcional das relações de Kramers–Kronig, a fase diferencial e a fase local.

Os resultados obtidos por meio da formulação funcional da equação 4.9 e da formulação diferencial das KKR, expressa na equação 4.11, apresentam boa concordância com os dados experimentais, corroborando que os espectros adquiridos por SINS obedecem a essas relações.

Observa-se uma forte correlação entre as frequências de absorção identificadas nos espectros de FTIR e as amplitudes reconstruídas com o modelo SRIM. Isso sugere que, em sistemas dominados por osciladores fortes, as frequências extraídas do FTIR podem ser efetivamente utilizadas como estimativas iniciais no processo de ajuste de curvas do SRIM. Esse resultado evidencia a importância da deconvolução adequada dos espectros FTIR como etapa preliminar da modelagem por SRIM.

Embora alguns dos parâmetros ajustados no modelo SRIM apresentem desvios padrão relativamente elevados — particularmente certos coeficientes de amortecimento Γ_j e amplitudes a_j — essas variações estão de acordo com a complexidade intrínseca do modelo e a natureza multivariada do procedimento de ajuste. A presença de múltiplos osciladores, combinada com possíveis sobreposições entre bandas vibracionais e variações no fundo não ressonante, pode gerar correlações entre parâmetros e aumento da incerteza estatística. Essa situação é especialmente evidente em

regiões espectrais com baixo sinal ou em amostras como a HA200nm, onde os sinais são mais suaves. Apesar disso, o modelo reproduz com precisão tanto a amplitude quanto a fase medidas experimentalmente, indicando que a descrição física do sistema é adequada.

Embora duas abordagens tenham sido exploradas para a reconstrução da fase, a formulação funcional apresentou resultados mais próximos dos dados experimentais em ambas as amostras HA300nm e HA200nm. No entanto, a formulação diferencial permitiu uma interpretação mais aprofundada, ao revelar explicitamente as contribuições dos osciladores complexos de Lorentz, suas interações mútuas e os termos não ressonantes que explicam a complexidade do sinal de fase.

Existem considerações importantes que devem ser abordadas ao aplicar essa metodologia. Um aspecto crítico é o papel dos limites de integração na forma funcional das relações de Kramers–Kronig. Esses limites carregam, de forma inerente, informações sobre o domínio espectral e influenciam fortemente a precisão da reconstrução da fase ou da amplitude. Do ponto de vista experimental, é praticamente impossível medir toda a extensão do espectro eletromagnético. Como resultado, janelas espectrais restritas podem levar a discrepâncias entre os valores calculados e os valores medidos de fase ou amplitude. Tais discrepâncias podem ser mitigadas por meio de técnicas de interpolação ou, alternativamente, pelo uso da forma diferencial das KKR, que oferece uma análise mais local e requer menos informações espectrais para uma reconstrução.

Apesar da maior facilidade e sensibilidade da formulação diferencial ao ruído e às condições de contorno, ela pode ser otimizada por meio de técnicas de suavização. Ainda assim, destaca-se por sua capacidade de identificar regiões espectrais com máximos de fase, o que pode ser útil como ferramenta preditiva em modelos futuros.

O ajuste da amplitude com o modelo SRIM, utilizando como entrada as frequências obtidas a partir do FTIR, possibilitou a reconstrução da fase tanto por via numérica quanto analítica, mesmo em cenários envolvendo osciladores fortes. Nesses casos, métodos locais, como o cálculo direto do argumento de funções complexas oscilatórias, tendem a falhar em razão das discontinuidades presentes na resposta espectral. A formulação diferencial, portanto, fornece uma interpretação mais geral, ao incorporar respostas de natureza ondulatória, interações entre osciladores e contribuições não ressonantes, conforme expresso na equação 4.13. Essa abordagem mostra-se particularmente adequada para materiais com respostas espectrais mais suaves, como também evidenciado em outros sistemas descritos pelas KKR.

Embora não sejam utilizados parâmetros ou dados experimentais na reconstrução direta da fase pela formulação diferencial, essa abordagem permite uma análise qualitativa do comportamento da amplitude e da fase por meio da aplicação combinada do modelo SRIM e das KKR.

6.1.3 FTIR e KKR para o cálculo da refletância e da fase associada

A Figura 6.7 apresenta a comparação entre a amplitude quadrada do segundo harmônico obtida por SINS e a refletância estimada a partir dos dados de FTIR por meio da equação 4.18 da amostra HA300nm. Na região espectral entre 900 e 1200 cm^{-1} , ambas as respostas apresentam comportamento semelhante, principalmente quanto à posição de seus máximos locais. Em particular, as bandas em 966, 994, 1020, 1050, 1081 e 1119 cm^{-1} delimitam regiões nas quais a refletância calculada reproduz qualitativamente as variações observadas na amplitude² do SINS. Esses resultados indicam que, embora as magnitudes absolutas e os perfis espectrais não coincidam exatamente, existe correspondência clara na distribuição espectral das contribuições vibracionais dominantes.

De modo análogo, a comparação entre as fases espectrais também revela comportamento consistente. A fase obtida a partir do coeficiente de reflexão calculado com base na equação 4.19 apresenta máximos locais em regiões semelhantes às observadas experimentalmente na fase do SINS. Essa correspondência é relevante, pois sugere que a informação dispersiva contida nos dados de FTIR, quando tratada por meio das KKR, preserva características espectrais que também se manifestam na resposta de campo próximo. Nesse sentido, os resultados reforçam a existência de uma relação qualitativa entre as respostas de campo distante e de campo próximo na região vibracional dos grupos fosfato.

É importante destacar que as diferenças observadas entre os espectros não estão associadas principalmente a deslocamentos espectrais das bandas, mas sim a variações em suas intensidades relativas. Esse comportamento pode ser atribuído à natureza altamente polarizada do feixe infravermelho empregado no sistema SINS. De fato, essa polarização favorece transições ópticas cujos momentos de dipolo de transição se encontram orientados paralelamente ao campo elétrico incidente, modificando a intensidade relativa dos modos vibracionais observados. Assim, as discrepâncias entre a refletância derivada do FTIR e a amplitude² do SINS devem ser interpretadas principalmente como consequência das diferentes condições de excitação óptica e da sensibilidade direcional do experimento de nanoespectroscopia, e não como evidência de deslocamentos nas posições das bandas.

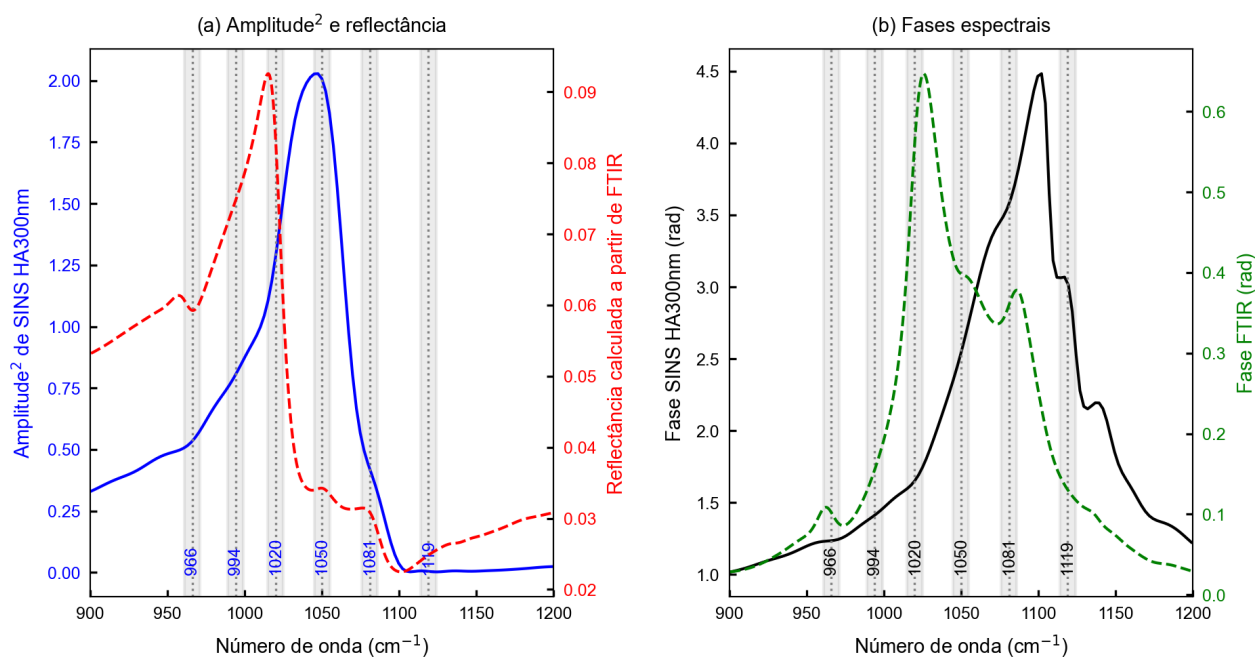


Figura 6.7: Respostas espectrais de SINS e FTIR para HA300nm. (a) Amplitude² do SINS e refletância calculada pela equação 4.18; (b) fase experimental e estimada pela equação 4.19.

Em sistemas mais desordenados, como a amostra HA200nm, observa-se que a resposta espectral obtida por SINS também apresenta semelhanças qualitativas com a refletância calculada a partir dos dados de absorbância do FTIR. De modo semelhante, a fase estimada a partir dessas informações também mostra boa correspondência com a fase experimental do SINS. Ainda que essa concordância não implique equivalência direta entre os espectros, os resultados sugerem que, ao menos de forma qualitativa, é possível prever a região espectral na qual a fase do SINS tende a se manifestar a partir de dados do campo distante.

Entretanto, essa interpretação deve ser realizada com cautela, uma vez que os mecanismos de detecção envolvidos nas técnicas de campo próximo e campo distante são fundamentalmente distintos. Enquanto o FTIR convencional fornece uma resposta média associada à interação da radiação com o volume iluminado da amostra, o SINS é sensível a interações localizadas e fortemente dependentes da geometria da ponta, da polarização do campo incidente e das condições locais de acoplamento eletromagnético. Assim, apesar da semelhança observada entre as respostas, essa comparação deve ser entendida como uma correlação qualitativa entre regiões espectrais dominantes, e não como uma equivalência direta entre os processos físicos envolvidos. Ainda assim, esse comportamento constitui um aspecto interessante, que pode ser explorado com maior profundidade em estudos futuros.

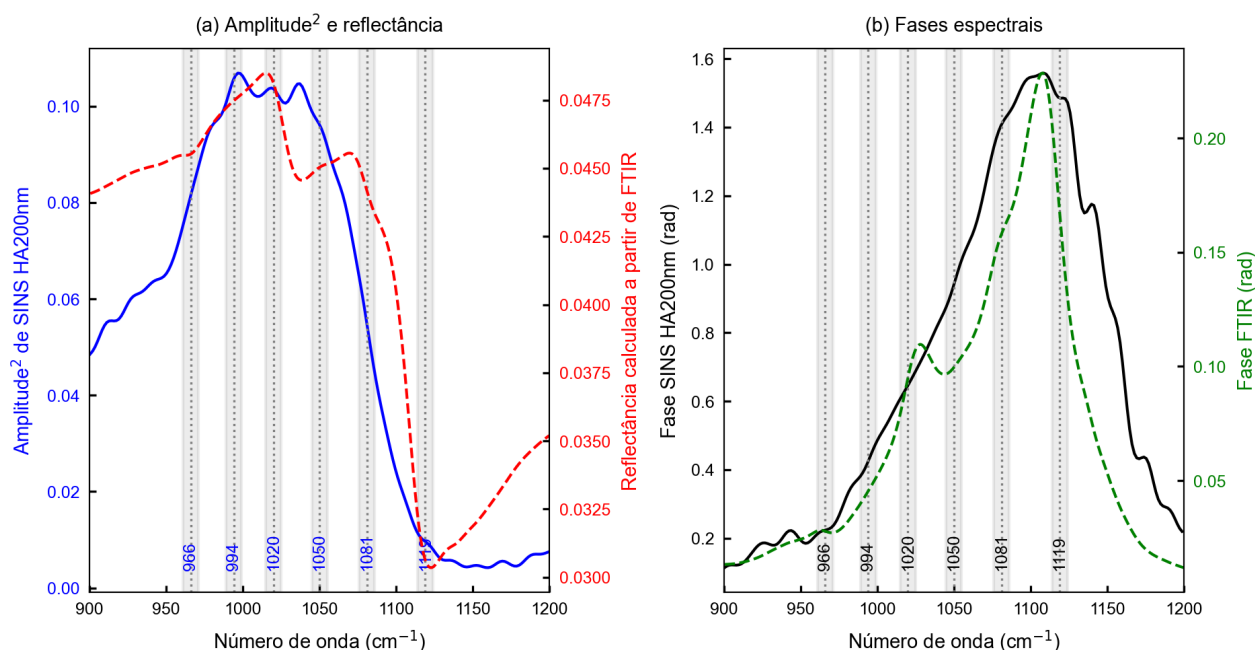


Figura 6.8: Respostas espectrais de SINS e FTIR para HA200nm. (a) Amplitude² do SINS e refletância calculada pela equação 4.18; (b) fase experimental e estimada pela equação 4.19.

Ainda que a associação entre a amplitude do SINS e um coeficiente de refletividade, bem como entre a amplitude ao quadrado e a refletância, deva ser tratada com cautela, o fato de essas grandezas parecerem seguir KKR análogas às observadas entre refletância e fase associada, conforme as Equações 4.18, 4.19, 4.6 e 4.5, introduz uma questão fundamental. Esse comportamento suscita uma incógnita importante: até que ponto as KKR podem ser utilizadas na interpretação dos sinais de SINS. Por essa razão, neste trabalho exploramos como as KKR podem ser empregadas em conjunto com modelos teóricos, como o modelo FDM, e se é possível calcular propriedades ópticas de materiais a partir dos dados obtidos por SINS.

6.1.4 Espectro infravermelho teórico da hidroxiapatita por DFT

Com o objetivo de compreender a resposta vibracional da HA, em especial a contribuição dos grupos fosfato na região em torno de 1050 cm^{-1} , foram realizados cálculos teóricos do espectro infravermelho por DFT. A estrutura da HA foi descrita a partir da fase hexagonal, utilizando como referência os parâmetros experimentais de rede $a = b = 9,4146 \text{ Å}$, $c = 6,8745 \text{ Å}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ [25]. Após a otimização estrutural, observou-se um ligeiro aumento nos parâmetros de rede em relação aos valores experimentais, com diferenças da ordem de 0,5 a 2%, o que indica boa concordância entre a descrição teórica e a estrutura reportada experimentalmente.

Os parâmetros estruturais otimizados para a HA foram $a = b = 9,5866 \text{ Å}$, $c = 6,8947 \text{ Å}$, $\alpha = \beta =$

90° e $\gamma = 120^\circ$, conforme mostrado na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Parâmetros estruturais otimizados para a hidroxiapatita (HA).

Parâmetro	HA
a (Å)	9,5866
b (Å)	9,5866
c (Å)	6,8947
α ($^\circ$)	90,0
β ($^\circ$)	90,0
γ ($^\circ$)	120,0

A célula unitária da HA contém 44 átomos, totalizando 132 graus de liberdade. A partir das coordenadas cartesianas dos átomos na célula unitária, a representação redutível dos modos normais pode ser escrita como

$$\Gamma_{\text{total}} = 22A + 22B + 22E_1 + 22E_2. \quad (6.1)$$

Desses modos, 66 são ativos no infravermelho, correspondendo a

$$\Gamma_{\text{IR}} = 22A + 22E_1, \quad (6.2)$$

enquanto 110 são ativos em Raman,

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 22A + 22E_1 + 22E_2, \quad (6.3)$$

e 22 permanecem inativos, associados à simetria B . Após a exclusão dos modos acústicos de frequência nula, não foram observadas frequências negativas ou imaginárias, indicando que a geometria obtida corresponde a um mínimo estável na superfície de energia potencial.

A análise do espectro calculado mostra que a região entre 900 e 1100 cm^{-1} é dominada por bandas associadas principalmente aos modos internos dos tetraedros fosfato. As frequências teóricas obtidas nessa faixa estão apresentadas na Tabela 6.3. Para facilitar a interpretação, os respectivos padrões de deslocamento atômico foram representados na Figura 6.9, na qual os modos vibracionais são identificados de a a l , em correspondência direta com a tabela.

Tabela 6.3: Bandas no infravermelho calculadas para a HA na região entre 900 e 1100 cm⁻¹.

Modo	Frequência (cm ⁻¹)	Simetria
a	904,8	A
b	905,0	E ₁
c	905,0	E ₁ [*]
d	974,0	A
e	979,9	E ₁
f	979,9	E ₁ [*]
g	985,3	A
h	985,4	E ₁
i	985,4	E ₁ [*]
j	1030,9	E ₁
k	1030,9	E ₁ [*]
l	1032,6	A

Entre as bandas calculadas, destaca-se o conjunto situado em 985,3 e 985,4 cm⁻¹, atribuído às vibrações do grupo fosfato. Quando esses valores são comparados com os resultados experimentais na mesma faixa espectral, observa-se um deslocamento aproximado de 60 cm⁻¹, correspondente a um erro da ordem de 5%, o que pode ser considerado satisfatório dentro das limitações inerentes ao tratamento teórico empregado.

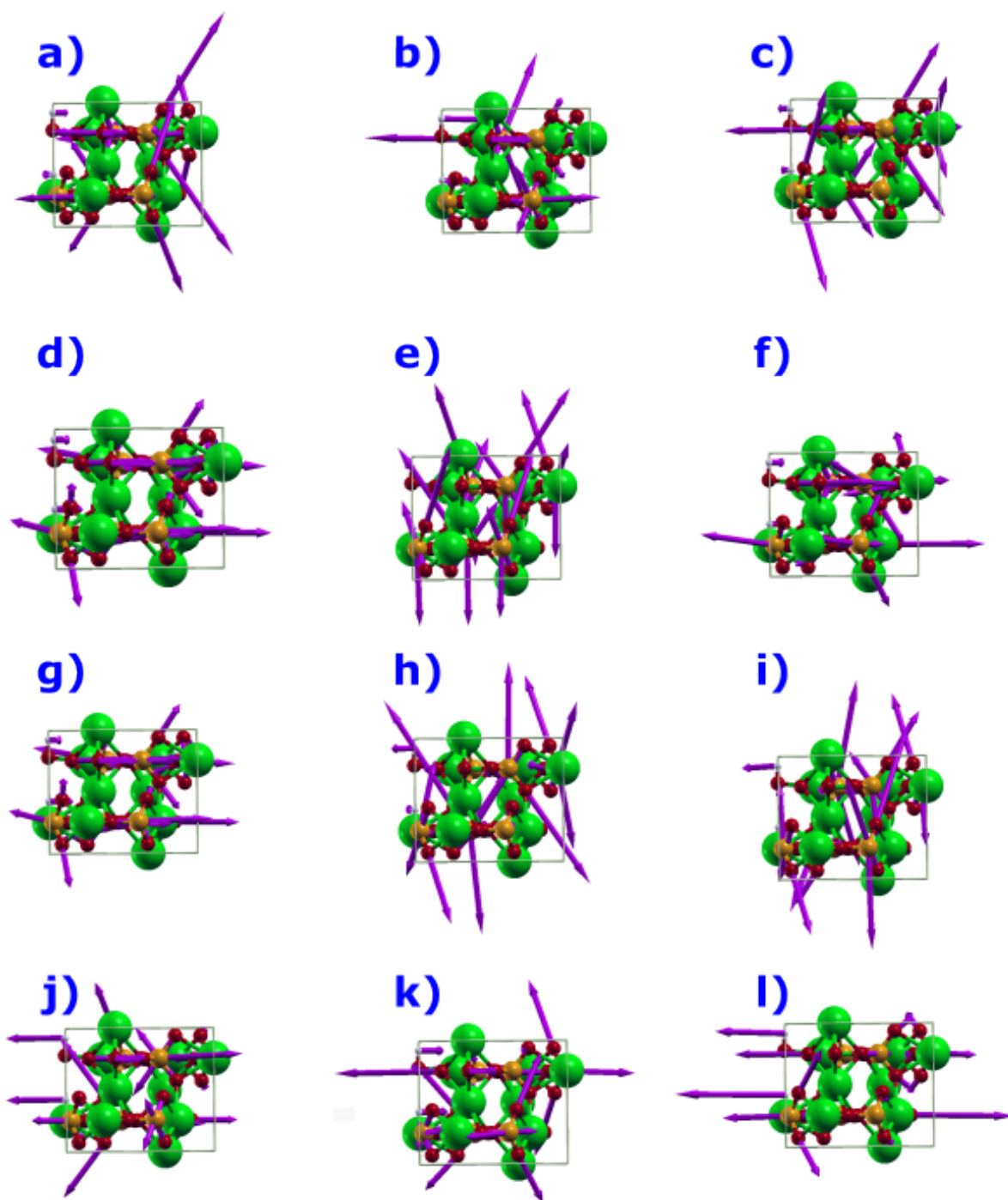


Figura 6.9: Modos vibracionais calculados por DFT para a hidroxiapatita (HA) na região entre 900 e 1100 cm^{-1} . Os modos representados correspondem a: a = 904,8 cm^{-1} (A), b = 905,0 cm^{-1} (E_1), c = 905,0 cm^{-1} (E_1^*), d = 974,0 cm^{-1} (A), e = 979,9 cm^{-1} (E_1), f = 979,9 cm^{-1} (E_1^*), g = 985,3 cm^{-1} (A), h = 985,4 cm^{-1} (E_1), i = 985,4 cm^{-1} (E_1^*), j = 1030,9 cm^{-1} (E_1), k = 1030,9 cm^{-1} (E_1^*) e l = 1032,6 cm^{-1} (A). As setas em roxo indicam a direção e o sentido dos deslocamentos atômicos associados a cada vibração. Os átomos de cálcio estão indicados em verde, os de oxigênio em vermelho, os grupos fosfato em laranja e os átomos de hidrogênio em branco.

