

AGRADECIMENTOS

Ao professor Roberto Luzzi pela orientação, segurança
e compreensão sempre presentes durante
a realização deste trabalho.

Ao Luiz Antonio Bertolo pela
cooperação e boa vontade.

RESUMO

Estudamos aqui a propagação de ondas eletromagnéticas em dielétricos absorventes. A teoria da propagação de energia pelo material se apresenta na forma de expressões simples obtidas para a velocidade de transporte de energia associada com a onda eletromagnética, a densidade de energia e o vetor de Poynting. A onda polaritônica é caracterizada pelo seu "conteúdo" de fonons e sua intensidade de campo elétrico através de duas funções, bem definidas as quais mostram que a energia quantizada do polariton é a soma das energias quantizadas do fonon e do fóton que o compõe.

Um modelo de dois osciladores acoplados por um acoplamento tipo mola é usado para simular interações anarmônicas e assim descrever o dielétrico absorvente. O efeito de um amortecimento fortemente dependente da frequência da radiação incidente, sobre o comportamento dielétrico do material e sobre suas propriedades óticas é mostrado pelo cálculo da constante dielétrica, do índice de refração e do coeficiente de extinção, da resposta linear do sistema - a susceptibilidade mecânica e do coeficiente de absorção. Todos esses cálculos são realizados através de um tratamento matemático adequado com uma representação em coordenadas $x(\theta)$; essas expressões obtidas para as quantidades acima citadas, embora dependam do ângulo θ são invariantes dando o mesmo valor para diferentes θ .

ÍNDICE

	PAG.
Resumo	
Abstract	
Introdução	2
Capítulo I : MODOS POLARITÔNICOS EM DIELÉTRICOS...	
I.1 Modos polaritônicos em dielétricos não absorventes	4
I.2 Modos polaritônicos em dielétricos absorventes :.....	8
I.3 Função de resposta dielétrica e efeitos de relaxação	9
I.4 Efeitos anarmônicos em cristais e modelo simplificado de dois osciladores acoplados	12
I.5 A transformação canônica para apresentar as possíveis descrições equivalentes - Diagonalização	14
Capítulo II : PROPAGAÇÃO DA ENERGIA ELETROMAGNÉTICA EM DIELÉTRICOS ABSORVENTES	
II.1 Considerações gerais	20
II.2 A constante dielétrica	20
II.3 Vetor de Poynting ...	22
II.4 Densidade de energia associada à onda polaritônica	24
II.5 Velocidade de propagação de energia	26
II.6 Funções intensidade de campo de fons e intensidade do campo eletromagnético	27
II.7 Quantização das ondas polaritônicas	30
II.8 Legenda das figuras , gráficos e discussão dos mesmos	34
Capítulo III : PROPRIEDADES ÓPTICAS	
III.1 Modelo de dois osciladores com carga, acoplados entre si	47
III.2 Resposta linear de dois osciladores com carga	49
III.3 Formas especiais da susceptibilidade	51
III.4 Teorema de Nyquist ou da Flutuação - Dissipação	54
III.5 Coeficiente de Absorção	56
III.6 Espalhamento Inelástico	61
III.7 Aplicações	62
Bibliografia	63

INTRODUÇÃO

As propriedades ópticas de um meio são investigadas - tanto teórica como experimentalmente através de seus coeficientes de absorção, refração e da propagação de ondas eletromagnéticas através dele. Em particular, grandes esforços tem sido realizados para se estudar melhor o que se denomina "ondas polaritônicas" em meios dielétricos polares. Entende-se por cristais polares aqueles cristais que possuem ramo (ou ramos) de fonons óticos desdobrados num modo longitudinal e dois modos transversais. Quando a radiação eletromagnética se propaga através desse meio, ela pode excitar esses graus intermos de liberdade produzindo vibrações mecânicas acopladas com ondas eletromagnéticas - (que são a radiação do corpo negro dos osciladores carregados); isto é, uma excitação que é parcialmente fonon e parcialmente fóton. A essa excitação híbrida em cristais polares composta de vibrações mecânicas e eletromagnéticas denomina-se polaritons ou ondas polaritônicas. Existe uma vasta literatura sobre o assunto e dentre tantas referências podemos destacar as referências 1, 2, 3, 4, e 5 encontradas na bibliografia desse trabalho.

Curvas de dispersão típicas desta excitação híbrida - são mostradas no gráfico (figura 1-3), onde as curvas tracejadas correspondem a fonons e fótons livres (ω_{tr} e ω_{fo} são respectivamente as componentes transversal e longitudinal dos fonons) e as curvas sólidas representam a dispersão das excitações acopladas.

As primeiras observações de polaritons por meio de espalhamento Raman foram realizadas por volta de 1965 (ref. 6 e 7). Polaritons em cristais uniaxiais multiatômicos tem sido estudados em diferentes artigos (ref. 8 e 9), bem como os chamados "polaritons oblíquos "; isto é, uma mistura de polaritons com frequências correspondentes a ramos de diferentes simetrias. Uma nova e promissora linha de estudos é a dos chamados polaritons de superfície; normalmente ela é realizada por meio de espalhamento Raman (ref. 11). Na maioria das vezes em que se estuda os polaritons assume-se que o material no qual eles se propagam é infinito e assim sendo, todos os efeitos associados com a presença de superfícies ou interfaces entre dois meios podem ser ignorados. No caso de polaritons de superfície, eles se propagam ao longo da superfície de tal modo que as soluções das equações de Maxwell - fornecem amplitudes dos campos elétrico e magnético variáveis de maneira semelhante e no caso deles atravessarem a superfície acontece um decaimento da onda na forma exponencial. A essas ondas é que denomina-se polaritons de superfície.

O espectro de excitação e o espalhamento Raman de polaritons interagindo tem sido estudados através do método das funções de Green (ref. 12, 13, 14). A forma da linha Lorentziana - é encontrada quando se considera o espalhamento da luz por polaritons na presença de redes amortecidas, quando na aproximação de Drude (ref. 13). Mais a forma da linha experimental exibe alargamentos assimétricos que podem ser devidos a acoplamentos anarmônicos entre o campo eletromagnético e os fonons (ref. 14).

Outra assimetria pode resultar da dependência das funções de amortecimento com a frequência, sempre presentes para satisfazerem as condições assintóticas das susceptibilidades generalizadas (ref. 15). Usualmente os efeitos de amortecimento são desprezados, mas certamente eles contêm uma boa quantidade de informações que podem ser obtidas através do estudo da forma das linhas pela comparação dos resultados teóricos e experimentais.

A propagação de ondas polaritônicas através de um dielétrico dispersivo foi descrita por Loudon, usando o modelo de Lorentz-Drude para descrever as vibrações mecânicas. Aqui, nós - introduziremos um modelo simplificado de dois osciladores acoplados simulando interações anarmônicas. No capítulo I estudaremos os modos polaritônicos em dielétricos, os conseqüentes efeitos - anarmônicos e a transformação canônica que nos fornecerá diferentes descrições equivalentes do sistema e o tipo de diagonalização necessária para tanto. Utilizando-nos dessas idéias faremos nas seções II-4 e II-5 o estudo da propagação de energia eletromagnética em dielétricos absorventes obtendo então a constante dielétrica, densidade de energia, velocidade de propagação, etc...

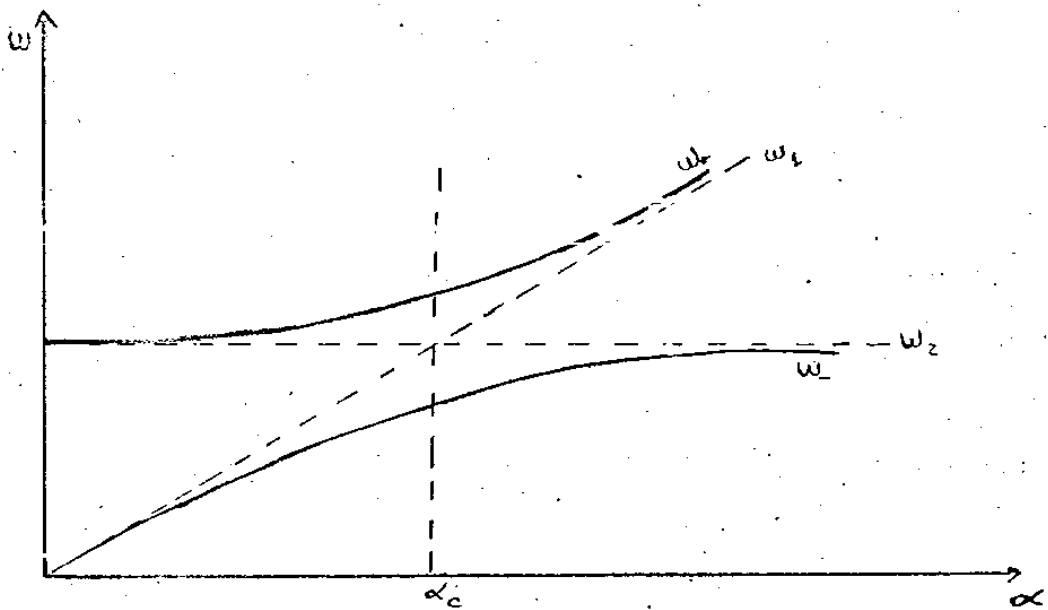
O capítulo III é destinado ao estudo das propriedades - ópticas caracterizadas, como foi dito no início, pela resposta - linear fornecida pelos dois osciladores calculando o coeficiente de absorção e a seção de espalhamento. São mencionadas aplicações ao estudo de efeito Raman em materiais ferroelétricos e absorção infravermelha em ferroelétricos e por modos localizados em halogenetos alcalinos.

CAPÍTULO I: MODOS POLARITÔNICOS EM DIELETRICOS

I.1

MODOS POLARITÔNICOS EM DIELETRICOS NÃO ABSORVENTES

Estamos interessados em vibrações da rede de longo comprimento de onda, em particular em fonons polares. A interação de tais fonons com o campo eletromagnético leva à formação de polaritons, isto é, modos híbridos compostos de vibrações mecânicas e eletromagnéticas. Em termos gerais, se ω_1 e ω_2 são as frequências de dois modos puros num cristal e posteriormente esses modos são acoplados por algum tipo de interação, isto resulta em frequências híbridas ω_+ e ω_- . Essas frequências são mostradas na figura abaixo onde plotamos a frequência ω contra um parâmetro α do qual a frequência depende.



(Figura I.1)

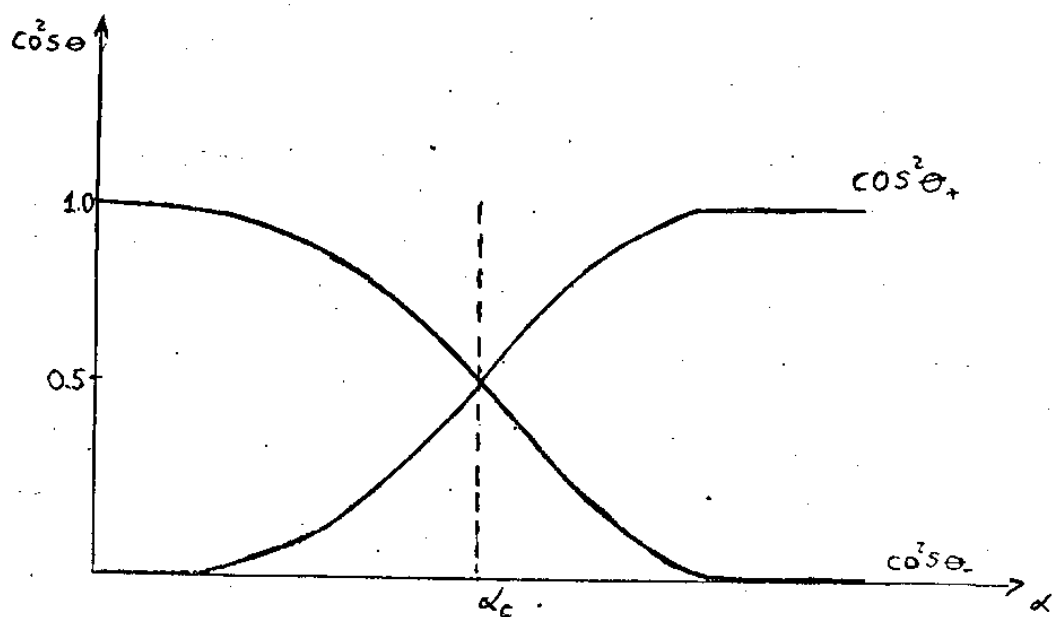
Se $|\phi_1\rangle$ e $|\phi_2\rangle$ são os auto-estados correspondentes às excitações puras, em geral, obtém-se para os auto-estados das excitações híbridas a seguinte expressão:

$$|\phi_+\rangle = \cos \theta_+ |\phi_1\rangle + \sin \theta_+ |\phi_2\rangle$$

onde:

$$\theta_+ = \frac{\pi}{2} - \theta_-$$

e a forma típica de $\cos \theta_+$ é dada pela figura I-2.



(Figura I.2)

Essa figura vem mostrar claramente o significado do adjetivo híbrido para essas excitações: - uma mistura de características do modo 1 e do modo 2 se transformando progressivamente de um para outro à medida que α aumenta. Essas excitações híbridas ou polaritons são caracterizadas por sua relação de dispersão, expressa da seguinte maneira:

$$c^2 k^2 = \omega^2 \epsilon(\omega) \mu(\omega)$$

onde: k é o vetor de onda da onda eletromagnética, c é a velocidade da luz no vácuo, $\epsilon(\omega)$ é a constante dielétrica do material e $\mu(\omega)$ a permeabilidade magnética do mesmo.

Como trabalharemos com cristais dielétricos, podemos fazer $\mu(\omega) = 1$. A relação de dispersão fica então da forma:

$$c^2 k^2 = \omega^2 \epsilon(\omega) \quad (I.1)$$

onde $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ é uma quantidade complexa; como não estamos considerando o meio absorvente temos que $\epsilon'' = 0$ e portanto:

$$c^2 k^2 = \omega^2 \epsilon'(\omega) \quad (I.2)$$

Esta é a relação de dispersão para dielétricos não absorventes.

No limite para grandes comprimentos de onda o movimento da rede associado com o modo óptico consiste de duas sub-redes vibrando de tal maneira que o centro de massa permaneça fixo. Sejam $\bar{u}_1$ e $\bar{u}_2$ os deslocamentos das sub-redes; o movimento pode então ser descrito pela coordenada relativa $\bar{u} = \bar{u}_1 - \bar{u}_2$.

Quando se aplica um campo $\vec{E}$ à rede, a equação de movimento fica sendo:

$$\ddot{\vec{u}} + \omega_{ro}^2 \vec{u} = \frac{e^*}{m} \vec{E} \quad (I.3)$$

onde: e^* é a carga efetiva do modo, m a massa reduzida e ω_{ro} é a frequência dos fonons ópticos transversais.

Essa equação de movimento (I-3) nos permite encontrar a expressão para a constante dielétrica do material, ou seja:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2}{\omega_{ro}^2 - \omega^2} \quad (I.4)$$

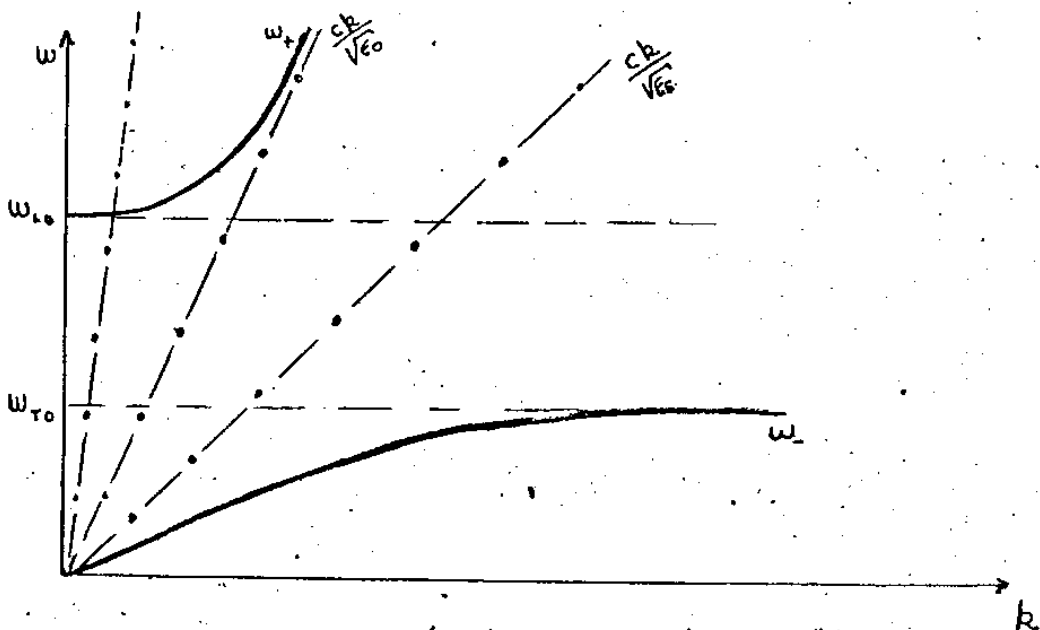
onde ω_p^2 é a frequência de plasma do ion da rede e tem a forma dada abaixo; ϵ_0 é a contribuição das fontes de polarização que não sejam o movimento da rede.

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^{*2}}{m}$$

A relação de dispersão da onda polaritônica é obtida quando substituímos (I-4) em (I-1):

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \epsilon(\omega) = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2}{\omega_{ro}^2 - \omega^2} \quad (I.5)$$

A relação (I-5) nos fornece então as curvas de dispersão, mostradas na figura (I-3).



(Figura I-3)

Essas curvas nos mostram que o ramo superior ω_+ se aproxima de $ck/\sqrt{\epsilon_0}$ quando $k \rightarrow \infty$. No caso em que $k \rightarrow 0$ temos duas soluções para a relação (I-5); a primeira delas nos fornece uma frequência nula para $k \rightarrow 0$ e a segunda uma frequência finita para a qual $\epsilon(\omega) = 0$. Essa frequência é a dos fonons ópticos longitudinais de grande comprimento de onda. Isto pode ser visto facilmente lembrando que nos dielétricos não existem cargas livres, o que equivale a escrever:

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0$$

mas:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \epsilon(\omega) \vec{E} \quad (I.6)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \epsilon(\omega) \nabla \cdot \vec{E}$$

portanto: $\nabla \cdot \vec{D} = 0$ se e só se $\epsilon(\omega) = 0$

Logo a frequência ω_0 do fonon óptico longitudinal é determinada de um dos zeros da constante dielétrica. Quando fazemos $k \rightarrow 0$ na equação (I-5) obtemos:

$$\epsilon_0 + \frac{\omega_p^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{\omega_p^2}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_0} \omega_{TO}^2 \quad (I.7)$$

onde:

$$\epsilon_s = \epsilon_0 + \frac{\omega_p^2}{\omega_{TO}^2} \quad \text{é a constante dielétrica estática.}$$

Novamente as curvas mostram que no limite para $k \rightarrow 0$ a frequência do ramo superior ω_+ se aproxima da frequência ω_0 do fonon óptico longitudinal de grande comprimento de onda. Para ω variando entre ω_0 e ω_{TO} não existe nenhum modo possível para qualquer valor de k e essa é portanto uma região proibida onde os polaritons não podem se propagar.

No caso do ramo inferior, ω_- se aproxima de zero quando $k \rightarrow 0$; quando $\omega \ll \omega_{TO}$ a curva de dispersão torna-se linear em k e a onda que se propaga através da rede contém uma forte mistura de fonons ópticos se ϵ_s e ϵ_0 diferirem apreciavelmente.

Finalmente, para $k \rightarrow \infty$ a frequência do ramo inferior ω_- se aproxima de ω_{TO} e a fração de energia dessa onda armazenada na onda eletromagnética torna-se progressivamente menor à medida que k aumenta até que no limite para $k \rightarrow \infty$ ela se anula totalmente.

