UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

ESPALHAMENTO DE LUZ PERTO DOS PONTOS CRÍTICOS

FABIO GONÇALVES DOS REIS

Orientador

Prof. Dr. Roberto Luzzi

FABIO GONÇALVES DOS REIS

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

AGOSTO DE 1973

À MENINA BRASILEIRA, *pela falta de incentivo, pelo desinteresse e pela falta de compreensão, causada - pelas minhas omissões por causa - deste trabalho.*

A G R A D E C I M E N T O S

Ao AMIGO LUZZI pela paciência e ao Professor Roberto Luzzi pela força máxima dada a este trabalho.

Ao Carlos Arguello pela companhia, amizade e discussões nas praias brasileiras.

À FAPESP pelo importante apoio financeiro.

Ao F.G. Reis pelo trabalho datilográfico.

Ao F.G. Reis pelo desenho das fórmulas.

Ao Giba pelas figuras.

Ao F.G. Reis pelas noites perdidas.

Aos "velhos" e "novos" amigos pela força dada.

Ao Amigo LUZZI, simplesmente.

À Sandrinha pelos Agradecimentos.

A B S T R A C T

A discussion of inelastic light scattering by lattice vibrations associated with unstable modes responsible for the occurrence of displacive phase transitions in solids is presented. An extension of Landau's average field theory of phase transitions, as proposed by Levanyuk and Sannikov, is used to derive the temperature dependence of the eigenfrequencies and of the scattered light intensities. In addition, the Raman spectrum of the scattered by a superconductor is studied. The formalism describen in Appendix B is used. In this Appendix a semiclassical study of surface inelastic scattering of light is presented. The relation between calculated and experimental cross section, i.e., the derivation of the Fresnel correction factors, is given. The fluctuation-dissipation theorem is used to relate the fluctuation of the dielectric constant, and therefore the scattering cross section, to the imaginary part of a generalized susceptibility.

The results are applied to the case of a superconducting medium.

The dielectric constant of the superconducting media, which enters into the expression for the cross section, is approximated by the RPA result of Rickayzen. It is Coulomb interaction between electrons produces a screening of the quasi-elastic single-particle scattering and scattering from plasma waves. The dependence of this spectra on the experimental geometry is discussed.

R E S U M O

É apresentada uma discussão do espalhamento de luz inelástico por vibrações da rede associada com modos instáveis, responsáveis pelo aparecimento de transições de fase "displacive" em sólidos. É usada uma extensão da teoria de campo média de Landau das transições de fase, como proposta por Levanyuk e Sannikov, para deduzir a dependência da temperatura das auto-freqüências e da intensidade de luz espalhada. Em continuação é estudado o espectro Raman da luz espalhada por um supercondutor. É usado o formalismo descrito no Apêndice B. Neste Apêndice realizamos um estudo semi-clássico do espalhamento inelástico da luz numa superfície. Obtém-se a relação entre a seção de choque calculada e a experimental, isto é, obtém-se os fatores correlativos de Fresnel. Emprega-se o teorema de flutuação-dissipação para relacionar a flutuação da constante dielétrica, e portanto da seção de choque de espalhamento, à parte imaginária da suscetibilidade generalizada.

Estes resultados são aplicados para o caso de um meio supercondutor. A constante dielétrica deste meio, que entra na expressão da secção de espalhamento é aproximada pelos resultados RPA de Rickayzen. Mostra-se que a interação Coulombiana entre eletrons produz uma blindagem do espalhamento quasi-elástico das partículas simples e espalhamento por ondas de plasma. É discutida a dependência deste espectro na geometria experimental.

INTRODUÇÃO

Este trabalho, foi concentrado na análise da aplicação de técnicas de espalhamento inelástico de radiação eletromagnética, essencialmente na faixa do espectro optico para o estudo de certas fases em sólidos e transições entre elas.

Foi dada uma atenção especial à influência da geometria experimental e de certos aspectos, que são de grande importância quando os resultados teóricos são comparados com os experimentais.

O conteúdo desse trabalho reune três temas :

1. O estudo puramente macroscópico (isto é, com aplicação da Mecânica Estatística e Eletrodinâmica Clássica) de espalhamento de luz por vibrações da rede através de pontos de transição de fase é apresentado no Cap. II, após ser apresentado no Cap. I a teoria fenomenológica a ser utilizada.
2. Estudo de espalhamento Raman por superfícies opacas é apresentado no Apêndice B, notadamente caracterizado pela Eletrodinâmica Clássica.
3. Os resultados gerais de (2) são especificados no caso de supercondutores e apresentada a teoria no Cap. II. Técnicas de cálculo mecânica-quânticas derivadas da teoria de muitos corpos são aqui utilizadas.

Perto do ponto crítico em transições de ordem-desordem, o parâmetro de ordem (ou parâmetros) mostra amplitudes de flutuações muito grandes[5]. Flutuações no parâmetro de ordem induz flutuações na constante dielétrica $\delta\epsilon$, que é responsável pelo espalhamento inelástico de luz[13].

Podemos ver que informações sobre transições de fase podem ser obtidas através de espectroscopia Raman. Isto aplica-se a transformações estruturais tão bem como a outros fenômenos - críticos.

Uma boa parte de esforços tem particularmente sido devotada ao estudo de transições de "soft mode"[11] e também no caso de transições envolvendo fase piroelétrica.

Substâncias como o sal Rochelle e KNO_3, mostram duas transições de fase, envolvendo uma fase piroelétrica intermediária que é estável numa faixa estreita de temperatura. O espectro dos fonons óticos do KNO_3 tem sido estudado por meio de espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho[7].

Apresentamos no Cap. I e II um estudo qualitativo, puramente clássico, do espalhamento inelástico de luz por vibrações da rede optica em materiais com duas transições de fase perto - em temperatura.

Usando uma generalização da teoria de Landau para transições de fase de segunda ordem[6] obtemos a intensidade das linhas Raman e as freqüências dos modos da rede com dependência - na temperatura e propomos um modelo para esse tipo de transição.

No Apêndice B é apresentado um estudo semiclássico do espalhamento Raman e discutida a conexão entre a secção de espalhamento e a parte imaginária de uma susceptibilidade generalizada.

No Cap. III fizemos um uso específico desses resultados, estudando espalhamento Raman por uma amostra supercondutora. A resposta do supercondutor a um campo eletromagnético é de particular interesse porque ele pode nos dar informações de seu espectro de excitação.

Abrikosov e Fal'kovskii efetuaram um cálculo do espalhamento Raman por reflexão de luz da superfície de um supercondutor por avaliação da Matriz-S usando as técnicas de diagrama[19].

Vamos reconsiderar aqui o espalhamento Raman da superfície de um supercondutor usando o formalismo unificado descrito no Apêndice B . Interação eletron-eletron é incluída. Esta interação produz efeitos de blindagem na parte do espectro Raman associado com o espalhamento de excitações das partículas simples e, uma linha adicional na freqüência de plasma ω_p . A primeira linha, espalhamento quase-elásticos das excitações dos pares de Cooper, predominam no caso da geometria experimental que produz grandes momentos transferidos. Neste caso mostramos que nosso resultado cai naquele da referência (19). Por outro lado, em condições de pequeno momento transferido, todo espalhamento é concentrado na linha de freqüência de plasma e a forma da linha é idêntica aquela dos metais normais.

C A P I T U L O I

1- Fenômenos Críticos

1-1 Introdução :

O nosso intuito neste capítulo é dar uma breve descrição qualitativa de que acontece perto dos pontos críticos, introduzindo de certa forma os conceitos básicos -/ dos fenômenos críticos.

Fenômenos críticos foram observados mais ou menos há uns - cem anos atrás, mas o recente aperfeiçoamento das técnicas -/ nos deram uma grande quantidade de dados e, consequentemente, novas teorias. As pesquisas recentes mostram que de fato há uma semelhança quase marcante entre transições de fase que a- parentemente são muitos diferentes, como um antiferromagneto/ perto de seu ponto de Néel e um líquido perto de seu ponto -/ crítico, ou a transição supercondutora e as diversas transi- ções ferroelétricas.

Dividiremos a descrição do estudo dos fenômenos críticos / em duas partes: a mais antiga (ERA CLÁSSICA) e mais recente / (ERA MODERNA).

1-2 Era Clássica:

Vamos nos limitar na Era Clássica sòmente à descrição de sistemas líquidos e magnéticos que, por serem os mais simples, nos dão a base inicial para o entendimento da teoria fenomenológica para os fenômenos críticos.

Sistemas Líquidos:- Focalizemos a equação de estado, que é uma relação funcional $f(P,\rho,T)=0$, que envolve os parâmetros / termodinâmicos pressão, densidade e temperatura. A equação de estado define uma superfície no espaço tri-dimensional cujas/ coordenadas P,ρ,T, dão pontos desta superfície, que correspon de a um estado de equilíbrio do sistema. Para melhor visualização podemos projetar nos planos $(P-T)$,$(P-\rho)$ e $(\rho-T)$

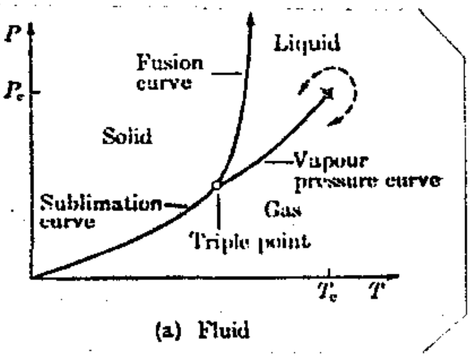

fig:1-1

O diagrama de equilíbrio PxT (fig. 1-1) nos dá três regiões separadas. Podemos notar que a curva de pressão de vapor não / se estende continuamente, como é próprio da curva de fusão, -/ mas termina num ponto, este ponto é chamado de <u>PONTO CRÍTICO</u> e suas coordenadas são (P_c, ρ_c, T_c)*.

"O fato de que a curva de pressão de vapor termina num ponto crítico significa que podemos converter um líquido a um gás <u>continuamente</u>, sem atravessar a linha de transição de fase. -/ Neste sentido não há diferença entre as fases líquidas ou gasosa."