A inspeção visual dos modos apresentados na Figura 6.9 mostra que, nessa região espectral, há

contribuição predominante dos átomos que compõem os tetraedros fosfato, em concordância com a atribuição das bandas aos modos vibracionais internos desse grupo. Além disso, a análise dos vetores de deslocamento indica que, para a transição em $985,3\text{ cm}^{-1}$, existe uma componente significativa orientada ao longo da direção do campo elétrico externo.

Esse aspecto é particularmente relevante porque, sob excitação preferencial ao longo da direção z , tal componente tende a acoplar-se de maneira mais eficiente ao campo eletromagnético incidente, resultando em aumento da intensidade da banda correspondente no espectro calculado. Na representação vetorial da Figura 6.9, os vetores de deslocamento atômico são mostrados em roxo, enquanto os átomos de cálcio estão indicados em verde, os de oxigênio em vermelho, os grupos fosfato em laranja e os átomos de hidrogênio em branco.

6.2 Acoplamento das bandas vibracionais em sistemas ordenados e desordenados

Os resultados experimentais mostram que, em sistemas mais ordenados, como o filme HA300nm, a amplitude do sinal de SINS apresenta uma resposta vibracional preferencial em torno de 1055 cm^{-1} . Em filmes de menor espessura, esse comportamento deixa de ser observado de forma evidente, sugerindo que a seleção preferencial de determinadas bandas vibracionais já não ocorre da mesma maneira. Embora a espessura desempenhe um papel importante, por estar relacionada à quantidade de osciladores efetivamente detectados, os resultados indicam que o grau de ordenamento estrutural do material também exerce influência decisiva sobre a resposta espectral observada [11, 17].

Uma interpretação consistente para esse comportamento pode ser proposta a partir da análise da Figura 6.10, correspondente ao modo vibracional em $985,3\text{ cm}^{-1}$, de simetria A. As forças resultantes representadas em relação ao plano (002) indicam que os vetores associados a essa vibração apresentam uma orientação preferencial aproximadamente paralela à direção do feixe fortemente polarizado utilizado no experimento de SINS. Na nanoespectroscopia em campo próximo, a resposta óptica local depende da projeção do dipolo de transição vibracional em relação ao campo elétrico local intensificado ao longo do eixo da ponta, o que torna a técnica sensível à orientação molecular, à cristalinidade e ao grau de desordem estrutural [11, 15].

Como a excitação ocorre predominantemente ao longo da direção z , devido à ação de um campo elétrico externo aproximadamente perpendicular à superfície, modos vibracionais que apresentam componente significativa nessa direção tendem a interagir de forma mais eficiente com o campo incidente. Assim, em sistemas mais ordenados, as frequências vibracionais detectadas com maior intensi-

dade por SINS tendem a corresponder àquelas cujos vetores vibracionais possuem componente relevante ao longo da direção do campo elétrico aplicado. Essa hipótese fornece uma explicação plausível para a preferencialização da banda em torno de $1050\text{--}1055\text{ cm}^{-1}$ observada no filme HA300nm [11,17]. Além disso, a literatura mostra que, em sistemas mais ordenados, o acoplamento entre dipolos vibracionais pode favorecer o surgimento de respostas coletivas sensíveis ao ordenamento local, à orientação relativa dos dipolos e à formação de domínios, modificando tanto a intensidade quanto a posição espectral das bandas observadas [17].

Em sistemas mais desordenados, embora diversos modos vibracionais ainda possam ser detectados, não se observa a mesma seletividade espectral. Esse comportamento é compatível com os resultados obtidos para o filme HA200nm e para espessuras menores, nos quais a ausência de um ordenamento estrutural mais pronunciado parece reduzir a resposta preferencial de determinadas bandas. Esse quadro também está de acordo com observações da literatura de s-SNOM, segundo as quais heterogeneidades locais e desordem estrutural afetam de maneira importante a resposta vibracional medida em nanoescala [11, 15].

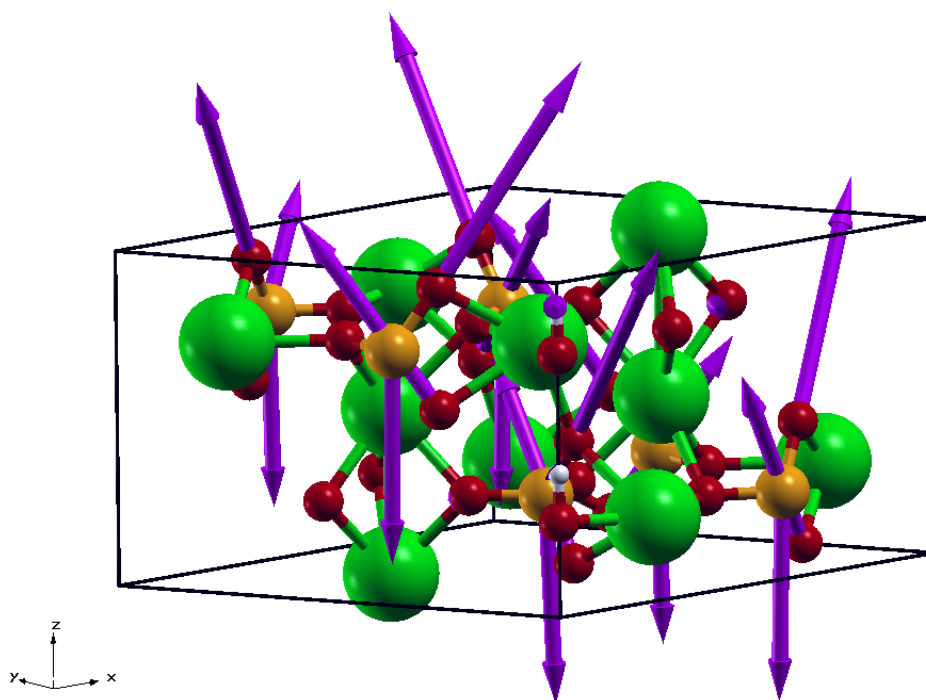


Figura 6.10: Vetores de força do modo vibracional em $985,3\text{ cm}^{-1}$ da HA, projetados em relação ao plano (002). A orientação preferencial desses vetores favorece o acoplamento com o campo elétrico na direção z.

No caso do FTIR convencional, esse efeito não se manifesta da mesma maneira, pois a resposta espectral corresponde, em geral, à média espacial de um conjunto muito maior de osciladores vibracionais, sem a mesma seletividade local proporcionada pela nanoespectroscopia em campo

próximo [12, 15]. Em consequência, a resposta obtida por FTIR tende a refletir de forma mais global o conjunto dos modos ativos do material, sem favorecer de maneira tão marcada aqueles orientados ao longo de uma direção específica. Esse aspecto pode contribuir para explicar tanto as semelhanças quanto as diferenças observadas entre os espectros apresentados nas Figuras 6.7 e 6.8. Essa hipótese poderá ser investigada em trabalhos futuros por meio de experimentos de FTIR com luz polarizada, bem como com filmes que apresentem crescimento preferencial em diferentes orientações cristalográficas.

Capítulo 7

Resultados parte C: Reconstrução de Fase e Propriedades Ópticas em SINS por meio do FDM e das KKR

No Capítulo 6, a análise dos espectros experimentais de SINS dos filmes finos de HA permitiu discutir a amplitude e a fase como grandezas complementares, especialmente quando avaliadas com o auxílio das KKR. A comparação com os espectros de FTIR e o uso do SRIM sugeriram possíveis conexões entre a resposta vibracional macroscópica e a resposta local medida por SINS.

Entretanto, a abordagem baseada no SRIM deve ser entendida como uma descrição efetiva dos espectros, não como uma representação completa da interação ponta–amostra. Nesse contexto, este capítulo introduz uma formulação complementar baseada no FDM, com o objetivo de examinar, dentro das hipóteses do modelo, a relação entre amplitude normalizada, fase normalizada e consistência causal.

Assim, a abordagem FDM–KKR é utilizada como uma ferramenta de análise e verificação física, e não como uma relação universal para todos os sistemas de SINS. Sua aplicabilidade depende da normalização dos sinais, do intervalo espectral considerado e do comportamento da resposta óptica efetiva do sistema.

7.1 Reconstrução da função dielétrica por meio das KKR

O uso das KKR para obter uma componente da função dielétrica a partir da outra, isto é, a parte real a partir da parte imaginária ou vice-versa, constitui um procedimento amplamente utilizado em espectroscopia óptica. Neste trabalho, a função dielétrica simulada do PMMA, calculada a partir do

modelo de osciladores de Lorentz da equação 3.61, foi analisada utilizando as relações apresentadas nas equações 3.62 e 3.63. Os resultados são mostrados na Fig. 7.1.

A Fig. 7.1(a) apresenta a parte real da função dielétrica e sua reconstrução a partir da componente imaginária. A Fig. 7.1(b) mostra a componente imaginária e sua reconstrução a partir da parte real. Observa-se uma concordância geral entre as curvas calculadas e reconstruídas, indicando que o procedimento numérico é compatível com a estrutura causal do modelo dielétrico utilizado [121,124].

Entretanto, pequenas diferenças podem surgir devido à janela espectral finita empregada na integração, à discretização dos dados e ao método numérico utilizado. Portanto, a concordância obtida deve ser interpretada como uma evidência de consistência interna do modelo dentro do intervalo analisado, e não como uma reconstrução exata em todo o espectro eletromagnético. Em princípio, as KKR exigem informação espectral em uma faixa muito ampla. No entanto, em aplicações numéricas e experimentais, a integração é necessariamente limitada a uma janela finita, o que pode produzir oscilações artificiais e desvios próximos às bordas espectrais [128,149].

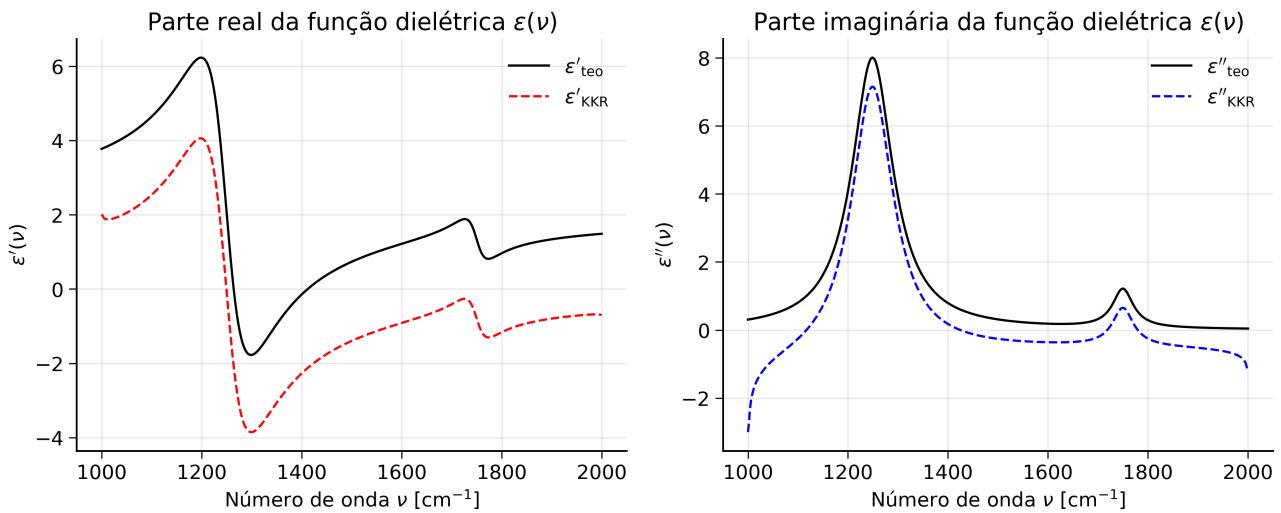


Figura 7.1: Função dielétrica simulada do PMMA. (a) Componente real calculada teoricamente e reconstruída a partir da parte imaginária utilizando as KKR da equação 3.62. (b) Componente imaginária obtida teoricamente e reconstruída a partir da parte real utilizando a equação 3.63. As diferenças próximas às bordas espectrais estão associadas principalmente à janela finita de integração, à discretização dos dados e ao procedimento numérico utilizado.

É importante destacar que eventuais valores negativos ou oscilações observadas na componente imaginária reconstruída não devem ser interpretados necessariamente como absorção negativa do material. Esses efeitos podem estar associados ao truncamento espectral, à amostragem dos dados e à forma como o valor principal de Cauchy é implementado numericamente. Dessa forma, a análise deve considerar não apenas a qualidade visual da reconstrução, mas também os limites impostos pela

janela espectral e pelo método de integração.

7.2 Parâmetros complexos do FDM: α_{eff} , $\beta(\omega)$ e KKR

No FDM, a resposta óptica local é descrita por grandezas complexas, entre as quais se destacam a polarizabilidade efetiva α_{eff} e o coeficiente eletrostático de reflexão $\beta(\omega)$. O coeficiente $\beta(\omega)$ depende diretamente da função dielétrica do material, conforme

$$\beta(\omega) = \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 1}. \quad (7.1)$$

Como $\beta(\omega)$ é construído a partir de uma função dielétrica causal, espera-se que, sob condições apropriadas de analiticidade, suas partes real e imaginária apresentem comportamento compatível com as KKR. Essa compatibilidade é avaliada numericamente na Fig. 7.2.

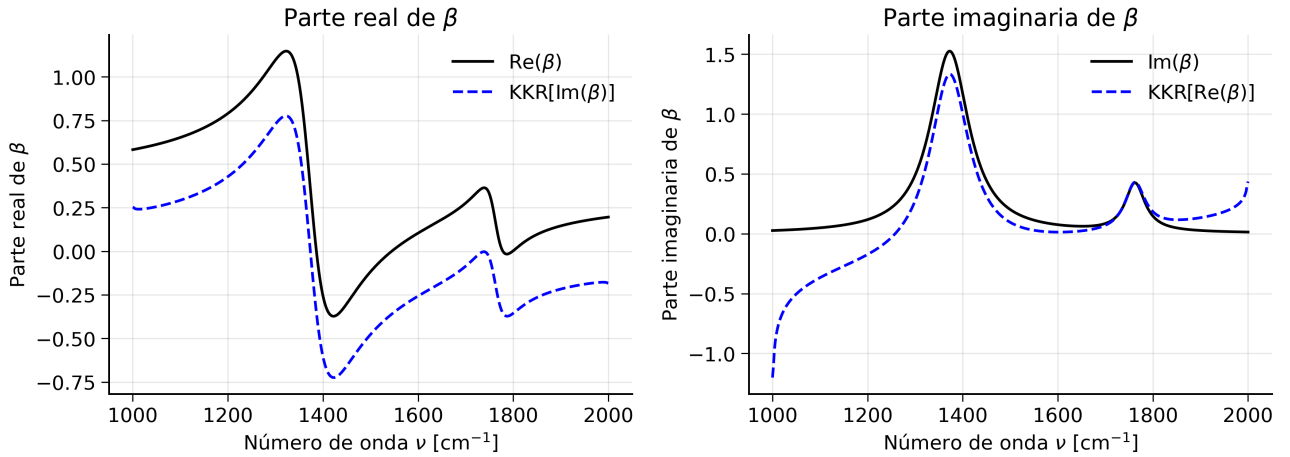


Figura 7.2: Comparação entre as partes real e imaginária do parâmetro $\beta(\omega) = [\epsilon(\omega) - 1]/[\epsilon(\omega) + 1]$ e suas respectivas reconstruções obtidas por meio das KKR. (a) Parte real de $\beta(\omega)$ e reconstrução a partir da parte imaginária usando a equação 4.20. (b) Parte imaginária de $\beta(\omega)$ e reconstrução a partir da parte real usando a equação 4.21.

Os resultados sugerem que $\beta(\omega)$ apresenta uma resposta compatível com as KKR dentro da faixa espectral analisada. Esse comportamento é coerente com o fato de que a função dielétrica utilizada no modelo foi construída a partir de osciladores de Lorentz, os quais satisfazem naturalmente as condições de causalidade e analiticidade [121, 126].

A polarizabilidade efetiva α_{eff} , por outro lado, possui uma dependência mais complexa, pois incorpora parâmetros geométricos da ponta, distância ponta–amostra, acoplamento eletrostático e a própria resposta do material. Por esse motivo, não se deve afirmar que α_{eff} segue diretamente as mesmas formas das KKR aplicadas à função dielétrica. Ainda assim, como grandeza complexa

efetiva, sua resposta pode ser examinada por meio de formas generalizadas baseadas na transformada de Hilbert, conforme indicado nas equações 4.22 e 4.23 [148, 157].