MODOS POLARITÔNICOS EM DIELÉTRICOS ABSORVENTES

Anteriormente desprezamos a atenuação que os polaritons podem sofrer durante sua propagação pelo material considerado. Na verdade, essa atenuação está sempre presente na forma de absorção, a qual modifica as propriedades dos polaritons. Essa atenuação dos polaritons pode ser de duas maneiras:

a) O campo eletromagnético da onda se acopla diretamente com as outras excitações do meio que não sejam os fonons.

b) O fônon é absorvido dando origem a dois fonons de maneira a se conservar o vetor de onda e a energia do sistema.

Utilizando o mesmo modelo anterior para a rede do cristal considerado, no caso em que há absorção basta acrescentarmos um acoplamento do campo eletromagnético com as excitações térmicas do material. O movimento da rede associado com o polariton pode ser amortecido pela presença da anarmonicidade do material; consideraremos então um amortecimento viscoso γ proporcional à velocidade do sistema.

A equação de movimento é :

$$\ddot{\vec{U}} + \gamma \dot{\vec{U}} + \omega_{LO}^2 \vec{U} = (c^2/\epsilon_0) \vec{E} \quad (1.8)$$

A constante dielétrica para esse material absorvente tem a forma :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{q_p^2}{\omega_{LO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (1.9)$$

Na presença de absorção $\epsilon'' \neq 0$ e a relação de dispersão fica da seguinte maneira:

$$c^2 k^2 = \omega^2 \epsilon(\omega) = \omega^2 [\epsilon' + i\epsilon''] \quad (1.10)$$

Uma vez introduzido o amortecimento, teremos uma solução complexa para a frequência se k é fixado como real, e isto resulta num alargamento em torno das linhas de dispersão a $\gamma=0$.

Assim os modos polaritônicos não mais são estados estacionários do sistema mas tem uma vida média. Agora na região para ω entre ω_{LO} e ω_{TO} existe a possibilidade de propagação de energia, a qual é introduzida pela existência do amortecimento.

I.3 FUNÇÃO DE RESPOSTA DIELÉTRICA E EFEITOS DE RELAXAÇÃO

As funções de correlação ou susceptibilidade generalizada tem um papel importante na descrição das medidas em física. A razão é que a resposta de um sistema a uma perturbação externa pode sempre ser expressa em termos das funções de correlação do sistema não perturbado. Um exemplo ilustrativo é o do oscilador harmônico unidimensional. Se $x(t)$ for o deslocamento desse oscilador, a equação de movimento fica:

$$m \ddot{x}(t) = -m \omega_0^2 x(t) + F_{ext}(t) + f(t) \quad (I.11)$$

onde: $-m \omega_0^2 x(t)$ é a força elástica restauradora, $F_{ext}(t)$ é a força externa agindo sobre o sistema, $f(t)$ é a força interna - que pode ser do tipo viscosa - dada pela relação $f(t) = -m \gamma \dot{x}(t)$, γ é a constante de amortecimento (positiva).

Admitindo-se existir uma relação linear entre o deslocamento do oscilador e a força externa a ele aplicada, e sendo - essa relação do tipo:

$$x(t) = \int_{-\infty}^t \chi(t, t') F_{ext}(t') dt' \quad (I.12)$$

nótese que a relação entre x e F_{ext} não é direta mas tem um caráter funcional (onde χ é o kernel sob o sinal da integral). Deve mos observar que a causalidade foi incluída nessa equação (I-12) desde que o deslocamento no tempo t não fôsse influenciado pelo efeito da força F num tempo $t' > t$. Todavia, como veremos adiante - χ leva em conta esse fato e o limite superior de integração pode ser estendido para $+\infty$.

Usando (I-12) e aplicando-a à equação de movimento dada por (I-11) pode-se escrever:

$$\frac{d^2 \chi(t, t')}{dt^2} + \omega_0^2 \chi(t, t') + \gamma \frac{d \chi(t, t')}{dt} = \frac{1}{m} \delta(t-t') \quad (I.13)$$

Essa equação (I.13) nos diz que $\chi(t, t')$ depende - realmente de $(t-t')$ e que ela é a função de Green associada à equação diferencial (I-11). Através dessas informações e do fato de que o limite superior de integração pode ser considerado $+\infty$; podemos reescrever a equação (I-12) da seguinte maneira:

$$x(t) = \chi * F_{ext} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \chi(t-t') F_{ext}(t') \quad (I.14)$$

A função χ é uma espécie de "admitância" do sistema que costuma-se chamar susceptibilidade generalizada, ou particularmente no caso do oscilador - susceptibilidade mecânica. Uma vez encontrada essa função χ , a resposta x do sistema a qualquer força externa $F(t)$ pode ser obtida através do produto de convolução da equação (I-15) abaixo. $\chi(t-t')$ é uma característica intrínseca do sistema físico. Portanto, dado um sistema físico e sendo $P(t)$ a perturbação externa e $R(t)$ a resposta do sistema, procura-se uma função $\chi(t-t')$ que ligue ambas as quantidades através de uma relação da forma:

$$R(t) = \chi * P(t) \quad (I.15)$$

Admitindo-se a validade da relação acima podemos afirmar que:

a) Dado $P(t)$ e medindo-se $R(t)$ determina-se χ através da equação (I-15). Isto dá a informação sobre as propriedades do sistema, particularmente no que diz respeito aos processos de interação envolvidos em $f(t)$.

b) Dada a informação sobre o sistema, uma hamiltoniana efetiva por exemplo, pode-se tentar obter expressões para $\chi(t)$ para posteriormente compará-las com os resultados experimentais.

No caso do oscilador a função χ é complexa, logo:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i \chi''(\omega)$$

onde; $\chi' = \text{Real } \chi$ é chamada resposta ativa e $\chi'' = \text{Im } \chi$ é chamada resposta dissipativa.

Vamos agora considerar um cristal nas aproximações adiabáticas e harmônicas, cortando o cristal unitárias cada uma com z átomos e com simetria cristalográfica qualquer. A dinâmica do cristal para vibrações de rede de longos comprimentos de onda pode ser descrita por um sistema equivalente composto de z osciladores satisfazendo às equações de movimento do tipo das de Lorentz:

$$\ddot{u}_j + \omega_j^2 \vec{u}_j + \gamma_j * \dot{\vec{u}}_j = m_j Q_j \vec{E}_j \quad (I.16)$$

onde: u_j , ω_j , Q_j , γ_j são o vetor deslocamento (coordenada normal), a frequência, a carga efetiva e função de relaxação do j -ésimo modo ($j=1,2,3,\dots,t$) e m é a densidade de osciladores.

Temos ainda que $\vec{U}(t)$ é o campo local acoplado a esses modos e temos usado para a força viscosa $f(t)$ a forma:

$$\gamma_j * \dot{\vec{u}}_j = \int_{-\infty}^t dt' \gamma_j(t-t') \dot{\vec{u}}(t') \quad (I.17)$$

Esse termo produz o amortecimento nas oscilações; $\gamma_j(\omega)$ é uma função que descreve o acoplamento do j -ésimo oscilador com o "banho térmico" circundante. Fazendo a análise de Fourier da equação (I-16) obtemos:

$$\bar{u}_j(\omega) = \chi_j^{\text{mec}}(\omega) \bar{E}_j(\omega) \quad (\text{ I.18})$$

onde:
$$\chi_j^{\text{mec}}(\omega) = \frac{z_j}{4\pi} [\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega \gamma_j(\omega)]^{-1} \quad (\text{ I.19})$$

é a susceptibilidade mecânica do oscilador.

Vamos agora introduzir o parâmetro $z_j = 4\pi m_j \delta_j$, que convencionaremos chamar de intensidade de acoplamento do oscilador. Em geral $\gamma_j(\omega)$ é uma função complexa do tipo:

$$\gamma_j(\omega) = \gamma'_j(\omega) + i\gamma''_j(\omega)$$

onde γ' e γ'' são funções reais relacionadas através das relações do tipo Kramer-Kronig:

$$\gamma''_j(\omega) = -\rho \pi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\gamma'_j(\omega')}{(\omega' - \omega)} \quad (\text{ I.20})$$

Define-se então a frequência de ressonância do oscilador como sendo $\tilde{\omega}_j$, que é uma raiz da equação $\chi'_j(\omega) = 0$; isto é, $\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega \gamma'_j(\omega) = 0$. Para $\gamma''_j = 0$, $\tilde{\omega}_j = \omega_j$, ou seja, a frequência de ressonância é a frequência do modo normal puro. Se a largura de χ'' é pequena e $\gamma_j(\omega)$ for uma função suave em ω , na vizinhança de $\tilde{\omega}_j$, a função absorção $\omega \chi''_j(\omega)$ pode ser aproximada pela função tipo Dru

$$\omega \chi''_j(\omega) = \frac{\tilde{z}_j \tilde{\omega}_j^2 \Gamma_j}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + (\tilde{\omega}_j \Gamma_j)^2} \quad (\text{ I.21})$$

onde: $\Gamma_j = \tilde{z}_j \gamma_j(\tilde{\omega}_j)$

$$\frac{\tilde{z}_j}{\tilde{z}_j} = 1 - \frac{\partial}{\partial \omega^2} \omega \gamma''_j(\omega) \Big|_{\omega = \omega_j} \quad (\text{ I.22})$$

são a largura de ressonância e a intensidade de acoplamento.

Usualmente essa é a aproximação usada na interpretação dos dados ópticos e derivação dos parâmetros característicos do material. A conexão entre a susceptibilidade generalizada da equação (I-19) e a constante dielétrica é obtida através das relações:

$$\bar{P} = \sum_j a_j \bar{u}_j$$

$$\vec{P}(\omega) = \chi(\omega) \vec{E}$$

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \chi(\omega) \quad (I.23)$$

delas obtem-se que:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_j 4\pi Q_j \chi_j^{\text{osc}}(\omega) \quad (I.24)$$

ou ainda:

$$\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_{\infty}} = 1 + \sum_j \frac{g_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega \gamma_j(\omega)} \quad (I.25)$$

onde:

$$g_j = 4\pi Q_j^2 m_j / \epsilon_{\infty} \omega_j^2$$

$$\epsilon_{\infty} = 1 + 4\pi \chi_e \quad (I.26)$$

A susceptibilidade eletrônica χ_{ele} é praticamente constante na região de frequência abaixo da região de excitações eletrônicas, usualmente no ultravioleta.

Vamos agora introduzir um modelo clássico simplificado para discutir a maneira como uma onda polaritônica se propaga num dielétrico.

I.4

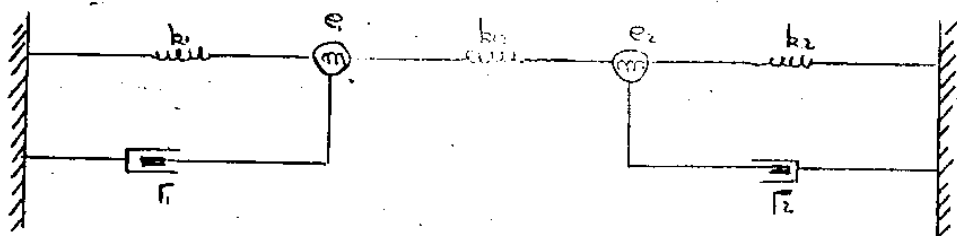
EFEITOS ANHARMÔNICOS EM CRISTAIS E MODELO SIMPLIFICADO DE DOIS OSCILADORES ACOPLADOS

Nas seções anteriores estudamos os dielétricos absorventes e a atenuação sofrida pelos polaritons durante sua propagação pelo material. O movimento de rede associado com o polariton pode ser amortecido pela presença de anarmonicidade do meio. Essas interações anarmônicas do foton TO com os outros fonons do cristal que causam o amortecimento do polariton-fonon, podem ser os decaimentos ou espalhamento. Em grande parte de trabalhos e discussões o amortecimento é tomado como constante ($\Gamma = \text{cte}$)-modelo de Drude, mas uma vez que ele representa a interação de um modo com os demais, e portanto com o meio, essa aproximação não é muito razoável. No modelo clássico, por exemplo, o amortecimento fonon-polariton é descrito por um termo tipo $m\Gamma\dot{u}$, com $\Gamma = \text{cte}$, e no entanto a interpretação da absorção infravermelha foi realizada com sucesso usando-se esse mesmo modelo. O amortecimento anarmônico do fonon pode ser descrito como a razão do decaimento ou o inverso do tempo de vida da densidade de energia deste. Se a anarmonicidade da rede é uma pequena perturbação na energia do ramo do fonon, o efeito da anarmonicidade sobre a dispersão do fonon-polariton é dado pela auto-energia do fonon onde:

$$\Sigma(\omega) = \Delta(\omega) + i\Gamma(\omega)$$

Convém lembrar que agora o amortecimento é uma quantidade dependente da frequência. $\Delta(\omega)$ é a parte real de $\Sigma(\omega)$ e equivale a uma mudança na energia do fonon de seu valor com o mesmo vetor de onda sem anarmonicidade.

Esses efeitos anarmônicos da rede apresentados acima podem ser representados ou descritos por um modelo de dois osciladores acoplados por um acoplamento tipo mola que imita as contribuições anarmônicas.



(Figura I-5)

O modelo acima foi sugerido por J.J.Hopfield e Barker para o caso de um cristal com dois modos ópticos que podem interagir entre si. Os modos são representados por dois osciladores com características diferentes (massa efetiva, carga efetiva, frequência característica, amortecimento devido ao banho) e a interação entre eles é feita pela mola com constante elástica k_{12} . Usualmente, um sistema de osciladores independentes é usado para descrever as situações da rede cristalina e suas propriedades ópticas no infravermelho. Tem-se então $k_{12} = 0$ e no caso de materiais isolantes ele falha na predição do comportamento dielétrico para materiais com alta constante dielétrica em certas regiões de frequência no infravermelho.

Como estamos interessados no estudo da propagação de energia eletromagnética através de um dielétrico absorvente, vamos utilizar o mesmo modelo de Barker e Hopfield (no qual o amortecimento é fortemente dependente da frequência). Sendo y a direção de polarização escolhida, as equações de movimento ficam:

$$\begin{cases} \ddot{y}_1 + \Gamma_1 \dot{y}_1 + k_1 y_1 + k_{12} y_2 - k_{12} y_2 = e_1 E \\ \ddot{y}_2 + \Gamma_2 \dot{y}_2 + k_2 y_2 + k_{12} y_1 - k_{12} y_1 = e_2 E \end{cases} \quad (I.27)$$

$$P = e_1 y_1 + e_2 y_2 \quad (I.28)$$

Onde, y_1 e y_2 representam os deslocamentos dos osciladores 1 e 2; Γ e k são os coeficientes que representam o amortecimento e as forças de restauração, e as cargas efetivas são representadas por e . Uma restrição é feita para as constantes $\Gamma_1, \Gamma_2, k_1, k_2, k_{12}, e_1, e_2$, é que $\Gamma_1, \Gamma_2, (k_1 + k_{12} + k_2)$ e $[k_1 k_2 + k_{12} (k_1 + k_2)]$ sejam positivas. Por conveniência escrevemos as equações de movimento (equação I.27) na forma matricial onde podemos observar que a matriz dos amortecimentos é uma matriz diagonal.

$$\begin{pmatrix} \ddot{y}_1 \\ \ddot{y}_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Gamma_1 & 0 \\ 0 & \Gamma_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} k_1 + k_{12} & -k_{12} \\ -k_{12} & k_2 + k_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} E$$

A equação (I. 28) dá apenas a contribuição da polarização iônica; portanto, a polarização total é :

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_i + \chi_\infty \mathcal{E} = e_1 y_1 + e_2 y_2 + \chi_\infty \mathcal{E} \quad (I. 29)$$

As equações (I. 27) e (I. 29) descrevem então um modelo de dois osciladores acoplados cuja dinâmica pode ser descrita em uma forma equivalente através de uma transformação canônica que leva do espaço dos y para as coordenadas x , a serem escolhidas na forma mais apropriada ao tratamento do problema como veremos mais adiante.

I.5 A TRANSFORMAÇÃO CANÔNICA PARA APRESENTAR AS POSSÍVEIS DESCRIÇÕES EQUIVALENTES - DIAGONALIZAÇÃO

Sabemos que uma transformação canônica nos leva de um sistema de coordenadas generalizadas q para outro de coordenadas generalizadas Q que são funções das anteriores e do tempo, além de serem independentes entre si. Como estamos interessados em estudar efeitos ópticos é conveniente uma representação que seja diagonal nas constantes de força. Isto pode ser obtido utilizando - uma transformação canônica descrita pela matriz unitária U que - nos leva da representação dos y para a dos x , onde não mais a matriz dos amortecimentos é diagonal e sim a das constantes de força. Podemos expressar essa transformação na forma:

$$x = U y$$

Essa diagonalização nos permite obter a frequência dos modos normais perturbados, por isso é tão interessante. Sabemos - que fisicamente o efeito de k_1 é produzir assimetrias nas diferentes formas da linha Lorentziana, caracterizando a energia transferida para os osciladores harmônicos. Portanto, existe uma arbitrariedade quanto a escolha da diagonalização a ser usada de acordo com o fato a ser observado. Por exemplo, mais tarde quando no capítulo III estudarmos as propriedades ópticas dos dielétricos - absorventes vamos nos interessar na resposta linear de dois osciladores com carga, ou seja, dois modos ativos e aí não mais usaremos a diagonalização pois ela não se faz necessária. No entanto, quando usamos como matriz de transformação a matriz dos parâmetros de - Cayley - Klein, a diagonalização mais satisfatória é da matriz M que é a soma das matrizes das constantes de força e dos amortecimentos. Através dessa transformação consegue-se obter dois osciladores totalmente independentes, ou seja, obtém-se a condição para o desacoplamento dos modos. Essa condição se apresenta na forma de duas equações que os dois ângulos de Euler devem obedecer.

Apenas como curiosidade mostraremos agora como esse desacoplamento é obtido; pois uma vez que a matemática se torna um pouco complicada não vale a pena estudar as propriedades e características do meio sob esse tratamento. Utilizaremos ainda o modelo de Barker - Hopfield (figura I.5) para os dois modos ativos e as mesmas notações da secção I.3 . Como anteriormente, as equações de movimento são escritas na forma (I-27) e a transformação que usaremos será:

$$U = \begin{pmatrix} e^{i(\psi+\phi)/2} \cos \frac{\theta}{2} & i e^{i(\psi-\phi)/2} \sin \frac{\theta}{2} \\ i e^{-i(\psi-\phi)/2} \sin \frac{\theta}{2} & e^{-i(\psi+\phi)/2} \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$$

ou ainda: (I.30)

$$U = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}$$

onde: $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ são os parâmetros de Cayley - Klein e θ, ψ, ϕ são os ângulos de Euler.