Antigamente se trabalhava com gases muito acima do ponto -/ crítico, e pensava-se que esses gases não se liquefaziam sob - abaixamento de pressão. (gases perfeitos)

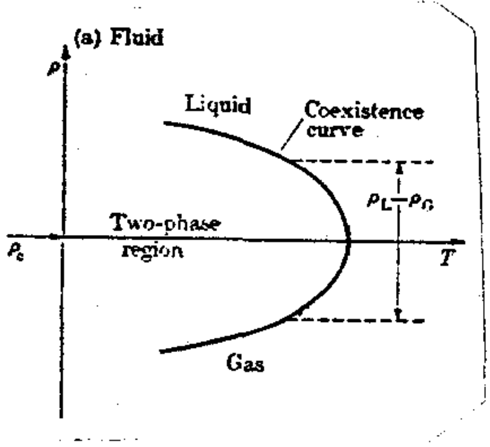

fig:1-2

No diagrama ρxT (fig.1-2), vemos que em baixa temperatura / há uma grande diferença entre a densidade do líquido ρ_L e a / densidade do gás ρ_G ;mas à medida que se aproxima da temperatu

(*)-O conceito do ponto crítico foi usado por P.I.MENDELEEV /

ra crítica esta diferença de densidade tende a zero.

A existência de uma quantidade que não é zero abaixo da temperatura crítica e zero acima dela, constitui um comportamento comum associado com os pontos críticos para uma variedade de / sistemas físicos.

Essa quantidade, que neste caso é $\rho_L - \rho_G$, é chamada de <u>parâmetro de ordem</u> do sistema gás-líquido.

O <u>PARAMETRO DE ORDEM</u> é a idéia mais fundamental que ajuda a elucidar o comportamento do sistema perto do ponto crítico, -/ pois supomos que a transição é descrita por esse parâmetro.

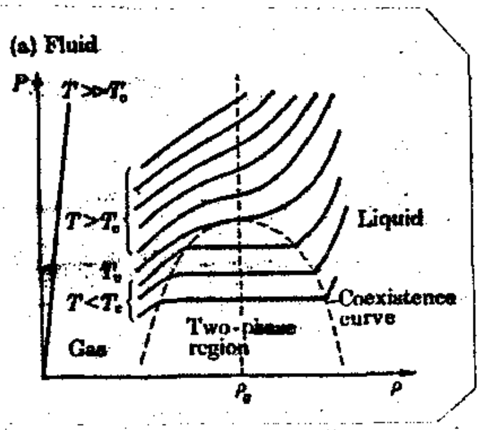

fig:1-3

Outro comportamento básico, que podemos observar agora no diagrama $P x \rho$ (fig.1-3), consiste na forma da isoterma nas proximidades do ponto crítico. Como sabemos, para altas temperaturas a substância obedece à lei do gas ideal $P \alpha T$ (para $T \gg T_c$),/ mas quando se aproxima de temperatura crítica verificamos a -/ perda da linearidade, ou seja, a desobediência da lei do gas / ideal.

Como consequência dessa modificação, podemos suspeitar que/ é uma manifestação da <u>INTERAÇÃO ENTRE AS MOLÉCULAS CONSTITUINTES DO LÍQUIDO</u>.

Voltando a analisar as curvas de estado, observamos no gráfico $P x \rho$ (fig.1-3) que as isotermas adquirem realmente um "patamar" na vizinhança do ponto crítico, isto é, a inclinação -/ $(\frac{\partial P}{\partial \rho})$ torna-se zero quando $T \rightarrow T_c^+$. Como a compressibilidade / isotérmica K_T de um fluido é definida por $\rho^{-1}(\frac{\partial \rho}{\partial P})_T$ e, desde/

que o "patamar" corresponde a uma compressibilidade que diverge para o infinito em Tc, significa que a resposta da densidade para uma flutuação da pressão é infinita. Desta forma, podemos esperar que esta divergência em K_T está associada a uma -/ imensa flutuação da densidade, responsável pelo fenômeno de -/ opalescência crítica, que é um forte espalhamento de luz.

Sistemas magnéticos:- No caso de sitemas magnéticos, o campo magnético H e a magnetização M fazem os mesmos papeis que / P e ρ fazem nos sitemas líquidos.

Se verificarmos a superfície de equilíbrio de H,M e T de um sistema magnético, veremos que de certa maneira, ela corresponde à superfície de equilíbrio P,ρeT de um sistema líquido.

Pelos diagramas apresentados abaixo, podemos verificar que muitas das discussões qualitativas apresentadas para o sitema/ líquido também se aplicam ao sitema magnético.

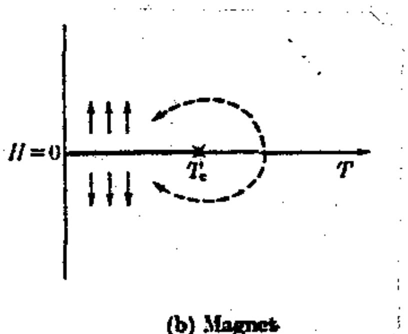

fig:1-4

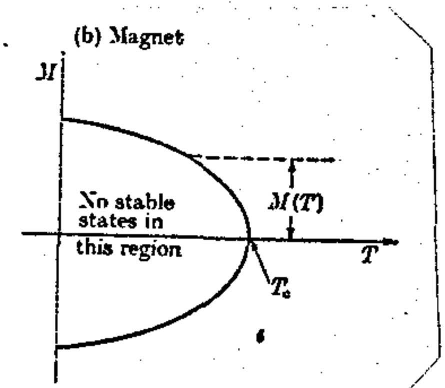

fig:1-5

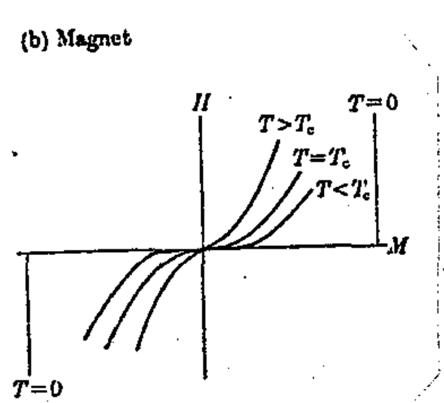

fig:1-6

Pela figura 1-6 podemos identificar como parâmetro de ordem do sistema magnético a magnetização M de campo nulo(M é a medida da quantidade de momentos magnéticos alinhados através do cris tal). A analogia mais importante é a da compressibilidade isotérmica K_T com a susceptibilidade MAGNÉTICA.

A susceptibilidade tende para o infinito quando nos aproximamos de Tc (fig.1-5) correspondente ao patamar da isoterma -/ crítica T=Tc.

Esta função resposta, quando estamos no entôrno de Tc, nos dá o comportamento da flutuação da magnetização.

Como vimos, a era clássica dos fenômenos críticos foi cen-/ trada em resultados experimentais, mas havia teorias. Em 1872 VAN DER WAALS, na sua tese de doutoramento, publicou uma des-/ crição teórica da região crítica. A opalescência crítica, também foi discutida por muitos teóricos (Einstein, Ornstein e outros).

Também para os sistemas magnéticos foram propostas teorias, as aproximações tomadas não eram quase nada diferentes das dos trabalhos clássicos de VAN DER WAALS.

Em 1907, poucos anos depois dos resultados experimentais de Curie, Hopkinson e outros, PIERRE WEISS propos uma teoria em / que ele assumiu que os momentos magnéticos interagiam uns com/ os outros através de um campo artificial (campo molecular) que è proporcional à magnetização média.

Apareceram outros modelos mais tarde, em que se supunha os momentos magnéticos serem localizados em posições fixas da rede e que eles interagiam entre si através de uma interação de emparelhamento, com uma energia que adquiria seu máximo valor/ J, quando os momentos eram paralelos. Desses modelos, dois são interessantes hoje em dia:

a)- O devido a WILHELM LENZ, chamado"ISING MODEL", onde os momentos magnéticos são supostos clássicos, capazes de adquirir/ somente duas arientações. Desta forma, o modêlo de ISING é um modelo magnético análogo ao modêlo "LATTICE-GAS" de um sistema fluido.

b)- O modelo de HEISEMBERG, que olha momentos magnéticos como/ sendo relatados à mecânica quântica por três componentes do -/ operador spin e supõe que a energia é proporcinal ao produto / escalar desses operadores.

ESTES MODELOS REPRESENTAM RAZOÁVEL DESCRIÇÃO TEÓRICA DE CERTOS SISTEMAS FÍSICOS.

1-3 Era Moderna:

Como não há um marco que delimita o começo -/ dessa era, vamos considerar que ela começou com HELLER, BENE-/ DEK e JACROT (1), que reconheceram (1960) a grande importância de certas entidades como "expoente dos pontos críticos".

A experiência de GUGGENHEIN (1) mostrou que a dependência / dos parâmetros de ordem ($\rho_L - \rho_G$) com a temperatura devidamente normalizada,para oito diferentes líquidos, constituía uma única curva. Este fato está de acordo com a lei dos estados cor-/ respondentes. Esta curva não tem mais o aspecto parabólico predito pelas teorias da era clássica, mas sim uma forma quase cúbica.

Para sistemas magnéticos, HELLER e BENEDEK verificaram experimentalmente que o parâmetro de ordem (M) tinha também uma dependência cúbica $M^3 \propto (T-Tc)$, contrariando a dependência quadrática $M^2 \propto (T-Tc)$, prevista por WEISS.

Como há teorias prevendo dependências quadráticas para os / parâmetros de ordem de transições de vários sistemas, e há experiências que verificam serem êlas de ordem cúbica, podemos / introduzir um conceito mais geral, dizendo que o parâmetro de ordem variará segundo a formula $(-\epsilon)^\beta$

onde

$$\epsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c}$$

e β é o expoente do ponto crítico, que tem um valor no intervalo 0,3 - 0,5 .

Uma definição mais natural do β é

$$\beta = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{\ln M}{\ln(-\epsilon)}$$

onde $M = B(-\epsilon)^{\beta}$

Depois da experiência de GUGGENHEIN, acreditava-se que to-/dos os materiais tinham o mesmo $\beta = \frac{1}{3}$. Este comportamento foi / acentuado com experiência de HELLER e BENEDEK que mostraram -/ que também para os sistemas magnéticos β era igual a $\frac{1}{3}$, e -/ ainda subsequentes medidas para outros sistemas magnéticos mos- traram valores similares de β.

Ainda não existe uma demonstração rigorosa da conservação / de β para vários sistemas, mas existe uma lista crescente de / materiais, onde seguramente β é igual a $\frac{1}{3}$.

Para alguns materiais β é diferente de $\frac{1}{3}$, mas a fonte da discrepância pode ser devida a outros fatores que envolvem a transição, tal como a compressibilidade da rede.

Além de β, podemos ressaltar mais dois outros expoentes / do ponto crítico definidos para sistemas fluidos e magnéticos. São α' e γ', que estão associados ao calor específico

$C_{V=V_c} \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$ e a compressibilidade $K_T \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$

para sistemas líquidos e ao calor específico

$C_{H=0} \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$ e a susceptibilidade $\chi_T \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$

para sistemas magnéticos.