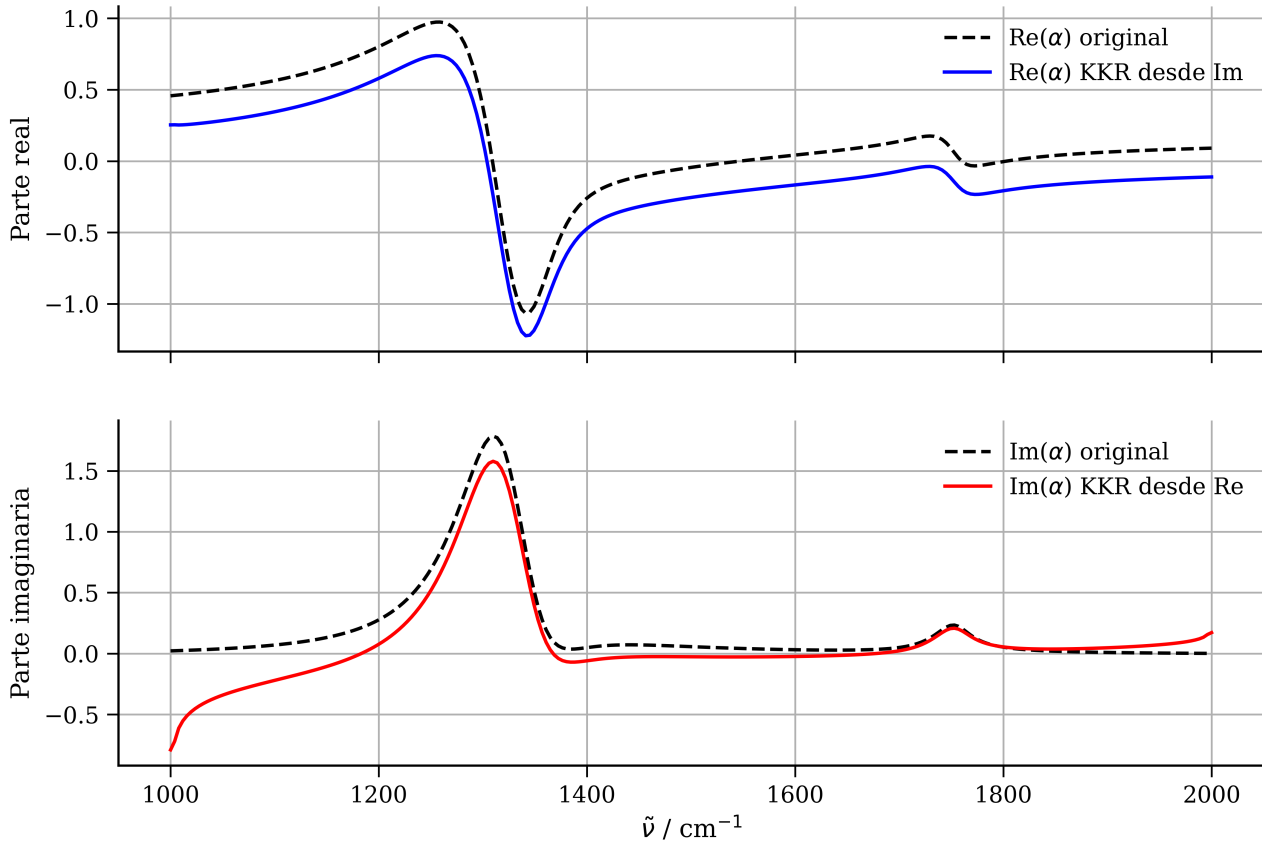


Figura 7.3: Comparação entre as componentes calculadas e reconstruídas por meio das KKR da polarizabilidade efetiva α_{eff} . (a) Componente imaginária reconstruída a partir da parte real usando a equação 4.22. (b) Componente real reconstruída a partir da parte imaginária utilizando a equação 4.23. A reconstrução deve ser interpretada como um teste de consistência da resposta complexa efetiva dentro das hipóteses do FDM.

Esses resultados sugerem que a estrutura complexa associada ao FDM pode ser examinada de forma compatível com as KKR, desde que a resposta efetiva seja suficientemente suave, causal e bem comportada dentro da região espectral considerada. Portanto, a relação entre FDM e KKR deve ser entendida como uma formulação de consistência analítica, e não como uma prova de validade universal para qualquer sistema de campo próximo.

7.3 Relação entre amplitude normalizada e fase normalizada no FDM-KKR

No contexto experimental, os sinais de SINS são frequentemente apresentados em termos da amplitude normalizada e da diferença de fase em relação a uma referência. Dentro do FDM, a amplitude normalizada pode ser aproximada por

$$S_n(\omega) = \frac{S_{n,A}(\omega)}{S_{n,B}(\omega)} \approx \left| \frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega)}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega)} \right|. \quad (7.2)$$

De forma análoga, a fase normalizada pode ser escrita como

$$\phi_n(\omega) = \phi_{n,A}(\omega) - \phi_{n,B}(\omega) \approx \arg \left[\frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega)}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega)} \right]. \quad (7.3)$$

A aplicação das KKR não implica uma relação direta e independente entre amplitude e fase em qualquer condição experimental. De maneira mais rigorosa, as KKR relacionam as partes real e imaginária de uma função complexa analítica, ou do logaritmo dessa função quando se deseja conectar módulo e fase. Assim, a fase normalizada pode ser associada à parte imaginária de $\ln \tilde{S}_n(\omega)$, enquanto o logaritmo da amplitude normalizada corresponde à sua parte real. Nesse sentido, a relação entre amplitude e fase surge da analiticidade da resposta complexa efetiva [128, 129, 149].

A forma funcional da reconstrução de fase pode ser escrita como

A forma funcional da reconstrução de fase pode ser escrita, de maneira aproximada, como

$$\phi_n(\omega) \approx -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{\ln \left| \frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega')}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega')} \right|}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (7.4)$$

Nessa expressão, $\mathcal{P}$ indica o valor principal de Cauchy, e os limites ω_1 e ω_2 representam a janela espectral utilizada no cálculo numérico. Como a integração é realizada em uma faixa finita, a fase reconstruída deve ser interpretada como uma aproximação dentro do intervalo analisado, e não como uma reconstrução exata em todo o domínio espectral.

De forma complementar, a aproximação diferencial pode ser expressa como

$$\phi_n(\omega) \propto 2\pi \ln \left| \frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega)}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega)} \right| + \omega \frac{d}{d\omega} \ln \left| \frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega)}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega)} \right|. \quad (7.5)$$

A equação 7.4 fornece uma rota numérica para estimar a fase a partir da amplitude normalizada, enquanto a equação 7.5 fornece uma aproximação analítica local. No entanto, ambas devem ser interpretadas dentro das hipóteses do FDM, da normalização adotada e da validade da resposta efetiva como função causal da frequência.

A comparação entre a fase obtida diretamente pelo FDM e as fases reconstruídas por meio das formas funcional e diferencial das KKR é apresentada na Fig. 7.4. A concordância geral observada sugere que a amplitude e a fase normalizadas são compatíveis com uma descrição efetiva causal dentro do intervalo espectral analisado. No entanto, diferenças locais podem ocorrer, especialmente próximas às bordas espectrais ou em regiões associadas a variações abruptas da resposta óptica.

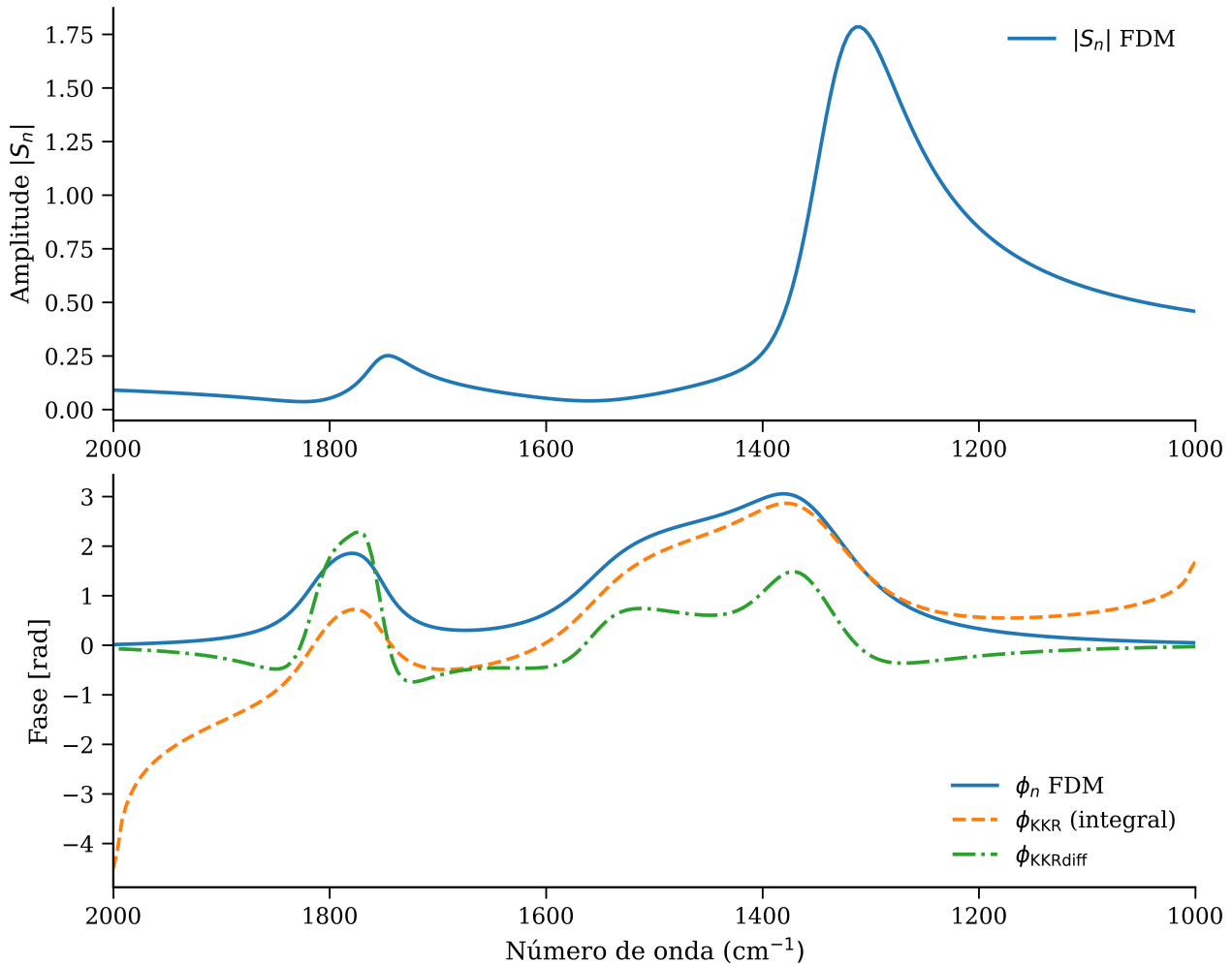


Figura 7.4: (a) Espectro de amplitude da polarizabilidade efetiva normalizada, $|\alpha_{\text{eff},n,A}/\alpha_{\text{eff},n,B}|$, calculado no contexto do FDM. (b) Comparação entre a fase normalizada obtida pelo FDM e as fases reconstruídas a partir das formas funcional e diferencial das KKR. A concordância deve ser interpretada como evidência de consistência interna da aproximação FDM–KKR, e não como uma relação universal para todos os sistemas de SINS.

7.4 Discussão sobre a normalização e os observáveis experimentais

Em medições experimentais de SINS e nano-FTIR, é comum utilizar a razão entre as amplitudes da amostra e da referência, juntamente com a diferença de fase correspondente, para reduzir contribuições instrumentais, geométricas e associadas ao fundo experimental. No entanto, essa redução não deve ser interpretada como uma eliminação completa de todos os efeitos externos ao material.

Dentro da normalização simplificada considerada na equação 7.5, alguns fatores comuns associados ao campo incidente e à resposta da referência podem ser parcialmente compensados. Entretanto, contribuições residuais relacionadas à geometria da ponta, efeitos de antena, acoplamento dependente do momento, processo de demodulação e múltiplos espalhamentos podem permanecer. Portanto, a proporcionalidade sugerida pela forma diferencial das KKR deve ser compreendida como uma aproximação válida apenas dentro das hipóteses do FDM–KKR.

A resposta complexa normalizada do sistema pode ser escrita, de maneira aproximada, como

$$\tilde{S}_n(\omega) = S_n(\omega)e^{i\phi_n(\omega)}. \quad (7.6)$$

A partir dessa expressão, as componentes real e imaginária da resposta normalizada podem ser representadas por

$$\Re[\tilde{S}_n(\omega)] = S_n(\omega) \cos[\phi_n(\omega)], \quad (7.7)$$

$$\Im[\tilde{S}_n(\omega)] = S_n(\omega) \sin[\phi_n(\omega)]. \quad (7.8)$$

No contexto da aproximação FDM–KKR, essas componentes podem ser relacionadas, de forma efetiva, à razão entre as polarizabilidades efetivas da amostra e da referência. Assim, a normalização permite construir uma resposta complexa relativa, útil para comparar amplitude e fase dentro de uma mesma estrutura analítica. Contudo, essa representação não elimina completamente a complexidade da interação ponta–amostra, devendo ser interpretada como uma aproximação operacional para avaliar a consistência entre os observáveis experimentais.

$$\Re \left[\frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega)}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega)} \right] \propto S_n(\omega) \cos[\phi_n(\omega)], \quad (7.9)$$

$$\Im \left[\frac{\alpha_{\text{eff},n,A}(\omega)}{\alpha_{\text{eff},n,B}(\omega)} \right] \propto S_n(\omega) \sin[\phi_n(\omega)]. \quad (7.10)$$

Essas relações permitem representar, de forma aproximada, a amplitude e a fase normalizadas como componentes complementares de uma resposta complexa efetiva. No entanto, essa interpretação depende da validade da aproximação de normalização, da redução dos fatores instrumentais comuns e da possibilidade de descrever a contribuição dominante do sinal por meio da polarizabilidade efetiva. Portanto, as equações 7.9 e 7.10 devem ser entendidas como relações aproximadas dentro das hipóteses do FDM, e não como identidades gerais válidas para qualquer configuração experimental.

A partir dessas componentes, as formas generalizadas das KKR podem ser utilizadas como teste de consistência entre as partes real e imaginária da resposta normalizada. Nesse sentido, a reconstrução de uma componente a partir da outra permite avaliar se o sinal experimental ou simulado apresenta comportamento compatível com uma função complexa causal dentro da faixa espectral estudada.

Além disso, essa formulação é compatível com interpretações baseadas no método de fasores, nas quais amplitude e fase são tratadas como componentes de uma resposta complexa utilizada para discriminar materiais ou regiões com respostas ópticas distintas [158]. No entanto, essa compatibilidade deve ser entendida no sentido de que a amplitude e a fase normalizadas fornecem representações complementares da resposta efetiva, e não no sentido de que ambas carregam necessariamente toda a informação óptica do material em qualquer regime experimental.

7.5 Limitações do modelo FDM–KKR

Uma das principais limitações desta abordagem analítica está relacionada à dependência do comportamento da função dielétrica do material. As relações de KKR exigem que a grandeza analisada possa ser tratada como uma resposta causal, analítica e bem comportada no domínio da frequência. Assim, quando a função dielétrica apresenta descontinuidades fortes, respostas abruptas, comportamento não local ou contribuições que não possam ser representadas adequadamente por funções compatíveis com as condições de causalidade e analiticidade, a conexão entre as partes real e imaginária das grandezas ópticas pode não ser preservada de forma direta. Consequentemente, a relação entre amplitude normalizada e fase normalizada deve ser interpretada como uma aproximação efetiva, e não como uma relação universal.

Além disso, o procedimento de normalização desempenha um papel fundamental na aplicação do formalismo FDM–KKR. A normalização em relação a uma referência pode reduzir contribuições instrumentais, efeitos de fundo e variações associadas à geometria experimental. No entanto, ela não elimina necessariamente todos os efeitos relacionados à ponta, ao acoplamento eletromagnético local, à geometria de medição ou à resposta radiativa do sistema. Portanto, a aplicação do modelo deve ser feita com cautela, considerando que a normalização permite aproximar a resposta medida por uma

função complexa efetiva, mas não garante, por si só, a remoção completa de todas as contribuições extrínsecas.

Outra limitação importante está relacionada ao uso de uma janela espectral finita. As KKR, em sua formulação ideal, requerem o conhecimento da resposta óptica em uma faixa espectral ampla. Em aplicações experimentais, entretanto, a integração é realizada em um intervalo limitado, o que pode gerar artefatos numéricos, oscilações nas bordas e desvios locais entre as fases reconstruídas e calculadas. Dessa forma, a qualidade da reconstrução depende não apenas da validade física do modelo, mas também da escolha da janela espectral, da densidade de pontos, do tratamento das singularidades e do método de integração utilizado [128, 149].

A formulação apresentada também não inclui explicitamente a dependência completa do coeficiente de reflexão em relação ao momento no plano, $r_p(q, \omega)$. Em descrições mais completas da interação ponta–amostra, o sinal de campo próximo resulta de uma distribuição ponderada de momentos evanescentes gerados pela ponta, e não apenas de uma função dependente da frequência. Modelos como o *lightning-rod model* incorporam essa dependência de forma mais detalhada [117]. Assim, a presente abordagem não resolve diretamente a contribuição completa dependente de q , mas assume que, após a demodulação harmônica e a normalização, a resposta dominante pode ser representada por uma polarizabilidade efetiva dependente da frequência.

Essa aproximação pode ser considerada adequada principalmente em regimes nos quais a resposta dielétrica é relativamente suave, as ressonâncias são fracas ou moderadas, os filmes são razoavelmente homogêneos e a geometria experimental permite representar a interação ponta–amostra por uma resposta efetiva. Em filmes finos, essa condição pode depender da relação entre a espessura do filme, o raio efetivo da ponta e o comprimento característico do campo próximo. Estudos anteriores de nano-FTIR em filmes orgânicos mostraram que a resposta espectral normalizada pode ser interpretada em termos de contrastes efetivos de amplitude e fase, dependendo da relação entre a espessura do filme e o comprimento característico imposto pela ponta [159].

Por outro lado, a aproximação FDM–KKR pode se tornar insuficiente em materiais com absorção muito forte, respostas abruptas, forte anisotropia, acoplamento não local, efeitos de antena, perdas radiativas relevantes, espalhamento múltiplo ou forte dependência explícita do momento. Nesses casos, modelos eletrodinâmicos mais completos, ou abordagens que incluam explicitamente $r_p(q, \omega)$, devem ser considerados para uma descrição quantitativa mais rigorosa [33, 117, 160].

Também é importante enfatizar que sistemas anisotrópicos, não lineares e fortemente não locais não foram demonstrados de maneira explícita nesta parte do trabalho. Embora a análise em função da espessura forneça indicações sobre a robustez da reconstrução em geometrias de filmes finos, ela não constitui uma validação completa para materiais anisotrópicos, respostas ópticas não lineares ou

sistemas dominados por acoplamento não local. Portanto, possíveis extensões para esses sistemas devem ser consideradas como perspectivas futuras, e não como resultados já demonstrados nesta tese.

Dessa forma, o formalismo FDM–KKR deve ser entendido como uma ferramenta analítica complementar para avaliar a consistência entre amplitude e fase em sinais normalizados de nano-FTIR/SINS, dentro de condições físicas bem definidas. O modelo não pretende substituir descrições eletrodinâmicas completas da interação ponta–amostra, mas oferecer uma aproximação útil para interpretar tendências espectrais, testar a coerência causal da resposta efetiva e orientar análises em sistemas nos quais a resposta normalizada possa ser tratada como uma função complexa bem comportada da frequência.

7.6 Condições de aplicabilidade da aproximação FDM–KKR

A formulação FDM–KKR adotada nesta tese assume que a resposta normalizada de campo próximo pode ser tratada como uma função complexa efetiva da frequência, $S_n(\omega)$. Essa hipótese não significa que a interação ponta–amostra completa seja independente da distribuição de momentos no plano. Em vez disso, significa que, após a demodulação harmônica e a normalização em relação a uma referência adequada, a contribuição dominante do sinal pode ser representada por uma polarizabilidade efetiva dentro do arcabouço do FDM.

A aproximação tende a ser mais adequada quando as seguintes condições são satisfeitas:

1. a resposta é normalizada em relação a uma referência apropriada, de modo a reduzir contribuições instrumentais, geométricas e de fundo;
2. a contribuição dominante do campo próximo surge de uma faixa limitada de momentos, determinada principalmente pelo raio da ponta, pela distância ponta–amostra e pela espessura do filme;
3. a função dielétrica do material é causal, suave e pode ser representada por funções bem comportadas, como osciladores do tipo Lorentz, dentro da janela espectral analisada;
4. as ressonâncias ópticas são fracas ou moderadas, evitando variações abruptas que possam comprometer a reconstrução de fase;
5. os efeitos não locais, as ressonâncias de antena, o espalhamento múltiplo, a forte anisotropia e o acoplamento dependente de q não dominam o sinal detectado;
6. a janela espectral utilizada na reconstrução é suficientemente ampla para capturar as principais contribuições dispersivas e absorptivas do sistema.