Essa transformação unitária é tal que:

$$x = U y$$

$$z = U e$$

De uma maneira mais específica temos que:

$$\begin{aligned} z_1 &= [e^{i(\psi+\phi)/2} \cos \frac{\theta}{2}] e_1 + i [e^{i(\psi-\phi)/2} \sin \frac{\theta}{2}] e_2 \\ z_2 &= i [e^{-i(\psi-\phi)/2} \sin \frac{\theta}{2}] e_1 + [e^{-i(\psi+\phi)/2} \cos \frac{\theta}{2}] e_2 \end{aligned} \quad (I.31)$$

A equação de movimento transformada é:

$$\begin{pmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tilde{\gamma}_1 + \tilde{\gamma}_{12} & \tilde{\gamma}_{12} \\ \tilde{\gamma}_{12} & \tilde{\gamma}_2 + \tilde{\gamma}_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tilde{\omega}_1^2 & \tilde{\Delta}_{12}^2 \\ \tilde{\Delta}_{12}^{*2} & \tilde{\omega}_2^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} E \quad (I.32)$$

onde:

$$\begin{cases} \tilde{\gamma}_1 + \tilde{\gamma}_{12} = \Gamma_1 \cos^2 \theta/2 + \Gamma_2 \sin^2 \theta/2 \\ \tilde{\gamma}_2 + \tilde{\gamma}_{12} = \Gamma_1 \sin^2 \theta/2 + \Gamma_2 \cos^2 \theta/2 \\ \tilde{\gamma}_{12} = \tilde{\gamma}_{21}^* = i e^{i\psi} \sin \theta/2 \cos \theta/2 (\Gamma_2 - \Gamma_1) \end{cases} \quad (I.33)$$

$$\begin{cases} \tilde{\omega}_1^2 = (k_1 + k_{12}) \cos^2 \theta/2 + i k_{12} \sin \theta/2 \cos \theta/2 (e^{i\theta} - e^{-i\theta}) + (k_2 + k_{12}) \sin^2 \theta/2 \\ \tilde{\omega}_2^2 = (k_1 + k_{12}) \sin^2 \theta/2 + i k_{12} \sin \theta/2 \cos \theta/2 (e^{-i\theta} - e^{i\theta}) + (k_2 + k_{12}) \cos^2 \theta/2 \\ \tilde{\Delta}_{12} = -i (k_1 + k_{12}) e^{i\psi} \cos \theta/2 \sin \theta/2 - k_{12} e^{i(\psi - \theta)} \sin^2 \theta/2 - k_{12} e^{i(\psi + \theta)} \cos^2 \theta/2 + \\ + i (k_2 + k_{12}) e^{i\psi} \cos \theta/2 \sin \theta/2 \end{cases} \quad (I.34)$$

Admitindo-se soluções harmônicas do tipo:

$$x_1 = x_1 e^{i\omega t} \quad x_2 = x_2 e^{i\omega t} \quad E = E e^{i\omega t}$$

as equações de movimento na forma matricial (I. 32) se transformam em:

$$-\omega^2 \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + i\omega \begin{pmatrix} \tilde{\gamma}_1 + \tilde{\gamma}_{12} & \tilde{\gamma}_{12} \\ \tilde{\gamma}_{12} & \tilde{\gamma}_2 + \tilde{\gamma}_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tilde{\omega}_1^2 & \tilde{\Delta}_{12} \\ \tilde{\Delta}_{12}^* & \tilde{\omega}_2^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} E$$

ou ainda:

$$-\omega^2 \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \tilde{M} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} E \quad (I.35)$$

onde a matriz $\tilde{M}$ é dada por:

$$\tilde{M} = \begin{pmatrix} \tilde{\omega}_1^2 + i\omega(\tilde{\gamma}_1 + \tilde{\gamma}_{12}) & \tilde{\Delta}_{12}^2 + i\omega \tilde{\gamma}_{12} \\ \tilde{\Delta}_{12}^2 + i\omega \tilde{\gamma}_{12} & \tilde{\omega}_2^2 + i\omega(\tilde{\gamma}_2 + \tilde{\gamma}_{12}) \end{pmatrix} \quad (I.36)$$

O desacoplamento dos modos é obtido através da diagonalização dessa matriz $\tilde{M}$. A condição de desacoplamento é expressa

através das equações:

$$\cotg^2 \theta + \left[\frac{(k_1 - k_{12}) \operatorname{sen} \phi}{k_{12}} + \frac{\omega (\Gamma_1 - \Gamma_2) \cos \phi}{k_{12}} \right] \cotg \theta + \cos 2\phi = 0 \quad (I.37)$$

$$\cotg \theta \left[-\frac{(k_1 - k_{12}) \cos \phi}{k_{12}} + \frac{\omega (\Gamma_1 - \Gamma_2) \operatorname{sen} \phi}{k_{12}} \right] + \operatorname{sen} 2\phi = 0 \quad (I.38)$$

A matriz M diagonalizada é:

$$M = \begin{pmatrix} \mathcal{J}_1 + i\tilde{\Sigma}_1 & 0 \\ 0 & \mathcal{J}_2 + i\tilde{\Sigma}_2 \end{pmatrix}$$

onde:

$$\begin{cases} \mathcal{J}_1 = k_1 \cos^2 \theta/2 + k_2 \operatorname{sen}^2 \theta/2 + k_{12} (1 - 2 \cos \theta/2 \operatorname{sen} \theta/2 \operatorname{sen} \phi) \\ \tilde{\Sigma}_1 = \Gamma_1 \cos^2 \theta/2 + \Gamma_2 \operatorname{sen}^2 \theta/2 \\ \mathcal{J}_2 = k_1 \operatorname{sen}^2 \theta/2 + k_2 \cos^2 \theta/2 + k_{12} (1 + 2 \cos \theta/2 \operatorname{sen} \theta/2 \operatorname{sen} \phi) \\ \tilde{\Sigma}_2 = \Gamma_1 \operatorname{sen}^2 \theta/2 + \Gamma_2 \cos^2 \theta/2 \end{cases} \quad (I.39)$$

Voltando ao caso de nosso interesse, o modelo de Bar - ker-Hopfield com um dos modos inativos ($z_2 = 0$), a transformação unitária que nos levará a uma representação onde a matriz das constantes de força é diagonal, é dada por:

$$U = \begin{pmatrix} \cos \theta & \operatorname{sen} \theta \\ -\operatorname{sen} \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (I.40)$$

O ângulo θ satisfaz a equação:

$$\cotg^2 \theta + \frac{(k_1 - k_{12})}{k_{12}} \cotg \theta - 1 = 0 \quad (I.41)$$

Obtemos então que a equação de movimento (I.27) na forma matricial já transformada por U é dada por:

$$\begin{pmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \gamma_1 + \gamma_{12} & -\gamma_{12} \\ -\gamma_{12} & \gamma_1 + \gamma_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \omega_1^2 & 0 \\ 0 & \omega_2^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z \\ 0 \end{pmatrix} E \quad (I.42)$$

onde:

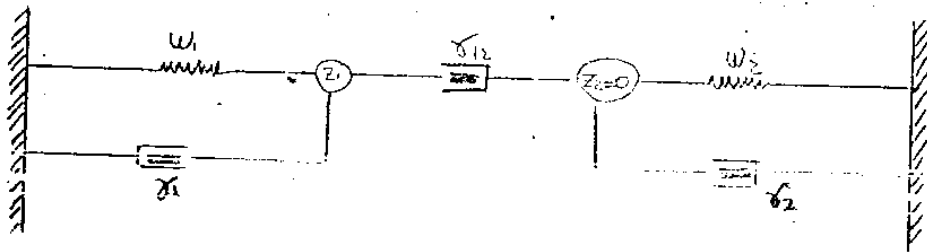
$$\begin{cases} \gamma_1 + \gamma_{12} = \Gamma_1 \cos^2 \theta + \Gamma_2 \sin^2 \theta \\ \gamma_1 + \gamma_{12} = \Gamma_1 \sin^2 \theta + \Gamma_2 \cos^2 \theta \\ -\gamma_{12} = \sin \theta \cos \theta (\Gamma_1 - \Gamma_2) \end{cases} \quad (I.43)$$

$$\begin{cases} \omega_1^2 = k_1 \cos^2 \theta + k_2 \sin^2 \theta - 2k_{12} \sin \theta \cos \theta + k_{12} \\ \omega_2^2 = k_1 \sin^2 \theta + k_2 \cos^2 \theta + 2k_{12} \sin \theta \cos \theta + k_{12} \\ z_1 = e_1 \cos \theta + e_2 \sin \theta \end{cases} \quad (I.44)$$

A polarização total é :

$$\mathcal{P} = z_1 x_1 + \chi_\infty E \quad (I.45)$$

O modelo mecânico correspondente às equações (I. 42) é mostrado na figura abaixo.



(Figura I-6)

Para uma determinada frequência os amortecedores $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_{12}$ contribuem para as perdas. Se as duas partículas estivessem carregadas com cargas opostas, elas se moveriam juntas tornando o amortecedor γ_{12} inativo.

As equações (I. 42) podem ser reescritas na forma:

$$\ddot{x}_1 + \gamma_1 \dot{x}_1 + (\dot{x}_1 - \dot{x}_2) \gamma_{12} + \omega_1^2 x_1 = z_1 E \quad (I.46)$$

$$\ddot{x}_2 + \gamma_2 \dot{x}_2 + (\dot{x}_2 - \dot{x}_1) \gamma_{12} + \omega_2^2 x_2 = 0 \quad (I.47)$$

Podemos então escrever x_2 em função de x_1 , através da expressão para γ_{12} obtida da equação (I. 47); daí então as equações (I. 46) e (I. 47) se transformam numa única dada por:

$$\begin{cases} \ddot{x}_1 + \gamma_1 \dot{x}_1 + \ddot{x}_2 + \gamma_2 \dot{x}_2 + \omega_2^2 x_2 + \omega_1^2 x_1 = z_1 E \\ \mathcal{P} = z_1 x_1 + \chi_\infty E \end{cases} \quad (I.48)$$

Admitindo soluções harmônicas do tipo $e^{i\omega t}$ para x_1, x_2, E e escrevendo x_2 em função de x_1 , a equação (I. 48) pode ser

reescrita da seguinte maneira :

$$\ddot{x}_1 + [\omega_1^2 - \omega \gamma''(\omega)] x_1 + \gamma'(\omega) \dot{x}_1 = z_1 E$$

denominando:

$$\omega_0^2 = \omega_1^2 - \omega \gamma''(\omega) \quad (1.49)$$

vem:

$$\begin{cases} \ddot{x}_1 + \omega_0^2 x_1 + \gamma'(\omega) \dot{x}_1 = z_1 E \\ P = x_1 z_1 + \chi_\infty E \end{cases} \quad (1.50)$$

Agora, todo o efeito da interação aparece no amortecimento que é complexo e função de ω .

$$\gamma(\omega) = \gamma'(\omega) + i \gamma''(\omega)$$

onde:

$$\gamma'(\omega) = \gamma_1 + \gamma_{12} - \frac{\omega^2 \gamma_{12}^2 (\gamma_2 + \gamma_{12})}{[\omega_2^2 - \omega^2]^2 + \omega^2 [\gamma_2 + \gamma_{12}]^2} \quad (1.51)$$

$$\gamma''(\omega) = \frac{\omega \gamma_{12}^2 (\omega_2^2 - \omega^2)}{[\omega_2^2 - \omega^2]^2 + \omega^2 [\gamma_2 + \gamma_{12}]^2} \quad (1.52)$$

No limite para $\gamma_{12} \rightarrow 0$, recuperaremos:

$$\gamma'(\omega) = \gamma_1 \quad \gamma''(\omega) = 0$$

Passaremos agora a tratar o problema de polaritons sob a luz desse modelo, onde o nosso oscilador obedece às equações :

$$\begin{cases} \ddot{x}_1 + \omega_0^2 x_1 + \gamma'(\omega) \dot{x}_1 = z_1 E \\ P = z_1 x_1 + \chi_\infty E \end{cases}$$

CAPÍTULO II: PROPAGAÇÃO DA ENERGIA ELETROMAGNÉTICA EM DIELÉTRICOS ABSORVENTES

II.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste capítulo abordaremos o problema de polaritons, ressaltando o efeito de termos anarmônicos introduzindo um amortecimento dependente da frequência (equação I.51 e I.52) do tipo $\gamma(\omega) = \gamma'(\omega) + i\gamma''(\omega)$. Para obtermos esse amortecimento dependente da frequência que fôsse adequado ao nosso caso, usamos o modelo de Barker-Hopfield para dois modos acoplados, sendo que um deles era inativo. Todos os cálculos desse capítulo estão baseados nesse modelo e nas equações obtidas na seção I.5. Inicialmente, obteremos a constante dielétrica do meio considerado e depois passaremos a tratar alguns aspectos das ondas polaritônicas, como especificamos abaixo:

- a) densidade de energia
- b) vetor de Poynting
- c) velocidade de propagação de energia no meio dielétrico.
- d) funções - " phonon strength " e " electric field strenght ".
- e) quantização das ondas polaritônicas

II.2 A CONSTANTE DIELÉTRICA

As ondas eletromagnéticas que se propagam num meio dielétrico são modos mistos que correspondem a fôtons acoplados a excitações do meio; no nosso caso essas excitações são fonons ópticos. Esse acoplamento resulta do fato de que os fonons modificam a polarização do meio interferindo com o campo local. Deve mos então resolver a equação do oscilador junto com as equações de Maxwell a serem obedecidas pelo campo elétrico que aparece na equação do oscilador. Então:

$$\vec{E} + c^2 \nabla \times \nabla \times \vec{E} = -4\pi \vec{P}$$

faltam parênteses!

$$\ddot{\vec{u}} + \gamma \dot{\vec{u}} + \omega_r^2 \vec{u} = \frac{e}{m} \vec{E}$$

(II.1)

$$\vec{P} = me \vec{u} + \chi_\omega \vec{E}$$

A constante dielétrica para um meio dielétrico isotrópico ou cristal cúbico é dada por:

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \frac{\vec{P}}{\vec{E}}$$

(II.2)

onde a polarização é obtida através da equação (I- 48)

$$\epsilon = 1 + 4\pi \left[\chi_{\infty} + \frac{Z_1 \chi_1}{E} \right]$$

Da primeira das equações (I- 48), encontramos a expressão para o campo elétrico que substituída na equação acima nos fornece uma expressão para constante dielétrica do tipo:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{4\pi Z_1^2}{-\omega^2 + \omega_0^2 + i\omega\gamma'(\omega)} \quad (II.3)$$

Para modos transversais ($\vec{k}$ perpendicular a $\vec{E}$) ;

$$\epsilon(\omega) = \frac{c^2 k^2}{\omega^2} \quad (II.4)$$

é a expressão que fornece as curvas de dispersão. Essa constante dielétrica ainda pode ser escrita em função do índice de refração η e do coeficiente de extinção χ .

$$\epsilon^{\frac{1}{2}} = \frac{ck}{\omega} = \eta + i\chi \quad (II.5)$$

Separando a equação (II.3) em parte real e imaginária, e comparando com (II.5) obtemos:

$$\eta^2 - \chi^2 = \epsilon_{\infty} + \frac{4\pi Z_1^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{[\omega_0^2 - \omega^2]^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)} \quad (II.6)$$

$$2\eta\chi = \frac{4\pi Z_1^2 \omega \gamma'(\omega)}{[\omega_0^2 - \omega^2]^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)} \quad (II.7)$$

Para frequências $\omega \ll \omega_0$, a constante dielétrica fica da seguinte maneira:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{4\pi Z_1^2}{\omega_0^2} \quad (II.8)$$

Quando $\omega \rightarrow \infty$, temos que:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty}$$

que é a constante dielétrica para frequências maiores do que ω_0 , a frequência de ressonância.

II. 3 VETOR DE POYNTING

De acôrdo com conhecidos resultados da Eletrodinâmica, na ausência de correntes externas obtem-se das equações de Maxwell a seguinte igualdade:

$$\int_{\sigma} \vec{S} d\sigma = -\frac{1}{4\pi} \int_{\tau} \left[\vec{E} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right] d\tau = -\frac{1}{4\pi} \int_{\tau} [\epsilon(\omega) \vec{E} \dot{\vec{E}} + \vec{H} \dot{\vec{H}}] d\tau \quad (\text{II.9})$$

mas $\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \chi(\omega)$, e então

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) \vec{E} \dot{\vec{E}} + \vec{H} \dot{\vec{H}} &= \vec{E} [1 + 4\pi \chi(\omega)] \dot{\vec{E}} + \vec{H} \dot{\vec{H}} \\ &= \vec{E} \dot{\vec{E}} + 4\pi \vec{E} \dot{\vec{P}} + \vec{H} \dot{\vec{H}} \end{aligned}$$

Substituindo essa expressão na equação (II.9) obtemos:

$$\int_{\sigma} \vec{S} d\sigma = -\frac{1}{4\pi} \int_{\tau} (\vec{E} \dot{\vec{E}} + 4\pi \vec{E} \dot{\vec{P}} + \vec{H} \dot{\vec{H}}) d\tau$$

onde $\vec{S} = (c/4\pi)(\vec{E} \times \vec{H})$ é o vetor de Poynting, e σ é a superfície que limita o volume τ .

Finalmente:

$$\frac{c}{4\pi} \int_{\sigma} (\vec{E} \times \vec{H}) d\sigma = - \int_{\tau} \frac{(\vec{E} \dot{\vec{E}} + 4\pi \vec{E} \dot{\vec{P}} + \vec{H} \dot{\vec{H}})}{4\pi} d\tau \quad (\text{II.10})$$

Na equação (II.10) o lado esquerdo representa a razão com que a energia deixa a superfície σ do volume τ determinada pelo vetor de Poynting $\vec{S}$. Através da equação (I.48) para a polarização e para o campo elétrico podemos reescrever o lado direito de (II.10) como:

$$\begin{aligned} \frac{\vec{E} \dot{\vec{E}}}{4\pi} + \frac{\vec{E} \dot{\vec{P}}}{4\pi} + \frac{\vec{H} \dot{\vec{H}}}{4\pi} &= \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{2} (\vec{E}^2 \chi_{\infty} + \omega_0^2 x_1^2 + \dot{x}_1^2) \right\} + \\ &+ \gamma(\omega) x_1^2 + \frac{\vec{E} \dot{\vec{E}} + \vec{H} \dot{\vec{H}}}{4\pi} \quad (\text{II.11}) \end{aligned}$$

Quanto ao lado esquerdo de (II.10), podemos aplicar o teorema da divergência e obter:

$$\int_{\tau} (\nabla \cdot \vec{S}) d\tau = - \int_{\tau} \frac{\vec{E} \dot{\vec{E}} + \vec{H} \dot{\vec{H}} + 4\pi \vec{E} \dot{\vec{P}}}{4\pi} d\tau$$

logo:

$$\nabla \cdot \vec{S} = - \frac{(\vec{E} \dot{\vec{E}} + \vec{H} \dot{\vec{H}} + 4\pi \vec{E} \dot{\vec{P}})}{4\pi} \quad (\text{II.12})$$

Através de (II.11) obtemos após alguns rearranjos que:

$$-\nabla \cdot \vec{S} = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} \left(\omega_0^2 x_1 + \dot{x}_1^2 + \frac{E^2 (1 + 4\pi\chi_\infty) + H^2}{4\pi} \right) \right] + \gamma'(\omega) \dot{x}_1^2 \quad (\text{II.13})$$

No caso de uma onda monocromática plana temos que:

$$\vec{E}^2 = \frac{\mu}{\epsilon} \vec{H}^2 \quad (\text{II.14})$$

para dielétricos $\mu=1$ e então:

$$\vec{H}^2 = \epsilon \vec{E}^2 \quad (\text{II.15})$$

Substituindo (II.15) na equação (II.13) obtemos:

$$-\nabla \cdot \vec{S} = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{2} \left(\omega_0^2 x_1 + \dot{x}_1^2 + \frac{\vec{E}^2 (\epsilon_\infty + |\epsilon|)}{4\pi} \right) \right] + \gamma'(\omega) \dot{x}_1^2 \quad (\text{II.16})$$

onde: $\epsilon^n = \eta + i\zeta$

Interpretando o divergente do vetor de Poynting como a variação (por segundo) da energia concentrada por unidade de volume do corpo considerado, os diferentes termos do lado direito de (II.16) podem ser identificados como:

$\mathcal{U}_{\text{mecânica}} = \frac{1}{2} (\omega_0^2 x_1 + \dot{x}_1^2)$ que é a energia armazenada nos osciladores.

$\mathcal{U}_{\text{dissipada}} = \gamma'(\omega) \dot{x}_1^2$ que é a energia dissipada.

Denominaremos ainda densidade de energia da onda polaritônica a seguinte expressão:

$$\mathcal{W} = \frac{1}{2} \left[\omega_0^2 x_1^2 + \dot{x}_1^2 \right] + \frac{\vec{E}^2 (\epsilon_\infty + |\epsilon|)}{4\pi} \quad (\text{II.17})$$

A energia dissipada pode ser ainda reescrita em função da parte imaginária da constante dielétrica.

$$\dot{x}_1^2 = \frac{\chi_\omega^2 \omega^2}{2} \quad \text{onde} \quad \chi_\omega^2 = \frac{\epsilon_1^2 |\vec{E}|^2}{[\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega \gamma'(\omega)]^2} \quad (\text{II.18})$$

Portanto:

$$\gamma'(\omega) \dot{x}_1^2 = \frac{\epsilon_1^2 |\vec{E}|^2 \omega^2 \gamma'(\omega)}{2 [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)]}$$

Usando a relação (II.7) vem:

$$\gamma'(\omega) \dot{x}_1^2 = \frac{\omega |\vec{E}|^2 \epsilon''}{8\pi} \quad (\text{II.19})$$

Essa relação nos mostra que a absorção (dissipação) da energia é determinada pela parte imaginária da constante dielétrica ϵ .