Note que o sinal menos é associado às exponenciais da "função resposta", tal como calor específico, compressibilidade e susceptibilidade, que teóricamente falando, são esperados di-/vergir para infinito nos pontos críticos, desde que os expoentes α' e γ' são definidos como quantidades positivas.

2- Teoria de Landau para transição de fase cristalina de 2ª ordem:-

Classifica-se como de primeira ordem uma transição de/ fase na qual uma ou mais das primeiras derivadas de um apropriado potencial termodinâmico são descontínuas e como transição/ de fase de segunda ordem ou contínua, aquela em que as derivadas primeiras do potencial termodinâmico perto do ponto crítico são contínuas, enquanto que as derivadas segundas são des-/ contínuas nesta região.

Toda a atenção dos Físicos foi voltada para o estudo das -/ transições de fase líquido-gás, supercondutores, etc, deixando de lado as transições cristalinas, que atualmente são de grande importância.

As transições de fase cristalinas podem ser de primeira e / segunda ordem, onde mostram uma mudança de simetria, isto é, uma fase mais simétrica a baixas temperaturas passa para uma outra menos simétrica a altas temperaturas.

A primeira teoria que descreve essas transições cristalinas de segunda ordem foi feita por LANDAU(2). Ele supos que, como essas transições são contínuas através do ponto crítico, onde/ o parâmetro de ordem é nescessariamente pequeno, seria razoá-/ vel expandir o potencial termodinâmico em série de potências / de $R(\underset{\sim}{x})$.

Esta expansão toma a forma

$$G = \int d^3\underset{\sim}{x}\; g(\underset{\sim}{x}) \qquad (2\text{-}1)$$

com

$$g(\underset{\sim}{x}) = g_0(T) - R(\underset{\sim}{x})K(\underset{\sim}{x}) + a(T)R^2(\underset{\sim}{x}) + b(T)R^4(\underset{\sim}{x}) + C(T)\left|\nabla R(\underset{\sim}{x}).\nabla R(\underset{\sim}{x})\right| \qquad (2\text{-}2)$$

onde $g(\underset{\sim}{x})$ é a energia por unidade de volume.

O parâmetro de ordem R, que descreve a transição, é acoplado ao campo externo K através da Hamiltoniana

$$H_{in} = \int R(\underset{\sim}{x})\, K(\underset{\sim}{x})\, d^3\underset{\sim}{x} \qquad (2\text{-}3)$$

onde, por exemplo, K é o campo elétrico, R é a polarização ou K é o campo magnético, R é a magnetização.

Para determinar o valor mais provável de R minimizamos/ o potencial termodinâmico ,impondo que G seja estacionário sob uma mudança infinitesimal

$$R(\underset{\sim}{x}) \longrightarrow R(\underset{\sim}{x}) + \delta R(\underset{\sim}{x}) \qquad (2\text{-}4)$$

Minimizando o potencial termodinâmico, obtemos:

$$2aR(\underset{\sim}{x}) + 4bR^3(\underset{\sim}{x}) - 2c\nabla^2 R(\underset{\sim}{x}) = K(\underset{\sim}{x}) \qquad (2\text{-}5)$$

com b e c positivos, para que a solução realmente minimize G.

Supondo que não há variação espacial de R , a equação (2-5) torna-se:

$$\left[2a + 4bR^2\right] R = K \qquad (2\text{-}6)$$

A Eq.(2-6) tem, com campo externo nulo, as soluções:

$$\begin{array}{ll} \text{I)} & R = 0 \\ \text{II)} & R = \pm\left(\dfrac{-a}{2b}\right)^{\frac{1}{2}} \end{array} \qquad (2\text{-}7)$$

A solução (I) minimiza o potencial termodinâmico quando a>o, enquanto (II) minimiza-o quando a<o.

Portanto, a(T) é forçado a passar por um zero em Tc, e pode se escrever em primeira aproximação:

$$a(T) = a'(T - T_c)$$

com $a' = \dfrac{\partial a(T)}{\partial T}$ e b,c permanecendo práticamente constantes num entorno de Tc.

O parâmetro de ordem (2-7) toma a forma

$$R = \left(\frac{a'}{2b}\right)^{\frac{1}{2}} \left(T_c - T\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2\text{-}8)$$

que, substituído na equação (2-1) ,produz o potencial termodinâmico.

$$G = G_o - V\frac{a^2}{2b}\left(T - T_c\right)^2 + \mathcal{O}\left[(T - T_c)^4\right] \qquad (2\text{-}9)$$

para o caso de meios homogêneos.

Tiramos o comportamento da susceptibilidade tendo o valor /

de R; e encontramos que ela diverge com $(T-Tc)^{-1}$. O calor específico comporta-se descontinuamente no ponto de transição com um salto de Δc neste ponto, Δc é dado por:

$$\Delta c = -\frac{a'^2}{2b} T_c \tag{2-10}$$

A inconsistência na teoria de LANDAU é que ela despreza as flutuações do parâmetro de ordem; mas estamos justamente interessados em estudar o espalhamento de luz, que é devido a estas flutuações. Então é necessário introduzir agora as flutuações no parâmetro de ordem [3] definindo:

$$\delta R(\underset{\sim}{x}) = R(\underset{\sim}{x}) - \langle R(\underset{\sim}{x}) \rangle \tag{2-11}$$

A teoria de pertubação nos proporciona o cálculo da flutuação em primeira ordem

$$\delta R(\underset{\sim}{x}) = 2i \int d\underset{\sim}{x}' dt' \, \chi''(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{x}'; t-t') \, K(\underset{\sim}{x}', t') \, \Theta(t-t') \tag{2-12}$$

onde

$$\chi''(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{x}'; t-t') = \frac{1}{2} \langle | R(\underset{\sim}{x}, t) ; R(\underset{\sim}{x}', t') | \rangle \tag{2-13}$$

que traduz o efeito de uma pertubação externa entre K acoplada a um absevável R do sistema através da Hamiltoniana(2-3).

Se o campo $K(\underset{\sim}{x}, t)$ tiver um acréscimo $k(\underset{\sim}{x})$ onde $k(\underset{\sim}{x}) \ll K(\underset{\sim}{x})$, vamos obter um acréscimo em $\delta R(\underset{\sim}{x})$ que denotaremos por $\pi(\underset{\sim}{x})$

$$\pi(\underset{\sim}{x}) = 2i \int d\underset{\sim}{x}' \int d\tau \, \chi''(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{x}'; \tau) \, k(x) \, \Theta(\tau) \tag{2-14}$$

usando as transformadas de FOURIER de χ'' e $\Theta(\tau)$ na equação (2-14), obtemos:

$$\pi(\underset{\sim}{x}) = -2 \int d\underset{\sim}{x}' \int \frac{d\omega}{2\pi} \, k(\underset{\sim}{x}') \, \chi''(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{x}'; \omega) \, (-\omega + i s)^{-1} \tag{2-15}$$

Introduzimos o teorema da flutuação-dissipação [4] que estabelece que:

$$\chi''(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{x}'; \omega) = \frac{1}{2} (1 - e^{\beta\omega}) \, \hat{S}(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{x}'; \omega) \tag{2-16}$$

onde $\hat{S}(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{x}'; \omega)$ é a transformada de FOURIER da função de correlação $S(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{x}'; \tau)$ dada por:

$$S(\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{x}'; \tau) = \langle \delta R(\underset{\sim}{x}, t) \, \delta R(\underset{\sim}{x}', t') \rangle \tag{2-17}$$

e, indo para o limite clássico $\beta\omega \ll 1$ a equação (2-15) toma a forma

$$\pi(\underset{\sim}{x}) = \beta \int d\underset{\sim}{x}'\, h(\underset{\sim}{x}') \int \frac{d\omega}{2\pi}\, \hat{S}(\underset{\sim}{x},\underset{\sim}{x}';\omega) \tag{2-18}$$

Se o campo externo é estático e aplicado adiabaticamente S será uma função independente do tempo e a equação (2-18) ficará:

$$\pi(\underset{\sim}{x}) = \beta \int d\underset{\sim}{x}'\, h(\underset{\sim}{x}')\, S(\underset{\sim}{x},\underset{\sim}{x}') \tag{2-19}$$

Se levamos em conta a flutuação na equação (2-5) e desprezarmos ordem superior de π , obteremos:

$$\left[2\dot{a} + 12bR^2 - 2C\nabla^2\right]\pi(\underset{\sim}{x}) = h(\underset{\sim}{x}) \tag{2-20}$$

Das equações (2-18) e (2-20) obtemos que $S(\underset{\sim}{x},\underset{\sim}{x}')$ terá que satisfazer a equação:

$$\left|2a + 12bR^2 - 2C\nabla^2\right| S(\underset{\sim}{x},\underset{\sim}{x}') = KT\delta(\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}') \tag{2-21}$$

pois $h(\underset{\sim}{x})$ é um acréscimo arbitrário.

As soluções de (2-21) são:

$$S(\underset{\sim}{x},\underset{\sim}{x}') = \frac{KT}{8\pi C}\, |\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}'|^{-1}\, e^{-\frac{|\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}'|}{\xi}} \tag{2-22}$$

onde

$$\xi(T) = \left(\frac{C}{a'}\right)^{\frac{1}{2}} (T-T_c)^{-\frac{1}{2}} \quad \longrightarrow \quad T > T_c$$

$$\xi(T) = \left(\frac{C}{2a'}\right)^{\frac{1}{2}} (T_c-T)^{-\frac{1}{2}} \quad \longrightarrow \quad T < T_c \tag{2-23}$$

A solução (2-23) não vale para todos $|\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}'|$ pois existem flutuações quânticas locais do parâmetro de ordem. Para que este resultado seja uma consequência da teoria de LANDAU, temos que impor que $|\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}'| \gg d$ onde d é o parâmetro da rede.

É importante saber como a função de correlação $S(\underset{\sim}{x},\underset{\sim}{x}')$ se comporta quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica.

Sabemos que ela tem um alcance muito grande perto de Tc e, também, que o comprimento de coerência ξ , que dá o raio de uma região onde as flutuações do parâmetro de ordem são coerentes, cresce proporcionalmente a $(T-T_c)^{-\frac{1}{2}}$ quando T tende para Tc, ié, quanto mais perto de Tc chegamos, maior será ξ . Em T_c ξ tenderá a infinito e a função de correlação desaparecerá suavemente com $|\underset{\sim}{X}-\underset{\sim}{X}'|^{-1}$. Podemos dizer que as flutuações - coerentes do parâmetro de ordem tomam conta de todo cristal. / Isso nos dá a chance de pensar que o cristal tenta se rearranjar em uma nova simetria estrutural,isto é, que existe uma transição de fase.

Como essa teoria não é geral, haverá regiões onde não se pode usa-la. GINZBURG (5) propos argumentos para dar o intervalo de validade dessa teoria.