Fora dessas condições, a interpretação da amplitude e da fase normalizadas como componentes de uma resposta efetiva causal deve ser feita com maior cautela. Em particular, quando a resposta do material depende fortemente de $r_p(q, \omega)$, a redução para uma função efetiva $S_n(\omega)$ pode não ser suficiente. Nesses casos, a análise deve incorporar modelos mais completos que considerem explicitamente a distribuição de momentos evanescentes, a geometria real da ponta, a estrutura multicamada da amostra e os efeitos eletrodinâmicos associados.

No presente trabalho, essas hipóteses são utilizadas em sentido restrito. As simulações são baseadas em funções dielétricas do tipo oscilador, para as quais causalidade e analiticidade são naturalmente satisfeitas. Além disso, a motivação experimental vem de sinais normalizados de hidroxiapatita, nos quais a amplitude e a fase apresentaram comportamento compatível com uma relação do tipo KKR dentro da janela espectral analisada [31]. Esse comportamento sugere que, para filmes finos de hidroxiapatita sob as condições de medida e normalização utilizadas, a interação dependente de q pode ser representada por uma resposta efetiva causal. No entanto, isso deve ser interpretado como uma descrição efetiva e não como prova de que todos os sinais de campo próximo obedecem universalmente a uma única relação amplitude–fase.

Assim, a aplicabilidade das KKR ao sinal normalizado de campo próximo não é assumida de forma absoluta, mas avaliada por meio de testes de consistência experimental e numérica. Quando a fase reconstruída a partir da amplitude apresenta concordância com a fase medida ou calculada dentro da faixa espectral analisada, isso sugere que o sinal acessível experimentalmente é compatível com uma função complexa efetivamente analítica sob as condições consideradas.

Portanto, a formulação FDM–KKR deve ser entendida como um modelo de consistência analítica para sinais normalizados de SINS, útil para investigar se amplitude e fase se comportam como componentes de uma resposta complexa efetiva causal. O método não substitui descrições eletrodinâmicas completas, mas pode auxiliar na interpretação física dos sinais normalizados e na identificação de regimes em que a reconstrução de fase a partir da amplitude é plausível.

7.7 Considerações finais da seção

Os resultados apresentados nesta seção sugerem que a combinação entre FDM e KKR fornece uma ferramenta analítica útil para examinar a relação entre amplitude e fase normalizadas em SINS. A formulação permite discutir a fase como parte de uma resposta complexa efetiva, desde que a função normalizada seja suficientemente bem comportada e que as hipóteses do FDM sejam respeitadas.

Dessa forma, a principal contribuição desta análise não é propor uma teoria universal para a interação ponta–amostra, mas estabelecer uma rota de consistência entre o modelo analítico de di-

polo finito, as relações de Kramers–Kronig e os observáveis experimentais normalizados. Essa interpretação é especialmente relevante para sistemas nos quais os sinais de amplitude e fase apresentam comportamento suave e compatível com uma resposta óptica causal dentro da janela espectral estudada.

Por fim, a formulação apresentada deve ser vista como uma etapa intermediária entre a descrição analítica simplificada do FDM e modelos eletrodinâmicos mais completos. Sua utilidade reside em fornecer critérios de consistência para avaliar se os sinais normalizados de SINS podem ser tratados como uma resposta efetiva causal, contribuindo para uma interpretação mais cuidadosa da amplitude, da fase e das propriedades ópticas locais em nanoespectroscopia infravermelha.

Esses efeitos de borda destacam a necessidade de uma seleção cuidadosa da janela espectral e, quando possível, da utilização de técnicas de extrapolação ou funções de janela para minimizar o impacto do truncamento dos dados sobre a convergência da integral e sobre as grandezas físicas resultantes.

De forma análoga, a amplitude reconstruída a partir dos dados simulados de fase utilizando as KKR apresenta concordância geral com a referência. Embora as curvas não sejam idênticas, observa-se uma proporcionalidade entre elas, sugerindo que a correspondência entre amplitude e fase é preservada dentro das condições numéricas consideradas. Em dados experimentais de SINS, desvios adicionais podem surgir devido a contribuições instrumentais, etapas de amplificação óptica e eletrônica, ruído experimental, efeitos de fundo e limitações associadas ao procedimento de normalização.

Para o cálculo da função dielétrica, foram utilizadas as equações 3.56 e 3.57. Considerando que a amplitude de campo próximo medida em SINS pode ser tratada, de forma aproximada, como proporcional ao módulo da resposta óptica normalizada, introduziu-se um fator empírico de escala $A = 0.7$ na equação 3.46 antes da obtenção da função dielétrica. Assim, a resposta complexa corrigida foi expressa como

$$r(\omega) = A S_n(\omega) e^{-i\phi_n(\omega)}, \quad A = 0.7. \quad (7.11)$$

Esse fator de escala deve ser interpretado como um parâmetro de calibração ou ajuste empírico utilizado para aproximar a amplitude normalizada da resposta óptica efetiva empregada no cálculo das propriedades dielétricas. Em uma aplicação experimental mais rigorosa, esse fator poderia ser determinado a partir da medição de materiais de referência com propriedades ópticas conhecidas. Dessa forma, a introdução de A não elimina as limitações associadas à normalização, mas permite avaliar, de maneira controlada, a consistência entre amplitude, fase e função dielétrica reconstruída.

Com essa correção, a função dielétrica foi calculada utilizando as equações 3.59 e 3.60. A

comparação entre as funções dielétricas simuladas e aquelas obtidas a partir da amplitude e da fase corrigidas é apresentada na Fig. 7.5.

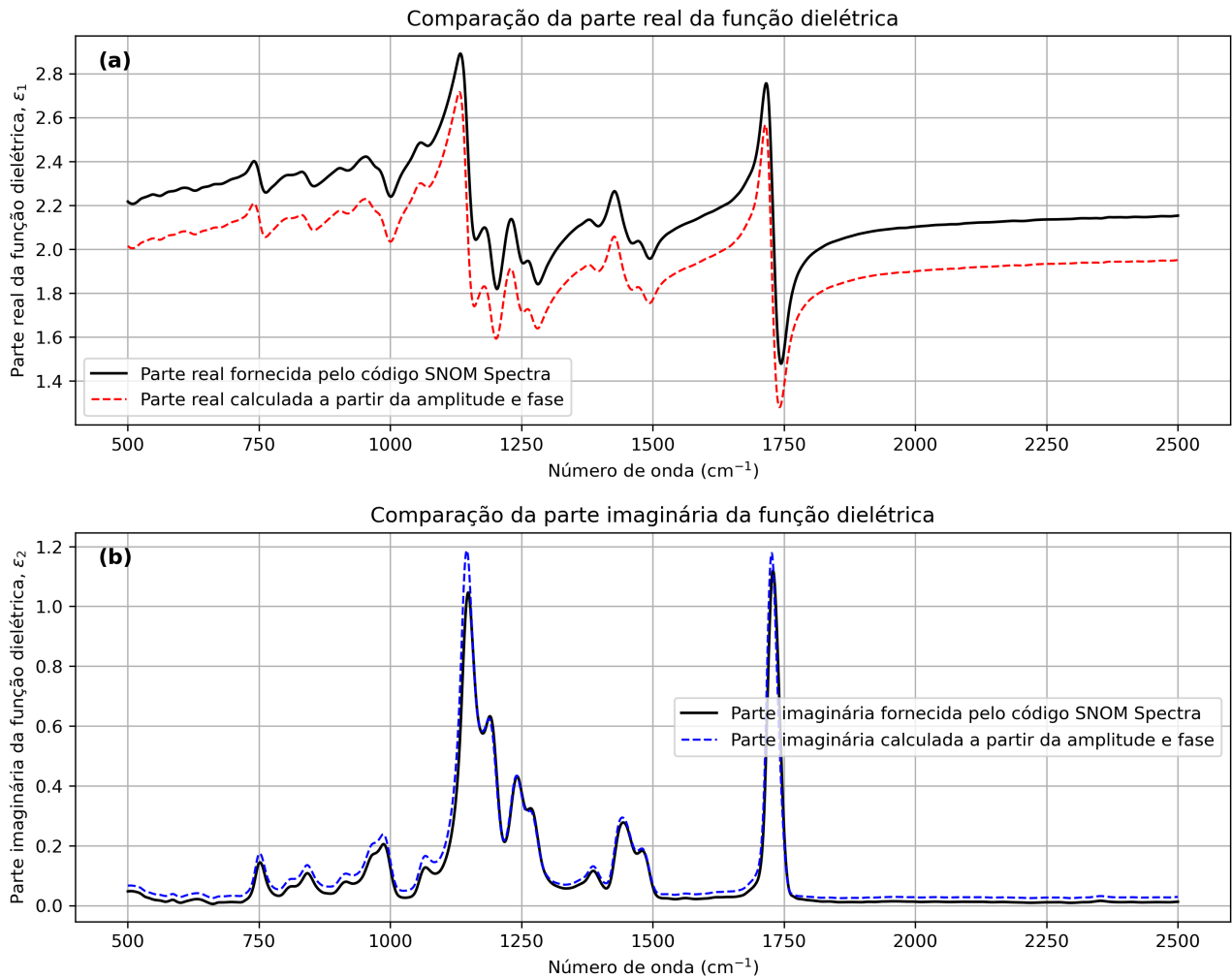


Figura 7.5: Comparação entre as funções dielétricas simuladas e aquelas obtidas a partir da amplitude e da fase corrigidas por meio do fator empírico $A = 0.7$. A concordância geral entre as curvas indica que a reconstrução fornece uma estimativa consistente das propriedades dielétricas dentro da janela espectral analisada, embora desvios locais possam ocorrer devido ao truncamento espectral, à normalização e ao procedimento numérico utilizado.

A Fig. 7.5 mostra que as partes real e imaginária da função dielétrica calculadas a partir da amplitude e da fase apresentam concordância geral com aquelas obtidas nas simulações. Esse resultado sugere que a combinação entre amplitude, fase e KKR pode constituir uma via promissora para estimar propriedades ópticas a partir de sinais espectrais normalizados. No entanto, essa reconstrução deve ser interpretada como uma aproximação dependente da calibração, da janela espectral e da validade da resposta complexa efetiva utilizada no modelo.

Em espectros experimentais obtidos por SINS, entretanto, o fator multiplicativo que relaciona

a amplitude normalizada à resposta óptica efetiva deve ser devidamente calibrado. Além disso, no tratamento dos dados, é necessário considerar as propriedades de escala, linearidade e proporcionalidade associadas às transformadas de Hilbert e às próprias KKR. Embora os resultados apresentados sejam promissores, essa análise ainda deve ser interpretada com cautela, uma vez que, em sistemas com absorção intensa, respostas abruptas ou forte modulação ressonante, podem surgir limitações na aplicação direta dessas relações. Isso torna necessário explorar alternativas complementares e compreender de forma mais detalhada as restrições envolvidas.

Uma vantagem importante dessa metodologia é que ela pode ser aplicada, em princípio, a diferentes ordens harmônicas utilizadas na demodulação experimental. Esse aspecto é particularmente relevante em estudos espectroscópicos por SINS, nos quais a escolha do harmônico depende de fatores como a razão sinal-ruído, a profundidade efetiva de interação do campo próximo e as propriedades ópticas específicas da amostra.

No entanto, é importante ressaltar que a forma funcional das KKR requer uma faixa espectral suficientemente ampla para minimizar distorções associadas às bordas de integração. Em contrapartida, a forma diferencial não sofre diretamente dessa limitação global, embora apresente maior sensibilidade a flutuações locais, ruído experimental e irregularidades no sinal de amplitude. Desse modo, ambas as abordagens podem ser consideradas ferramentas complementares para a reconstrução e análise da fase, cada uma com vantagens e limitações específicas.

No caso de respostas vibracionais com absorção intensa, fatores adicionais de correção ou procedimentos de regularização devem ser investigados e, possivelmente, implementados, a fim de garantir uma estimativa mais precisa das propriedades ópticas. Essa consideração é especialmente importante em materiais nos quais a amplitude medida por SINS apresenta forte modulação ressonante ou variações abruptas dentro da janela espectral analisada.

Capítulo 8

Conclusão

Esta tese teve como objetivo geral interpretar os espectros de SINS em filmes finos de HA, discutindo as relações entre amplitude e fase com base nas KKR, além de sua conexão com os modos vibracionais observados por FTIR. Os resultados permitem abordar esse objetivo de maneira estruturada, considerando as condições experimentais, os modelos adotados e as limitações inerentes à interpretação de sinais no infravermelho em escala nanométrica.

Produção e caracterização dos filmes

Os resultados estruturais e composicionais indicam que a formação dos filmes de HA ocorre de maneira evolutiva ao longo da espessura. Próximo ao substrato, observa-se menor cristalinidade, maior desordem estrutural e possível presença de fases precursoras. Com o aumento da espessura, verifica-se o desenvolvimento progressivo de regiões mais organizadas.

Esses resultados sugerem que a resposta vibracional dos filmes está diretamente relacionada à história de crescimento, à organização estrutural e às características composicionais resultantes do processo de deposição.

Avaliação dos modos vibracionais por FTIR e SINS

Os espectros de FTIR forneceram uma referência fundamental para a identificação dos modos vibracionais dos filmes, permitindo acompanhar a evolução das bandas associadas aos grupos fosfato. Por sua vez, os espectros de SINS revelaram que a resposta vibracional local depende de fatores como a interação ponta–amostra, a orientação dos modos vibracionais em relação ao campo local e as propriedades ópticas do material.

Portanto, a SINS não deve ser interpretada apenas como uma versão local da FTIR. A análise conjunta das duas técnicas possibilitou relacionar a resposta vibracional média da amostra à resposta

local obtida na nanoescala, sem pressupor que ambas representem a mesma grandeza física.

Interpretação da amplitude por meio do modelo SRIM

A amplitude dos espectros de SINS pôde ser descrita satisfatoriamente, nas condições analisadas, pelo Modelo de Interferometria Auto-Referenciada (SRIM), tomando como referência inicial as frequências obtidas por FTIR. Esse resultado sugere que os modos vibracionais identificados em escala macroscópica auxiliam na modelagem da resposta local observada em escala nanométrica.

Dessa forma, o SRIM demonstrou ser uma ferramenta útil para estabelecer uma ponte metodológica entre os espectros de FTIR e a amplitude medida por SINS.

Limitações do modelo SRIM para a fase

Os resultados indicam que o SRIM, quando utilizado isoladamente, apresenta limitações para descrever integralmente a fase experimental. Isso sugere que a fase pode conter informações adicionais associadas à resposta complexa do sistema e que sua interpretação não deve depender exclusivamente do ajuste da amplitude.

Nesse contexto, torna-se necessário adotar abordagens fundamentadas em causalidade e analiticidade, como as KKR, sempre respeitando as condições de validade e as limitações do modelo utilizado.

Aplicação das relações de Kramers–Kronig

A aplicação das KKR aos espectros de SINS indica que, após uma normalização adequada, a amplitude e a fase normalizadas podem ser analisadas como componentes correlacionadas de uma resposta complexa efetiva. Os resultados são compatíveis com uma descrição baseada em causalidade e analiticidade dentro da janela espectral considerada.

No entanto, essa compatibilidade refere-se aos sinais normalizados de amplitude e fase, e não necessariamente ao sinal experimental bruto. Este pode conter contribuições instrumentais, efeitos de fundo, acoplamentos não lineares e fatores associados à geometria experimental, dificultando a aplicação direta das KKR.

Correlação entre FTIR e SINS

A metodologia proposta permitiu discutir uma correlação entre os modos vibracionais identificados por FTIR e aqueles observados nos espectros de SINS. Essa correlação torna-se mais consistente

quando a amplitude é analisada por meio do SRIM e a fase é avaliada com o auxílio das KKR.

Ainda assim, essa relação deve ser interpretada com cautela, pois a resposta nano-infravermelha depende de fatores locais que não estão presentes de forma direta nos espectros convencionais de FTIR.

Metodologia para a estimação de propriedades ópticas

A abordagem que combina o Modelo de Dipolo Finito (FDM) e as KKR permitiu examinar a consistência entre as partes real e imaginária de grandezas complexas efetivas, como a polarizabilidade efetiva e os parâmetros associados à resposta óptica local. Essa formulação deve ser interpretada como uma ferramenta analítica complementar, útil para discutir a possibilidade de estimar propriedades ópticas a partir de dados normalizados de amplitude e fase.

Embora os exemplos analisados nesta tese tenham sido tratados principalmente por meio de modelos do tipo oscilador, a abordagem não se restringe a esse tipo de sistema. Sua extensão para materiais com respostas ópticas mais complexas, incluindo múltiplas bandas, acoplamentos vibracionais, anisotropia, absorção intensa ou respostas não locais, constitui uma perspectiva relevante para estudos futuros.

Entretanto, essa extensão exige cautela, pois a estimativa das propriedades ópticas depende da validade da normalização, da janela espectral utilizada, do comportamento da função dielétrica, da intensidade das ressonâncias e das hipóteses do modelo de interação ponta–amostra. Assim, a formulação FDM–KKR deve ser considerada uma base metodológica para investigar respostas complexas, e não um procedimento universal aplicável a todos os regimes experimentais.

Contribuição geral

A principal contribuição desta tese não reside na proposição de uma teoria universal para todos os sinais de SINS, mas no desenvolvimento de uma abordagem experimental, computacional e teórico-metodológica para discutir amplitude e fase como componentes correlacionadas de uma resposta complexa efetiva.

Essa abordagem contribui para avaliar a consistência causal dos sinais normalizados de amplitude e fase, fortalecer a conexão entre FTIR e SINS e discutir a fase como uma grandeza física relevante para a interpretação de espectros nano-infravermelhos.

Em conjunto, os resultados sugerem que a interpretação dos espectros nano-infravermelhos de filmes finos de HA é fortalecida quando se consideram, de forma integrada, os mecanismos de formação dos filmes, as caracterizações estruturais e composicionais, a resposta vibracional obtida por FTIR,

os sinais normalizados de amplitude e fase de SINS e as restrições impostas pelas KKR.

Essa integração permite relacionar a resposta vibracional média obtida por FTIR com a resposta local acessada por SINS, sem presumir que ambas as técnicas meçam exatamente a mesma grandeza física.

Além disso, a formulação baseada na combinação do FDM com as KKR deve ser vista como uma ferramenta analítica complementar para examinar a consistência entre amplitude, fase e causalidade em sinais normalizados. Essa formulação não substitui modelos eletrodinâmicos mais completos da interação ponta–amostra, mas fornece uma base metodológica útil para interpretar a resposta vibracional local, avaliar os regimes nos quais a reconstrução da fase a partir da amplitude é plausível e orientar estudos futuros em SINS.

Por fim, a abordagem proposta abre perspectivas para a análise de sistemas com respostas ópticas mais complexas, desde que sejam avaliadas cuidadosamente as condições de normalização, a janela espectral, o comportamento da função dielétrica e as hipóteses associadas ao modelo de campo próximo adotado. Dessa forma, esta tese contribui não apenas para a interpretação de filmes finos de HA, mas também para o desenvolvimento de estratégias mais consistentes de análise de amplitude, fase e propriedades ópticas efetivas em espectroscopia nano-infravermelha.

Apêndice A

Código computacional para o cálculo numérico das relações de Kramers–Kronig

A.1 Cálculo das KKR em Python

Neste apêndice é apresentado o código em Python utilizado para realizar o cálculo numérico das relações de Kramers–Kronig aplicadas aos espectros da amostra de hidroxiapatita com espessura nominal de 300 nm. O procedimento permite reconstruir a fase a partir da amplitude experimental e avaliar a consistência entre as partes real e imaginária da resposta óptica.

A.1.1 Pacotes Python necessários

Para a execução do código, são necessários os pacotes `numpy`, `pandas` e `matplotlib`. A instalação pode ser realizada pelo comando:

Instalação dos pacotes Python necessários

```
pip install numpy pandas matplotlib
```

A.1.2 Organização do arquivo de entrada

O arquivo experimental deve estar no mesmo diretório de execução do código e deve ser nomeado como:

HA300nm_187mASpectra.txt

A estrutura mínima do arquivo de entrada deve seguir a organização apresentada na Tabela A.1.