II.4 DENSIDADE DE ENERGIA ASSOCIADA À ONDA POLARITÔNICA

A energia associada à onda polaritônica reside parcialmente no campo eletromagnético e parcialmente nas excitações do dielétrico. A partir da definição (II.17) para a densidade de energia, encontraremos uma equação para ela que não mais é válida para todas as formas de variação temporal dessa quantidade vetorial tal como a equação (II.13), mas que depende não apenas dos coeficientes de refração e extinção η e κ como também dos parâmetros do modelo que são usados na descrição do dielétrico absorvente.

A média temporal de $\mathcal{W}$ é dada por:

$$\overline{\mathcal{W}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \frac{1}{2} (\omega_0^2 x_1^2 + \dot{x}_1^2) dt + \frac{|\vec{E}|^2 (\epsilon_\infty + |\epsilon|)}{8\pi} \quad (\text{II.20})$$

Admitindo x real e da forma:

$$x_1 = \frac{1}{2} (x_{\omega_1} e^{i\omega t} + x_{\omega_1} e^{-i\omega t})$$

obtemos:

$$\dot{x}_1^2 = \frac{1}{2} \omega^2 x_{\omega_1}^2$$

Calculando a média do segundo termo da direita da equação para $\overline{\mathcal{W}}$ e nela substituindo a expressão acima para $\dot{x}_1^2$; obtemos que:

$$\overline{\mathcal{W}} = \frac{x_{\omega_1}^2 (\omega^2 + \omega_0^2)}{4} + \frac{|\vec{E}|^2}{16\pi} (\epsilon_\infty + \eta^2 + \kappa^2) \quad (\text{II.21})$$

Fazendo a transformada de Fourier de equação de movimento (I-50), conseguimos a expressão para x_ω . Essa transformada é escrita como:

$$F(x_{\omega_1}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega x_{\omega_1}} [\ddot{x}_1 + \omega_0^2 x_1 + \gamma(\omega) \dot{x}_1] x_{\omega_1} d x_{\omega_1} = \tilde{z}_1 E(\omega)$$

Então:

$$x_{\omega_1}^2 = \frac{\tilde{z}_1^2 |\vec{E}|^2}{[-\omega^2 + \omega_0^2 - i\omega \gamma(\omega)]^2} \quad (\text{II.22})$$

Substituindo (II.22) na equação (II.21) vem:

$$\overline{W} = \frac{|\bar{E}|^2}{16\tilde{n}} [\epsilon_\infty + \eta^2 + \chi^2] + \frac{|\bar{E}|^2}{16\tilde{n}} \left[\frac{4\tilde{n}Z_1^2 (\omega^2 + \omega_0^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)} \right] \quad (\text{II.23})$$

Onde o primeiro termo da direita é a energia da onda e o segundo é a energia mecânica dos osciladores, ou seja, a energia mecânica do meio. Portanto, essa equação (II.23) vem comprovar o que foi dito no início dessa seção de que $\overline{W}$ ou a energia associada à onda polaritônica inclui contribuições da energia cinética e potencial dos osciladores em adição às contribuições que dependem do campo eletromagnético. Através das equações (II. 6) e (II. 7) obtemos uma expressão final para $\overline{W}$ do tipo:

$$\overline{W} = \frac{|\bar{E}|^2}{8\tilde{n}} \left[\frac{2\eta k_\omega}{\gamma'(\omega)} + \eta^2 \right] \quad (\text{II.24})$$

Essa não é uma expressão completamente geral (como afirmamos anteriormente), pois existe uma dependência da densidade de energia com o modelo considerado. Essa dependência foi mostrada por Ginzburg (1964) para o caso de uma onda eletromagnética interagindo com o plasma. Quando não há amortecimento $\gamma'(\omega) = 0$, podemos escrever:

$$\overline{W} = \langle W \rangle = \frac{|\bar{E}|^2}{8\tilde{n}} \left[\epsilon_0 + \frac{\Delta\epsilon^2 \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \right] \quad (\text{II.25})$$

mas: $\epsilon(\omega) = \eta^2 = \epsilon_0 + \frac{\Delta\epsilon^2}{\omega_0^2 - \omega^2}$ pois $k=0$ para $\gamma'=0$

Então calculando a derivada de $\epsilon(\omega)$ com relação a ω observa-se que:

$$\epsilon(\omega) + \frac{\omega}{2} \frac{d\epsilon}{d\omega} = \epsilon_0 + \frac{\Delta\epsilon^2 \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \quad (\text{II.26})$$

Finalmente, podemos escrever $\langle W \rangle$ como sendo:

$$\overline{W} = \langle W \rangle = \frac{|\bar{E}|^2}{8\tilde{n}} \left[\epsilon(\omega) + \frac{1}{2} \frac{\omega d\epsilon}{d\omega} \right] \quad (\text{II.27})$$

o que concorda com os conhecidos resultados da Eletrodinâmica em um meio dispersivo (resultados esses encontrados por Landau e Lifshitz em "Electrodynamics of Continuous Media" - Addison-Wesley, New York 1960 - pag. 256)

Finalmente ainda podemos escrever que:

$$\bar{w} = \frac{1}{8\pi} \frac{d(\eta\omega)}{d\omega} \quad (II.28)$$

II.5 VELOCIDADE DE PROPAGAÇÃO DE ENERGIA

A velocidade de grupo de propagação de uma onda eletromagnética através de um meio dielétrico não absorvente é obtida em função do vetor de onda k e da frequência angular ω dessa onda; ou seja;

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (II.29)$$

No entanto, quando nos deparamos com um meio dielétrico absorvente essa velocidade v_g não mais descreve a propagação da onda pelo material pois a atenuação por ela sofrida se expressa através de um k complexo. Se utilizarmos apenas a parte real de k na definição de v_g em (II.29), a velocidade obtida é maior do que a velocidade da luz no espaço livre. Logo, a verdadeira velocidade de propagação de energia v_e precisa ser redefinida; isto se faz expressando a razão entre o fluxo de energia determinado pelo vetor de Poynting e a densidade de energia armazenada na onda, resultando:

$$v_e = \frac{\bar{S}}{\bar{w}} = \frac{c}{\eta + 2\omega\chi/\gamma(\omega)} \quad (II.30)$$

Sabemos que: $\epsilon'' = \eta + i\chi$

$$\epsilon = \eta^2 - \chi^2 + 2i\eta\chi = \epsilon' + i\epsilon''$$

$$\text{onde: } \epsilon' = \eta^2 - \chi^2 \quad \epsilon'' = 2\eta\chi$$

Expressando χ em função de ϵ' e ϵ'' em função desse χ , obtem-se para o coeficiente de refração a equação:

$$\eta^2 = \frac{\epsilon'}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (II.31)$$

Substituindo (II.31) em (II.30) vem:

$$v_e = \frac{c \left\{ \frac{\eta^2 - \chi^2}{2} + \frac{1}{2} \left[(\eta^2 - \chi^2)^2 + 4\eta^2\chi^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2}}{\left\{ \frac{\eta^2 - \chi^2}{2} + \frac{1}{2} \left[(\eta^2 - \chi^2)^2 + 4\eta^2\chi^2 \right]^{1/2} + \frac{2\eta\chi\omega}{\gamma(\omega)} \right\}} \quad (II.32)$$

Utilizando agora as equações (II.6.) e (II.7) e denominando

$$D = [\omega_0^2 - \omega^2]^2 + \gamma'^2 \omega_1 \omega^2$$

$$\mathcal{A}_0^2 = 4\pi Z_1^2 / \epsilon_\infty \quad (\text{II.33})$$

A velocidade de propagação de energia dada por (II.32) transforma-se em:

$$v_F = c \sqrt{\frac{2}{\epsilon_\infty}} \frac{\left\{ 1 + \frac{\mathcal{A}_0^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{D} + \left[1 + \frac{2\mathcal{A}_0^2}{D} \left(\omega_0^2 - \omega^2 + \frac{\mathcal{A}_0^2}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}}{\left\{ 1 + \frac{\mathcal{A}_0^2 (\omega_0^2 + \omega^2)}{D} + \left[1 + \frac{2\mathcal{A}_0^2}{D} \left(\omega_0^2 - \omega^2 + \frac{\mathcal{A}_0^2}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.34})$$

É conveniente expressar v_F em termos de:

$$\omega_0^2 = \omega_L^2 - \omega \gamma'(\omega) \quad \text{Tal como na secção (I-5), eq.}$$

$$\omega_L^2 = \omega_0^2 - \mathcal{A}_0^2 \quad \text{onde } \omega_L \text{ é a frequência do modo longitudinal.}$$

Logo:

$$v_F = \frac{c \sqrt{\frac{2}{\epsilon_\infty}} \left\{ \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_L^2 - \omega^2) + \gamma'(\omega) \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma'^2(\omega) \omega^2} + \left[\frac{(\omega_L^2 - \omega^2)^2 + \gamma'(\omega) \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma'^2(\omega) \omega^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}}{\left\{ \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_L^2 - \omega^2) + (2\mathcal{A}_0^2 + \gamma'(\omega)) \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma'^2(\omega) \omega^2} + \left[\frac{(\omega_L^2 - \omega^2)^2 + \gamma'(\omega) \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma'^2(\omega) \omega^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.35})$$

II.6 FUNÇÕES INTENSIDADE DO CAMPO DE FONONS E INTENSIDADE DO CAMPO ELÉTRICO.

Uma maneira de se caracterizar o polariton é descrever a "quantidade" de fonons e a intensidade do campo elétrico. Isto é feito de uma maneira bastante útil através da definição de duas funções -. Intensidade de Fônons $\mathcal{I}_P$ e Intensidade de Campo Elétrico $\mathcal{I}_E$. Essas funções são definidas como segue:

$$\mathcal{I}_P(\omega) = \frac{\langle u \rangle^2}{\langle u \rangle_0^2} \quad (\text{II.36})$$

Onde $\langle u^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio da rede associado com o polariton de frequência ω ; $\langle u^2 \rangle_0$ é a média para o fonon transversal de frequência ω_0 na ausência de acoplamento do campo magnético.

$$\mathcal{J}_E(\omega) = \frac{\langle E^2 \rangle}{\langle E^2 \rangle_0} \quad (\text{II.37})$$

Onde $\langle E^2 \rangle_0$ é a média do quadrado do campo elétrico associado com o polariton de frequência ω num meio dielétrico de constante ϵ_0 e $\langle E^2 \rangle$ é a média para o polariton de frequência ω num meio descrito pela constante dielétrica dada pela equação (II. 3).

Vimos na equação (II.24) que a densidade de energia associada à onda polaritônica é dada por:

$$\langle W \rangle = \frac{|E|^2}{8\pi} \left[\frac{2\eta\chi\omega}{\gamma'(\omega)} + \eta^2 \right]$$

Através da equação (II.7) podemos reescrevê-la como:

$$\langle W \rangle = \frac{\langle E^2 \rangle}{4\pi} \left[\eta^2 + \frac{\omega_p^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)} \right] \quad (\text{II.38})$$

Como assumimos que o polariton tem frequência ω temos que o valor esperado de sua energia quantizada é o mesmo que o de um oscilador; isto é:

$$\langle W \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega (2m+1) \quad (\text{II.39})$$

Igualando as equações (II. 38) e (II. 39) vem:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{2\pi \hbar \omega (2m+1)}{\left[\eta^2 + \frac{\omega_p^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)} \right]} \quad (\text{II. 40})$$

Quando o polariton se encontra num meio de constante dielétrica ϵ_0 ; temos que:

$$\langle W \rangle = \langle E^2 \rangle_0 \frac{\epsilon_0}{4\pi} \quad (\text{II.41})$$

Das equações (II.39) e (II. 41) obtemos:

$$\langle E^2 \rangle_0 = \frac{2\pi \hbar \omega (2m+1)}{\epsilon_0} \quad (\text{II.42})$$

Pela definição da função $\mathcal{J}_E(\omega)$ tem - se que:

(II.43)

$$\mathcal{J}_E(\omega) = \frac{\langle E^2 \rangle}{\langle E^2 \rangle_0} = \frac{\epsilon_0}{\eta^2 + \frac{\omega^2 \rho_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2(\omega)}}$$

Essa função $\mathcal{J}_E(\omega)$ nos fornece então uma medida direta da amplitude do campo elétrico na onda. À partir da equação (II.18) vemos que $\langle E \rangle$ é uma função de $\langle x \rangle$ e vice - versa. Deste modo obtemos que:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{[\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega \gamma'(\omega)]^2}{Z_1^2} \langle x \rangle^2$$

onde x na nossa notação corresponde ao deslocamento da rede. Então;

$$\langle x^2 \rangle = \frac{Z_1^2 \langle E^2 \rangle}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)]} \quad (\text{II.44})$$

ou

$$\langle x^2 \rangle = \frac{Z_1^2}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)]} - \frac{2\tilde{\omega} k \omega (2m+1)}{\left[\eta^2 + \frac{\rho_p^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)} \right]} \quad (\text{II.45})$$

Obtemos $\langle x^2 \rangle_0$ quando considera-se o caso limite - especial em que $\omega \rightarrow \omega_0$ e não há acoplamento do campo eletromagnético.

$$\langle x^2 \rangle_0 = \frac{\hbar (2m+1)}{2\omega_0} \quad (\text{II.46})$$

Utilizando a definição para $\mathcal{J}_P(\omega)$:

(II.47)

$$\mathcal{J}_P(\omega) = \frac{\langle x^2 \rangle}{\langle x^2 \rangle_0} = \frac{\omega \omega_0 \rho_p^2}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)] \left[\eta^2 + \frac{\omega^2 \rho_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)} \right]}$$

Essa função $\mathcal{J}_P$ dá a medida do "conteúdo" de fonon do polariton. Portanto, o efeito do amortecimento γ' sobre as características do polariton pode ser visto examinando as funções -

Intensidade do Campo de Fonons e Intensidade do Campo Elétrico. Por exemplo, quando γ é finito, $\mathcal{J}_p$ é reduzida do seu valor na ausência de amortecimento e a razão $\mathcal{J}_p/\mathcal{J}_E$ também é reduzida. Quando $\omega = \omega_0$, $\mathcal{J}_p$ torna-se menor do que 1 enquanto que $\mathcal{J}_E$ também é não nula. Logo, a existência de amortecimento produz um decréscimo no conteúdo de fonons.

II.7 QUANTIZAÇÃO DAS ONDAS POLARITÔNICAS

Quânticamente, quando se estuda sistemas consistindo de um grande número de partículas é conveniente usar uma representação diferente para as funções de onda e operadores quânticos. Esse outro tipo de representação é denominado representação do número de quanta ou do número de ocupação. Como o sistema em que estamos trabalhando é composto de dois osciladores (duas partículas) podemos utilizar esse tipo de representação. O estado de cada oscilador é caracterizado pelo número quântico m e cada quantum de excitação da oscilação dos osciladores é chamado fonon. Portanto, m determina o número de fonons no estado correspondente e $|m\rangle$ é a função que caracteriza esse estado. A representação do número de ocupação é caracterizada pela ação de dois operadores $\hat{a}$ e $\hat{a}^\dagger$ sobre a função $|m\rangle$; ou seja,

$$\hat{a} |m\rangle = \sqrt{m} |m-1\rangle \quad (\text{II.48})$$

$$\hat{a}^\dagger |m\rangle = \sqrt{m+1} |m+1\rangle \quad (\text{II.49})$$

O operador $\hat{a}$ tal como nos mostra a relação (II.48) produz um decréscimo no número de fonons e o operador $\hat{a}^\dagger$ produz um aumento no número de fonons. Devido ao seu tipo de atuação eles são denominados respectivamente $\hat{a}$ operador aniquilação e $\hat{a}^\dagger$ operador criação de fonons. Esses operadores são tais que:

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} = \hat{n} = \text{operador número de fonons} \quad (\text{II.50})$$

A quantização do campo eletromagnético é obtida a partir das equações da Eletrodinâmica e desses operadores. O campo elétrico quantizado é da forma:

$$\vec{E} = i \sum_{\alpha} \sum_{\vec{k}} \vec{k} \hat{e}_{\alpha\vec{k}} \left[A_{\vec{k}\alpha} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - A_{\vec{k}\alpha}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \quad (\text{II.51})$$

onde:

$$A_{\vec{k}\alpha} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k L^3}} a_{\vec{k}\alpha} \quad (\text{II.52})$$

Através de (II.52) podemos reescrever a equação (II.51) como:

$$\vec{E} = i \sum_{\alpha} \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}\alpha} \vec{k} \hat{e}_{\vec{k}\alpha} (\hat{a}_{\vec{k}\alpha} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \hat{a}_{\vec{k}\alpha}^{\dagger} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}) \quad (\text{II.53})$$

Onde $\vec{k}$ é o vetor de onda e $\hat{e}_{\vec{k}\alpha}$ é o vetor unitário de polarização, esses dois vetores devem obedecer à seguinte relação:

$$\vec{k} \cdot \hat{e}_{\vec{k}\alpha} = 0 \quad (\text{II.54})$$

ou seja, o vetor de polarização é perpendicular ao vetor de onda e para cada $\vec{k}$ existem dois vetores mutuamente perpendiculares satisfazendo a relação (II.54), sendo que o índice α pode variar sob esses dois valores.

Voltando à equação de movimento dada em (I-50) e nela escrevendo o campo elétrico quantizado expresso através de (II.53), obtemos:

$$\begin{cases} \ddot{x}_1 + \omega_0^2 x_1 + \gamma'(\omega) \dot{x}_1 = Z_1 \left[i \sum_{\alpha} \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}\alpha} \vec{k} \hat{e}_{\vec{k}\alpha} (\hat{a}_{\vec{k}\alpha} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \hat{a}_{\vec{k}\alpha}^{\dagger} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}) \right] \\ \vec{p} = Z_1 \dot{x}_1 + \chi_{\infty} \vec{E} \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

Usando essa quantização calcularemos a nova expressão para a densidade de energia $\mathcal{W}$ bem como as funções " Intensidade de Campo de Fonon " e " Intensidade de Campo Elétrico " .