Seu critério resume-se em que

$$\langle \delta R^2 \rangle_{|\underset{\sim}{X}-\underset{\sim}{X}'|\sim\xi} \ll R_o^2 \qquad (2\text{-}24)$$

ou seja

$$S(\underset{\sim}{X},\underset{\sim}{X}')_{|\underset{\sim}{X}-\underset{\sim}{X}'|\sim\xi} \ll R_o^2$$

Das equações (2-7),(2-22) e (2-27) com a condição que $|\underset{\sim}{X}-\underset{\sim}{X}'|\sim\xi$ obtemos:

$$\frac{KT}{4\pi C\xi} \ll -\frac{a}{b} \qquad (2\text{-}25)$$

Podemos escrever a equação em termos de quantidades mensuráveis, especificamente para $T<T_c$

A equação (2-23) pode ser escrita como

$$\xi(T) = \lambda|\epsilon|^{-\frac{1}{2}} \qquad (2\text{-}26)$$

onde

$$\lambda^2 = \frac{C}{2a'T_c} \qquad e \qquad \epsilon = \frac{(T_c-T)}{T_c}$$

combinando (2-26) e (2-25) obtemos:

$$\epsilon_c = \left(\frac{K}{16\pi\lambda^3\Delta_c}\right)^2 \ll |\epsilon| \qquad (2\text{-}27)$$

onde ΔC é o salto do calor específico por unidade de volume, / dada pela teoria de LANDAU.

$$\Delta_c = \frac{a'^2}{2b}T_c$$

Portanto conclui-se que a teoria de LANDAU pode somente ser correta se $|\epsilon|$ for muito maior que o valor crítico ϵ_c. Quando $|\epsilon| \ll \epsilon_c$ as flutuações tornam-se importantes,e a teoria/ duvidosa.

Essa teoria é perfeitamente aplicavel para o caso dos supercondutores e ferroelétricos onde $\epsilon_c \simeq 10^{-4}$.

3- Materiais com duas transições de fase perto em temperatura

Até aqui, nos limitamos a dar uma introdução aos fenômenos críticos, e, em discutir a teoria usual de LANDAU, que dá uma transição de segunda ordem a uma dada temperatura, e que depende de um só parâmetro.

Uma generalização da teoria (6), seria considerar vários parâmetros de ordem como responsáveis pela transição. Dessa forma é possível descrever vários tipos de transição.

Vamos considerar materias que possuem tres fases, que podem ser descritas com dois parâmetros de ordem, sendo que a fase intermediária é estável num intervalo curto de temperatura. Exemplos de materiais que se comportam assim: sal de Rochelle, KNO_3 e $NaNO_2$ (7).

Um diagrama típico para esse tipo de materiais, é mostrado na figura 3-1

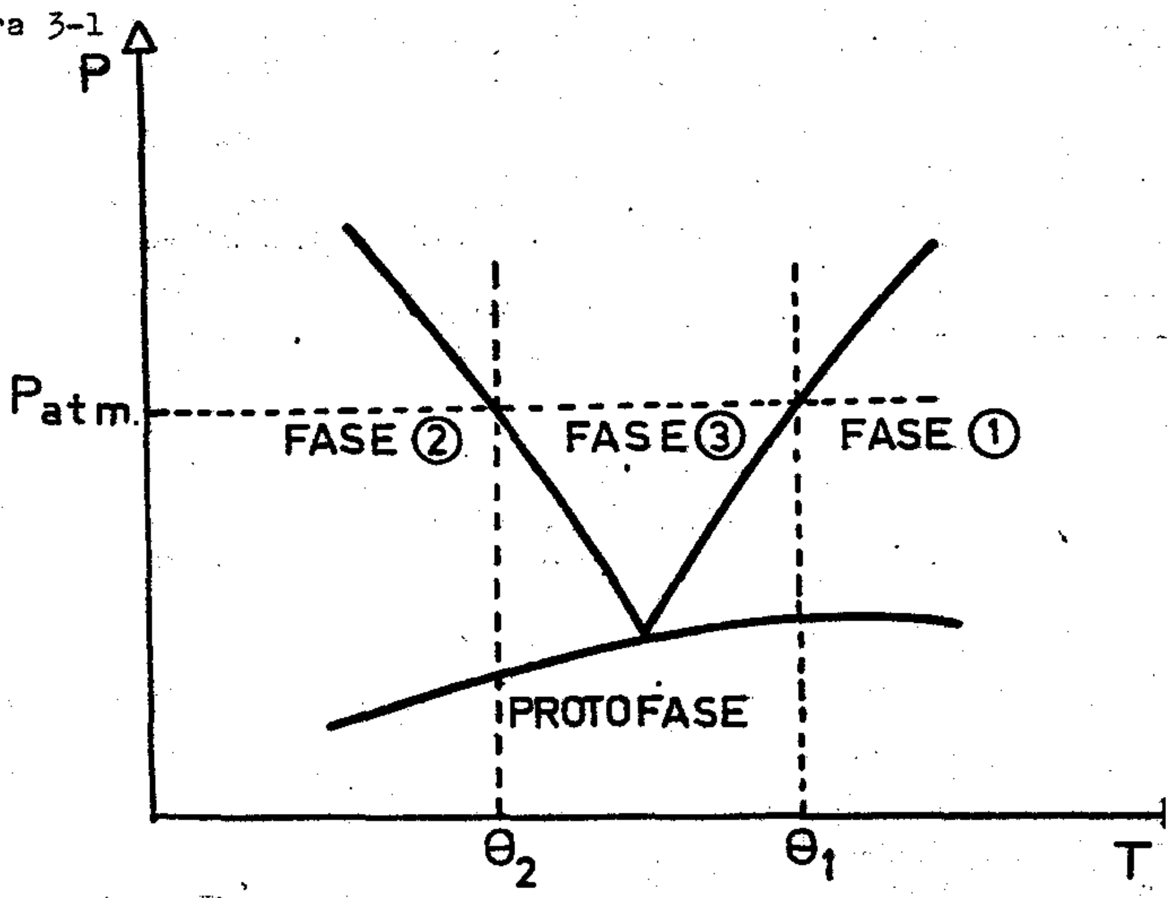

fig.3-1

O diagrama de fase da fig. 3-1 será obtido postulando-se um potencial termodinâmico [6], que depende de dois parâmetros η, ξ e da polarização P. O termo que contem a polarização, é escolhido de forma a tornar a fase (3) piroelétrica, como é o caso do KNO_3.

O potencial termodinâmico

$$\Phi(\eta,\xi,P) = \alpha(\eta^2+\xi^2)+\beta_1(\eta^2+\xi^2)^2+\beta_2(\eta\xi)^2+\delta(\eta\xi)^4+$$
$$+KP^2-EP+a(\eta^2-\xi^2)\eta\xi P \qquad (3\text{-}1)$$

tem um termo harmônico, o primeiro à direita; os outros são -/ anarmônicos e ferroelásticos.

Usando a transformação de variáveis

$$\eta = \rho\cos\psi\ ;\ \xi=\rho\,\mathrm{sen}\,\psi\ ;\ P=P \qquad (3\text{-}2)$$

obtemos $$\Phi(\rho,\psi,P)=\alpha\rho^2+\beta_1\rho^4+\frac{1}{4}\beta_2\rho^4\mathrm{sen}^2 2\psi+\frac{\delta}{16}\rho^8\mathrm{sen}^4 2\psi-$$
$$-\frac{a}{4}\rho^4 P\,\mathrm{sen}\,4\psi+KP^2 \qquad (3\text{-}3)$$

onde supõe-se campo externo nulo.

Para obtermos estado mais estável, usamos a condição usual/ de minimização

a)- Vamos inicialmente considerar que na fase intermediária a polarização seja nula (P=0). As condições, para que Φ seja extremal, são:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\rho}=\rho\left[2\alpha+4\beta_1\rho^2+\beta_2\rho^2\mathrm{sen}^2 2\psi+\frac{\delta}{2}\rho^6\mathrm{sen}^4 2\psi\right]=0 \qquad (3\text{-}4)$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\psi}=\frac{\rho^4}{2}\mathrm{sen}\,4\psi\left[\beta_2+\frac{\delta}{2}\rho^4\mathrm{sen}^2 2\psi\right]=0 \qquad (3\text{-}5)$$

As duas equações, serão satisfeitas com quatro soluções:

protofase (0) : $\rho=0$ (3-6)

fase (2) : $\psi=0$ (3-7)

$$\rho^2=-\frac{\alpha}{2\beta_1}$$

fase (1) : $$\begin{cases} \psi = \dfrac{\pi}{4} \\ \rho^2 \simeq -\dfrac{2\alpha}{\beta} \end{cases} \qquad (3\text{-}8)$$

fase (3) : $$\begin{cases} \rho^4 \,\mathrm{sen}^2 2\psi = -\dfrac{2\beta_2}{\delta} \\ 2\alpha\rho^2 + 4\beta_1\rho^4 + \beta_2 \,\mathrm{sen}^2 2\psi\, \rho^4 + \dfrac{\delta}{2}\,\mathrm{sen}^4 2\psi\, \rho^8 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \rho^2 = -\dfrac{\alpha}{2\beta_1} \\ \mathrm{sen}^2 2\psi = -\dfrac{8\beta_1^2\beta_2}{\delta\alpha^2} \end{cases} \qquad (3\text{-}9)$$

onde $\beta = 4\beta_1 + \beta_2$

ou a equivalente

protofase (0) : $\eta = 0 \quad , \quad \xi = 0$ (3-10)

fase (2) : $$\begin{cases} \eta = 0 \quad , \quad \xi \neq 0 \quad , \text{ ou} \\ \eta \neq 0 \quad , \quad \xi = 0 \end{cases} \qquad (3\text{-}11)$$

fase (1) : $\eta = \pm\, \xi \neq 0$ (3-12)

fase (3) : $\eta \neq 0 \neq \xi \neq 0$ (3-13)

Estas soluções são representadas por pontos na figura 3-2

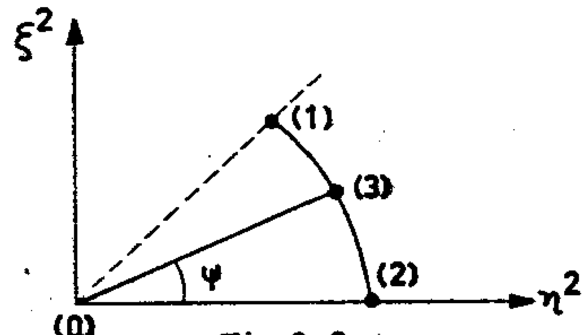

Fig: 3_2

A solução mais simétrica (0) corresponde aprotofase.A mais assimétrica (3) é obtida somente com a presença do termo de / oitava ordem,com coeficiente δ ,no potencial termodinâmico.