Tabela A.1: Estrutura esperada para o arquivo experimental de entrada.

Coluna	Nome	Descrição
1	w	Frequência ou número de onda em cm^{-1}
2	A	Amplitude experimental
3	P	Fase experimental
4	Re	Parte real da resposta SINS
5	Im	Parte imaginária da resposta SINS

Um exemplo simplificado da organização dos dados é apresentado a seguir:

Exemplo da estrutura do arquivo de entrada

```
w, A, P, Re, Im
500.0, 0.812, 0.214, 0.532, 0.128
501.0, 0.815, 0.218, 0.529, 0.131
502.0, 0.819, 0.221, 0.526, 0.135
...
1200.0, 1.245, 2.870, -0.315, 0.742
```

A.1.3 Leitura e preparação dos dados

O primeiro bloco do código realiza a importação dos pacotes, a leitura do arquivo experimental e a seleção da região espectral entre 500 e 3200 cm^{-1} .

Leitura e preparação dos dados experimentais

```
1 import numpy as np
2 import pandas as pd
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 # Leitura do arquivo experimental.
6 data = pd.read_csv('HA300nm_187mASpectra.txt')
7
8 # Selecao da faixa espectral utilizada no calculo.
9 filtered_data = data[(data['w'] >= 500) & (data['w'] <= 3200)]
10
11 # Conversao das colunas para formato numerico.
12 frequency = pd.to_numeric(filtered_data['w'])
```

```

13 amplitude = pd.to_numeric(filtered_data['A'])
14 phase = pd.to_numeric(filtered_data['P'])
15 real_part = pd.to_numeric(filtered_data['Re'])
16 imag_part = pd.to_numeric(filtered_data['Im'])
17
18 # Correcao de valores nulos ou negativos na amplitude.
19 # Esta etapa e necessaria porque a reconstrucao da fase usa log(A).
20 amplitude[amplitude <= 0] = np.min(amplitude[amplitude > 0]) * 0.1

```

A.1.4 Funções numéricas para as relações de Kramers–Kronig

As funções seguintes implementam as relações de Kramers–Kronig usando integração numérica pelo método do trapézio. A singularidade em $w' = w_i$ é removida numericamente, representando o tratamento do valor principal de Cauchy.

Reconstrução da fase a partir da amplitude

```

1 def kramers_kronig_phase_trapezoid(w_vals, amp_vals):
2     """
3     Calcula a fase a partir da amplitude usando a relacao
4     de Kramers-Kronig avaliada pela regra do trapezio.
5     """
6
7     phase_calc = np.zeros_like(w_vals)
8
9     for i, w_i in enumerate(w_vals):
10         integrand = np.log(amp_vals) / (w_vals - w_i)
11
12         # Remocao da singularidade no ponto w' = w_i.
13         integrand[i] = 0
14
15         phase_calc[i] = (-1 / np.pi) * np.trapz(integrand, w_vals)
16
17     return phase_calc

```

Reconstrução da parte imaginária a partir da parte real

```

1 def kramers_kronig_imaginary_trapezoid(w_vals, real_vals):
2     """

```

```

3     Calcula a parte imaginaria a partir da parte real usando
4     a relacao de Kramers-Kronig.
5     """
6
7     imag_calc = np.zeros_like(w_vals)
8
9     for i, w_i in enumerate(w_vals):
10         integrand = real_vals / (w_vals - w_i)
11
12         # Remocao da singularidade.
13         integrand[i] = 0
14
15         imag_calc[i] = (-1 / np.pi) * np.trapz(integrand, w_vals)
16
17     return imag_calc

```

Reconstrução da parte real a partir da parte imaginária

```

1 def kramers_kronig_real_trapezoid(w_vals, imag_vals):
2     """
3     Calcula a parte real a partir da parte imaginaria usando
4     a relacao de Kramers-Kronig.
5     """
6
7     real_calc = np.zeros_like(w_vals)
8
9     for i, w_i in enumerate(w_vals):
10         integrand = imag_vals / (w_vals - w_i)
11
12         # Remocao da singularidade.
13         integrand[i] = 0
14
15         real_calc[i] = (1 / np.pi) * np.trapz(integrand, w_vals)
16
17     return real_calc

```

A.1.5 Cálculo das grandezas reconstruídas

Após a definição das funções, são calculadas a fase reconstruída, a parte imaginária reconstruída e a parte real reconstruída.

Cálculo das grandezas reconstruídas

```
1  computed_phase = kramers_kronig_phase_trapezoid(  
2      frequency.values,  
3      amplitude.values  
4  )  
5  
6  computed_imag = kramers_kronig_imaginary_trapezoid(  
7      frequency.values,  
8      real_part.values  
9  )  
10  
11  computed_real = kramers_kronig_real_trapezoid(  
12      frequency.values,  
13      imag_part.values  
14  )  
15  
16  print("Computed phase - Min:", np.min(computed_phase),  
17      "Max:", np.max(computed_phase))
```

A.1.6 Geração dos gráficos

Por fim, são gerados quatro painéis comparativos: amplitude experimental, fase experimental e reconstruída, parte real experimental e reconstruída, e parte imaginária experimental e reconstruída.

Geração dos gráficos comparativos

```
1  plt.figure(figsize=(12, 10))  
2  
3  # Amplitude experimental usada como entrada.  
4  plt.subplot(2, 2, 1)  
5  plt.plot(frequency, amplitude, 'r',  
6          label='Measured Amplitude',  
7          linestyle='--')  
8  plt.plot(frequency, amplitude,  
9          label='Input Amplitude',
```

```

10         color='blue')
11 plt.title("Input Amplitude")
12 plt.xlabel("Frequency (cm$^{-1}$)")
13 plt.ylabel("Amplitude")
14 plt.legend()
15 plt.ylim(0, 2)
16 plt.xlim(900, 1200)
17
18 # Fase experimental e fase reconstruida.
19 plt.subplot(2, 2, 2)
20 plt.plot(frequency, phase, 'r',
21          label='Measured Phase',
22          linestyle='--')
23 plt.plot(frequency, computed_phase,
24          label='Computed Phase',
25          color='blue')
26 plt.title("Measured vs. Computed Phase")
27 plt.xlabel("Frequency (cm$^{-1}$)")
28 plt.ylabel("Phase")
29 plt.legend()
30 plt.ylim(-1, 6)
31 plt.xlim(900, 1200)
32
33 # Parte real experimental e reconstruida.
34 plt.subplot(2, 2, 3)
35 plt.plot(frequency, real_part, 'r',
36          label='Measured Real Part',
37          linestyle='--')
38 plt.plot(frequency, computed_real,
39          label='Computed Real Part',
40          color='blue')
41 plt.title("Measured vs. Computed Real Part")
42 plt.xlabel("Frequency (cm$^{-1}$)")
43 plt.ylabel("Real Part")
44 plt.legend()
45 plt.ylim(-1.5, 1)
46 plt.xlim(900, 1200)
47
48 # Parte imaginaria experimental e reconstruida.

```

```

49 plt.subplot(2, 2, 4)
50 plt.plot(frequency, imag_part, 'r',
51          label='Measured Imaginary Part',
52          linestyle='--')
53 plt.plot(frequency, computed_imag,
54          label='Computed Imaginary Part',
55          color='blue')
56 plt.title("Measured vs. Computed Imaginary Part")
57 plt.xlabel("Frequency (cm$^{-1}$)")
58 plt.ylabel("Imaginary Part")
59 plt.legend()
60 plt.ylim(-1, 1.5)
61 plt.xlim(900, 1200)
62
63 plt.tight_layout()
64 plt.savefig('HA300nm_numeric_calc.svg', format='svg')
65 plt.show()

```


Apêndice B

Ajuste da amplitude experimental utilizando o modelo SRIM com Python

B.1 Código para ajuste da amplitude experimental utilizando o modelo SRIM

O Código B.1 apresenta a implementação utilizada para ajustar a amplitude experimental da amostra HA300nm utilizando uma função complexa baseada no modelo SRIM.

Listing B.1: Código em Python utilizado para o ajuste da amplitude experimental com o modelo SRIM.

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3 import lmfit
4 import pandas as pd
5
6 # =====
7 # 1. Definicao da funcao SRIM para ajuste da amplitude
8 # =====
9
10 # A funcao linear_resonator representa o modulo da resposta complexa
11 # do modelo SRIM. O modelo e composto por um termo de fundo complexo
12 # e cinco contribuicoes ressonantes associadas as bandas vibracionais.
13 def linear_resonator(w, teta,
14                     a1, a2, a3, a4, a5,
15                     gamma1, gamma2, gamma3, gamma4, gamma5,
16                     w1, w2, w3, w4, w5,
```

```

17         c):
18
19     return abs(
20         c * np.exp(1j * teta) +
21         (a1 * w * gamma1) / (-w**2 + w1**2 + 1j * abs(w * gamma1)) +
22         (a2 * w * gamma2) / (-w**2 + w2**2 + 1j * abs(w * gamma2)) +
23         (a3 * w * gamma3) / (-w**2 + w3**2 + 1j * abs(w * gamma3)) +
24         (a4 * w * gamma4) / (-w**2 + w4**2 + 1j * abs(w * gamma4)) +
25         (a5 * w * gamma5) / (-w**2 + w5**2 + 1j * abs(w * gamma5))
26     )
27
28 # =====
29 # 2. Criacao de uma classe personalizada para o modelo SRIM
30 # =====
31
32 # A classe ResonatorModel herda de lmfit.Model e permite definir
33 # automaticamente a funcao de ajuste e as restricoes dos parametros.
34 class ResonatorModel(lmfit.model.Model):
35
36     def __init__(self, *args, **kwargs):
37
38         # Define a funcao linear_resonator como modelo de ajuste.
39         super().__init__(linear_resonator, *args, **kwargs)
40
41         # -----
42         # Restricoes para as amplitudes das contribuicoes ressonantes
43         # -----
44
45         # As amplitudes sao restringidas a valores positivos.
46         self.set_param_hint('a1', min=0)
47         self.set_param_hint('a2', min=0)
48         self.set_param_hint('a3', min=0)
49         self.set_param_hint('a4', min=0)
50         self.set_param_hint('a5', min=0)
51
52         # -----
53         # Restricoes para as larguras das bandas
54         # -----
55
56         # As larguras gamma tambem sao restringidas a valores positivos.

```

```

57         self.set_param_hint('gamma1', min=0)
58         self.set_param_hint('gamma2', min=0)
59         self.set_param_hint('gamma3', min=0)
60         self.set_param_hint('gamma4', min=0)
61         self.set_param_hint('gamma5', min=0)
62
63         # -----
64         # Restricoes para as posicoes centrais das bandas
65         # -----
66
67         # Cada frequencia central e limitada a uma regioao espectral
68         # associada aos modos vibracionais esperados da hidroxiapatita.
69         self.set_param_hint('w1', min=920, max=1000)
70         self.set_param_hint('w2', min=1000, max=1020)
71         self.set_param_hint('w3', min=1020, max=1080)
72         self.set_param_hint('w4', min=1050, max=1150)
73         self.set_param_hint('w5', min=1050, max=1200)
74
75     # =====
76     # 3. Criacao do modelo e definicao dos parametros iniciais
77     # =====
78
79     # Instancia o modelo SRIM personalizado.
80     resonator = ResonatorModel()
81
82     # Define os valores iniciais dos parametros do ajuste.
83     # Esses valores sao usados como ponto de partida para a otimizacao.
84     params = resonator.make_params(
85         teta=-0.22,
86         a1=0.03,
87         a2=0.23,
88         a3=1.25,
89         a4=0.45,
90         a5=0.021093,
91         gamma1=10,
92         gamma2=10,
93         gamma3=40,
94         gamma4=23,
95         gamma5=9.6,
96         w1=950,

```

```

97     w2=1000,
98     w3=1054,
99     w4=1080,
100    w5=1130,
101    c=0.11
102 )
103
104 # Atualiza os parametros considerando as restricoes definidas no modelo.
105 guess = lmfit.models.update_param_vals(params, resonator.prefix)
106
107 # =====
108 # 4. Leitura e selecao dos dados experimentais
109 # =====
110
111 # Le o arquivo experimental contendo os dados SINS/nano-FTIR.
112 dados = pd.read_csv('HA300nm_185mASINS.txt')
113
114 # Seleciona a regioa espectral de interesse entre 900 e 1200 cm-1.
115 D = dados[(dados.w >= 900) & (dados.w <= 1200)]
116
117 # Extrai o numero de onda, a amplitude experimental e a fase.
118 f = pd.to_numeric(D['w'])
119 measure = pd.to_numeric(D['A'])
120 phase = pd.to_numeric(D['P'])
121
122 # =====
123 # 5. Ajuste da amplitude experimental com o modelo SRIM
124 # =====
125
126 # Realiza o ajuste nao linear da amplitude experimental usando lmfit.
127 result = resonator.fit(
128     measure,
129     params=guess,
130     w=f,
131     verbose=True
132 )
133
134 # Imprime o relatorio completo do ajuste.
135 print(result.fit_report() + '\n')
136

```

```

137 # Imprime os parametros ajustados em formato tabular.
138 result.params.pretty_print()
139
140 # =====
141 # 6. Funcao auxiliar para visualizacao no plano complexo
142 # =====
143
144 # Esta funcao pode ser usada para representar a parte real contra
145 # a parte imaginaria de uma resposta complexa.
146 def plot_ri(data, *args, **kwargs):
147     plt.plot(data.real, data.imag, *args, **kwargs)
148
149 # =====
150 # 7. Avaliacao da curva ajustada e da curva inicial
151 # =====
152
153 # Calcula a resposta do modelo com os parametros ajustados.
154 fit_s21 = resonator.eval(params=result.params, w=f)
155
156 # Calcula a resposta do modelo com os parametros iniciais.
157 guess_s21 = resonator.eval(params=guess, w=f)
158
159 # =====
160 # 8. Grafico do ajuste da amplitude experimental
161 # =====
162
163 # Cria uma figura para comparar a amplitude experimental
164 # com a melhor curva ajustada pelo modelo SRIM.
165 plt.figure(figsize=(10, 5))
166
167 # Plota os dados experimentais.
168 plt.plot(
169     f,
170     measure,
171     '.g',
172     label='Experiment HA300nm'
173 )
174
175 # Plota a melhor curva ajustada.
176 plt.plot(

```

```

177     f,
178     fit_s21,
179     'r-',
180     label='best fit'
181 )
182
183 # Opcional: curva inicial antes do ajuste.
184 # plt.plot(f, guess_s21, 'k--', label='initial fit')
185
186 # Configuracao final do grafico.
187 plt.legend(loc='best')
188 plt.ylabel('Intensity')
189 plt.xlabel('Wavenumber')
190
191 # Exibe a figura.
192 plt.show()

```

Apêndice C

Modelo SRIM e conexão com a fase por meio das relações de Kramers–Kronig em Python

C.1 Código de ajuste da fase experimental utilizando o modelo SRIM

Neste apêndice é apresentado o código utilizado para ajustar a fase experimental da amostra de hidroxiapatita de 300 nm utilizando uma função complexa baseada no modelo SRIM. O ajuste foi realizado na região espectral entre 900 e 1200 cm^{-1} , correspondente à região vibracional associada aos modos de fosfato da hidroxiapatita.

O modelo considera cinco contribuições ressonantes complexas e um termo de fundo complexo. A partir do módulo da função SRIM, calcula-se uma grandeza diferencial associada ao logaritmo da amplitude, definida como:

$$\text{dif}(\omega) = 2\pi \ln |SIRM(\omega)| + \omega \frac{d}{d\omega} \ln |SIRM(\omega)|. \quad (\text{C.1})$$

Essa função é ajustada aos dados experimentais de fase utilizando o pacote `lmfit`.

C.1.1 Pacotes Python necessários

Para a execução do Código C.3, são necessários os seguintes pacotes Python:

- `numpy`: utilizado para operações numéricas, cálculo de módulo complexo, logaritmo natural e derivada numérica;
- `pandas`: utilizado para leitura e filtragem dos dados experimentais;

- `matplotlib`: utilizado para a visualização gráfica dos dados experimentais e do ajuste;
- `lmfit`: utilizado para definir o modelo, os parâmetros de ajuste e realizar a otimização não linear.

A instalação dos pacotes pode ser realizada pelo seguinte comando:

Listing C.1: Instalação dos pacotes Python necessários para o ajuste com SRIM.

```
1 pip install numpy pandas matplotlib lmfit
```

C.1.2 Organização dos dados experimentais

O arquivo experimental utilizado no ajuste deve estar no mesmo diretório do código e deve ser nomeado como:

HA300nm_187mASpectra.txt

Para este ajuste, são utilizadas principalmente as colunas `w` e `P`, correspondentes ao número de onda e à fase experimental, respectivamente. A estrutura mínima esperada do arquivo é apresentada na Tabela C.1.

Tabela C.1: Estrutura mínima do arquivo de entrada para o ajuste da fase experimental utilizando o modelo SRIM.

Coluna	Nome no arquivo	Descrição
1	<code>w</code>	Frequência ou número de onda, em cm^{-1}
2	<code>P</code>	Fase experimental medida por SINS/nano-FTIR

Um exemplo simplificado da organização dos dados é apresentado a seguir:

Listing C.2: Exemplo simplificado da estrutura do arquivo experimental de entrada.

```
1 w, A, P, Re, Im
2 900.0, 0.812, 0.214, 0.532, 0.128
3 901.0, 0.815, 0.218, 0.529, 0.131
4 902.0, 0.819, 0.221, 0.526, 0.135
5 ...
6 1200.0, 1.245, 2.870, -0.315, 0.742
```


C.1.3 Código em Python

O Código C.3 apresenta a implementação utilizada para o ajuste da fase experimental com o modelo SRIM. O procedimento inclui a leitura dos dados experimentais, a definição da função complexa SRIM, a construção da função diferencial $\text{dif}(\omega)$, a definição dos parâmetros iniciais, o ajuste com `lmfit` e a representação gráfica do resultado.

Listing C.3: Código em Python utilizado para o ajuste da fase experimental com o modelo SRIM.