A) densidade de energia

Nesse mesmo capítulo encontramos na equação (II.24) a seguinte expressão para a densidade de energia:

$$\overline{\mathcal{W}} = \frac{|\vec{E}|^2}{8\pi} \left[\eta^2 + \frac{2\eta\chi\omega}{\gamma'(\omega)} \right] = \frac{\langle E^2 \rangle}{4\pi} \left[\eta^2 + \frac{2\eta\chi\omega}{\gamma'(\omega)} \right]$$

Calculando primeiramente $|\vec{E}|^2$:

$$|\vec{E}|^2 = \langle \vec{E} \vec{E}^{\dagger} \rangle$$

$$\vec{E}^{\dagger} = -i \sum_{\alpha} \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}\alpha}^{\dagger} \hat{e}_{\vec{k}\alpha} \vec{k} (\hat{a}_{\vec{k}\alpha}^{\dagger} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \hat{a}_{\vec{k}\alpha} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}) \quad (\text{II.56})$$

Através das relações (II.53) e (II.56) vem:

$$|\vec{E}|^2 = |A_{\vec{k}\alpha}|^2 \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha} (\hat{a}_{\vec{k}\alpha} \hat{a}_{\vec{k}\alpha}^{\dagger} - \hat{a}_{\vec{k}\alpha} \hat{a}_{\vec{k}\alpha}^{\dagger} e^{2i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \hat{a}_{\vec{k}\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\vec{k}\alpha}^{\dagger} e^{-2i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \hat{a}_{\vec{k}\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\vec{k}\alpha})$$

Lembrando que: $\hat{a}^{\dagger} \hat{a} = n$ $\hat{a} \hat{a}^{\dagger} - \hat{a}^{\dagger} \hat{a} = 1$

Transformamos a equação (II.57) em:

$$|E|^2 = |A_{k\alpha}|^2 (2m+1) \quad (II.58)$$

Substituindo (II.58) em (II.24), obtemos para a densidade de energia associada à onda polaritônica a seguinte expressão:

$$\overline{W} = \frac{|A_{k\alpha}|^2 (2m+1)}{8\pi} \left[\eta^2 + \frac{2\eta\kappa\omega}{\gamma'(\omega)} \right] \quad (II.59)$$

Finalmente, usando a equação (II.7) vem:

$$\overline{W} = \frac{|A_{k\alpha}|^2 (2m+1)}{8\pi} \left[\eta^2 + \frac{\hbar^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma'^2(\omega)} \right] \quad (II.60)$$

B) Intensidade de campo de fonons e de campo elétrico

Pelo estudo da segunda quantização sabe-se que o auto valor da energia do campo eletromagnético descrito por um conjunto de osciladores é :

$$\langle W \rangle = \sum_{\alpha} \sum_k \hbar \omega_k (m_{k\alpha} + \frac{1}{2}) \quad (II.61)$$

As equações (II.61) e (II.59) são a mesma quantidade e portanto podemos igualá-las ; obtendo assim o valor de A

$$|A_{k\alpha}|^2 = \frac{4\pi\hbar \sum_{\alpha} \sum_k \omega_k (2m_{k\alpha} + 1)}{(2m+1)} \left[\eta^2 + \frac{2\eta\kappa\omega}{\gamma'(\omega)} \right]^{-1}$$

ou ainda

$$|A_{k\alpha}|^2 = \frac{4\pi\hbar \sum_{\alpha} \sum_k \omega_k (2m_{k\alpha} + 1)}{(2m+1)} \left[\eta^2 + \frac{\hbar^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma'^2(\omega) \omega^2} \right]^{-1} \quad (II.62-1)$$

A partir da equação (II.58) e (II.62) ; obtem-se a expressão para a média quadrática do campo elétrico:

$$\langle E^2 \rangle = 2\pi\hbar \sum_{\alpha} \sum_k \omega_k (2m_{k\alpha} + 1) \left[\eta^2 + \frac{2\eta\kappa\omega}{\gamma'(\omega)} \right]^{-1}$$

ou

$$\langle E^2 \rangle = 2\pi\hbar \sum_{\alpha} \sum_k \omega_k (2m_{k\alpha} + 1) \left[\eta^2 + \frac{\hbar^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma'^2(\omega) \omega^2} \right]^{-1} \quad (II.63)$$

Tal como na secção II.6 , tem a forma :

$$\langle E^2 \rangle_0 = \sum_{\alpha} \sum_k \frac{2\pi \hbar \omega_k (2m_{k\alpha} + 1)}{\epsilon_0}$$

Aplicando a definição de $\mathcal{J}_E(\omega)$ vem :

$$\mathcal{J}_E(\omega) = \frac{\langle E^2 \rangle}{\langle E^2 \rangle_0} = \epsilon_0 \left[\eta^2 + \frac{\mathcal{J}_p^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{(1)}^2} \right] \quad (\text{II.64})$$

que é a mesma fórmula obtida anteriormente para o campo elétrico não quantizado. Para o cálculo de $\mathcal{J}_p(\omega)$, basta reescrevermos a equação que relaciona $\langle E^2 \rangle$ com $\langle x^2 \rangle$; ela é :

$$\langle x_{\omega}^2 \rangle = \frac{Z_1^2 \langle E^2 \rangle}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{(1)}^2} \quad (\text{II.65})$$

Utilizando a equação (II.58) e a (II.62), transformamos (II.65) em:

$$\langle x_{\omega}^2 \rangle = \frac{\mathcal{J}_p^2 \sum_{\alpha} \sum_k \hbar \omega_k (2m_{k\alpha} + 1)}{2[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{(1)}^2]} \left[\eta^2 + \frac{\mathcal{J}_p^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{(1)}^2} \right]^{-1} \quad (\text{II.66})$$

Pela equação (II.46), podemos escrever $\langle x^2 \rangle_0$ como:

$$\langle x^2 \rangle_0 = \hbar \sum_{\alpha} \sum_k \frac{(2m_{k\alpha} + 1)}{2\omega_0} \quad (\text{II.67})$$

Através de (II.66) e (II.67) e aplicando a definição de $\mathcal{J}_p$ vem:

$$\mathcal{J}_p(\omega) = \frac{\omega_p \omega_0 \mathcal{J}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{(1)}^2} \left[\eta^2 + \frac{\mathcal{J}_p^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_{(1)}^2} \right]^{-1} \quad (\text{II.68})$$

Observa-se novamente que $\mathcal{J}_p(\omega)$ também mantém a mesma forma antiga na qual o campo elétrico não era quantizado.

II.8 RESULTADOS NUMÉRICOS

Em continuação mostramos através de uma série de gráficos os resultados numéricos obtidos das fórmulas previamente derivadas, usando os valores dos parâmetros como indicados nas legendas das figuras.

Nas figuras de 1 a 4 apresentamos as partes real e imaginária do índice de refração e do coeficiente de atenuação. As figuras de 5 a 8 mostram o coeficiente de absorção do meio; por sua vez as figuras 9 e 10 trazem a frequência de ressonância e a meia largura. O amortecimento e a constante dielétrica característicos do meio são mostrados nas figuras de número 11 e 12, assim como a velocidade de propagação de energia e a densidade de energia da onda eletromagnética que percorre esse meio as quais são apresentadas pelas figuras 13 e 14. Finalmente, a parte imaginária da função resposta do sistema ou a susceptibilidade de mecânica do mesmo é mostrada nas figuras 16 e 15.

LEGENDA DAS FIGURAS

Figura 1

O índice de refração η vs a frequência ω , com:
 $w_1 = 1.00$, $w_2 = 1.20$, $\gamma_{12} = 0.02$, $\gamma_{12} = 0.04$, $\gamma_{12} = 0.10$
 (—) (---) (---)

Figura 2

O índice de refração η vs a frequência ω , com:
 $w_1 = 1.00$, $w_2 = 1.05$, $\gamma_{12} = 0.02$, $\gamma_{12} = 0.10$
 (—) (---)

Figura 3

O coeficiente de atenuação $\chi(\omega)$ vs a frequência ω , com:
 $w_1 = 1.00$, $w_2 = 1.20$, $\gamma_{12} = 0.02$, $\gamma_{12} = 0.04$, $\gamma_{12} = 0.10$
 (—) (---) (---)

Figura 4

O coeficiente de atenuação $\chi(\omega)$ vs a frequência ω , com:
 $w_1 = 1.00$, $w_2 = 1.05$, $\gamma_{12} = 0.02$, $\gamma_{12} = 0.04$, $\gamma_{12} = 0.10$
 (—) (---) (---)

Figura 5

O coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ vs a frequência ω , com:
 $w_1 = 1.00$, $w_2 = 1.20$, $\gamma_{12} = 0.02$, $\gamma_{12} = 0.04$, $\gamma_{12} = 0.10$
 (—) (---) (---)

Figura 6

O coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ vs a frequência ω , com:
 $w_1 = 1.00$, $w_2 = 1.05$, $\gamma_{12} = 0.02$, $\gamma_{12} = 0.04$, $\gamma_{12} = 0.10$
 (—) (---) (---)

Figura 7

O coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ vs a frequência ω no intervalo de frequências 1.18 - 1.30 , com:
 $w_1 = 1.00$, $w_2 = 1.20$, $\gamma_{12} = 0.02$, $\gamma_{12} = 0.04$, $\gamma_{12} = 0.10$
 (—) (---) (---)

Figura 8

O coeficiente de absorção máximo $\alpha_p(\omega)$ vs γ_{12} :
 $w_1 = 1.00$, $w_2 = 1.20$, $w_2 = 1.10$, $w_2 = 1.05$
 (—) (---) (---)

Figura 9

A frequência de ressonância ω_{res} vs γ_{12} , com:

$$w_1 = 1.00, w_2 = 1.20, w_2 = 1.10, w_2 = 1.05$$

(—) (----) (---)

Figura 10

A meia largura $\Delta\omega$ vs γ_{12} , com:

$$w_1 = 1.00, w_2 = 1.05, w_2 = 1.20, w_2 = 1.10$$

(----) (—) (----)

Figura 11

A função amortecimento $\gamma(\omega)$ e a parte imaginária $\epsilon''(\omega)$ da constante dielétrica vs a frequência ω , com:

$$w_1 = 1.00, w_2 = 1.20, \epsilon_\infty = 10.00 \text{ e } \text{---} = \epsilon'', \text{.....} = \gamma' \text{ para } \gamma_{12} = 0.002 \text{ e } \text{---} = \epsilon'', \text{---} = \gamma' \text{ para } \gamma_{12} = 0.10$$

Figura 12

A função amortecimento $\gamma(\omega)$ e a parte imaginária $\epsilon''(\omega)$ da constante dielétrica vs a frequência ω , com:

$$w_1 = 1.00, w_2 = 1.05, \epsilon_\infty = 10.00 \text{ e } \text{---} = \epsilon'', \text{.....} = \gamma' \text{ para } \gamma_{12} = 0.02 \text{ e } \text{---} = \epsilon'', \text{---} = \gamma' \text{ para } \gamma_{12} = 0.10$$

Figura 13

A velocidade de propagação de energia v/c e a densidade de energia $\bar{w}$ vs a frequência ω , com:

$$w_1 = 1.00, w_2 = 1.20, \epsilon_\infty = 10.00 \text{ e } \text{---} = v/c, \text{---} = \bar{w} \text{ para } \gamma_{12} = 0.02 \text{ e } \text{---} = v/c, \text{---} = \bar{w} \text{ para } \gamma_{12} = 0.10$$

Figura 14

A velocidade de propagação de energia v/c e a densidade de energia $\bar{w}$ vs a frequência ω , com:

$$w_1 = 1.00, w_2 = 1.05, \epsilon_\infty = 10.00 \text{ e } \text{---} = v/c, \text{---} = \bar{w} \text{ para } \gamma_{12} = 0.02 \text{ e } \text{---} = v/c, \text{---} = \bar{w} \text{ para } \gamma_{12} = 0.10$$

Figura 15

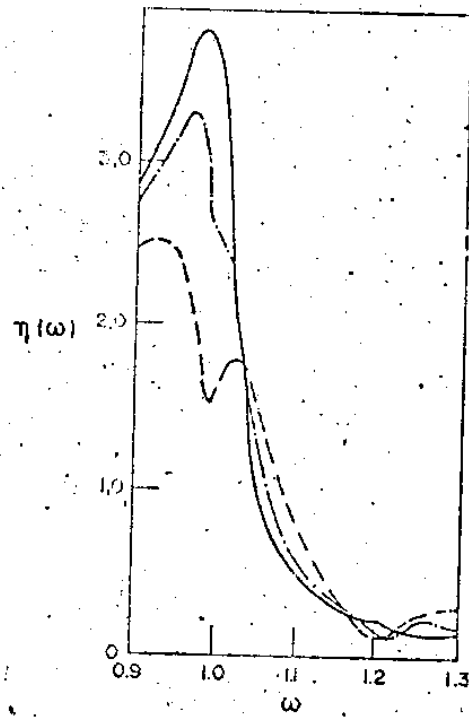
A parte imaginária de $\chi(\tau)$ vs a frequência ω , com:

$$w_1 = 1.00, w_2 = 1.20, \gamma_{12} = 0.20 \text{ para } \text{---} \chi''_{11}, \text{---} \chi''_{12}, \text{---} \chi''_{22}$$

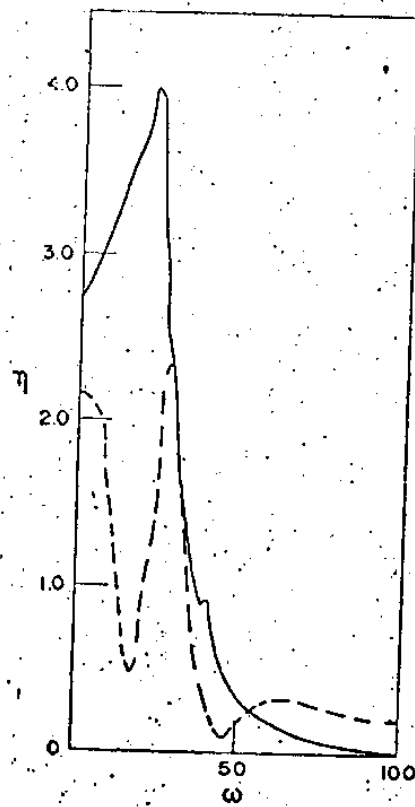
Figura 16

A parte imaginária de $\chi(\tau)$ vs a frequência ω , com:

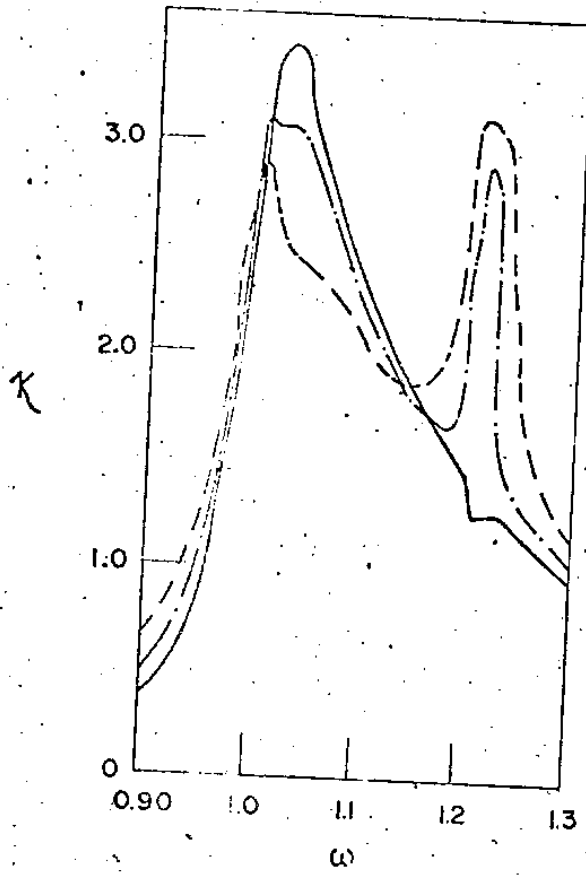
$$w_1 = 1.00, w_2 = 1.05, \gamma_{12} = 0.02 \text{ para } \text{---} \chi''_{11}, \text{---} \chi''_{12}, \text{---} \chi''_{22}$$



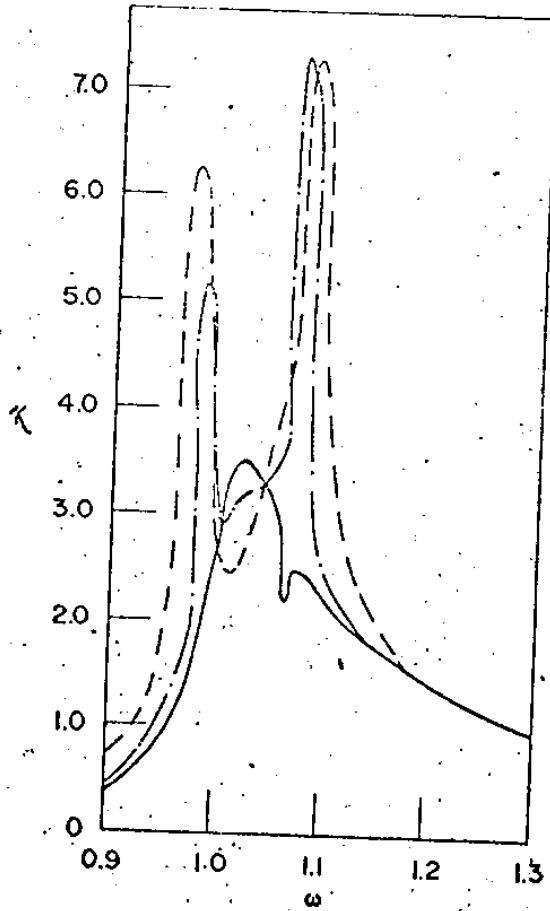
(Figura II.1)



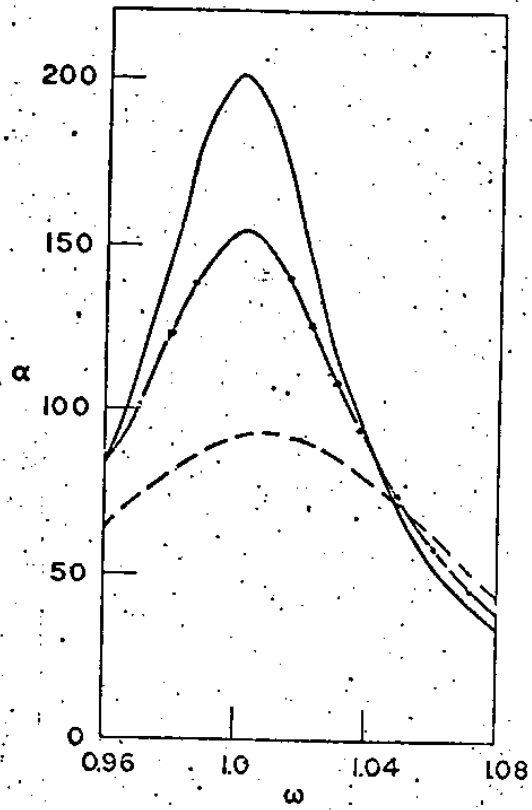
(Figura II.2)



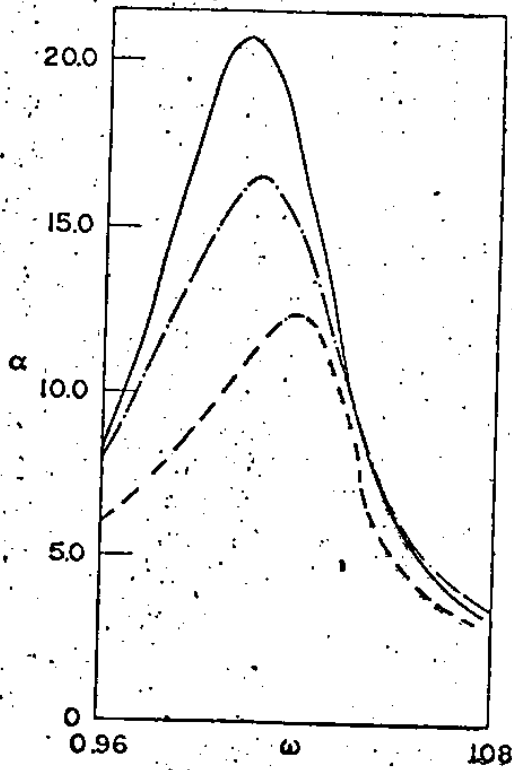
(Figura II.3)



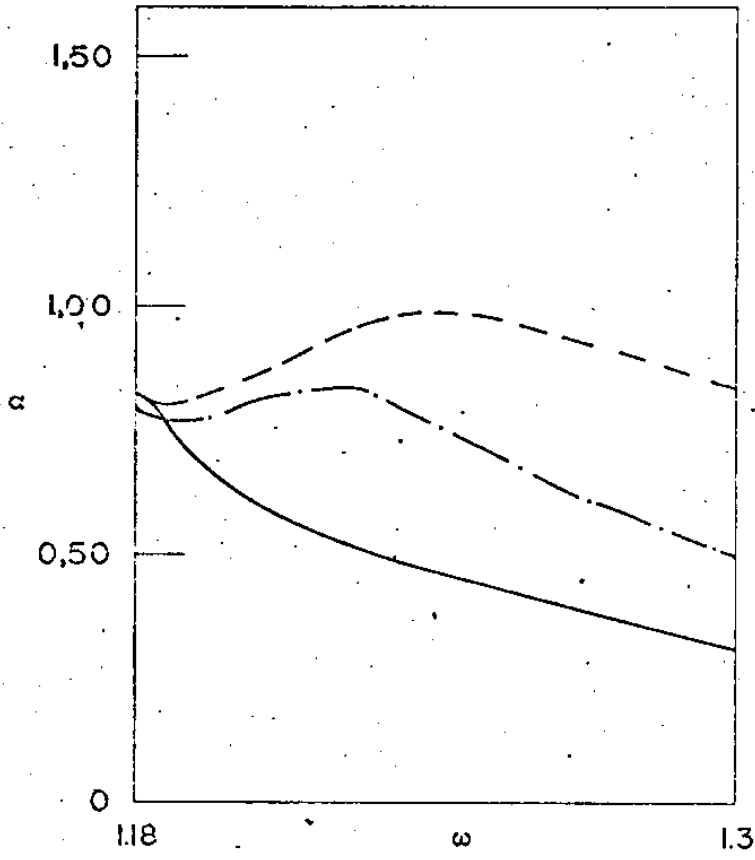
(Figura II.4)