Pode-se ver que, se $\delta = 0$, não aparece nenhum valor de sen 4ψ diferente de zero,que é obtido introduzindo-se o invariante de oitava ordem em sen 2ψ .

Podemos obter o"diagrama de estabilidade" para essas transições,usando o conjunto de soluções dadas.Afigura (3-2) nos diz que no entorno da transição (2) $\longrightarrow$(3),o ângulo $\psi = 0$. Da solução(3-9) obtemos que $\beta_2(\theta_2)=0$. Com o mesmo raciocínio e levando-se em conta que $\psi=\frac{\pi}{4}$ na fase (1),obteremos no entorno do ponto de transição de (3)$\longrightarrow$(1) que $\beta_2(\theta_1)=-\frac{\alpha^2\delta}{8\beta_1}$. Onde definimos θ_2 e θ_1 como as temperaturas das respectivas transições

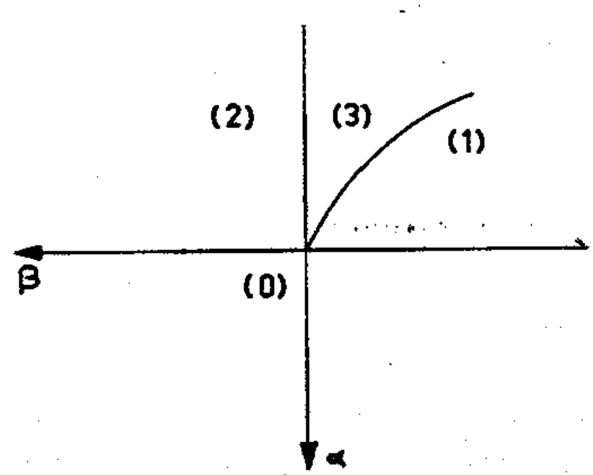

Fig 3_3

Para nós,o importante,é ter o par de valores (β_2,α),que de alguma forma vai depender da pressão,temperatura,etc.

$$\alpha(P,T,\ldots) = \alpha$$
$$\beta_2(P,T,\ldots) = \beta_2$$

Sendo estas funções analíticas em todo o espaço,podemos fazer um "mapping" para as coordenadas P x T

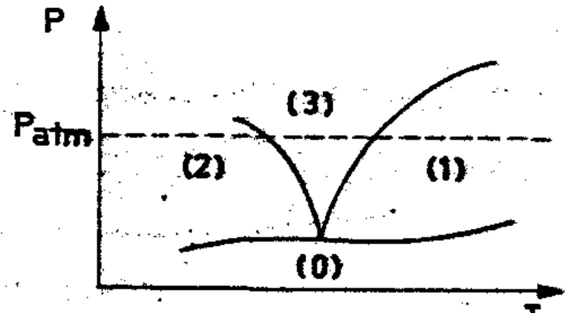

Fig 3_4

Por haver uma correspondência bíunivoca entre esses valôres, o esperado,é que de certa forma no plano de Clapeyron o diagrama de fases mantém a continuidade,como figura(3-4).

Devemos olhar com atenção o potencial (3-1),porque,dependendo da escolha de seus parâmetros,poderemos descrever vários tipos de transições.Alem das quatro fases,com a intermediária piroelétrica,que tinhamos anteriormente ; podemos,com a propriedade de escolha impondo que o parametro δ =0, obter o diagrama :

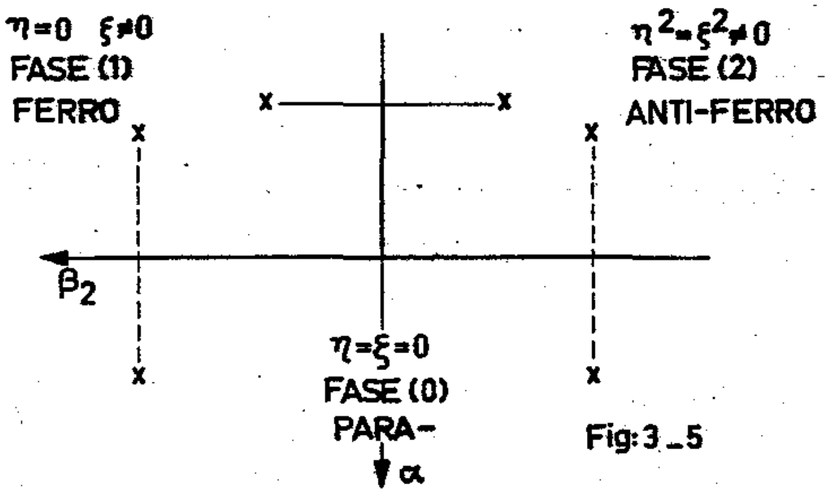

Fig:3_5

Portanto se escolhermos o parametro β_2 como positivo e α dependendo da temperatura passando por um zero,vamos recuperar a transição normal de LANDAU ,com um parametro de ordem;ou seja, como no gráfico: tipo de transição ferro-fase $\longrightarrow$ para-fase

Se a outra escolha feita,for β_2 negativo e α ainda dependendo da temperatura passando por um zero,vamos obter uma transição que envolve dois parametros de ordem;e a transição é do tipo: antiferro-fase $\longrightarrow$ para-fase ,dada por Kittel [8],que considerou os dois parâmetros como polarizações das duas subrêdes do cristal.

E,poderemos ainda obter uma transição ferro-fase $\longrightarrow$ antiferro-fase,escolhendo α negativo e β_2 dependendo da temperatura passan por zero.Cairemos então no caso estudado ,quando consideramos δ diferente de zero .Note-se que esse tipo de transição é feito com dois parametros de ordem: um tem o valor zero inicialmente passando depois para um valor finito e outro simplesmente se modifica na transição.

Um diagrama deste tipo é encontrado na liga $PbZrO_3$-$PbTiO_3$, que contem as tres fases[9].

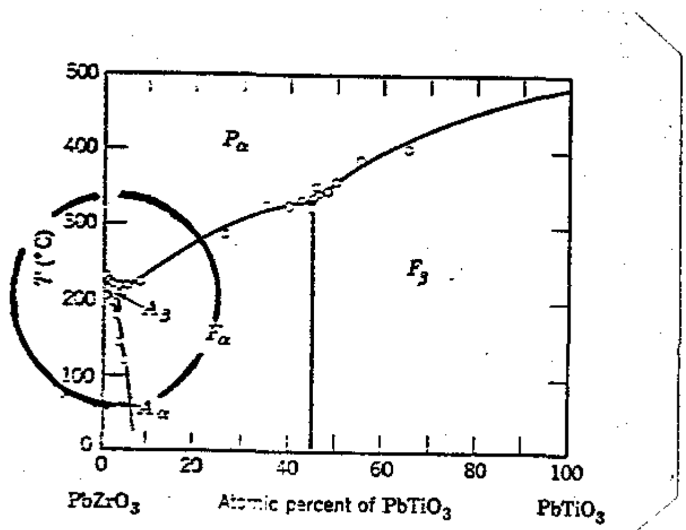

fig:3-6

A figura(3-6) dá-nos o diagrama de α e β_2 , dependendo agora da concentração e da temperatura.

Até aqui tinhamos falado de um coeficiente β_2 que muda de sinal em determinada temperatura Θ ,e que depende também da pressão P . Na realidade ,isto só ocorre ,quando levamos a discussão em termos de mudanças de simetrias do grupo pontual. Como indicam LANDAU[2] e outros,é importante levar-se em conta a classificação em termos de grupos espaciais. Os coeficientes,na expansão de Φ ,dependem também dos índices $\underset{\sim}{K}$,variando quase continuamente sobre a zona de Brillouin.Assim,a transição,estará caracterizada por um coeficiente $\beta_2(T,P,\underset{\sim}{K}_o)$ variando de sinal a uma temperatura Θ , com P fixo e um certo $\underset{\sim}{K}_o$ que caracterizará a periodicidade da rêde na nova fase.Um bom exemplo disto,é,a transição magnética em isolantes,quando descritos por um modelo de bandas,na aproximação do campo médio[10].Um outro exemplo é a transição em perovskita(crítica): $\underset{\sim}{K}_o=0$, associa-se à transição ferroelétrica $O_h \longrightarrow C_{4v}$ (vg. $KTaO_3$)[11]; por outro lado, quando $\underset{\sim}{K}_o=\frac{\pi}{a}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, associa-se à transição antiferroelétrica $O_h \longrightarrow T_d$ (vg.$SrTiO_3$) .Um outro exemplo ,correspondendo a uma representação duplamente degenerada de T_d , como o caso que nos interessa ,com $\delta=0$ e dois parametros η e ξ sujeitos à condição $\eta^2+\xi^2=1$,descreve com $\underset{\sim}{K}_o^{(1)}=\frac{\pi}{a}(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ e $\underset{\sim}{K}_o^{(2)}=-\underset{\sim}{K}_o^{(1)}$ duas estruturas diferentes de ligas de Heusler[2].

b) Vamos então levar em conta a polarização, que foi introduzida no potencial termodinamico (3-1) para tornar a fase (3) piroelétrica.Isso é interessante para que se possa entender,e ainda nos dá uma direção a seguir se quisermos estudar os mecanismos microscópicos que produzem essas transições de fase e em particular porque aparece uma polarização nessa fase.A nossa teoria é fenomenológica,e descreve as diferentes fases.Com o manejo dos termos anarmonicos do potencial (3-1) podemos obter,de certa forma, informações intrínsicas do sistema.

No potencial(3-1) são somados termos dependentes da polarização ,sendo um deles ,um termo cruzado $a(\eta^2-\xi^2)\eta\xi P$,que é zero nas fases (1) e (2).

Como antes,podemos supor que o coeficiente β_2 é o termo que depende linearmente da temperatura $\beta_2(T)$, e que troca de sinal num intervalo que contenha as temperaturas de transição θ_2 e θ_1. Os coeficientes restantes α, β, δ, K e a permanecem constantes.