```
1 import numpy as np
2 import pandas as pd
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 from lmfit import Model
5
6 # =====
7 # 1. Leitura e selecao dos dados experimentais
8 # =====
9
10 # Le o arquivo experimental contendo os espectros da amostra HA300nm.
11 # O arquivo deve conter, pelo menos, as colunas:
12 # w -> frequencia ou numero de onda em cm-1
13 # P -> fase experimental
14 data = pd.read_csv('HA300nm_187mASpectra.txt')
15
16 # Seleciona a regioao espectral de interesse.
17 # Neste caso, a faixa entre 900 e 1200 cm-1 corresponde
18 # a regioao vibracional dos modos de fosfato da hidroxiapatita.
19 filtered_data = data[(data['w'] >= 900) & (data['w'] <= 1200)]
20
21 # Extrai os valores de frequencia e fase experimental.
22 w_exp = filtered_data['w'].values
23 P_exp = filtered_data['P'].values
24
25 # =====
26 # 2. Definicao da funcao complexa SRIM
27 # =====
28
29 def SIRM(w, teta, a1, a2, a3, a4, a5,
30         gamma1, gamma2, gamma3, gamma4, gamma5,
31         w1, w2, w3, w4, w5, c):
32     """
```

```

33     Define a funcao complexa SRIM como uma soma de contribuicoes
34     ressonantes complexas e um termo de fundo.
35
36     Parametros
37     -----
38     w : array
39         Frequencia ou numero de onda.
40     teta : float
41         Fase associada ao termo de fundo complexo.
42     a1, ..., a5 : float
43         Intensidades ou pesos das contribuicoes ressonantes.
44     gamma1, ..., gamma5 : float
45         Larguras associadas a cada ressonancia.
46     w1, ..., w5 : float
47         Posicoes centrais das ressonancias.
48     c : float
49         Amplitude do termo de fundo complexo.
50
51     Retorno
52     -----
53     complex array
54         Resposta complexa calculada pelo modelo SRIM.
55     """
56
57     return (c * np.exp(1j * teta) +
58             (a1 * w * gamma1) / (-w**2 + w1**2 + 1j * np.abs(w * gamma1)) +
59             (a2 * w * gamma2) / (-w**2 + w2**2 + 1j * np.abs(w * gamma2)) +
60             (a3 * w * gamma3) / (-w**2 + w3**2 + 1j * np.abs(w * gamma3)) +
61             (a4 * w * gamma4) / (-w**2 + w4**2 + 1j * np.abs(w * gamma4)) +
62             (a5 * w * gamma5) / (-w**2 + w5**2 + 1j * np.abs(w * gamma5)))
63
64 # =====
65 # 3. Definicao do modelo diferencial associado a fase
66 # =====
67
68 def dif_model(w, teta, a1, a2, a3, a4, a5,
69              gamma1, gamma2, gamma3, gamma4, gamma5,
70              w1, w2, w3, w4, w5, c):
71     """
72     Calcula a funcao diferencial utilizada para ajustar a fase

```

```

73     experimental.
74
75     A funcao e definida como:
76
77         dif(w) = 2*pi*ln(|SIRM(w)|) + w*d/dw[ln(|SIRM(w)|)]
78
79     Essa expressao combina o logaritmo da amplitude complexa
80     com sua derivada em relacao a frequencia.
81     """
82
83     # Calcula a resposta complexa do modelo SRIM.
84     sirm_vals = SIRM(w, teta, a1, a2, a3, a4, a5,
85                      gamma1, gamma2, gamma3, gamma4, gamma5,
86                      w1, w2, w3, w4, w5, c)
87
88     # Calcula a amplitude como o modulo da funcao complexa.
89     ampli = np.abs(sirm_vals)
90
91     # Calcula o logaritmo natural da amplitude.
92     ln_ampli = np.log(ampli)
93
94     # Calcula numericamente a derivada de ln(amplitude)
95     # em relacao a frequencia.
96     d_ln_ampli = np.gradient(ln_ampli, w)
97
98     # Retorna a funcao diferencial usada no ajuste.
99     return 2 * np.pi * ln_ampli + w * d_ln_ampli
100
101 # =====
102 # 4. Criacao do modelo de ajuste com lmfit
103 # =====
104
105 # Cria um modelo lmfit a partir da funcao dif_model.
106 resonator = Model(dif_model)
107
108 # Define os valores iniciais dos parametros do ajuste.
109 # Estes valores funcionam como ponto de partida para a otimizacao.
110 params = resonator.make_params(
111     teta=-0.22,
112     a1=0.03, a2=0.23, a3=1.25, a4=0.45, a5=0.1,

```

```

113     gamma1=10, gamma2=10, gamma3=30, gamma4=23, gamma5=20,
114     w1=950, w2=1000, w3=1055, w4=1080, w5=1130,
115     c=0.11
116 )
117
118 # =====
119 # 5. Definicao de restricoes fisicas para os parametros
120 # =====
121
122 # As amplitudes das ressonancias sao restringidas a valores positivos.
123 params['a1'].min = 0
124 params['a2'].min = 0
125 params['a3'].min = 0
126 params['a4'].min = 0
127 params['a5'].min = 0
128
129 # As larguras das ressonancias tambem sao restringidas
130 # a valores positivos.
131 params['gamma1'].min = 0
132 params['gamma2'].min = 0
133 params['gamma3'].min = 0
134 params['gamma4'].min = 0
135 params['gamma5'].min = 0
136
137 # Define intervalos permitidos para as posicoes centrais
138 # das bandas ressonantes.
139 params['w1'].min, params['w1'].max = 920, 1000
140 params['w2'].min, params['w2'].max = 1000, 1020
141 params['w3'].min, params['w3'].max = 1020, 1080
142 params['w4'].min, params['w4'].max = 1050, 1150
143 params['w5'].min, params['w5'].max = 1050, 1200
144
145 # =====
146 # 6. Calculo da curva inicial do modelo
147 # =====
148
149 # Calcula a curva inicial antes do ajuste.
150 # Esta curva permite comparar visualmente o chute inicial
151 # com os dados experimentais.
152 guess_curve = resonator.eval(params=params, w=w_exp)

```

```

153
154 # =====
155 # 7. Ajuste do modelo aos dados experimentais
156 # =====
157
158 # Ajusta a funcao dif_model aos dados experimentais de fase.
159 result = resonator.fit(P_exp, params=params, w=w_exp)
160
161 # =====
162 # 8. Relatorio dos parametros ajustados
163 # =====
164
165 # Imprime o relatorio completo do ajuste, incluindo valores ajustados,
166 # incertezas, estatisticas e correlacoes entre parametros.
167 print(result.fit_report())
168
169 # =====
170 # 9. Grafico do ajuste da fase experimental
171 # =====
172
173 # Cria uma figura para comparar os dados experimentais
174 # com a curva ajustada pelo modelo diferencial.
175 plt.figure(figsize=(10, 6))
176
177 # Plota a fase experimental como pontos verdes.
178 plt.plot(w_exp, P_exp, 'og', label='Fase experimental')
179
180 # Plota a melhor curva ajustada obtida pelo lmfit.
181 plt.plot(
182     w_exp,
183     result.best_fit,
184     'r-',
185     label='Ajuste con  $\frac{d}{d\omega}$ '
186 )
187
188 # Define os rotulos dos eixos.
189 plt.xlabel('Frecuencia (cm-1)')
190 plt.ylabel('Fase (rad)')
191
192 # Define o titulo da figura.

```

```
193 plt.title('Ajuste de fase experimental usando modelo dif')
194
195 # Ativa a grade para facilitar a visualizacao.
196 plt.grid(True)
197
198 # Mostra a legenda.
199 plt.legend()
200
201 # Ajusta automaticamente as margens da figura.
202 plt.tight_layout()
203
204 # Mostra a figura na tela.
205 plt.show()
```

Apêndice D

Análise qualitativa da refletância e da fase estimadas a partir de dados de ATR-FTIR

D.1 Código para cálculo das propriedades ópticas por ATR-FTIR e comparação com SINS

O Código D.1 apresenta a implementação utilizada para calcular propriedades ópticas a partir dos dados ATR-FTIR e compará-las com os dados experimentais de SINS da amostra HA300nm.

Listing D.1: Código em Python utilizado para calcular propriedades ópticas a partir de ATR-FTIR e comparar com dados experimentais de SINS da amostra HA300nm.

```
1 import numpy as np
2 import pandas as pd
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 from scipy.constants import pi
5 from scipy.interpolate import interp1d
6
7 # =====
8 # 1. Configuracao grafica para figuras de propriedades opticas
9 # =====
10
11 # Define um estilo grafico adequado para figuras cientificas,
12 # com fonte pequena, linhas finas e alta resolucao.
13 plt.rcParams.update({
14     "font.family": "Arial",
15     "font.size": 8,
16     "axes.labelsize": 8,
```

```

17     "axes.titlesize": 9,
18     "xtick.labelsize": 7,
19     "ytick.labelsize": 7,
20     "legend.fontsize": 7,
21     "lines.linewidth": 1,
22     "axes.linewidth": 0.75,
23     "xtick.direction": 'in',
24     "ytick.direction": 'in',
25     "xtick.major.size": 3,
26     "ytick.major.size": 3,
27     "legend.frameon": False,
28     "figure.dpi": 300,
29     "figure.figsize": (7, 11),
30     "savefig.transparent": False,
31     "savefig.bbox": "tight"
32 })
33
34 # =====
35 # 2. Parametros do sistema ATR
36 # =====
37
38 # Indice de refracao do cristal ATR de diamante.
39 n1 = 2.378
40
41 # Indice de refracao estimado para a amostra.
42 # Este valor e usado como aproximacao para calcular a profundidade
43 # efetiva de penetracao.
44 n2_est = 1.5
45
46 # Angulo de incidencia no cristal ATR.
47 theta_deg = 45
48
49 # Conversao do angulo de graus para radianos.
50 theta = np.radians(theta_deg)
51
52 # =====
53 # 3. Leitura dos dados ATR-FTIR
54 # =====
55
56 # Le o arquivo contendo o espectro de absorbancia ATR-FTIR.

```



```

57 data = pd.read_csv("ftirHA300nm.txt")
58
59 # Padroniza os nomes das colunas:
60 # remove espacos e converte tudo para letras minusculas.
61 data.columns = data.columns.str.strip().str.lower()
62
63 # Verifica se o arquivo possui as colunas necessarias.
64 # A coluna 'w' corresponde ao numero de onda e 'a' a absorbancia.
65 if not {'w', 'a'}.issubset(data.columns):
66     raise ValueError("O arquivo deve conter as colunas 'w' e 'a'.")
67
68 # Seleciona a faixa espectral usada para os calculos opticos.
69 data = data[(data['w'] >= 800) & (data['w'] <= 1300)].copy()
70
71 # Extrai o numero de onda e a absorbancia.
72 nu = data['w'].values
73 A = data['a'].values
74
75 # =====
76 # 4. Interpolacao da absorbancia em eixo uniforme
77 # =====
78
79 # Cria um eixo espectral uniforme com 800 pontos.
80 nu_uniform = np.linspace(nu.min(), nu.max(), 800)
81
82 # Interpola a absorbancia experimental para o eixo uniforme.
83 A_interp = interp1d(
84     nu,
85     A,
86     kind='cubic',
87     fill_value="extrapolate"
88 )(nu_uniform)
89
90 # =====
91 # 5. Calculo da profundidade efetiva de penetracao ATR
92 # =====
93
94 # Calcula o termo associado a reflexao interna total.
95 root_term = np.sqrt(np.sin(theta)**2 - (n2_est / n1)**2)
96

```

```

97 # Calcula a profundidade efetiva de penetracao da onda evanescente.
98 # Como o numero de onda esta em cm^-1, d_et fica em cm.
99 d_et = 1 / (2 * pi * nu_uniform * n1 * root_term)
100
101 # =====
102 # 6. Estimativa do indice de absorcao k
103 # =====
104
105 # Usa a relacao:
106 #  $A = 2\pi k \nu d_{et}$ 
107 # Portanto:
108 #  $k = A / (2\pi \nu d_{et})$ 
109 k_uniform = A_interp / (2 * pi * nu_uniform * d_et)
110
111 # =====
112 # 7. Reconstrucao do indice de refracao por Kramers-Kronig
113 # =====
114
115 def kramers_kronig_n(nu, k):
116     """
117     Calcula a contribuicao dispersiva do indice de refracao n(nu)
118     a partir do indice de absorcao k(nu), usando uma forma numerica
119     das relacoes de Kramers-Kronig.
120     """
121
122     # Inicializa o vetor da parte real reconstruida.
123     n_real = np.zeros_like(nu)
124
125     # Percorre cada ponto espectral.
126     for i, nu0 in enumerate(nu):
127
128         # Define o integrando da relacao de Kramers-Kronig.
129         integrando = (k * nu) / (nu**2 - nu0**2)
130
131         # Remove numericamente a singularidade no ponto nu = nu0.
132         integrando[i] = 0
133
134         # Calcula a integral pelo metodo do trapezio.
135         n_real[i] = (2 / pi) * np.trapz(integrando, nu)
136

```

```

137     return n_real
138
139 # Termo de alta frequencia usado como referencia.
140 n_inf = 1.5
141
142 # Indice de refracao reconstruido.
143 n_uniform = kramers_kronig_n(nu_uniform, k_uniform) + n_inf
144
145 # =====
146 # 8. Coeficiente de reflexao complexo, reflectancia e fase
147 # =====
148
149 # Calcula um coeficiente de reflexao complexo efetivo.
150 r_complex = ((n_uniform - 1) + 1j * k_uniform) / (
151     (n_uniform + 1) + 1j * k_uniform
152 )
153
154 # Calcula a reflectancia reconstruida.
155 R = np.abs(r_complex)**2
156
157 # Calcula a fase do coeficiente de reflexao.
158 fase = np.angle(r_complex)
159
160 # =====
161 # 9. Coeficientes de reflexao para polarizacoes s e p
162 # =====
163
164 # Define o indice complexo da amostra.
165 n_complex = n_uniform + 1j * k_uniform
166
167 # Cosseno do angulo de incidencia.
168 cos_theta_i = np.cos(theta)
169
170 # Cosseno do angulo transmitido complexo.
171 cos_theta_t = np.sqrt(1 - (n1 / n_complex * np.sin(theta))**2)
172
173 # Coeficiente de reflexao para polarizacao s.
174 r_s = (n1 * cos_theta_i - n_complex * cos_theta_t) / (
175     n1 * cos_theta_i + n_complex * cos_theta_t
176 )

```

```

177
178 # Coeficiente de reflexao para polarizacao p.
179 r_p = (n_complex * cos_theta_i - n1 * cos_theta_t) / (
180     n_complex * cos_theta_i + n1 * cos_theta_t
181 )
182
183 # Fases associadas aos coeficientes de reflexao s e p.
184 fase_s = np.angle(r_s)
185 fase_p = np.angle(r_p)
186
187 # =====
188 # 10. Calculo da funcao dieletrica complexa
189 # =====
190
191 # Parte real da funcao dieletrica.
192 epsilon_real = n_uniform**2 - k_uniform**2
193
194 # Parte imaginaria da funcao dieletrica.
195 epsilon_imag = 2 * n_uniform * k_uniform
196
197 # =====
198 # 11. Grafico das propriedades opticas reconstruidas
199 # =====
200
201 # Cria uma figura com oito paineis.
202 fig, axs = plt.subplots(4, 2)
203
204 axs[0, 0].plot(nu_uniform, n_uniform)
205 axs[0, 0].set_title("Indice de refracao $n$")
206 axs[0, 0].grid(False)
207
208 axs[0, 1].plot(nu_uniform, k_uniform)
209 axs[0, 1].set_title("Indice de absorcao $k$")
210 axs[0, 1].grid(False)
211
212 axs[1, 0].plot(nu_uniform, R)
213 axs[1, 0].set_title("Reflectancia reconstruida $R$")
214 axs[1, 0].grid(False)
215
216 axs[1, 1].plot(nu_uniform, fase)

```

```

217 axs[1, 1].set_title("Fase de  $r$ ")
218 axs[1, 1].grid(False)
219
220 axs[2, 0].plot(nu_uniform, fase_s)
221 axs[2, 0].set_title("Fase de  $r_s$ ")
222 axs[2, 0].grid(False)
223
224 axs[2, 1].plot(nu_uniform, fase_p)
225 axs[2, 1].set_title("Fase de  $r_p$ ")
226 axs[2, 1].grid(False)
227
228 axs[3, 0].plot(nu_uniform, epsilon_real)
229 axs[3, 0].set_title("Parte real de  $\epsilon$ ")
230 axs[3, 0].grid(False)
231
232 axs[3, 1].plot(nu_uniform, epsilon_imag)
233 axs[3, 1].set_title("Parte imaginaria de  $\epsilon$ ")
234 axs[3, 1].grid(False)
235
236 plt.tight_layout()
237 plt.show()
238
239 # =====
240 # 12. Configuracao grafica para comparacao FTIR-SINS
241 # =====
242
243 # Atualiza o estilo para uma figura comparativa de dois paineis.
244 plt.rcParams.update({
245     "font.family": "Arial",
246     "font.size": 7,
247     "axes.labelsize": 7,
248     "axes.titlesize": 7,
249     "xtick.labelsize": 6,
250     "ytick.labelsize": 6,
251     "legend.fontsize": 6,
252     "lines.linewidth": 1,
253     "axes.linewidth": 0.5,
254     "xtick.direction": "in",
255     "ytick.direction": "in",
256     "xtick.major.size": 2.5,

```

```

257     "ytick.major.size": 2.5,
258     "legend.frameon": False,
259     "figure.dpi": 300,
260     "figure.figsize": (7, 3.5),
261     "savefig.bbox": "tight"
262 })
263
264 # =====
265 # 13. Leitura dos dados experimentais de SINS
266 # =====
267
268 # Le o arquivo contendo os dados SINS/nano-FTIR.
269 dados = pd.read_csv("HA300nm_185mASINS.txt")
270
271 # Padroniza os nomes das colunas.
272 dados.columns = dados.columns.str.strip().str.lower()
273
274 # Seleciona a regio vibracional de interesse.
275 dados = dados[(dados["w"] >= 900) & (dados["w"] <= 1200)].copy()
276
277 # Extrai numero de onda, amplitude e fase experimental.
278 w = pd.to_numeric(dados["w"], errors="coerce").values
279 amplitude = pd.to_numeric(dados["a"], errors="coerce").values
280 fase_exp = pd.to_numeric(dados["p"], errors="coerce").values
281
282 # Remove valores invalidos ou ausentes.
283 mascara_validos = (
284     np.isfinite(w) &
285     np.isfinite(amplitude) &
286     np.isfinite(fase_exp)
287 )
288
289 w = w[mascara_validos]
290 amplitude = amplitude[mascara_validos]
291 fase_exp = fase_exp[mascara_validos]
292
293 # =====
294 # 14. Selecao dos resultados FTIR na regio de comparacao
295 # =====
296

```

```

297 # Usa as variaveis calculadas a partir do FTIR:
298 # nu_uniform, R e fase.
299 mascara_modelo = (nu_uniform >= 900) & (nu_uniform <= 1200)
300
301 nu_plot = nu_uniform[mascara_modelo]
302 R_plot = R[mascara_modelo]
303 fase_plot = fase[mascara_modelo]
304
305 # =====
306 # 15. Definicao das regioes vibracionais de interesse
307 # =====
308
309 # Centroides das bandas vibracionais consideradas para HA300nm.
310 centroides_ha300 = [1119, 1081, 1050, 1020, 994, 966]
311 centroides_ha300 = sorted(centroides_ha300)
312
313 # Define a metade da largura de cada regio de interesse.
314 metade_largura_roi = 5
315
316 # =====
317 # 16. Figura comparativa entre SINS e FTIR
318 # =====
319
320 # Cria a figura com dois paineis.
321 fig, axs = plt.subplots(1, 2)
322
323 # -----
324 # Paine1 (a): amplitude^2 de SINS versus reflectancia FTIR
325 # -----
326
327 ax1 = axs[0]
328 ax2 = ax1.twinx()
329
330 # Plota a amplitude^2 obtida por SINS.
331 ax1.plot(
332     w,
333     amplitude**2,
334     color="blue",
335     label="Amplitude$^2$ de SINS"
336 )

```

```

337
338 ax1.set_ylabel("Amplitude$^2$ de SINS HA300nm", color="blue")
339 ax1.tick_params(axis="y", labelcolor="blue")
340
341 # Plota a reflectancia reconstruida a partir do FTIR.
342 ax2.plot(
343     nu_plot,
344     R_plot,
345     color="red",
346     linestyle="--",
347     label="Reflectancia calculada a partir de FTIR"
348 )
349
350 ax2.set_ylabel("Reflectancia calculada a partir de FTIR", color="red")
351 ax2.tick_params(axis="y", labelcolor="red")
352
353 ax1.set_xlim(900, 1200)
354 ax1.set_xlabel("Numero de onda (cm$^{-1}$)")
355 ax1.set_title("(a) Amplitude$^2$ e reflectancia")
356
357 # Marca as regioes vibracionais no painel de amplitude.
358 for c in centroides_ha300:
359     ax1.axvspan(
360         c - metade_largura_roi,
361         c + metade_largura_roi,
362         color="gray",
363         alpha=0.15,
364         zorder=0
365     )
366     ax1.axvline(c, color="gray", linestyle=":", linewidth=0.8)
367
368 # Adiciona os valores dos centroides.
369 ymin1, ymax1 = ax1.get_ylim()
370 y_texto1 = ymin1 + 0.04 * (ymax1 - ymin1)
371
372 for c in centroides_ha300:
373     ax1.text(
374         c,
375         y_texto1,
376         f"{c:.0f}",

```