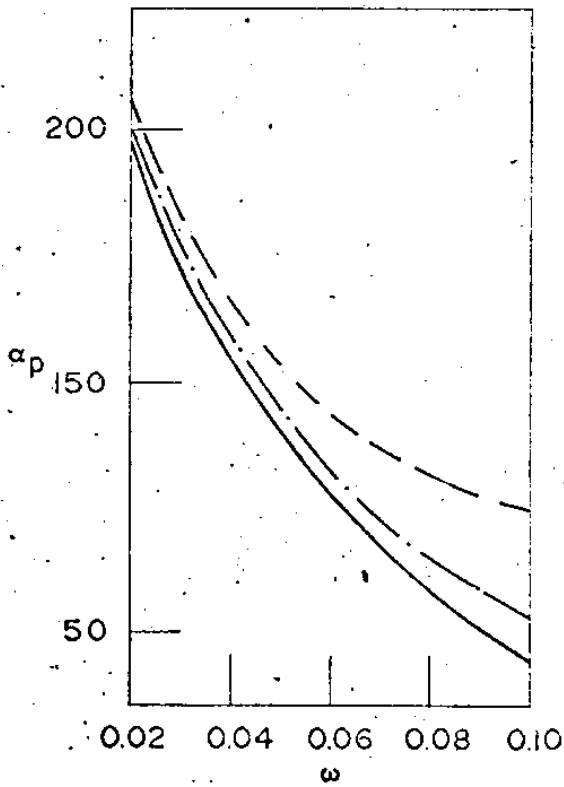
(Figura II.5)



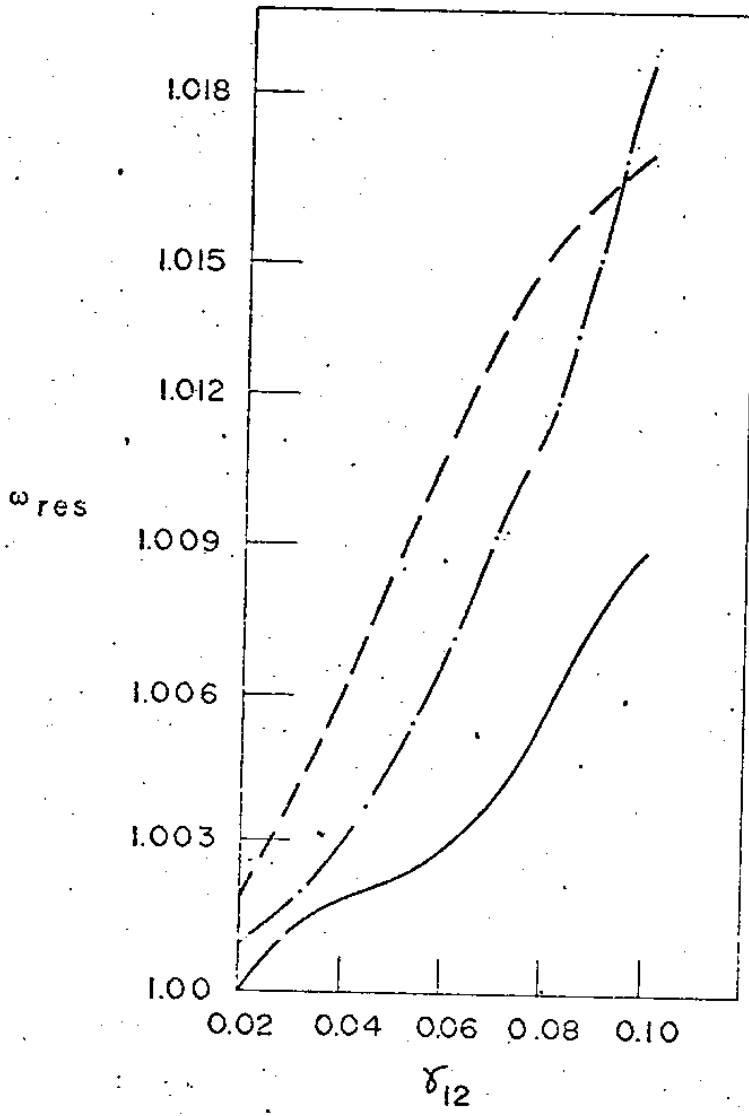
(Figura II. 6)



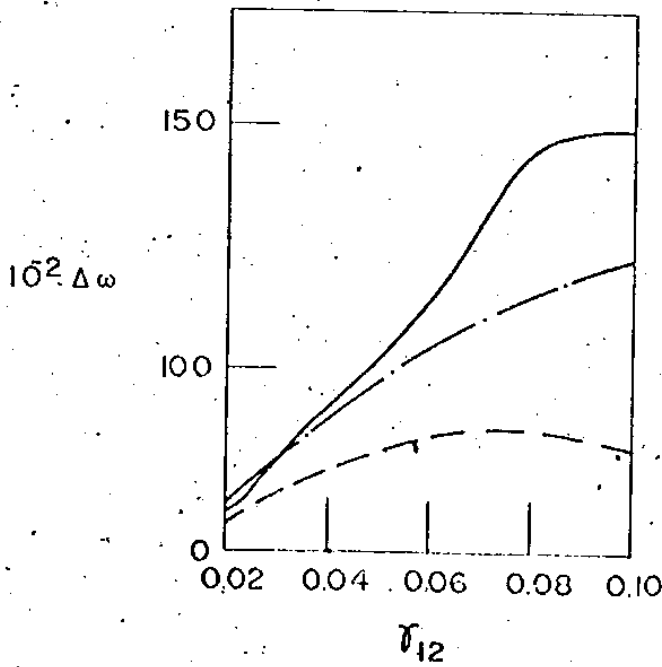
(Figura II.7)



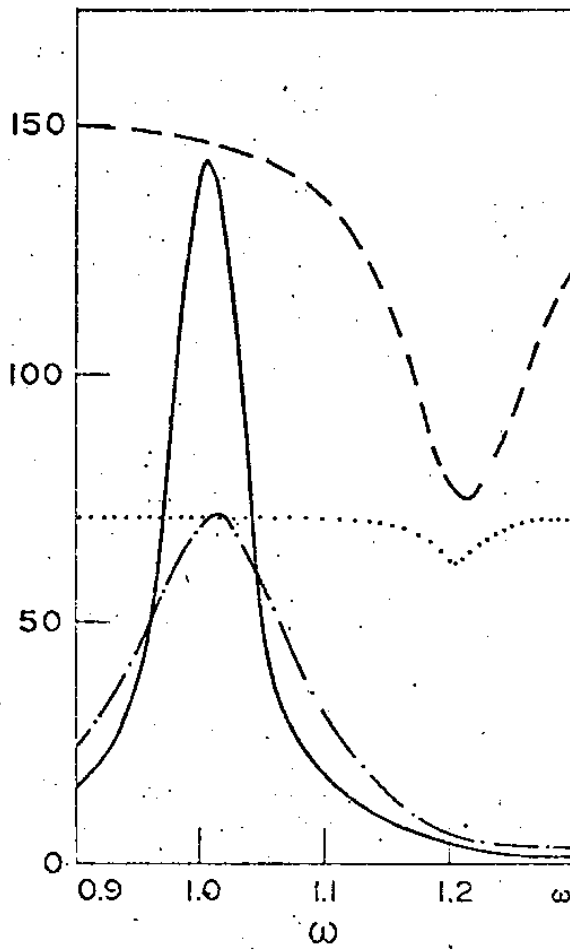
(Figura II.8)



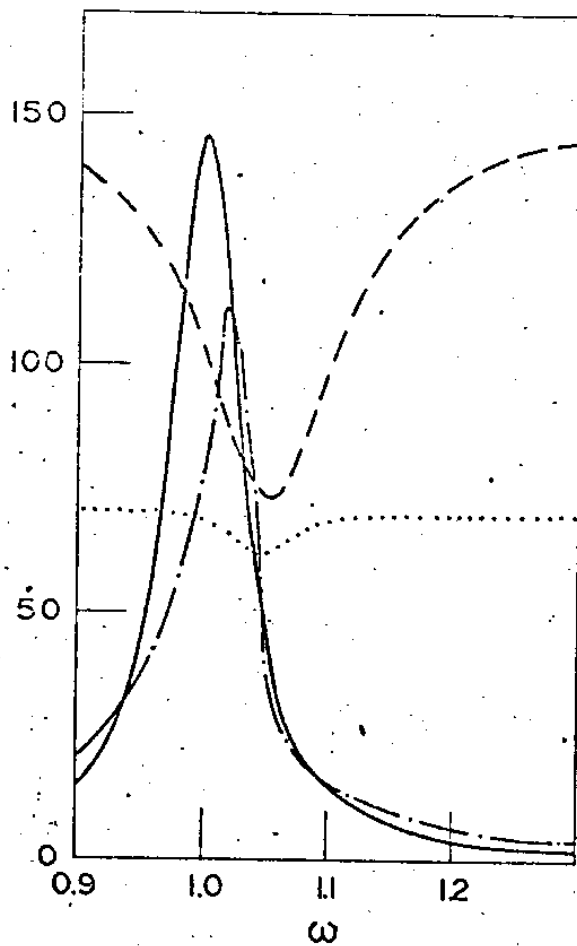
(Figura II.9)



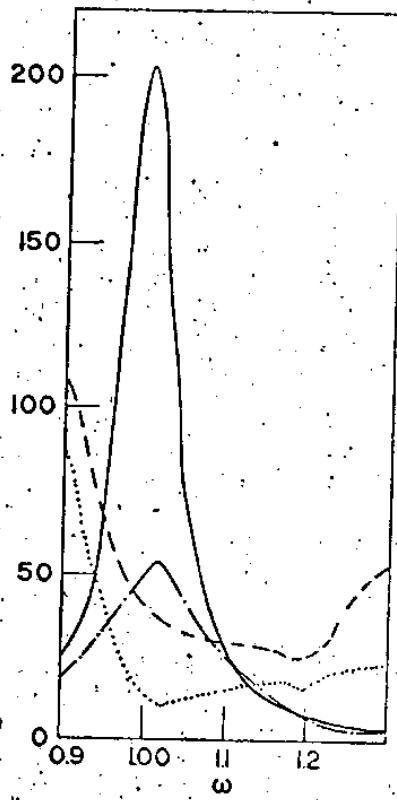
(Figura II.10)



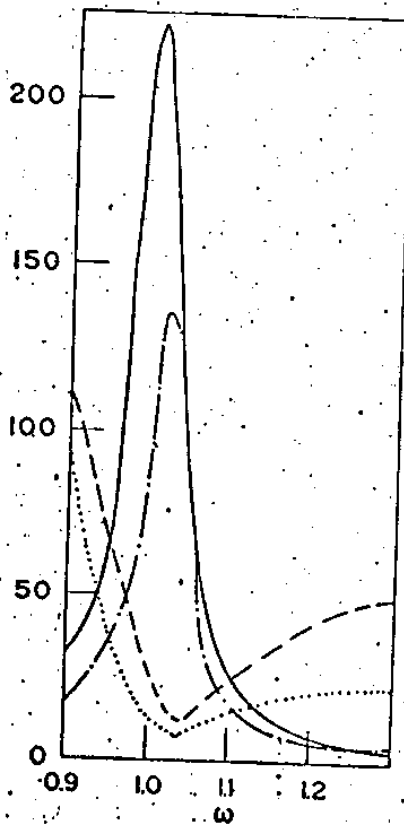
(Figura II.11)



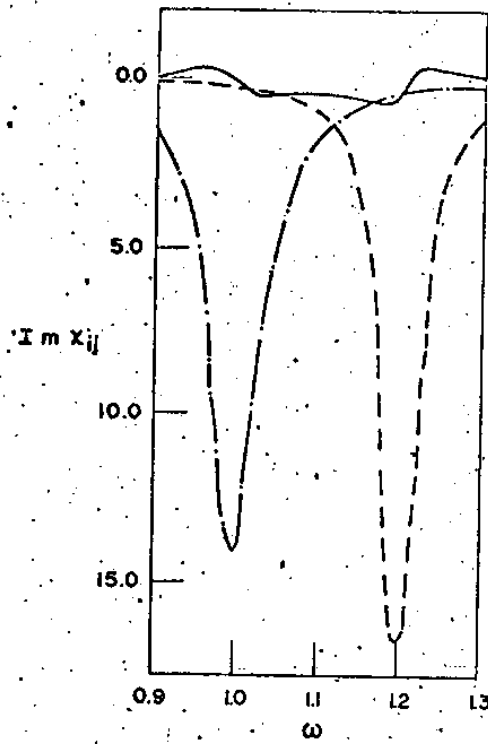
(Figura II.12)



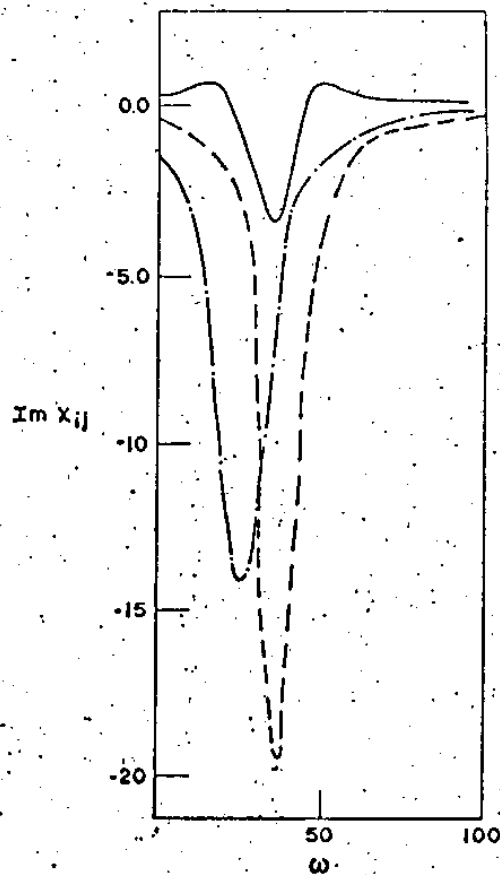
(Figura I.13)



(Figura I.14)



(Figura I.15)



(Figura I.16)

DISCUSSÃO DOS GRÁFICOS

As figuras de 1 a 16 nos mostram os resultados numéricos para as diferentes quantidades calculadas, usando os dados - indicados nas respectivas legendas. Faremos aqui uma breve discussão desses gráficos tal como segue abaixo:

As figuras 11 e 12 nos mostram que a função amortecimento tem uma diminuição nos valores da frequência de ressonância do modo inativo 2 e que ela é tanto mais acentuada quanto - mais forte é o acoplamento. Por sua vez a parte imaginária da - constante dielétrica que nos dá a curva para a absorção, decresce para altas frequências apresentando assim uma deformação ou assimetria. Isto pode ser interpretado como sendo devido às interferências durante o decaimento dos modos. Isto nos ajuda a entender a diminuição que a velocidade de propagação de energia sofre nos valores de w_2 , ou seja na frequência do modo inativo, a qual é mostrada nas figuras 14 e 13; isto é, essa interferência em γ' perto de w_2 explica a diminuição de velocidade de propagação de energia.

O coeficiente de absorção pode ser analisado através das figuras 5, 6, 9 e 7; elas nos informam que para o menor acoplamento entre os modos o pico da curva de absorção é exatamente o valor da frequência de ressonância do modo ativo 1. À medida - que o acoplamento se torna mais forte, esse pico se afasta da frequência de ressonância e isto pode ser observado na figura 9, onde para valores constantes de w_2 e valores crescentes de γ_{12} a frequência de ressonância do modo 1 também cresce e se desloca - para a direita. Encontramos na seção III.5 que o coeficiente de absorção é dado pela seguinte expressão:

$$\alpha = -\omega \operatorname{Im} \chi$$

onde:

$$\operatorname{Im} \chi = \chi'' = [c_{11} \chi''_{11} + c_{12} \chi''_{12} + c_{21} \chi''_{21} + c_{22} \chi''_{22}]$$

$$\chi'' = \sum_{i,j=1}^2 c_{ij} \chi''_{ij}$$

Observando o denominador das expressões III.70, III.71, III.72, vemos que a frequência de ressonância tem adicionado a ela um fator dependente de γ_{12} em comparação com $\operatorname{Im} \chi$ de um sistema simples (sem acoplamento). Por isso é que à medida que γ_{12} cresce a frequência de ressonância também cresce; como com w_2 também - acontece a mesma coisa o fato pode ser explicado pela conservação de energia.

A figura 10 plota a meia largura contra o acoplamento γ_{12} entre os modos e mostra que $\Delta\omega$ cresce com valores crescentes de γ_{12} para w_1 e w_2 fixos. Quando γ_{12} tende a zero, a meia largura também vai a zero o que significa que no caso em que não há amortecimento a curva pode ser descrita por uma função delta e a absorção tende ao infinito na frequência de ressonância.

Com relação ao índice de refração η e o coeficiente de atenuação χ plotados contra a frequência w , figuras 1, 2, 3 e 4, nota-se flutuações nas curvas sendo elas mais acentuadas nas frequências de ressonância w_1 e w_2 e percebe-se ainda que quanto maior é o acoplamento γ_{12} entre os modos mais anomalias como essas são observadas tanto para η como para χ ; isto tudo devido aos termos não diagonais de χ .

Com isto completamos o estudo de ondas polaritônicas no meio dispersivo considerado, composto de dois osciladores harmônicos acoplados sendo que um deles é ativo no infravermelho.

CAPÍTULO III: PROPRIEDADES ÓPTICAS

III.1 MODELO DE DOIS OSCILADORES COM CARGA, ACOPLADOS ENTRE SI.

Como já foi citado na seção I.5, neste capítulo estudaremos as propriedades ópticas do nosso material através da susceptibilidade mecânica, coeficiente de absorção e seção de espalhamento Raman. Para tanto usaremos o modelo de Barker-Hopfield para dois osciladores com carga acoplados por um acoplamento - tipo mola; isto significa que o nosso material tem dois modos - ativos no infravermelho. O método de trabalho é o mesmo usado anteriormente para o caso em que um dos modos era inativo, sendo que agora a diagonalização não se faz necessária.