Aplicando-se as condições de minimização ao potencial(3-1) obtemos : $$\frac{\partial\Phi}{\partial\rho}=\frac{\rho^4}{2}\text{SEN}^4\psi\left[\beta_2+\frac{\delta}{2}\rho^4\text{SEN}^2\psi\right]-\rho^4 a P\cos 4\psi=0 \qquad (3\text{-}14)$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\psi}=\rho\left[2\alpha+(4\beta_1+\beta_2\,\text{SEN}^2 2\psi)\rho^2+\frac{\delta}{2}\rho^6\text{SEN}^4 2\psi-\right. \qquad (3$$
$$\left.-a\rho^2 P\,\text{SEN}4\psi\right]=0 \qquad (3\text{-}15)$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial P}=-\frac{a}{4}\rho^4\text{SEN}4\psi+2KP=0 \qquad (3\text{-}16)$$

introduzindo (3-16) em (3-14),(3-15) tiramos que

$$\rho=0 \qquad (3\text{-}17)$$

$$\text{SEN}4\psi=0 \qquad (3\text{-}18)$$

$$\beta_2+\frac{\delta}{2}\rho^4\text{SEN}^2\psi-\frac{a^2}{4K}\rho^4\cos 4\psi=0 \qquad (3\text{-}19)$$

e usando $\cos 4\psi=1-2\,\text{SEN}^2 2\psi$

obtemos $$\beta_2+\frac{\tilde{\delta}}{2}\rho^4\text{SEN}^2 2\psi-\frac{a^2}{4K}\rho^4=0 \qquad (3\text{-}20)$$

onde $\tilde{\delta}=\delta+\frac{a^2}{K}$

Com uma combinação linear de (3-15) e (3-19) e quando

$$\rho=0 \qquad (3\text{-}21)$$

obtemos

$$2\alpha+4\beta_1\rho^2-\frac{\varepsilon}{4K}\rho^6\text{SEN}^2 2\psi=0 \qquad (3\text{-}22)$$

Os resultados de (3-17) a (3-21) nos dão as soluções

fase(2): Se $\psi=0$; $\text{SEN}^2 2\psi=0$

de (3-20) obtemos

$$\rho^2=-\frac{\alpha}{2\beta_1} \qquad (3\text{-}23)$$

fase(1): se $\psi=\frac{\pi}{4}$; $\text{SEN}^2 2\psi=1$

de (3-22) obtemos

$$\rho^2=-\frac{\alpha}{2\beta_1}+\frac{a^2\rho^6}{16K\beta_1}\simeq-\frac{\alpha}{2\beta_1}+\mathcal{O}(\rho^6) \qquad (3\text{-}24)$$

fase(3): $0 < \psi < \frac{\pi}{4}$

$$\rho^2 \simeq -\frac{\alpha}{2\beta_1} + \frac{a^2}{16K\beta_1}\rho^6 \mathrm{sen}^2 2\psi$$

ou

$$\rho^2 \simeq -\frac{\alpha}{2\beta_1} + \mathcal{O}(\rho^6) \qquad (3\text{-}25)$$

Com esta aproximação, ρ^2 se manterá constante durante todas as transições,o que varia é o angulo ψ . Está implícito no angulo ψ a dependência de $\beta_2(T)$.

Colocando esses resultados em um gráfico temos:

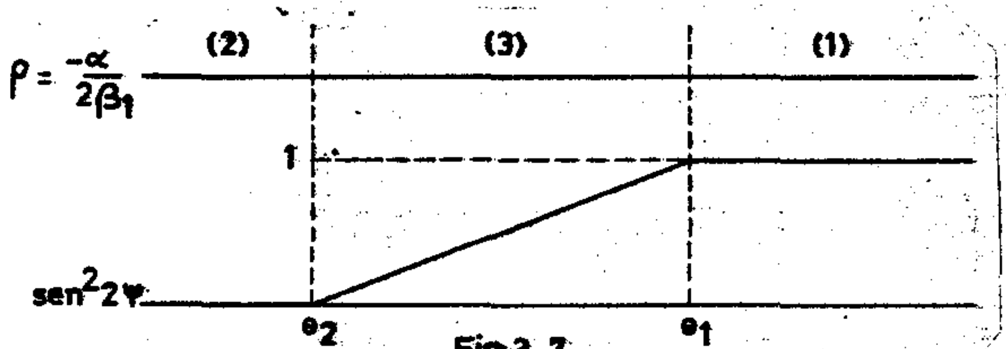

Fig 3_7

Continuando, analisaremos como β_2 se comporta,quando a temperatura percorre todo o intervalo das transições.

Se a temperatura $T > \theta_2$ vai diminuindo e tendendo para θ_2^+ pela esquerda,o ângulo ψ no seu entorno será zero,e com a ajuda de (3-20) e (3-23) obtemos:

$$\beta_2(\theta_2) = \frac{a^2\rho^4}{4K} = \frac{a^2}{4K}\left(-\frac{\alpha}{2\beta_1}\right)^2 > 0 \qquad (3\text{-}26)$$

Por outro lado,elevando-se a temperatura $T < \theta_1$ para que tenda à θ_1^- pela direita,o ângulo nesse entorno será igual a $\frac{\pi}{4}$ e obtemos que:

$$\beta_2(\theta_1) = -\left(\frac{\tilde{\delta}}{2} - \frac{a^2}{4K}\right)\left(-\frac{\alpha}{2\beta_1}\right)^2 < 0 \qquad (3\text{-}27)$$

portanto,como era de se esperar, β_2 muda de sinal passando por zero em determinada temperatura θ_0 ,entre θ_1 e θ_2 .

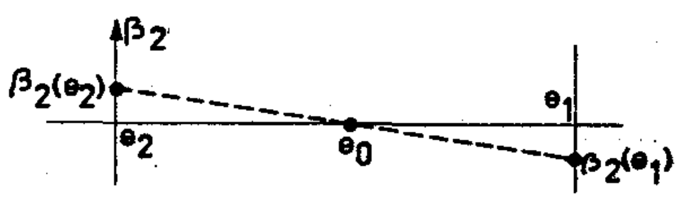

Fig:3_8

onde $\beta_2(\theta_0) = 0$ $\qquad \theta_2 \leq \theta_0 < \theta_1$

Consequentemente,o"diagrama de estabilidade" é modificado com a introdução da polarização.

De (3-26) e (3-27) tiramos o comportamento de β_2 em relação a α

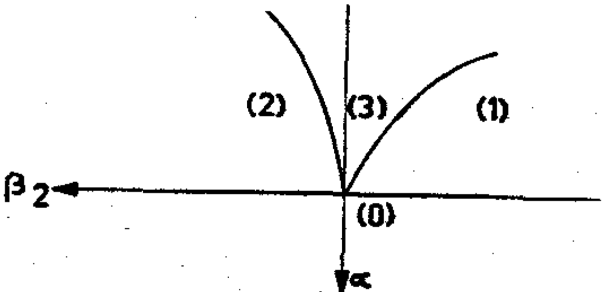

Fig: 3_9

Com estes resultados podemos obter:

$$\beta_2(\theta_2)-\beta_2(\theta_1)=\beta'(\theta_1-\theta_2) \qquad (3\text{-}28)$$

usando $\beta_2=\beta'(\theta_0-T)$

ou ainda de (3-26) e (3-27)

$$\beta'(\theta_1-\theta_2)=\frac{\tilde{\delta}\,\alpha^2}{8\,\beta_1^2}$$

que nos dá o valor do intervalo $\theta_1-\theta_2$

Identificando $\underset{\sim}{\rho}$,com componentes η e ξ ,como o auto-vetor do modo do fonon,que determina a nova estrutura da base da cela / unitária de um cristal uniaxial,e supondo que temos inicialmente uma estrutura de alta simetria(pois queremos transições com perda de simetria),propomos um modelo bem simples para o intervalo dessas mudanças de simetria.

Inicialmente temos uma base quadrada,com o modo pertencente a uma representação bi-dimensional do grupo de simetria da protofase.Com variação da temperatura,haverá então uma distorção cristalina quebrando a alta simetria,e, conseguentemente,a quebra da degenerecência,e a base quadrada se torna retangular. Então,usando os resultados das soluções mais estáveis,podemos esquematizar o modêlo.

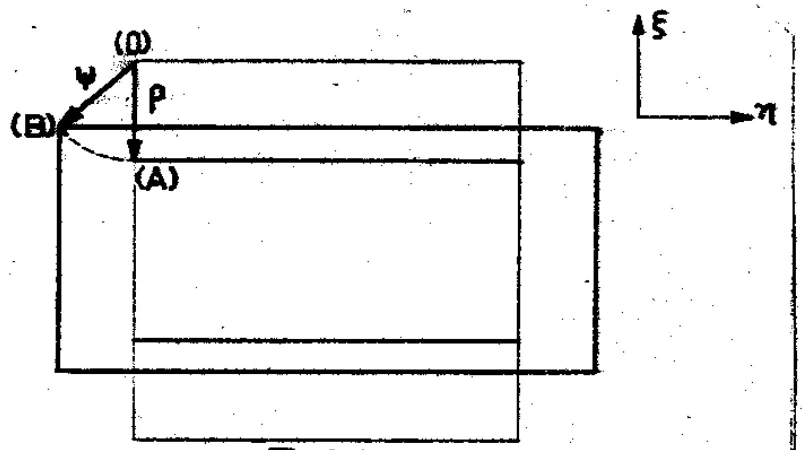

Fig 3-10

Na figura(3-10) podemos observar que inicialmente $\eta = \xi = 0$ implicando $\rho = 0$,representado pelo quadrado,que possui uma alta simetria.Quando T varia, ρ passa a ter um valor finito, na fig.3-10 de (O) $\longrightarrow$ (A) , e muda o cristal para uma nova simetria,ou uma nova estrutura,correspondendo a fase(2).

Podemos ver também,que a fase(3) será intermediária entre os pontos (A) e(B) onde Ψ varia de $0 \longrightarrow \frac{\pi}{4}$,até chegar a posição (B) que nos dá a estrutura da fase(1).

Uma tentativa de esquematizar no espaço é:

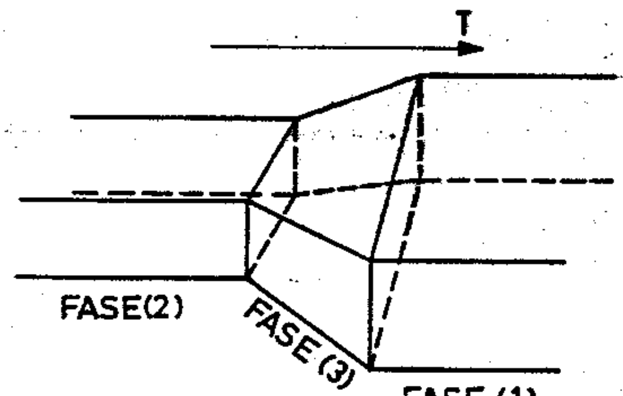

Fig: 3-11

CAPITULO II

4- Teoria Geral do Espalhamento de Luz Em Sólidos

4-1 (Teoria de LANDAU) Teoria Geral (10) :

Do ponto de vista macroscópico, o espalhamento é devido as flutuações no valor médio do movimento das partículas.