```

377         rotation=90,
378         fontsize=6,
379         color="blue",
380         ha="center",
381         va="bottom"
382     )
383
384 # -----
385 # Painel (b): fase SINS versus fase derivada de FTIR
386 # -----
387
388 ax3 = axs[1]
389 ax4 = ax3.twinx()
390
391 # Plota a fase experimental obtida por SINS.
392 ax3.plot(
393     w,
394     fase_exp,
395     color="black",
396     label="Fase experimental"
397 )
398
399 ax3.set_ylabel("Fase SINS HA300nm (rad)", color="black")
400 ax3.tick_params(axis="y", labelcolor="black")
401
402 # Plota a fase derivada dos dados FTIR.
403 ax4.plot(
404     nu_plot,
405     fase_plot,
406     color="green",
407     linestyle="--",
408     label="Fase FTIR"
409 )
410
411 ax4.set_ylabel("Fase FTIR (rad)", color="green")
412 ax4.tick_params(axis="y", labelcolor="green")
413
414 ax3.set_xlim(900, 1200)
415 ax3.set_xlabel("Numero de onda (cm-1)")
416 ax3.set_title("(b) Fases espectrais")

```

```

417
418 # Marca as mesmas regioes vibracionais no painel de fase.
419 for c in centroides_ha300:
420     ax3.axvspan(
421         c - metade_largura_roi,
422         c + metade_largura_roi,
423         color="gray",
424         alpha=0.15,
425         zorder=0
426     )
427     ax3.axvline(c, color="gray", linestyle=":", linewidth=0.8)
428
429 # Adiciona os valores dos centroides no painel de fase.
430 ymin3, ymax3 = ax3.get_ylim()
431 y_texto3 = ymin3 + 0.04 * (ymax3 - ymin3)
432
433 for c in centroides_ha300:
434     ax3.text(
435         c,
436         y_texto3,
437         f"{c:.0f}",
438         rotation=90,
439         fontsize=6,
440         color="black",
441         ha="center",
442         va="bottom"
443     )
444
445 # =====
446 # 17. Ajuste final e exportacao da figura comparativa
447 # =====
448
449 # Ajusta o espacamento horizontal entre os paineis.
450 fig.subplots_adjust(wspace=0.38)
451
452 # Salva a figura em formato vetorial.
453 plt.savefig("FTIRSINSHA300nm.svg")
454
455 # Exibe a figura final.
456 plt.show()

```

Bibliografia

- [1] Peter R Griffiths. Fourier transform infrared spectroscopy: recent developments. *Applied Optics*, 17(9):1315–1317, 1978.
- [2] Mohamed Azuwa Mohamed, Juhana Jaafar, AF Ismail, MHD Othman, and MA Rahman. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In *Membrane characterization*, pages 3–29. Elsevier, 2017.
- [3] Catherine Berthomieu and Rainer Hienerwadel. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis research*, 101(2):157–170, 2009.
- [4] Nancy Pleshko, Adele Boskey, and Richard Mendelsohn. Novel infrared spectroscopic method for the determination of crystallinity of hydroxyapatite minerals. *Biophysical journal*, 60(4):786–793, 1991.
- [5] Yiuchong Leung, M Anton Walters, and Racquel Z LeGeros. Second derivative infrared spectra of hydroxyapatite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 46(10):1453–1459, 1990.
- [6] Christian Rey, Masakazu Shimizu, Bill Collins, and Melvin J Glimcher. Resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study of the environment of phosphate ions in the early deposits of a solid phase of calcium-phosphate in bone and enamel, and their evolution with age. I: investigations in the ν_4 PO₄ domain. *Calcified tissue international*, 46(6):384–394, 1990.
- [7] B Knoll and F Keilmann. Near-field probing of vibrational absorption for chemical microscopy. *nature*, 399(6732):134–137, 1999.
- [8] Florian Huth, Alexander Govyadinov, Sergiu Amarie, Wiwat Nuansing, Fritz Keilmann, and Rainer Hillenbrand. Nano-FTIR absorption spectroscopy of molecular fingerprints at 20 nm spatial resolution. *Nano letters*, 12(8):3973–3978, 2012.

- [9] Benjamin Pollard, Francisco CB Maia, Markus B Raschke, and Raul O Freitas. Infrared vibrational nanospectroscopy by self-referenced interferometry. *Nano Letters*, 16(1):55–61, 2016.
- [10] Alexander A Govyadinov, Iban Amenabar, Florian Huth, P Scott Carney, and Rainer Hillenbrand. Quantitative measurement of local infrared absorption and dielectric function with tip-enhanced near-field microscopy. *The journal of physical chemistry letters*, 4(9):1526–1531, 2013.
- [11] Eric A Muller, Benjamin Pollard, Hans A Bechtel, Peter van Blerkom, and Markus B Raschke. Infrared vibrational nanocrystallography and nanoimaging. *Science advances*, 2(10):e1601006, 2016.
- [12] Joanna M Atkin, Samuel Berweger, Andrew C Jones, and Markus B Raschke. Nano-optical imaging and spectroscopy of order, phases, and domains in complex solids. *Advances in Physics*, 61(6):745–842, 2012.
- [13] Zhiwen Shi, Hans A Bechtel, Samuel Berweger, Yinghui Sun, Bo Zeng, Chenhao Jin, Henry Chang, Michael C Martin, Markus B Raschke, and Feng Wang. Amplitude-and phase-resolved nanospectral imaging of phonon polaritons in hexagonal boron nitride. *Acs Photonics*, 2(7):790–796, 2015.
- [14] Dario Siebenkotten, Bernd Kästner, Manuel Marschall, Arne Hoehl, and Shuhei Amakawa. Calibration method for complex permittivity measurements using s-SNOM combining multiple probe tapping harmonics. *Optics Express*, 32(13):23882–23893, 2024.
- [15] Joanna M Atkin, Paul M Sass, Paul E Teichen, Joel D Eaves, and Markus B Raschke. Nanoscale probing of dynamics in local molecular environments. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(22):4616–4621, 2015.
- [16] Sergiu Amarie, Paul Zaslansky, Yusuke Kajihara, Erika Griesshaber, Wolfgang W Schmahl, and Fritz Keilmann. Nano-FTIR chemical mapping of minerals in biological materials. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3(1):312–323, 2012.
- [17] Richard L Puro, Thomas P Gray, Tsitsi A Kapfunde, George B Richter-Addo, and Markus B Raschke. Vibrational Coupling Infrared Nanocrystallography. *Nano Letters*, 24(6):1909–1915, 2024.

- [18] Th Taubner, R Hillenbrand, and F Keilmann. Nanoscale polymer recognition by spectral signature in scattering infrared near-field microscopy. *Applied Physics Letters*, 85(21):5064–5066, 2004.
- [19] Andreas J Huber, Dmitry Kazantsev, Fritz Keilmann, Jesper Wittborn, and Rainer Hillenbrand. Simultaneous IR Material Recognition and Conductivity Mapping by Nanoscale Near-Field Microscopy. *Advanced Materials*, 19(17):2209–2212, 2007.
- [20] Lingfeng M Zhang, Gregory O Andreev, Zhe Fei, Alexander S McLeod, Gerardo Dominguez, Mark Thiemens, AH Castro-Neto, DN Basov, and Michael M Fogler. Near-field spectroscopy of silicon dioxide thin films. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 85(7):075419, 2012.
- [21] Oisín Garrity, Alvaro Rodriguez, Niclas S Mueller, Otakar Frank, and Patryk Kusch. Probing the local dielectric function of WS₂ on an Au substrate by near field optical microscopy operating in the visible spectral range. *Applied Surface Science*, 574:151672, 2022.
- [22] Samuel Gourion-Arsiquaud, Curtis Marcott, Qichi Hu, and Adele L Boskey. Studying variations in bone composition at nano-scale resolution: a preliminary report. *Calcified tissue international*, 95(5):413–418, 2014.
- [23] Pavel Seredin, Dmitry Goloshchapov, Yaroslav Peshkov, Nikita Buylov, Yuri Ippolitov, Vladimir Kashkarov, Jitraporn Vongsvivut, and Raul O Freitas. Identification of chemical transformations in enamel apatite during the development of fissure caries at the nanoscale by means of synchrotron infrared nanospectroscopy: A pilot study. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 38:101205, 2024.
- [24] Me I Kay, RA Young, and AS Posner. Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature*, 204(4963):1050–1052, 1964.
- [25] John M Hughes, Maryellen Cameron, and Kevin D Crowley. Crystal structures of natural ternary apatites; solid solution in the Ca₅ (PO₄)₃ X (X= F, OH, Cl) system. *American Mineralogist*, 75(3-4):295–304, 1990.
- [26] C Rey, C Combes, C Drouet, and D Grossin. Bioactive ceramics: physical chemistry. *Comprehensive biomaterials*, pages 187–221, 2011.

- [27] M Aminzare, A Eskandari, MH Baroonian, A Berenov, Z Razavi Hesabi, M Taheri, and SK Sadrnezhaad. Hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, sintering and mechanical properties. *Ceramics International*, 39(3):2197–2206, 2013.
- [28] Maria A Surmeneva, Roman A Surmenev, Yulia A Nikonova, Irina I Selezneva, Anna A Ivanova, Valery I Putlyaev, Oleg Prymak, and Matthias Epple. Fabrication, ultra-structure characterization and in vitro studies of RF magnetron sputter deposited nano-hydroxyapatite thin films for biomedical applications. *Applied surface science*, 317:172–180, 2014.
- [29] MJ Bailey, S Coe, DM Grant, GW Grime, and C Jeynes. Accurate determination of the Ca: P ratio in rough hydroxyapatite samples by SEM-EDS, PIXE and RBS—a comparative study. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, 38(4):343–347, 2009.
- [30] Soheila Rahavi, Ahmad Monshi, Rahmatollah Emadi, Ali Doostmohammadi, and Hamed Akbarian. Determination of crystallite size in synthetic and natural hydroxyapatite: a comparison between XRD and TEM results. *Advanced Materials Research*, 620:28–34, 2013.
- [31] Edher Z. Herrera, Elvis O. López, R. Soria-Martínez, Alexandre Mello, André L. Rossi, and Alexandre Rossi. Interpreting synchrotron infrared nano-spectra of hydroxyapatite through Kramers-Kronig relations and complex Lorentzian oscillators. *Scientific Reports*, 15(1):39259, November 2025.
- [32] A Cvitkovic, N Ocelic, and R Hillenbrand. Analytical model for quantitative prediction of material contrasts in scattering-type near-field optical microscopy. *Optics express*, 15(14):8550–8565, 2007.
- [33] Benedikt Hauer, Andreas P Engelhardt, and Thomas Taubner. Quasi-analytical model for scattering infrared near-field microscopy on layered systems. *Optics express*, 20(12):13173–13188, 2012.
- [34] Tom Vincent, Xinyun Liu, Daniel Johnson, Lars Mester, Nathaniel Huang, Olga Kazakova, Rainer Hillenbrand, and Jessica Louise Boland. snompy: a package for modelling scattering-type scanning near-field optical microscopy. *arXiv preprint arXiv:2405.20948*, 2024.
- [35] Kirill V Voronin, Iker Herrero León, Rainer Hillenbrand, and Alexey Y Nikitin. Quantitative Analytical Spheroid Model for Scattering-Type Scanning Near-Field Optical Spectroscopy. *Advanced Optical Materials*, page e01539.

- [36] Lars Mester, Alexander A Govyadinov, and Rainer Hillenbrand. High-fidelity nano-FTIR spectroscopy by on-pixel normalization of signal harmonics. *Nanophotonics*, 11(2):377–390, 2022.
- [37] Synthesis Koutsopoulos. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 62(4):600–612, 2002.
- [38] BO Fowler. Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution. *Inorganic chemistry*, 13(1):194–207, 1974.
- [39] Lijun Wang, Shiyan Li, Encarnación Ruiz-Agudo, Christine V Putnis, and Andrew Putnis. Posner’s cluster revisited: direct imaging of nucleation and growth of nanoscale calcium phosphate clusters at the calcite-water interface. *CrystEngComm*, 14(19):6252–6256, 2012.
- [40] Xilin Yin and Malcolm J Stott. Biological calcium phosphates and Posner’s cluster. *The Journal of Chemical Physics*, 118(8):3717–3723, 2003.
- [41] Gabin Treboux, Pierre Layrolle, Noriko Kanzaki, Kazuo Onuma, and Atsuo Ito. Existence of Posner’s cluster in vacuum. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(21):5111–5114, 2000.
- [42] GIUSEPPE Cama, Fabrizio Barberis, Rodolfo Botter, P Cirillo, M Capurro, Rodolfo Quarto, S Scaglione, Elisabetta Finocchio, Valentina Mussi, and Ugo Valbusa. Preparation and properties of macroporous brushite bone cements. *Acta biomaterialia*, 5(6):2161–2168, 2009.
- [43] Ziyu Wang, Qinghui Li, Shangxuan Ren, Hengshuo Zhang, Jie Chen, Aimin Li, and Yunzhen Chen. Composite monetite/amorphous calcium phosphate bone cement promotes bone regeneration. *Ceramics International*, 49(5):7888–7904, 2023.
- [44] Anastasia Yu Teterina, Igor V Smirnov, Irina S Fadeeva, Roman S Fadeev, Polina V Smirnova, Vladislav V Minaychev, Margarita I Kobyakova, Aleksandr Yu Fedotov, Sergey M Barinov, and Vladimir S Komlev. Octacalcium phosphate for bone tissue engineering: Synthesis, modification, and in vitro biocompatibility assessment. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(23):12747, 2021.
- [45] Ahmed Hafedh Mohammed Mohammed, Khairul Anuar Shariff, Mohamad Hafizi Abu Bakar, and Hasmaliza Mohamad. Recent methods in fabricating porous -tricalcium phosphate scaffolds: A mini review. *Materials Today: Proceedings*, 66:2702–2704, 2022.

- [46] G Socol, AM Macovei, F Miroiu, N Stefan, L Duta, G Dorcioman, IN Mihailescu, SM Petrescu, GE Stan, and DA Marcov. Hydroxyapatite thin films synthesized by pulsed laser deposition and magnetron sputtering on PMMA substrates for medical applications. *Materials Science and Engineering: B*, 169(1-3):159–168, 2010.
- [47] Victor R Martinez-Zelaya, Laila Zarranz, Edher Z Herrera, Adriana T Alves, Marcelo José Uzeda, Elena Mavropoulos, André L Rossi, Alexandre Mello, José M Granjeiro, and Monica D Calasans-Maia. In vitro and in vivo evaluations of nanocrystalline Zn-doped carbonated hydroxyapatite/alginate microspheres: zinc and calcium bioavailability and bone regeneration. *International Journal of Nanomedicine*, pages 3471–3490, 2019.
- [48] Agnese Brangule and Karlis Agris Gross. Importance of FTIR spectra deconvolution for the analysis of amorphous calcium phosphates. volume 77, page 012027. IOP Publishing, 2015.
- [49] Rifky Ismail, Tezara Cionita, Wong Ling Shing, Deni Fajar Fitriyana, Januar Parlaungan Siregar, Athanasius Priharyoto Bayuseno, Fariz Wisda Nugraha, Rilo Chandra Muhamadin, Ramli Junid, and Nor Azam Endot. Synthesis and characterization of calcium carbonate obtained from green mussel and crab shells as a biomaterials candidate. *Materials*, 15(16):5712, 2022.
- [50] Aaron S Posner. The structure of bone apatite surfaces. *Journal of biomedical materials research*, 19(3):241–250, 1985.
- [51] Vuk Uskoković. The role of hydroxyl channel in defining selected physicochemical peculiarities exhibited by hydroxyapatite. *RSC advances*, 5(46):36614–36633, 2015.
- [52] Edher Zacarias Herrera, Sergio D Rios, Celeste Aquino Ayala, Christian Colman, Ricardo Souberlich, María Luisa Idoyaga, Christian J Sánchez, Avacir Casanova Andrello, and Alexandre Mello. Characterization of dental fragments of *Toxodon* sp.(Mammalia, Notoungulata) by multiple physical and chemical techniques. *Vibrational Spectroscopy*, 114:103248, 2021.
- [53] AA Ivanova, MA Surmeneva, AI Tyurin, and RA Surmenev. Correlation between structural and mechanical properties of RF magnetron sputter deposited hydroxyapatite coating. *Materials Characterization*, 142:261–269, 2018.
- [54] Anna A Ivanova, Maria A Surmeneva, Roman A Surmenev, and Diederik Depla. Structural evolution and growth mechanisms of RF-magnetron sputter-deposited hydroxyapatite thin films on the basis of unified principles. *Applied Surface Science*, 425:497–506, 2017.

- [55] Shikha Awasthi, Sarvesh Kumar Pandey, E Arunan, and Chandan Srivastava. A review on hydroxyapatite coatings for the biomedical applications: experimental and theoretical perspectives. *Journal of materials chemistry B*, 9(2):228–249, 2021.
- [56] Kevin A Thomas. Hydroxyapatite coatings. *Orthopedics*, 17(3):267–278, 1994.
- [57] Roman A Surmenev, Anna A Ivanova, Matthias Epple, Vladimir F Pichugin, and Maria A Surmeneva. Physical principles of radio-frequency magnetron sputter deposition of calcium-phosphate-based coating with tailored properties. *Surface and Coatings Technology*, 413:127098, 2021.
- [58] Elvis O López, Alexandre Mello, Henrique Sendão, Lilian T Costa, André L Rossi, Rogelio O Ospina, Fabrício F Borghi, José G Silva Filho, and Alexandre M Rossi. Growth of crystalline hydroxyapatite thin films at room temperature by tuning the energy of the RF-magnetron sputtering plasma. *ACS applied materials & interfaces*, 5(19):9435–9445, 2013.
- [59] Elvis O López, André L Rossi, Pablo L Bernardo, Raul O Freitas, Alexandre Mello, and Alexandre M Rossi. Multiscale connections between morphology and chemistry in crystalline, zinc-substituted hydroxyapatite nanofilms designed for biomedical applications. *Ceramics International*, 45(1):793–804, 2019.
- [60] B Feddes, JGC Wolke, JA Jansen, and AM Vredenberg. Radio frequency magnetron sputtering deposition of calcium phosphate coatings: the effect of resputtering on the coating composition. *Journal of applied physics*, 93(12):9503–9507, 2003.
- [61] V Nelea, C Morosanu, M Iliescu, and IN Mihailescu. Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron sputtering: comparative study. *Applied Surface Science*, 228(1-4):346–356, 2004.
- [62] E Van der Wal, JGC Wolke, JA Jansen, and AM Vredenberg. Initial reactivity of rf magnetron sputtered calcium phosphate thin films in simulated body fluids. *Applied surface science*, 246(1-3):183–192, 2005.
- [63] Elvis O Lopez, Alexandre Mello, Marcos Farina, Alexandre M Rossi, and Andre L Rossi. Nanoscale analysis of calcium phosphate films obtained by RF magnetron sputtering during the initial stages of deposition. *Surface and Coatings Technology*, 279:16–24, 2015.
- [64] Kin Ping Wong. Scanning near-field optical microscopy study of PtSe flakes. 2020.

- [65] Bernhard Knoll and Fritz Keilmann. Enhanced dielectric contrast in scattering-type scanning near-field optical microscopy. *Optics communications*, 182(4-6):321–328, 2000.
- [66] JN Walford, JA Porto, Rémi Carminati, J-J Greffet, Pierre-Michel Adam, Sylvain Hudlet, J-L Bijeon, A Stashkevich, and Pascal Royer. Influence of tip modulation on image formation in scanning near-field optical microscopy. *Journal of Applied Physics*, 89(9):5159–5169, 2001.
- [67] Peter Larkin. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier, 2017.
- [68] Quentin S Hanley. Fourier transforms simplified: computing an infrared spectrum from an interferogram. *Journal of Chemical Education*, 89(3):391–396, 2012.
- [69] Barbara H. Stuart. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2004.
- [70] Dieter Baurecht, Gerald Reiter, Norbert Hassler, Michael Schwarzott, and Urs Peter Fringeli. Application of special FTIR ATR techniques for quantitative structural analysis of thin surface layers. *Chimia*, 59(5):226–226, 2005.
- [71] Harsharan Kaur, Bhawna Rana, Deepak Tomar, Sarabjeet Kaur, and Kailash C Jena. Fundamentals of ATR-FTIR spectroscopy and its role for probing in-situ molecular-level interactions. In *Modern Techniques of Spectroscopy: Basics, Instrumentation, and Applications*, pages 3–37. Springer, 2021.