As equações de movimento são:

$$\begin{cases} \ddot{y}_1 + \Gamma_1 \dot{y}_1 + (k_1 + k_{12})y_1 - k_{12}y_2 = e_1 E \\ \ddot{y}_2 + \Gamma_2 \dot{y}_2 + (k_2 + k_{12})y_2 - k_{12}y_1 = e_2 E \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

A transformação unitária que nos levará a uma nova apresentação ainda é a matriz de rotação U , sendo que agora o ângulo θ tem um valor qualquer pois a diagonalização não se efetua.

$$U = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{III.2})$$

Essa transformação é tal que:

$$x = U y$$

$$z = U e$$

Então, as cargas efetivas são escritas da forma:

$$\begin{cases} z_1 = e_1 \cos \theta + e_2 \sin \theta \\ z_2 = -e_1 \sin \theta + e_2 \cos \theta \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

Escrevendo as equações (III.1) na forma matricial e nelas aplicando a matriz de transformação obtém-se;

$$\begin{pmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \gamma_1 + \gamma_{12} & -\gamma_{12} \\ -\gamma_{12} & \gamma_2 + \gamma_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \omega_1^2 & \Delta_{12}^1 \\ \Delta_{21}^2 & \omega_2^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} E \quad (\text{III.4})$$

onde

$$\begin{cases} \omega_1^2(\theta) = k_1 \cos^2 \theta + k_2 \sin^2 \theta + k_{12} - 2k_{12} \sin \theta \cos \theta \\ \omega_2^2(\theta) = k_1 \sin^2 \theta + k_2 \cos^2 \theta + k_{12} + 2k_{12} \sin \theta \cos \theta \end{cases}$$

$$\left[\begin{aligned} \Delta_{12}^2(\theta) &= \Delta_{21}^2(\theta) = (k_1 - k_2) \sin \theta \cos \theta + k_{12} (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) \\ \gamma_1 + \gamma_{12} &= \Gamma_1 \cos^2 \theta + \Gamma_2 \sin^2 \theta \\ \gamma_2 + \gamma_{12} &= \Gamma_1 \sin^2 \theta + \Gamma_2 \cos^2 \theta \\ -\gamma_{12} &= (\Gamma_2 - \Gamma_1) \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \right. \quad (\text{III.5})$$

A polarização total é dada por:

$$\vec{P} = z_1 x_1 + z_2 x_2 + \chi_{\infty} \vec{E} \quad (\text{III.6})$$

Os modelos mecânicos correspondentes respectivamente às equações (III.1) e (III.4) são os mesmos das figuras I.5 e I.6. Podemos reescrever as equações (III.4) da seguinte maneira:

$$\ddot{x}_1 + \gamma_1 \dot{x}_1 + (\dot{x}_1 - \dot{x}_2) \gamma_{12} + \omega_1^2 x_1 + \Delta_{12}^2 x_2 = z_1 E \quad (\text{III.7})$$

$$\ddot{x}_2 + \gamma_2 \dot{x}_2 + (\dot{x}_2 - \dot{x}_1) \gamma_{12} + \omega_2^2 x_2 + \Delta_{12}^2 x_1 = z_2 E \quad (\text{III.8})$$

Tirando o valor de γ_{12} da equação (III.8) e substituindo em (III.7), obtemos finalmente as equações de movimento reunidas numa única expressão, ou seja:

$$\left[\begin{aligned} \ddot{x}_1 + \gamma_1 \dot{x}_1 + \ddot{x}_2 + \gamma_2 \dot{x}_2 + \omega_2^2 x_2 + (x_1 + x_2) \Delta_{12}^2 + \omega_1^2 x_1 &= (z_1 + z_2) E = 0 \\ \vec{P} &= z_1 x_1 + z_2 x_2 + \chi_{\infty} \vec{E} \end{aligned} \right. \quad (\text{III.9})$$

Se admitirmos soluções harmônicas do tipo $e^{i\omega t}$ para o campo elétrico $\vec{E}$ e para os deslocamentos $\vec{x}$, as equações (III.7.8) se transformam em:

$$[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_1 + \gamma_{12})] x_1 + [\Delta_{12}^2(\theta) - i\omega \gamma_{12}] x_2 = z_1 E = f_1 \quad (\text{III.10})$$

$$[\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_2 + \gamma_{12})] x_2 + [\Delta_{12}^2(\theta) - i\omega \gamma_{12}] x_1 = z_2 E = f_2 \quad (\text{III.11})$$

Tirando o valor de x_2 da equação (III.11) e de x_1 da (III.10) e substituindo na expressão de x_2 o valor encontrado para x_1 obtemos o valor dos deslocamentos de cada um dos dois osciladores.

Esses deslocamentos são dados por:

$$x_1 = z_1 E \left[\frac{1}{N_1(\omega)} + \frac{Y^2(\theta, \omega)}{N_1(\omega) [N_2(\omega) N_1(\omega) - Y^2(\theta, \omega)]} \right] + z_2 E \left[\frac{Y(\theta, \omega)}{N_2(\omega) N_1(\omega) - Y^2(\theta, \omega)} \right] \quad (\text{III.12})$$

$$x_2 = z_2 E \left[\frac{N_1(\omega)}{N_2(\omega) N_1(\omega) - Y^2(\theta, \omega)} \right] + z_1 E \left[\frac{Y(\theta, \omega)}{N_1(\omega) N_2(\omega) - Y^2(\theta, \omega)} \right] \quad (\text{III.13})$$

onde:

$$\begin{cases} N_1(\omega) = (\omega_1^2 - \omega^2) + i\omega(\gamma_1 + \gamma_{12}) \\ N_2(\omega) = (\omega_2^2 - \omega^2) + i\omega(\gamma_2 + \gamma_{12}) \\ Y(\theta, \omega) = i\omega\gamma_{12}(\theta) - \Delta_{12}^2(\theta) \end{cases} \quad (\text{III.14})$$

III.2 RESPOSTA DE DOIS OSCILADORES COM CARGA

O estudo da susceptibilidade χ e da constante dielétrica é importante para o entendimento das propriedades ópticas dos cristais pois essas quantidades nos descrevem a resposta do sistema ao estímulo externo recebido. Portanto, a cada perturbação imposta a um sistema, a resposta deste pode ser caracterizada por uma função de correlação ou susceptibilidade generalizada. No caso dos osciladores aqui considerados será conveniente definir uma susceptibilidade, que chamaremos de mecânica, como sendo o deslocamento por unidade de campo elétrico. Assim teremos:

$$\chi^{mec} = \frac{x}{E} = \frac{\text{deslocamento}}{\text{campo}} \quad (\text{III.15})$$

No caso em questão, o sistema de dois osciladores acoplados está sujeito a um campo elétrico $\vec{E}$ e a partir das expressões para o deslocamento dadas em (III.12) e (III.13) e da definição da susceptibilidade mecânica podemos escrever:

$$x_1(\theta, \omega) = \chi_{11}^{mec}(\theta, \omega) E + \chi_{12}^{mec}(\theta, \omega) E \quad (\text{III.16})$$

$$x_2(\theta, \omega) = \chi_{21}^{mec}(\theta, \omega) E + \chi_{22}^{mec}(\theta, \omega) E \quad (\text{III.17})$$

ou na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} \\ \chi_{21} & \chi_{22} \end{bmatrix} E$$

Podemos ainda reescrever as equações (III.16) e (III.17) de tal modo que elas venham a obedecer a equação (III.15), ou seja:

$$x_1(\theta, \omega) = \chi_1^{mec}(\theta, \omega) E \quad (\text{III.18})$$

$$x_2(\theta, \omega) = \chi_2^{mec}(\theta, \omega) E \quad (\text{III.19})$$

Comparando as expressões (III.12) e (III.16), (III.13) e (III.17) obtém-se as componentes da matriz susceptibilidade.

$$\chi_{12} = \chi_{21} = \frac{i\omega Y_{12}(\omega) - \Delta_{12}^2(\omega)}{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega(Y_1 + Y_2)][\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega(Y_1 + Y_2)] - [i\omega Y_{12} - \Delta_{12}^2]^2} \quad (\text{III.20})$$

$$\chi_{11} = \frac{[\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega(Y_1 + Y_2)]}{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega(Y_1 + Y_2)][\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega(Y_1 + Y_2)] - [i\omega Y_{12} - \Delta_{12}^2]^2} \quad (\text{III.21})$$

$$\chi_{22} = \frac{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega(Y_1 + Y_2)]}{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega(Y_1 + Y_2)][\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega(Y_1 + Y_2)] - [i\omega Y_{12} - \Delta_{12}^2]^2} \quad (\text{III.22})$$

ou usando a notação introduzida em (III.14) :

$$\chi_{12} = \chi_{21} = \frac{Y(\omega, \omega)}{N_2(\omega) N_1(\omega) - Y^2(\omega, \omega)} \quad (\text{III.23})$$

$$\chi_{11} = \frac{N_2(\omega)}{N_2(\omega) N_1(\omega) - Y^2(\omega, \omega)} \quad (\text{III.24})$$

$$\chi_{22} = \frac{N_1(\omega)}{N_2(\omega) N_1(\omega) - Y^2(\omega, \omega)} \quad (\text{III.25})$$

O conhecimento da matriz de susceptibilidade mecânica dos modos acoplados permite obter a secção de choque de espalhamento Raman e o teorema de Nyquist ou da flutuação-dissipação. Esses itens serão discutidos ainda nesse capítulo e na próxima secção procuraremos formas especiais de se escrever as componentes da matriz susceptibilidade em função de uma quantidade $S(\omega, \omega)$ a ser definida.

III.3 FORMAS ESPECIAIS DA SUSCEPTIBILIDADE

A susceptibilidade mecânica pode ser escrita em termos da susceptibilidade complexa χ^o para os modos não acoplados (e não interagindo $\gamma_{12}=0$) e de uma função $S(\omega)$ denominada auto-energia. Essa função $S(\omega)$ pode ser interpretada como sendo a função de Green para o modo ou modos acoplados com um determinado modo i , multiplicada pelo coeficiente de acoplamento.

O nosso modelo é composto de dois osciladores e portanto de dois modos que desacoplados significam escrever $\gamma_{12} = 0$. - Para cada modo temos uma expressão para a susceptibilidade mecânica bem como para os termos cruzados; essas expressões são dadas pelas equações (III.20), (III. 21) e (III.22).

Da equação (III. 21) vem:

$$\chi_{11}(\omega) = \frac{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_1 + \gamma_{12})]}{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_1 + \gamma_{12})][\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_1 + \gamma_{12})] - [\omega\gamma_{12} - \Delta_{12}^2]^2}$$

Como não há interação entre os modos ($\gamma_{12}=0$) essa equação se transforma em:

$$\chi_{11}(\omega) = \frac{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1]}{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1][\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1] - \Delta_{12}^4} \quad (\text{ III.25 })$$

Dividindo o numerador e o denominador da equação (III 21) por $[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1][\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1]$ e denominando:

$$\chi_{11}^o(\omega) = \frac{1}{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1]} \quad (\text{ III.26 })$$

onde χ_{11}^o é a susceptibilidade para a excitação não acoplada; encontra-se então a seguinte forma para (III. 23).

$$\chi_{11}(\omega) = \frac{\chi_{11}^o(\omega)}{1 - \chi_{11}^o(\omega) \frac{\Delta_{12}^4}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1}} \quad (\text{ III.27 })$$

denominaremos:

$$S(\omega) = \frac{\Delta_{12}^4}{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1]} \quad (\text{ III.28 })$$

onde S é a função de Green para o modo ou modos acoplados com o modo 1, multiplicados pelo coeficiente de acoplamento Δ_{12}^2 elevado ao quadrado. γ_2 representa a atenuação ou amortecimento na ausência de acoplamento com o modo 1.

Finalmente, a forma modificada de $\chi_{11}(\omega)$ é:

$$\chi_{11}(\omega) = \frac{\chi_{11}^0(\omega)}{1 - \chi_{11}^0(\omega) S(\omega)} \quad (\text{III.29})$$

Através da equação (III.22) e usando um método análogo ao utilizado acima pode-se reescrever $\chi_{11}(\omega)$ de uma forma semelhante a $\chi_{11}(\omega)$ modificada (III.29). Denomina-se então:

$$\chi_{22}^0(\omega) = \frac{1}{[\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2]} \quad (\text{III.30})$$

$$S(\omega) = \frac{\Delta_{12}^4}{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1]} \quad (\text{III.31})$$

onde S é agora a função de Green para o modo 1 acoplado com o modo 2, multiplicada pelo coeficiente $(\Delta_{12})^2$. γ_1 representa o amortecimento na ausência de acoplamento com o modo 2. A expressão para χ_{22} em função de χ_{22}^0 e $S(\omega)$ é:

$$\chi_{22}(\omega) = \frac{\chi_{22}^0(\omega)}{1 - \chi_{22}^0(\omega) S(\omega)} \quad (\text{III.32})$$

Para termos cruzados a susceptibilidade mecânica é expressa através da relação (III.20):

$$\chi_{12}(\omega) = \frac{[i\omega\gamma_{12}(\omega) - \Delta_{12}^2(\omega)]}{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_1 + \gamma_{12})][\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega(\gamma_2 + \gamma_{12})] - \Delta_{12}^4}$$

Lembrando que não existe interação entre os modos:

$$\chi_{12}(\omega) = \frac{[-\Delta_{12}^2(\omega)]}{[\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1][\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2] - \Delta_{12}^4} \quad (\text{III.33})$$

Podemos ainda escrever essa equação do seguinte modo:

$$\chi_{12}(\theta, \omega) = \frac{-\Delta_{12}^2}{[\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2][\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1]} \left[\frac{1}{1 - \frac{\Delta_{12}^2}{[\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2][\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1]}} \right]$$

Através das definições de χ_{11}^0 e χ_{22}^0 dadas em (III.26) (III.30) podemos reescrever essa equação como:

$$\chi_{12}(\theta, \omega) = -\Delta_{12}^2 \chi_{11}^0 \chi_{22}^0 \left[\frac{1}{1 - \Delta_{12}^2 \chi_{11}^0 \chi_{22}^0} \right] \quad (III.34)$$

Uma outra maneira de se escrever essa relação (III.34) é definindo tal como fizemos anteriormente as funções χ_{12}^0 e $S(\theta, \omega)$. Dividindo o numerador e o denominador da equação (III.33) por $[\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2][\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1]$ e denominando:

$$\chi_{12}^0(\theta, \omega) = \frac{-\Delta_{12}^2}{(\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2)(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1)} \quad (III.35)$$

obtemos:

$$\chi_{12}(\theta, \omega) = \frac{\chi_{12}^0(\theta, \omega)}{1 - (\Delta_{12}^2) \frac{-\Delta_{12}^2}{(\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2)(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1)}}$$

denominando:

$$S(\theta, \omega) = -\Delta_{12}^2 \quad (III.36)$$

Obtêmos finalmente que:

$$\chi_{12}(\theta, \omega) = \frac{\chi_{12}^0(\theta, \omega)}{1 - \chi_{12}^0(\theta, \omega) S(\theta, \omega)} \quad (III.37)$$

Essas são as novas formas de se escrever as susceptibilidades em função da susceptibilidade complexa χ^0 e da auto energia $S(\theta, \omega)$, as quais são válidas também nos casos em que um ou mais modos são inativos. Particularmente, no caso em que existem apenas dois modos e um deles é inativo, só existe a susceptibilidade para o modo 1, por exemplo, e ela pode ser escrita igualmente à equação (III.29).

III.4

TEOREMA DE NYQUIST OU DA FLUTUAÇÃO - DISSIPACÃO

Na sua forma original, o teorema de Nyquist foi estabelecido para sistemas elétricos e relacionava as flutuações na voltagem (uma "força generalizada") com a resistência elétrica. Ele não fornecia apenas a flutuação quadrática média na voltagem, mas também o espectro de frequência das flutuações. Mais tarde mostrou-se que esse teorema podia ser estendido a sistemas dissipativos quaisquer, proporcionando então uma relação entre a "impedância" e as flutuações das "forças" generalizadas apropriadas.

De uma maneira mais direta, podemos dizer que esse teorema da flutuação - dissipação relaciona a flutuação quadrática média de alguma quantidade física com a parte imaginária da função resposta escolhida apropriadamente.

A seguir faremos o desenvolvimento desse teorema de modo a chegarmos em expressões que nos permitam fazer o cálculo direto dessas flutuações, bem como da seção de espalhamento Raman. Barker e Loudon (ref. 22) nos apresentam com detalhes o tratamento clássico do teorema de Nyquist enquanto que Landau e Lifhitz (ref.19) trazem o tratamento quântico do mesmo; a generalização deste encontra-se num artigo de Callen e Welton (ref.

23). Vamos nos apropriar desses resultados para relacionar as flutuações nos deslocamentos dos nossos dois osciladores (dois modos ativos) com sua função resposta - a susceptibilidade mecânica

Sejam Q_i as diferentes variáveis independentes de um sistema e T_i a resposta linear emitida pelo sistema em questão. O teorema de Nyquist estabelece que:

$$\langle Q_i^* Q_j \rangle = \langle Q_i Q_j^* \rangle = \frac{k_B T}{\hbar \omega} \text{Im} (T_{ij}) \quad (\text{III.38})$$

onde: k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, T_{ij} a função resposta apropriada para as variáveis Q_i e Q_j .

O resultado quântico é similar, exceto pela substituição da energia média por oscilador kT pela energia:

$$\hbar \omega [n(\omega) + 1]$$

onde:

$$n(\omega) = \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{III.39})$$

Usando a relação (III.39) e substituindo na equação (III.38), obtem-se o teorema de Nyquist no caso quântico.

$$\langle Q_i^* Q_j \rangle = \frac{\hbar}{\hbar \omega} \left[1 - \exp \left(\frac{-\hbar \omega}{k_B T} \right) \right] \text{Im} (T_{ij}) \quad (\text{III.40})$$

Lembrando que os deslocamentos dos nossos dois osciladores são dados por x_1 e x_2 e que a função resposta por eles - produzida é a susceptibilidade mecânica χ_{12} ; a relação (III.40) assume a forma:

$$\langle x_1 x_1 \rangle_\omega = \frac{\hbar}{\pi} \left[1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} \right]^{-1} \text{Im} (z_1 \bar{z}_1 \chi_{11}) \quad (\text{III.41})$$

onde z e $\bar{z}$ são as cargas efetivas.

Utilizando a equação (III.20) e calculando sua parte imaginária, podemos reescrever o teorema de Nyquist expresso na equação (III.41) tal como:

$$\langle x_1 x_1 \rangle_\omega = \frac{\hbar}{\pi} \left[1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} \right]^{-1} z_1 \bar{z}_1 \left[\frac{\omega \gamma_{12} A(\omega) + \omega^2 \Delta_{12}^2 B(\omega)}{A^2(\omega) + \omega^2 B^2(\omega)} \right] \quad (\text{III.42})$$

onde:

$$\begin{aligned} A(\omega) &= [(\omega_2^2 - \omega^2) \cdot (\omega_1^2 - \omega^2) - \omega^2 (\gamma_1 + \gamma_{12}) (\gamma_1 + \gamma_{12}) - \omega^2 \gamma_{12}^2 + \Delta_{12}^4] \\ B(\omega) &= [(\omega_2^2 - \omega^2) (\gamma_1 + \gamma_{12}) + (\omega_1^2 - \omega^2) (\gamma_1 + \gamma_{12}) - 2\gamma_{12} \Delta_{12}^2] \end{aligned} \quad (\text{III.43})$$

A relação de Nyquist generalizada estabelece uma correlação quantitativa entre a dissipação, dada pela parte imaginária da susceptibilidade mecânica χ_{12} e as flutuações, como a dos deslocamentos x_1 e x_2 .

Numa das próximas secções estaremos interessados na secção de espalhamento Raman, a qual é obtida através do teorema de Nyquist aqui estabelecido; ou seja:

$$6\pi \sum_{\vec{k}} \langle x_i x_j \rangle_\omega \quad (\text{III.44})$$

Explicitamente para o nosso caso teremos:

$$\begin{aligned} 6\pi \frac{\hbar}{\pi} \left[1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} \right]^{-1} & \left\{ \frac{[|z_1|^2 \omega (\gamma_1 + \gamma_{12}) + 2z_1 \bar{z}_2 \omega \gamma_{12} + |z_2|^2 \omega (\gamma_2 + \gamma_{12})] A(\omega) -}{A^2(\omega) + \omega^2 B^2(\omega)} \right. \\ & \left. - \frac{[|z_1|^2 \omega (\omega_2^2 - \omega^2) + 2z_1 \bar{z}_2 \omega^2 \Delta_{12}^2 + |z_2|^2 \omega (\omega_1^2 - \omega^2)] B(\omega)}{A^2(\omega) + \omega^2 B^2(\omega)} \right\} \quad (\text{III.45}) \end{aligned}$$

III.5 COEFICIENTE DE ABSORÇÃO

Quânticamente sabemos que a hamiltoniana de um sistema pode ser escrita como a soma de dois termos:

$$H = H_0 + V$$

onde H_0 é a hamiltoniana do sistema não perturbado e V que pode ser resolvida exatamente, V é o potencial perturbador.