Aplicando a teoria eletromagnética de MAXWELL para resolver o problema, teremos que usar uma modificação, pois, nessa teoria, a média das flutuações é nula.

Para não eliminar essas flutuações, LANDAU e LIFSHITZ (12) usaram o artifício de considerar o vetor deslocamento da onda espalhada como:

$$\underset{\sim}{D}_2(\omega_2) = \hat{\epsilon}(\omega_2)\underset{\sim}{E}(\omega_2) + \hat{\alpha}(\omega_1,\omega_2)\underset{\sim}{E}_1(\omega_1) \qquad (4\text{-}1)$$

O primeiro têrmo da direita dá a relação usual entre os campos monocromáticos $\underset{\sim}{D}$ e $\underset{\sim}{E}$ de frequência ω_2 .(Notamos: índice 1, onda incidente; índice 2, onda espalhada). O segundo têrmo da direita caracteriza as propriedades de espalhamento do meio, através do tensor $\hat{\alpha}$, que é chamado de POLARIZABILIDADE, que relaciona $\underset{\sim}{D}_2(\omega_2)$ com o campo incidente $\underset{\sim}{E}_1(\omega_1)$.

Usaremos:

$$B_2(\omega_2) = H_2(\omega_2) \qquad (4\text{-}2)$$

As equações de MAXWELL para o campo da onda espalhada são:

$$\nabla\wedge\underset{\sim}{E}_2 = i\frac{\omega_2\underset{\sim}{H}_2}{c} = \frac{i}{c}\frac{\partial B_2}{\partial t} \qquad (4\text{-}3)$$

$$\nabla\wedge\underset{\sim}{H}_2 = -i\frac{\omega_2 D_2}{c} = -\frac{1}{c}\frac{\partial D_2}{\partial t} \qquad (4\text{-}4)$$

Com as equações (4-3), (4-4), (4-2) e (4-1) obtem-se -/

$$\nabla^2\underset{\sim}{D}_2 + \left(\frac{\omega_2}{c}\right)\hat{\epsilon}_2\underset{\sim}{D}_2 = \nabla\wedge\nabla\,(\hat{\alpha}.\underset{\sim}{E}_1) \qquad (4\text{-}5)$$

onde $\hat{\alpha}.\underset{\sim}{E}_1$ nota o vetor cujas componentes são $\alpha_{ij}E_j$.

A solução da equação (4-5) pode ser escrita como

$$\underset{\sim}{D}_2(\underset{\sim}{x},t) = -\frac{1}{4\pi}\int d^3\underset{\sim}{x}' dt' G(\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}', t-t')\, \nabla x\left[\nabla x\, \alpha(\underset{\sim}{x}',t) . E_1(\underset{\sim}{x}',t')\right] \tag{4-6}$$

onde

$$G(\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}', t-t') = \frac{\delta(t-t'-(x-x')/c)}{|\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}'|} \tag{4-7}$$

Supõe-se, que o detector esteja muito longe do sistema espalhante, sendo válida a aproximação

$$|\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}'| \simeq x - \underset{\sim}{k}.\underset{\sim}{x}' \tag{4-8}$$

onde o versor $\underset{\sim}{k}$ está na direção de $\underset{\sim}{x}$.

Pode-se ainda usar as transformadas de FOURIER de

$$\underset{\sim}{E}_1(\underset{\sim}{x}',t') = \underset{\sim}{E}_o \ \mathrm{EXP}\left\{ i\left(\underset{\sim}{K}_1.\underset{\sim}{x}' + \omega_1 t'\right)\right\} \tag{4-9}$$

$$\alpha(\underset{\sim}{x}',t') = \sum_q \alpha(\omega_q,\underset{\sim}{q})\ \mathrm{EXP}\left\{ i(\underset{\sim}{q}.\underset{\sim}{x}' + \omega_q t')\right\} \tag{4-10}$$

$$G(\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}', t-t') = \int d^3\underset{\sim}{K}_2 \int d\omega_2\ \frac{\mathrm{EXP}\left\{-i\left(\underset{\sim}{K}_2.(\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}') - \omega_2(t-t')\right)\right\}}{|\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}'|} \tag{4-11}$$

substituir na equação (4-6) para obter

$$\underset{\sim}{D}_2(\underset{\sim}{x},t) = -\frac{1}{4X}\ \mathrm{EXP}\left\{ i(\omega_q+\omega_1)t + i(\underset{\sim}{K}_1+\underset{\sim}{q}).\underset{\sim}{x}\right\}.$$

$$.(\underset{\sim}{K}_1+\underset{\sim}{q}).\left[(\underset{\sim}{K}_1+\underset{\sim}{q}).\underset{\sim}{\alpha}(\underset{\sim}{q},\omega_q).\underset{\sim}{E}_o\right] \tag{4-12}$$

Como $\omega_2 = \omega_q + \omega_1$ (conservação de energia)

$K_2 = K_1 + q$ (conservação de momento)

$\underset{\sim}{K}_2 . \underset{\sim}{X} = K_2 X$

temos

$$\underset{\sim}{D}_2(\underset{\sim}{x},t) = -\frac{1}{4\pi X}\ \mathrm{EXP}\left\{ i K_2 X\right\}.$$

$$.\mathrm{EXP}\left\{ i\omega_2 t\right\}.\ \underset{\sim}{K}_2 \wedge \left[\underset{\sim}{K}_2 \wedge \underset{\sim}{\alpha}(\underset{\sim}{q},\omega_q).\underset{\sim}{E}_o\right] \tag{4-13}$$

ou

$$\underset{\sim}{D}_2(\underset{\sim}{X},\omega_2) = -\frac{\mathrm{EXP}\{iK_2X\}}{4\pi X}\ \underset{\sim}{K}_2 \wedge \left[\underset{\sim}{K}_2 \wedge \underset{\sim}{\alpha}(\underset{\sim}{q},\omega_q).\underset{\sim}{E}_o\right] \tag{4-14}$$

Usando a notação que $\underset{\sim}{G}(q,\omega_q) = \alpha(q,\omega_q)\,\underset{\sim}{E}_o$

e como no ponto considerado a relação entre $\underset{\sim}{D}_2$ e $\underset{\sim}{E}_2$ é dado por

$$D_2 = \epsilon_2 E_2 \tag{4-15}$$

o campo elétrico espalhado será

$$E_2 = -\frac{\mathrm{EXP}\{i K_2 X\}}{4\pi X \epsilon_2} K_2 \wedge [K_2 \wedge G] \tag{4-16}$$

A equação (4-16) nos diz que o vetor E_2 é perpendicular a/ direção da onda espalhada K_2. Esse campo é pontual, e com / ele podemos investigar a intensidade e polarização da luz espalhada.

Sabemos que a intensidade de luz é dada por um tensor (12)

$$I_{ij} \doteq \langle E_{2i} E_{2j} \rangle \tag{4-17}$$

onde $\langle \, \rangle$ quer dizer a média final sobre o movimento das partículas.

Desde que E_2 é perpendicular a K_2, o tensor I_{ij} tem componentes não zero sómente no plano perpendicular a K_2.

O tensor I_{ij} é por definição Hermitiano

$$I_{ij} = I_{ij}^{*} \tag{4-18}$$

e pode ser reduzido a eixos principais.

A razão dos dois valôres principais nos dá o grau de depolarização d, enquanto que a sua soma é proporcional a intensidade total I.

$$\begin{pmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} \qquad \begin{aligned} \lambda + \Delta &= I \\ \frac{\lambda}{\Delta} &= d \end{aligned} \tag{4-19}$$

O cálculo das intensidades envolvem o produto

$$G_i G_k^{*} = E_{0l} E_{0m} \iint \alpha_{il,1} \alpha_{km,2}^{*} \cdot \mathrm{EXP}\{-i q (X_1 - X_2)\} \, dV_1 \, dV_2 \tag{4-20}$$

onde os indices 1,2 indicam que os valôres de α são tomados em dois pontos distintos.

Para resolver a integral (4-20) usamos o fato de que o comprimento de onda é muito maior que o parâmetro da rede a ou

$X/\lambda_2 \ll 1$,e fazemos uma mudança de variável correspondendo a $\frac{1}{2}(\underset{\sim}{X}_1+\underset{\sim}{X}_2)$ e $\underset{\sim}{X}=\underset{\sim}{X}_1-\underset{\sim}{X}_2$ e tiramos a média que fará o integrando só depender de X ,então com $q\sim 0$ obtemos

$$\langle G_i G_k^* \rangle = V E_{0\ell} E_{0m} \int \langle \alpha_{i\ell,1}\, \alpha_{km,2} \rangle \qquad (4\text{-}21)$$

onde V é o volume da região espalhante.Como era de se esperar a intensidade de espalhamento de luz é proporcional a V.

A integral (4-21) forma um tensor de ordem quatro,e sua forma depende exclusivamente das propriedades do meio espalhador.Pode-se então determinar a intensidade de qualquer meio encontrando a forma adequada desse tensor para cada caso.

4-2 Espalhamento de luz com pequena mudança de frequência[2].

Usualmente, nos processos de espalhamento,a variação da frequência é relativamente pequena e, para simplificar, supomos que o meio seja isotrópico.Temos ainda que impor que a frequencia ω_1 não caia junto a um intervalo em que o meio espalhador seja absorvente.

Se os movimentos dos átomos e moléculas são as causas do espalhamento,quando ω_1 é uma frequencia ótica e $\Delta\omega$ é muito pequena,podemos representar o conjunto de coordenadas que descrevem esse movimento por $\{Q(t)\}$.Desde que o movimento seja suave , a descrição macroscópica do movimento pode ser olhada de um ponto de vista diferente.Supõe-se um tensor "constante dielétrica" cuja mudança relativa seja pequena.Com isso ele dependerá,em todo instante,dos valores da coordenada Q como parâmetro

$$\epsilon_{ik}^{\circ}(Q) \qquad (4\text{-}22)$$

Vamos considerar que (4-22) tenha a forma

$$\epsilon_{ik}(Q) = \epsilon\,\delta_{ik} + \delta\epsilon_{ik}(Q) \qquad (4\text{-}23)$$

onde $\delta\epsilon_{ik}(Q)$ é o desvio de $\epsilon_{ik}(Q)$ de seu valor médio ϵ .

De (4-23) obtemos

$$\underset{\sim}{D}_{i2}(\omega_2) = \epsilon(\omega_2)\underset{\sim}{E}_{i2}(\omega_2) + \delta\epsilon(\omega_1-\omega_2, Q)\underset{\sim}{E}_{k1}(\omega_1) \quad (4\text{-}24)$$

que tem a mesma forma da equação (4-1).

A única diferença é que o tensor $\delta\epsilon_{ik}$,neste caso,é/ simétrico e real. Isto vem de um teorema geral a respeito da simetria do tensor constante dielétrica.[12].