- [72] Andrew Davies. The Basics of ATR-FTIR Spectroscopy.
- [73] Andrei A Bunaciu, Elena Gabriela UdrişTioiu, and Hassan Y Aboul-Enein. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4):289–299, 2015.
- [74] J Epp. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, pages 81–124. Elsevier, 2016.
- [75] George F Harrington and José Santiso. Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. *Journal of Electroceramics*, 47(4):141–163, 2021.
- [76] Asif Ali, Yi Wai Chiang, and Rafael M Santos. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. *Minerals*, 12(2):205, 2022.

- [77] M Birkholz. Grazing-incidence X-ray diffraction (GIXRD). 2019.
- [78] Akhilesh Pandey, Sandeep Dalal, Shankar Dutta, and Ambesh Dixit. Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(2):1341–1368, 2021.
- [79] Oliver Werzer, Stefan Kowarik, Fabian Gasser, Zhang Jiang, Joseph Strzalka, Christopher Nicklin, and Roland Resel. X-ray diffraction under grazing incidence conditions. *Nature Reviews Methods Primers*, 4(1):15, 2024.
- [80] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow. *Elements of modern X-ray physics*. John Wiley & Sons, 2011.
- [81] Robert Feidenhans. Surface structure determination by X-ray diffraction. *Surface Science Reports*, 10(3):105–188, 1989.
- [82] IK Robinson and DJ Tweet. Surface X-ray diffraction. *Reports on Progress in Physics*, 55(5):599–651, 1992.
- [83] EA Dos Santos, MS Moldovan, L Jacomine, M Mateescu, J Werckmann, K Anselme, P Mille, and H Pelletier. Oriented hydroxyapatite single crystals produced by the electrodeposition method. *Materials Science and Engineering: B*, 169(1-3):138–144, 2010.
- [84] Elena Possenti, Chiara Colombo, Claudia Conti, Lara Gigli, Marco Merlini, Jasper Rikkert Plaisier, Marco Realini, and G Diego Gatta. Grazing incidence synchrotron X-ray diffraction of marbles consolidated with diammonium hydrogen phosphate treatments: Non-destructive probing of buried minerals. *Applied Physics A*, 124(5):383, 2018.
- [85] Housei Akazawa. Characterization of crystallographic orientation and lattice disorder in hydroxyapatite thin films by Raman scattering. *Ceramics International*, 48(1):624–631, 2022.
- [86] Alexandre Mello, Elena Mavropoulos, Zhen Hong, JB Ketterson, and Antonella M Rossi. Nanometer coatings of hydroxyapatite characterized by glancing-incidence X-ray diffraction. *Key Engineering Materials*, 396:369–372, 2009.
- [87] V Nelea, C Ristoscu, C Chiritescu, CMIN Ghica, IN Mihailescu, H Pelletier, P Mille, and A Cornet. Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films on Ti-5Al-2.5 Fe substrates with and without buffer layers. *Applied Surface Science*, 168(1-4):127–131, 2000.

- [88] GA Clavijo-Mejía, JA Hermann-Muñoz, JA Rincón-López, H Ageorges, and J Muñoz-Saldaña. Bovine-derived hydroxyapatite coatings deposited by high-velocity oxygen-fuel and atmospheric plasma spray processes: A comparative study. *Surface and Coatings Technology*, 381:125193, 2020.
- [89] Mir Saman Safavi, Jafar Khalil-Allafi, Amir Motallebzadeh, Cristina Volpini, Vida Khalili, and Livia Visai. Encouraging tribomechanical and biological responses of hydroxyapatite coatings reinforced by various levels of niobium pentoxide particles. *Materials Advances*, 4(22):5618–5632, 2023.
- [90] Ding Ma, Kui Zhang, Bingchen Dong, Jiang She, and Yingang Zhang. Study of hydroxyapatite-coated high-strength biodegradable magnesium-based alloy in repairing fracture damage in rats. *in vivo*, 37(1):190–203, 2023.
- [91] O Filies, O Böling, K Grever, J Lekki, M Lekka, Z Stachura, and B Cleff. Surface roughness of thin layers—a comparison of XRR and SFM measurements. *Applied surface science*, 141(3-4):357–365, 1999.
- [92] Klaus Hasche, Peter Thomsen-Schmidt, Michael Krumrey, George Ade, Gerhard Ulm, Juergen Stuempel, Stefan Schaedlich, Wilfried Frank, Mathias Procop, and Uwe Beck. Metrological characterization of nanometer film thickness standards for XRR and ellipsometry applications. volume 5190, pages 165–172. Spie, 2003.
- [93] Miho Yasaka. X-ray thin-film measurement techniques. *The Rigaku Journal*, 26(2):1–9, 2010.
- [94] Sally L McArthur. Applications of XPS in bioengineering. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 38(11):1380–1385, 2006.
- [95] Graham C Smith. Instrumental Techniques for XPS and AES. In *Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement and Interpretation*, pages 15–40. Springer, 1994.
- [96] John F Watts. X-ray photoelectron spectroscopy. *Surface science techniques*, 45(5), 1994.
- [97] Didem Ketenoglu. A general overview and comparative interpretation on element-specific X-ray spectroscopy techniques: XPS, XAS, and XRS. *X-Ray Spectrometry*, 51(5-6):422–443, 2022.

- [98] Thomas R Gengenbach, George H Major, Matthew R Linford, and Christopher D Easton. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 39(1), 2021.
- [99] Cody Cushman, Shiladitya Chatterjee, George H Major, Nicholas Smith, Adam Roberts, and Matthew Linford. Trends in advanced XPS instrumentation. 1. overview of the technique, automation, high sensitivity, imaging, snapshot spectroscopy, gas cluster ion beams, and multiple analytical techniques on the instrument. *Vacuum Technology & Coating*, 11(01), 2016.
- [100] CR Brundle, Giuseppina Conti, and Paul Mack. XPS and angle resolved XPS, in the semiconductor industry: Characterization and metrology control of ultra-thin films. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178:433–448, 2010.
- [101] Mark A Isaacs, Josh Davies-Jones, Philip R Davies, Shaoliang Guan, Roxy Lee, David J Morgan, and Robert Palgrave. Advanced XPS characterization: XPS-based multi-technique analyses for comprehensive understanding of functional materials. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(22):7931–7963, 2021.
- [102] Gernot Friedbacher and Henning Bubert. *Surface and thin film analysis: a compendium of principles, instrumentation, and applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [103] Fred A Stevie and Carrie L Donley. Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(6), 2020.
- [104] Erik Bründermann and Martina Havenith. SNIM: Scanning near-field infrared microscopy. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*, 104:235–255, 2008.
- [105] Naofumi Ohtsu, Sachiko Hiromoto, Misao Yamane, Kozue Satoh, and Masanari Tomozawa. Chemical and crystallographic characterizations of hydroxyapatite-and octacalcium phosphate-coatings on magnesium synthesized by chemical solution deposition using XPS and XRD. *Surface and Coatings Technology*, 218:114–118, 2013.
- [106] MP Casaletto, S Kaciulis, G Mattogno, A Mezzi, L Ambrosio, and Francesco Branda. XPS characterization of biocompatible hydroxyapatite–polymer coatings. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 34(1):45–49, 2002.

- [107] S Kačiulis, G Mattogno, L Pandolfi, M Cavalli, G Gnappi, and A Montenero. XPS study of apatite-based coatings prepared by sol–gel technique. *Applied Surface Science*, 151(1-2):1–5, 1999.
- [108] Kate McLeod, Sunil Kumar, Roger St C Smart, Naba Dutta, Nicolas H Voelcker, Gail I Anderson, and Ron Sekel. XPS and bioactivity study of the bisphosphonate pamidronate adsorbed onto plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Applied Surface Science*, 253(5):2644–2651, 2006.
- [109] Valeria Secchi, Stefano Franchi, Monica Dettin, Annj Zamuner, Klára Beranová, Alina Vladescu, Chiara Battocchio, Valerio Graziani, Luca Tortora, and Giovanna Iucci. Hydroxyapatite surfaces functionalized with a self-assembling peptide: XPS, RAIRS and NEXAFS study. *Nanomaterials*, 10(6):1151, 2020.
- [110] Ricardo R Sanabria, Sergio Daniel Ríos, Celeste Aquino, Victor Ayala, Alfredo Eduardo Zurita, Ángel Ramón Miño Boilini, María L Idoyaga, and Edher Z Herrera. Paleometry: molecular and elemental characterization of the sloth catonyx cuvieri (mammalia, xenarthra, mylodontidae) from the pleistocene-holocene of Paraguay. 2019.
- [111] Marc De Graef. *Introduction to conventional transmission electron microscopy*. Cambridge university press, 2003.
- [112] Renu Sharma. Experimental set up for in situ transmission electron microscopy observations of chemical processes. *Micron*, 43(11):1147–1155, 2012.
- [113] Jakob B Wagner, Filippo Cavalca, Christian D Damsgaard, Linus DL Duchstein, and Thomas W Hansen. Exploring the environmental transmission electron microscope. *Micron*, 43(11):1169–1175, 2012.
- [114] J Koglin, U Ch Fischer, and H Fuchs. Material contrast in scanning near-field optical microscopy at 1–10 nm resolution. *Physical Review B*, 55(12):7977, 1997.
- [115] Andreas J Huber, Fritz Keilmann, J Wittborn, Javier Aizpurua, and Rainer Hillenbrand. Terahertz near-field nanoscopy of mobile carriers in single semiconductor nanodevices. *Nano letters*, 8(11):3766–3770, 2008.
- [116] R Rupp. Infrared active modes of dielectric crystallites on a substrate. *Surface Science*, 58(2):550–556, 1976.

- [117] Alexander S McLeod, Priscilla Kelly, MD Goldflam, Zack Gainsforth, Andrew J Westphal, Gerardo Dominguez, Mark H Thiemens, Michael M Fogler, and DN Basov. Model for quantitative tip-enhanced spectroscopy and the extraction of nanoscale-resolved optical constants. *Physical Review B*, 90(8):085136, 2014.
- [118] Jan Renger, Stefan Grafström, Lukas M Eng, and Rainer Hillenbrand. Resonant light scattering by near-field-induced phonon polaritons. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 71(7):075410, 2005.
- [119] R Esteban, R Vogelgesang, and K Kern. Tip-substrate interaction in optical near-field microscopy. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 75(19):195410, 2007.
- [120] Javier Aizpurua, Thomas Taubner, F Javier García de Abajo, Markus Brehm, and Rainer Hillenbrand. Substrate-enhanced infrared near-field spectroscopy. *Optics Express*, 16(3):1529–1545, 2008.
- [121] Valerio Lucarini, Jarkko J Saarinen, Kai-Erik Peiponen, and Erik M Vartiainen. *Kramers-Kronig relations in optical materials research*, volume 110. Springer Science & Business Media, 2005.
- [122] John E Bertie and Shuliang L Zhang. Infrared intensities of liquids. IX. The Kramers–Kronig transform, and its approximation by the finite Hilbert transform via fast Fourier transforms. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2):520–531, 1992.
- [123] P Grosse and V Offermann. Analysis of reflectance data using the Kramers-Kronig relations. *Applied Physics A*, 52(2):138–144, 1991.
- [124] SS Ng, Z Hassan, and H Abu Hassan. Kramers Kronig Analysis Of Infrared Reflectance Spectra With A Single Resonance. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, pages 67â–76, 2006.
- [125] Rik HJ Kop, Pedro De Vries, Rudolf Sprik, and Ad Lagendijk. Kramers-Kronig relations for an interferometer. *Optics communications*, 138(1-3):118–126, 1997.
- [126] David B Tanner. *Optical effects in solids*. Cambridge University Press, 2019.
- [127] Thomas G Mayerhöfer, Vladimir Ivanovski, and Jürgen Popp. Infrared refraction spectroscopy-Kramers-Kronig analysis revisited. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 270:120799, 2022.

- [128] Jan van Turnhout. Better resolved low frequency dispersions by the apt use of Kramers-Kronig relations, differential operators, and all-in-1 modeling. *Frontiers in Chemistry*, 4:22, 2016.
- [129] Kendall R Waters, Michael S Hughes, Joel Mobley, and James G Miller. Differential forms of the Kramers-Kronig dispersion relations. *ieee transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 50(1):68–76, 2003.
- [130] Raul O Freitas, Francisco CB Maia, Christoph Deneke, Thierry Moreno, Paul Dumas, Harry Westfahl, and Yves Petroff. Infrared nanospectroscopy at the LNLS: current status and ongoing developments. *Synchrotron radiation news*, 30(4):24–30, 2017.
- [131] Marcin Wojdyr. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Applied Crystallography*, 43(5):1126–1128, 2010.
- [132] Deyne SM Buzarquis Arias, Edher Herrera, Christian F Colman, Yennifer Sarubbi Jacks, Sergio D Ríos, Ricardo Souberlich, Christian J Sánchez Gonzales, and Alex Matos da Silva Costa. Diagenetic Processes in the Fossilized Carapace of Neosclerocalyptus sp. from the Paraguayan Chaco. *Applied Spectroscopy Practica*, 3(1):27551857251327408, 2025. Publisher: SAGE Publications Sage UK: London, England.
- [133] Qin Yang, Youyu Zhang, Meiling Liu, Min Ye, YuQin Zhang, and Shouzhao Yao. Study of fibrinogen adsorption on hydroxyapatite and TiO₂ surfaces by electrochemical piezoelectric quartz crystal impedance and FTIR–ATR spectroscopy. *Analytica chimica acta*, 597(1):58–66, 2007.
- [134] Koji Ohta and Hatsuo Ishida. Comparison among several numerical integration methods for Kramers-Kronig transformation. *Applied spectroscopy*, 42(6):952–957, 1988.
- [135] Thomas G Mayerhöfer and Jürgen Popp. Understanding and Employing (Non-) Linearities in Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 79(8):1290–1296, 2025.
- [136] Thomas G Mayerhöfer and Jürgen Popp. Understanding Advanced Attenuated Total Reflection Correction: The Low Absorbance Assumption. *Applied Spectroscopy*, 79(2):298–305, 2025.
- [137] Thomas G Mayerhöfer, William DP Costa, and Jürgen Popp. Sophisticated attenuated total reflection correction within seconds for unpolarized incident light at 45. *Applied Spectroscopy*, 78(3):321–328, 2024.

- [138] Thomas G Mayerhöfer and Jürgen Popp. Attenuated Total and Internal Reflection Correction Based on Fresnel's Equations: Beyond the Low Absorption Assumption. *Applied Spectroscopy*, 79(12):1747–1757, 2025.
- [139] Thomas G Mayerhöfer, William DP Costa, and Jürgen Popp. A simplified, effective ATR correction method for spectral identification. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 341:126425, 2025.
- [140] John M Hughes, Maryellen Cameron, and Kevin D Crowley. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites. *American Mineralogist*, 74(7-8):870–876, 1989.
- [141] WF Kuhs and AT Sängers. Structural disorder in hydroxyapatite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 199(1-4):123–148, 1992.
- [142] K Sudarsanan, RA Young, and JDH Donnay. The crystal structure of twinned $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, cadmium chlorapatite'. *Structural Science*, 29(4):808–814, 1973.
- [143] K Sudarsanan, RA Young, and JDH Donnay. The crystal structure of twinned $\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, cadmium chlorapatite'. *Structural Science*, 29(4):808–814, 1973.
- [144] Duncan McConnell. Crystal chemistry. In *Apatite: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences*, pages 22–32. Springer, 1973.
- [145] Donncha Haverty, Syed AM Tofail, Kenneth T Stanton, and James B McMonagle. Structure and stability of hydroxyapatite: Density functional calculation and Rietveld analysis. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 71(9):094103, 2005.
- [146] H Tsuda and J Arends. Orientational micro-Raman spectroscopy on hydroxyapatite single crystals and human enamel crystallites. *Journal of dental research*, 73(11):1703–1710, 1994.
- [147] Georg Kresse and Daniel Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3):1758, 1999.
- [148] George B Arfken and Hans J Weber. Mathematical methods for physicists 6th ed. *Mathematical methods for physicists 6th ed. by George B. Arfken and Hans J. Weber. Published: Amsterdam; Boston: Elsevier*, 2005.
- [149] Thomas G Mayerhöfer. *Wave Optics in Infrared Spectroscopy: Theory, Simulation, and Modeling*. Elsevier, 2024.

- [150] Lars Mester, Alexander A Govyadinov, Shu Chen, Monika Goikoetxea, and Rainer Hillenbrand. Subsurface chemical nanoidentification by nano-FTIR spectroscopy. *Nature communications*, 11(1):3359, 2020.
- [151] Mark A Ordal, LL Long, Robert John Bell, SE Bell, RR Bell, Ralph William Alexander, and CA Ward. Optical properties of the metals al, co, cu, au, fe, pb, ni, pd, pt, ag, ti, and w in the infrared and far infrared. *Applied optics*, 22(7):1099–1119, 1983.
- [152] L Tortet, JR Gavarri, G Nihoul, and AJ Dianoux. Study of protonic mobility in $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (brushite) and CaHPO_4 (monetite) by infrared spectroscopy and neutron scattering. *Journal of solid state chemistry*, 132(1):6–16, 1997.
- [153] Alexander V Zavgorodniy, Rebecca S Mason, Racquel Z LeGeros, and Ramin Rohanizadeh. Adhesion of a chemically deposited monetite coating to a Ti substrate. *Surface and Coatings Technology*, 206(21):4433–4438, 2012.
- [154] Raphaël Mulongo-Masamba, Taoufik El Kassri, Mariam Khachani, Said Aarsalane, Mohammed Halim, and Adnane El Hamidi. Synthesis and thermal dehydroxylation kinetic of anhydrous calcium phosphate monetite CaHPO_4 . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(1):171–180, 2016.
- [155] AA Ivanova, MA Surmeneva, RA Surmenev, and Diederik Depla. Influence of deposition conditions on the composition, texture and microstructure of RF-magnetron sputter-deposited hydroxyapatite thin films. *Thin Solid Films*, 591:368–374, 2015.
- [156] Laurianne Imbert, Samuel Gourion-Arsiquaud, Eduardo Villarreal-Ramirez, Lyudmila Spevak, Hayat Taleb, Marjolein CH Van Der Meulen, Richard Mendelsohn, and Adele L Boskey. Dynamic structure and composition of bone investigated by nanoscale infrared spectroscopy. *PLoS One*, 13(9):e0202833, 2018.
- [157] Frederick W King. *Hilbert Transforms: Volume 2*, volume 2. Cambridge University Press, 2009.
- [158] Denis E Tranca, Stefan G Stanciu, Radu Hristu, Loredana Latterini, and George A Stanciu. Surface optical characterization at nanoscale using phasor representation of data acquired by scattering scanning near-field optical microscopy. *Applied Surface Science*, 509:145347, 2020.
- [159] Stefan Mastel, Alexander A Govyadinov, Thales VAG de Oliveira, Iban Amenabar, and Rainer Hillenbrand. Nanoscale-resolved chemical identification of thin organic films using infrared

near-field spectroscopy and standard Fourier transform infrared references. *Applied Physics Letters*, 106(2), 2015.

- [160] Isabel Pascual Robledo, Carlos Maciel-Escudero, Martin Schnell, Lars Mester, Javier Aizpuru, and Rainer Hillenbrand. Theoretical Description of Infrared Near-Field Spectroscopy of In-and Out-of-Plane Molecular Vibrations in Thin Layers. *ACS Photonics*, 2025.