Esse potencial perturbador pode ser escrito como $V = -\hat{x} f(t)$ onde $\hat{x}$ é o operador quântico da quantidade em interesse e f a "força perturbadora" que é uma dada função do tempo. O valor esperado $\bar{x}$ é não nulo quando a perturbação está presente e tem a seguinte forma:

$$\bar{x} = \hat{\alpha} f \quad (\text{III.46})$$

onde $\hat{\alpha}$ é o operador integral linear cujo efeito sobre a função $f(t)$ é dado pela fórmula do tipo:

$$\bar{x}(t) = \hat{\alpha} f = \int_0^{\infty} K(\tau) f(t-\tau) d\tau \quad (\text{III.47})$$

$K(\tau)$ é uma função do tempo que depende das propriedades do corpo. Qualquer perturbação dependente do tempo pode ser reduzida por meio de uma transformada de Fourier de um conjunto de componentes monocromáticas com uma dependência temporal do tipo $e^{-i\omega t}$. Para tal perturbação, a relação entre $\bar{x}$ e f é:

$$\bar{x} = \beta(\omega) f \quad (\text{III.48})$$

e a função $\beta(\omega)$ obedece:

$$\beta(\omega) = \int_0^{\infty} K(\omega) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (\text{III.49})$$

Uma vez especificada essa função, o comportamento do sistema sob a perturbação imposta torna-se completamente determinado. β é chamada de susceptibilidade generalizada. Por exemplo, f pode ser o campo elétrico externo e x a polarização adquirida pelo sistema devido a esse campo. Como vimos na seção 1.3 essa susceptibilidade generalizada é uma função complexa e pela sua definição (equação III.49) podemos afirmar que:

$$\beta(-\omega) = \beta^*(\omega)$$

onde

$$\beta(\omega) = \beta'(\omega) + i\beta''(\omega)$$

$$\beta'(-\omega) = \beta'(\omega)$$

$$\beta''(-\omega) = -\beta''(\omega)$$

Se a função $f(t)$ é dada pela expressão:

$$f(t) = \frac{1}{2} \left(f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t} \right)$$

aplicando o operador $\hat{\beta}$ a essa equação, encontra-se o valor de $\bar{x}$ através da definição (III. 48).

$$\bar{x} = \frac{1}{2} \left[\beta(\omega) f_0 e^{-i\omega t} + \beta^*(\omega) f_0^* e^{i\omega t} \right] \quad (\text{III.50})$$

A variação do estado do sistema como resultado da "força" f é acompanhada pela absorção (dissipação) de energia; a fonte dessa energia é a interação externa e após a absorção no sistema ela é transformada em calor. Essa dissipação pode ser escrita em termos de $\beta(\omega)$. Sabemos que a derivada em relação ao tempo da energia média do sistema é igual ao valor médio da derivada temporal parcial da hamiltoniana do corpo. Como o único termo da hamiltoniana que depende do tempo é a perturbação - podemos escrever que:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial V}{\partial t} = - \hat{x} \frac{\partial f}{\partial t}$$

A energia de dissipação é então dada por:

$$Q = - \hat{x} \frac{\partial f}{\partial t} \quad (\text{III.51})$$

Lembrando que

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2} \left(-i\omega f_0 e^{-i\omega t} + i\omega f_0^* e^{i\omega t} \right) \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2}{\partial t^2} = 0$$

Obtemos para (III. 51) a seguinte expressão:

$$Q = \frac{1}{2} i\omega (\beta^* - \beta) |f_0|^2 = \frac{1}{2} i\omega \left[\beta' - i\beta'' - \beta' - i\beta'' \right] |f_0|^2$$

Logo:

$$Q = \frac{1}{2} \omega \beta'' |f_0|^2 \quad (\text{III.52})$$

podemos ainda escrever essa equação da maneira como abaixo, onde $\alpha(\omega)$ é denominado coeficiente de absorção.

$$\frac{Q}{\frac{|f_0|^2}{2}} = \omega \beta'' = \alpha(\omega) \quad (\text{III.53})$$

Lembrando que o sistema por nós estudado é composto por dois osciladores acoplados submetidos a um campo externo $\vec{E}$ (o campo elétrico), vemos que esse caso é exatamente o exemplo dado nessa secção onde f é o campo elétrico externo e x a polarização por ele provocada. Para o cálculo do coeficiente de

absorção do nosso material, o dielétrico absorvente, basta fazermos essa analogia acima citada. Temos então que $f = E$ e $x = P$ logo:

$$\bar{x} = \beta(\omega) f$$

mas sabemos que:

$$\bar{P} = \chi_e \bar{E} \quad (\text{III.54})$$

onde χ_e é a susceptibilidade elétrica do material e está relacionada com a constante dielétrica do mesmo por:

$$\epsilon = 1 + 4\pi \chi_e \quad (\text{III.55})$$

Admitindo que

$$E = \frac{1}{2} \left[E_0 e^{-i\omega t} + E_0^* e^{i\omega t} \right]$$

vem:

$$P = \frac{1}{2} \left[\chi_e E_0 e^{-i\omega t} + \chi_e^* E_0^* e^{i\omega t} \right]$$

A energia média dissipada é obtida da relação (III.54)

$$Q = \bar{P} \frac{1}{dt} = \frac{1}{4} \left(E_0 e^{-i\omega t} + E_0^* e^{i\omega t} \right) \left(-i\omega \chi_e E_0 e^{-i\omega t} + i\omega \chi_e^* E_0^* e^{i\omega t} \right)$$

ou

$$Q = \frac{1}{4} \left[i\omega (\chi_e^*(\omega) - \chi_e(\omega)) |E_0|^2 \right] \quad (\text{III.56})$$

Através da equação (III. 55) podemos escrever:

$$\chi_e^*(\omega) = \frac{\epsilon^*(\omega) - 1}{4\pi}$$

onde ϵ é uma função complexa e que pela sua definição nos permite escrever;

$$\epsilon(-\omega) = \epsilon^*(\omega)$$

$$\epsilon'(-\omega) = \epsilon'(\omega) \quad (\text{III.57})$$

$$\epsilon''(-\omega) = -\epsilon''(\omega)$$

Essas igualdades nos levam a :

$$\chi_e^*(\omega) - \chi_e(\omega) = \frac{\epsilon^*(\omega) - 1 - \epsilon(\omega) + 1}{4\pi} = \frac{-i\epsilon''(\omega)}{2\pi}$$

Voltando à equação (III. 56):

$$Q = \frac{1}{8\pi} \omega \epsilon''(\omega) |E_0|^2 \quad (\text{III.58})$$

ou ainda

$$\frac{Q}{\frac{|E_0|^2}{8\pi}} = \omega \text{Im} \epsilon(\omega) = \alpha(\omega) \quad (\text{III.59})$$

Através dessa relação vemos que a energia média dissipada por unidade de densidade de energia elétrica é uma função da frequência ω do campo elétrico incidente. Como o coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$ depende da constante dielétrica $\epsilon(\omega)$ do material, convém expressá-la de alguma maneira e faremos isso a seguir escrevendo $\epsilon(\omega)$ em função das componentes da matriz susceptibilidade mecânica que já nos são conhecidas (eq. III-19, 20, 21)

Uma vez que o momento de dipolo resultante do movimento dos osciladores com carga ($z_1 \neq 0$ e $z_2 \neq 0$) é dado por:

$$p = e\gamma$$

a polarização do sistema fica sendo:

$$\vec{P} = N_1 e_1 \gamma_1 + N_2 e_2 \gamma_2 \quad (\text{III.60})$$

Na secção III.1 , obtivemos que as velhas coordenadas γ em função das novas x (obtidas pela transformação U) são dadas por:

$$\gamma_1 = x_1 \cos \theta - x_2 \sin \theta \quad (\text{III.61})$$

$$\gamma_2 = x_1 \sin \theta + x_2 \cos \theta \quad (\text{III.62})$$

Introduzindo essas equações na fórmula (III.60) da polarização, vem:

$$\vec{P} = N_1 e_1 (x_1 \cos \theta - x_2 \sin \theta) + N_2 e_2 (x_1 \sin \theta + x_2 \cos \theta)$$

$$\vec{P} = (N_1 e_1 \cos \theta + N_2 e_2 \sin \theta) x_1 + (N_2 e_2 \cos \theta - N_1 e_1 \sin \theta) x_2 \quad (\text{III.63})$$

Usando as relações (III.18) e (III. 19) transforma-se (III.63) em:

$$\frac{\vec{P}}{E} = (N_1 e_1 \cos \theta + N_2 e_2 \sin \theta) \chi_1^{\text{mec}} + (N_2 e_2 \cos \theta - N_1 e_1 \sin \theta) \chi_2^{\text{mec}} \quad (\text{III.64})$$

Pela definição de susceptibilidade elétrica:

$$\chi_e = \frac{\vec{P}}{E}$$

podemos então reescrever (III. 64) como:

$$\chi_e = (N_1 e_1 \cos \theta + N_2 e_2 \sin \theta) \chi_1^{mec} + (N_2 e_1 \cos \theta - N_1 e_2 \sin \theta) \chi_2^{mec} \quad (III.65)$$

Comparando as equações (III.16) e (III.18), (III.17) e (III. 19) obtemos expressões para χ_1^{mec} e χ_2^{mec} em função de χ_{11} , χ_{12} e χ_{22} . Essas relações substituídas em (III.65) nos fornece:

$$\chi_e = (N_1 e_1 \cos \theta + N_2 e_2 \sin \theta) z_1 \chi_{11}^{mec}(\omega) + (N_1 e_1 \cos \theta + N_2 e_2 \sin \theta) z_2 \chi_{12}^{mec} + (N_2 e_2 \cos \theta - N_1 e_1 \sin \theta) z_1 \chi_{12}^{mec}(\omega) + (N_2 e_2 \cos \theta - N_1 e_1 \sin \theta) z_2 \chi_{22}^{mec} \quad (III.66)$$

Lembrando que a constante dielétrica é definida como:

$$\epsilon = 1 + 4\pi \chi_e$$

Introduzindo as quantidades:

$$\begin{aligned} (N_1 e_1 \cos \theta + N_2 e_2 \sin \theta) z_1 &= C_{11} \\ (N_1 e_1 \cos \theta + N_2 e_2 \sin \theta) z_2 &= C_{12} \\ (N_2 e_2 \cos \theta - N_1 e_1 \sin \theta) z_1 &= C_{21} \\ (N_2 e_2 \cos \theta - N_1 e_1 \sin \theta) z_2 &= C_{22} \end{aligned} \quad (III.67)$$

Obtem-se :

$$\epsilon = 1 + 4\pi \left[C_{11} \chi_{11}^{mec}(\omega) + C_{12} \chi_{12}^{mec}(\omega) + C_{21} \chi_{12}^{mec}(\omega) + C_{22} \chi_{22}^{mec}(\omega) \right] \quad (III.68)$$

ou ainda

$$\text{Im } \epsilon = 4\pi \left[C_{11} \text{Im } \chi_{11}^{mec} + C_{12} \text{Im } \chi_{12}^{mec} + C_{21} \text{Im } \chi_{21}^{mec} + C_{22} \text{Im } \chi_{22}^{mec} \right] \quad (III.69)$$

Usando a convenção anterior:

$$A(\omega) = [(\omega_1^2 - \omega^2)(\omega_2^2 - \omega^2) - \omega^2(\gamma_2 + \gamma_{12})(\gamma_1 + \gamma_{12}) - \omega^2 \gamma_{12}^2 + \Delta_{12}^2]$$

$$B(\omega) = [(\gamma_1 + \gamma_{12})(\omega_1^2 - \omega^2) + (\gamma_2 + \gamma_{12})(\omega_2^2 - \omega^2) - 2\gamma_{12} \Delta_{12}^2]$$

Podemos escrever:

$$\text{Im } \chi_{12} = \text{Im } \chi_{21} = \left[\frac{(2\gamma_{12}[\omega \gamma_{12} A(\omega) + \omega^2 \Delta_{12}^2 B(\omega)])}{A^2(\omega) - \omega^2 B^2(\omega)} \right] \quad (III.70)$$

$$\text{Im } \chi_{11} = \left[\frac{\omega(\gamma_1 + \gamma_{12}) A(\omega) - \omega(\omega_1^2 - \omega^2) B(\omega)}{A^2(\omega) + \omega^2 B^2(\omega)} \right] \quad (\text{III. 71})$$

$$\text{Im } \chi_{22} = \left[\frac{\omega(\gamma_2 + \gamma_{12}) A(\omega) - \omega(\omega_2^2 - \omega^2) B(\omega)}{A^2(\omega) + \omega^2 B^2(\omega)} \right] \quad (\text{III.72})$$

III.6 ESPALHAMENTO INELÁSTICO

Como já afirmamos anteriormente, as flutuações num cristal ocasionam o espalhamento e este pode ser estudado usando o teorema da flutuação - dissipação ou de Nyquist. A secção de espalhamento está relacionada com as flutuações quadráticas média na amplitude de oscilação, e pode ser calculada usando a função resposta que nesse caso específico de osciladores é a susceptibilidade mecânica. No modelo de espalhamento Raman, $\langle Q_i Q_j \rangle_\omega$ descreve a correlação entre o movimento do ion e do eletrón. $T_{ie}(\omega)$ é a resposta do eletrón a uma força externa do ion e $T_{ei}(\omega)$ é a resposta do ion a uma força do eletrón.

Segundo a equação (III. 44), a secção de espalhamento obtida do teorema de Nyquist é :

$$\sigma \sim \sum_{i,j} \langle x_i x_j \rangle_\omega$$

Usando esse teorema expresso na equação (III. 38) podemos reescrever $\langle x_i x_j \rangle_\omega$ e consequentemente σ assume a seguinte forma:

$$\sigma \sim \sum_{i,j=1}^2 \frac{k_B T}{\pi \omega} \text{Im} (\chi_{ij}(\omega)) z_i z_j \quad (\text{III.73})$$

No caso quântico :

$$\sigma \sim \frac{k}{\pi} \left[1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \right]^{-1} \left(|z_1|^2 \text{Im } \chi_{11} + 2 z_1 z_2 \text{Im } \chi_{12} + |z_2|^2 \text{Im } \chi_{22} \right) \quad (\text{III.74})$$

Usando as equações (III.70), (III.71), (III.72) e substituindo-as na relação acima, encontra-se a secção de espalhamento Raman do nosso dielétrico absorvente.

Portanto:

$$\sigma_N \frac{\pi}{\tilde{\nu}} \left[1 - e^{-\frac{\pi \omega}{\tilde{\nu} \gamma_0}} \right]^{-1} \left\{ \frac{[|Z_1|^2 \omega (\gamma_1 \gamma_2) + 2 Z_1 Z_2 \omega \gamma_{12} + |Z_2|^2 \omega (\gamma_1 + \gamma_2)] A(\omega) -}{A^2(\omega) + \omega^2 B^2(\omega)} - \right. \\ \left. - \frac{[|Z_1|^2 \omega (\omega_1^2 - \omega^2) + 2 Z_1 Z_2 \omega^2 \Delta_{12}^2 + |Z_2|^2 \omega (\omega_1^2 - \omega^2)] B(\omega)}{A^2(\omega) + \omega^2 B^2(\omega)} \right\} \quad (III.75)$$

onde A e B foram definidos anteriormente.

III.7 APLICAÇÕES

Nas seções anteriores apresentamos a forma da susceptibilidade linear do nosso modelo, correspondente a representação em coordenadas $x(\theta)$, assim como o coeficiente de absorção e a seção de espalhamento. Relembremos que essas expressões - embora dependam do ângulo θ - são invariantes dando o mesmo valor para qualquer θ . Assim o ângulo poderá ser escolhido em cada caso como for mais conveniente, seja do ponto de vista computacional prático ou para melhor realçar a interpretação dos resultados.

Em particular, pode-se observar que a escolha apropriada do ângulo θ pode fazer com que ou a parte real $\Delta_{12}(\omega)$ ou a parte imaginária $\gamma_{12}(\omega)$ dos elementos não diagonais da matriz dinâmica (equação III.4) possa ser anulada. Vários autores (ref. ????) têm realizado o ajuste e a interpretação de dados de espalhamento Raman em materiais ferroelétricos, usando o formalismo de osciladores acoplados, embora usando para tanto valores de $\gamma_{12}(\omega)$ e $\Delta_{12}(\omega)$ ajustados por métodos computacionais.

O modelo pode ser aplicado também ao estudo de absorção como foi feito no caso de materiais ferroelétricos no artigo já mencionado de Barker e Hopfield.

Uma aplicação adicional pode ser feita no estudo de absorção infravermelha por pares de modos localizados H^+H^- , D^+D^- e H^+D^- em cristais de halogenetos alcalinos (ref. 21). Neste caso os dois modos harmônicos estão acoplados por uma interação dipolar elétrica cuja hamiltoniana total tem a forma daquela apresentada e discutida aqui. Não tentaremos fazer uma discussão detalhada dos casos e simplesmente sugerimos ao leitor as referências acima citadas.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - R. Loudon , J. Phys. , A vol. 3 , pag. 233 - 1970
- 2 - J. F.Scott , Am. Jour. Phys. , vol 39 , pag. 1360 - 1971
- 3 - L.N. Ovander , Soviet Phys. Usp. , vol.8 , pag. 337 - 1965
- 4 - P.C.K. Kvok , " Solid State Physics Series " , F. Seitz e D. Turnbull Eds. , vol. 20 , Academic Press , New York -1967
- 5 - E. Burstein , Comments in Solid State Physics, vol. 1 , pag.202 - 1969 ; E. Burstein e D. L. Mills ibid vol.2 , pag. 93 - 1970 ; Vol. 2 , pag. 111 - 1970 ; vol. 3, pag. 12 -1971
- 6 -C. H. Henry e J.J. Hopfield , Phys. Rev. Lett. , vol. 15 . pag. 964 - 1965
- 7 - S. P . S. Porto , B.Tell e T. C. Damen , Phys. Rev. Lett. Vol. 16 , pag.450 - 1966
- 8 - R. Loudon , " Light Scaterring Spectra of Solids I "
- 9 - E. Burstein e colab. . " Light Scaterring Spectra of Solids I"
- 10- A. S. Barker e J.J. Hopfield , Phys. Rev. , vol. 135 , 6A pag. 1732 - 1964
- 11- V.M. Agranovich e V. L. Ginzburg, " Light Scaterring in Solids II " , M. Balkanski Ed. Flammarion Sciences , Paris - 1971
- 12- Ohtka , Jour. Phys. - Japan , vol. 27 , pag. 901 - 1969
- 13- H.J. Benson a D.L. Mills , Phys.Rev. 1 , pag. 4835 - 1970 ; Solid State Comm. vol. 8 ,pag. 1387 - 1970
- 14-C. Mavrojanis, Jour. Math. Phys. , vol.8 ,pag. 1522 -1967 ; vol. 11 , pag. 491 - 1970 ; Phys. rev. B1 , pag. 3439 - 1970 ; B3 pag. 2750 - 1971 ; C. Mavrojanis e K.N. Pathak , Phys. Rev. , vol. 182 , pag. 872 - 1969
- 15-P.C. Martin , "Problème a N-Corps" ; G. de Witt e R. Balian Eds. les Houches -1967 . Gordon and Breach
- 16- D.L.Mills e E. Burstein ,Reports Progress in Physics vol. 7
- 17- M. Born e K. Huang , " Dynamical Theory of Cristal Lattices" Oxford at the Clarendon Press - 1968
- 18- L. Landau e E. Lifchitz , Electrodynamique des Milieux Continus , Edição Mir - 1969

- 19- L. Landau e E. Lifchitz , "Physique Statistique" - edição Mir - 1967
- 20- C. Kittel , "Introducción a la física del estado sólido"- Edição Reverté -1975
- 21- M. de Souza e F. Lütty , Phys. Rev. B8 , pag. 5866 -1973
- 22- Barker e Loudon , Rev. of Modern Phys. , vol. 44 - nº 1 , Janeiro 1972 - pag. 18
- 23- Callen H. e Wolton T. , Phys. Rev. , pag. 34 , vol. 83 - nº 1 - 1951