Para o cálculo da intensidade total espalhada para todas as $\Delta\omega \ll \omega_1$, usamos equação (4-5) ,com as aproximações : $K_2 \simeq K_1 = \omega_1\left(\frac{\epsilon}{C}\right)^{\frac{1}{2}}$ e $\epsilon(\omega_2) \simeq \epsilon(\omega_1)$.

Estas aproximações fazem com que a equação não dependa de ω_2 ,ié, seja a mesma para qualquer componente da resolução espectral do campo.

Usando a solução (4-16), obtemos

$$\underset{\sim}{E}'_2 = -\frac{1}{4\pi X\epsilon}\,\mathrm{EXP}\{iKX\}\,\underset{\sim}{K}\wedge\underset{\sim}{K}\wedge\underset{\sim}{G}$$

O valor médio quadrático será dado por

$$\left\langle \underset{\sim}{E}'_2 \underset{\sim}{E}'^{*}_2 \right\rangle = \frac{K^4}{16\pi^2 X^2 \epsilon^2}\left\langle \underset{\sim}{G}\,\underset{\sim}{G}^{*}\right\rangle \mathrm{SEN}^2\theta \quad (4\text{-}25)$$

e,como o coeficiente de extinção h é definido como a razãoda intensidade total da luz espalhada em todas as direções,por unidade de volume do meio espalhante,com a densidade de fluxo incidente,vem:

$$h = \frac{1}{V|\underset{\sim}{E}_1|^2}\int\left\langle \underset{\sim}{E}'_2 \underset{\sim}{E}'^{*}_2\right\rangle X^2 d\Omega =$$

$$= \frac{\omega^4}{6\pi C^2 V}\,\frac{1}{E_1^2}\left\langle \underset{\sim}{G}\,\underset{\sim}{G}^{*}\right\rangle \quad (4\text{-}26)$$

Como anteriormente, conforme equação (4-20), obtêm-se

$$\langle GG^* \rangle = E_{oi} E^*_{oK} \left\langle \int \delta\epsilon_{\ell i}\, e^{iQx} dV \int \delta\epsilon^*_{\ell K}\, e^{-iQx} dV \right\rangle \tag{4-27}$$

Para um meio isotrópico

$$\langle \delta\epsilon_{\ell i}(Q)\, \delta\epsilon^*_{\ell K}(Q) \rangle = \frac{1}{3}\, \delta_{iK} \langle |\delta\epsilon_{iK}(Q)|^2 \rangle \tag{4-28}$$

e a equação (4-26) fica

$$h = \frac{\omega^4}{18\pi c^4}\, \frac{1}{V} \langle |\delta\epsilon_{iK}(Q)|^2 \rangle \tag{4-29}$$

e finalmente

$$\boxed{h(Q) = \frac{\omega^4}{18\pi c^4} \langle \delta\epsilon_{iK}(Q)\, \delta\epsilon^*_{iK}(Q) \rangle} \tag{4-30}$$

Verifica-se que o espalhamento do ponto de vista macroscópico é resultado da inhomogeneidade do meio.

5- Cálculo da Intensidade da Luz Espalhada para o caso de Materiais com Transições Próximas em Temperatura:

A teoria clássica de espalhamento nos mostra, de (4-30), que o coeficiente de extinção é proporcional à transformada de FOURIER da função de correlação das flutuações da constante dielétrica.

$$h \sim \langle \delta\epsilon(q,0)\, \delta\epsilon^*(q,t) \rangle \tag{5-1}$$

Admitiremos que a modulação local e instantânea da constante dielétrica $\delta\epsilon$ é devida às vibrações dos íons nas novas posições de equilíbrio, como modelo fig.(3-10)

Podemos ter, então, que [13]

$$\delta\epsilon(\underset{\sim}{q},t) = \sum_{K=1}^{2} \frac{\partial\epsilon}{\partial X_K^2}\, X_K^2(\underset{\sim}{q},t) \tag{5-2}$$

onde X_K representam o conjunto de parâmetros de ordem, que caracterizam as fases do sistema descrito no capitulo I, com / $X_1 = \xi$, $X_2 = \eta$ e $X_i(\underset{\sim}{q},t) = X_i^0 + \delta X_i(\underset{\sim}{q},t)$ onde

X_i^o é o valor estático de equilíbrio, e δX_i representa a vibração em torno da posição de equilíbrio.

A expansão em X_i^2 foi usada para evitar a indeterminação no sinal de X_i^o de modo de não afetar o valor de ϵ.

Na aproximação de primeira ordem em δX , obtemos:

$$\langle \delta\epsilon\, \delta\epsilon^* \rangle_\omega = \sum 2\,\alpha_{ij} \int d\tau\, e^{i\omega\tau} \langle \delta X_i(0)\, \delta X_j(\tau) \rangle \qquad (5\text{-}3)$$

onde

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial \epsilon}{\partial X_i^o}\, \frac{\partial \epsilon}{\partial X_j^o}\, X_i^o X_j^o \qquad (5\text{-}4)$$

Como estamos interessados em determinar o coeficiente de extinção, que por sua vez depende das flutuações induzidas na constante dielétricas, devido à flutuação dos parâmetros de ordem, é conveniente recorrer ao teorema de NYQUIST que nos dá a relação: (veja também apêndice "B")

$$\int d\tau\, e^{i\omega\tau} \langle \delta X_i\, \delta X_j^*(\tau) \rangle = \frac{T}{\omega}\, \mathrm{Im}\, \chi_{ij}(\omega) \qquad (5\text{-}5)$$

que relaciona essas flutuações, que são vibrações mecânicas desse sitema que sabemos calcular da mecânica clássica.

A susceptibilidade é a resposta do sistema quando sofre uma pertubação tipo delta e podemos indentifica-la como uma apropriada função de GREEN retardada (14)

$$\chi_{ij} = -2\pi \langle\langle X_i | X_j , \omega \rangle\rangle \qquad (5\text{-}6)$$

Calculamos as equações de movimento para essas funções de GREEN

$$i\omega \langle\langle X_i | X_j , \omega \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} \langle \{ X_i , X_j \} \rangle + \langle\langle \{ X_i , H \} | X_j , \omega \rangle\rangle \qquad (5\text{-}7)$$

onde H é a homiltoniana do sistema e $\{\, , \}$ os parenteses de POISSON.

Com as relações:

$$\{X_i^\circ, H\} = \overset{\circ}{X}_i = \Pi_i^\circ/m \tag{5-8}$$

$$\{X_i^\circ ; X_j^\circ\} = 0 \tag{5-9}$$

$$\{\Pi_i^\circ , X_j^\circ\} = -\delta_{ij}^{\circ\circ} \tag{5-10}$$

a equação (5-7) toma a forma

$$i\omega \langle\langle X_i^\circ | X_j^\circ, \omega \rangle\rangle = \langle\langle \Pi_i^\circ | X_j^\circ, \omega \rangle\rangle / m \tag{5-11}$$

onde m é a massa efetiva do oscilador.

Podemos sucessivamente, obter

$$i\omega \langle\langle \Pi_i^\circ | X_j^\circ, \omega \rangle\rangle = \frac{1}{2\pi}\{\Pi_i^\circ, X_j^\circ\} + \langle\langle \{\Pi_i^\circ, H\} | X_j^\circ, \omega \rangle\rangle \tag{5-12}$$

e, assim, formar um sistema de duas equações.

Obtemos da equação de HAMILTON, dada por

$$\{\Pi_i^\circ , H\} = -\frac{\partial H}{\partial X_i^\circ} \tag{5-13}$$

utilizando o modelo do oscilador harmônico, descrito por (3-1)

$$\frac{\partial H}{\partial X_i^\circ} = \frac{\partial \Phi}{\partial X_i^\circ} = \sum_{k=1}^{2} \Phi''_{ik}\, \delta X_k(\underset{\sim}{q}, t) \tag{5-14}$$

que foi linearizado em δX e, onde

$$\Phi''_{ik} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_i^\circ \partial X_k}$$

Introduzindo (5-14), (5-11) e (5-12) teremos:

$$m\,\omega^2 \langle\langle X_i | X_j, \omega \rangle\rangle = +\frac{\delta_{ij}^{\circ\circ}}{2\pi} + \sum_k \Phi''_{ik} \langle\langle X_k | X_j^\circ, \omega \rangle\rangle \tag{5-15}$$

de (5-12) e (5-15) obtemos as soluções do sistema

$$\sum_K \left(\Omega^2_{ik} - \omega^2 \delta_{ik}^\circ\right) \langle\langle X_k | X_j, \omega \rangle\rangle = -\frac{\delta_{ij}^{\circ\circ}}{2\pi m} \tag{5-16}$$

que pode ser representado na forma matricial, para χ de (5-6),/

$$[\hat{\Omega}^2 - \omega^2 \hat{I}]\, \hat{\chi}(\omega) = \hat{I}/m \tag{5-17}$$

e $\quad \Omega^2_{ij}{}^{\circ\circ} = \Phi''_{ij}{}^{\circ\circ}/m$

Assim teremos

$$\hat{\chi}(\omega) = m^{-1}\left[\hat{\Omega}^2 - \omega^2\hat{I}\right]^{-1} \tag{5-18}$$

ou

$$\chi_{ij}(\omega) = \frac{\Delta_{ij}(\omega)/m}{\det|\hat{\Omega}^2 - \omega^2\hat{I}|} \tag{5-19}$$

$\Delta_{ij}(\omega)$ é o cofator de Ω^2_{ij} no determinante de $\hat{\Omega}^2$.

Com a função de GREEN (5-19), podemos obter a susceptibilida de χ_{ij} e substituir em (5-1) obtendo o valor da flutuação / média dos parâmetros e, consequentemente, o coeficiente de extinção

$$h \simeq \langle X_i X_j \rangle_\omega \simeq \frac{T}{\omega}\, \mathrm{Im}\left[\det|\hat{\Omega}^2 - \omega^2\hat{I}|\right]^{-1} \simeq$$

$$\simeq \sum_K T\, \frac{\Delta_{K\ell}(\omega_K)\ \delta(\omega-\omega_K)}{2\omega_K^2\,(\omega_\ell^2-\omega_K^2)_{\ell\neq K}} \tag{5-20}$$

A equação (5-20), portanto, nos dá as seguintes informações:

a) Os polos da susceptibilidade nos dão as frequências - próprias de vibração do sistema.

b) A intensidade total espalhada integrando em todas as frequências.

c) A intensidade de cada modo de vibração.

Convém notar que os nossos cálculos foram feitos sem levar/ em conta efeitos de relaxação e consequentemente aparece uma / função delta no númerador.

Podemos determinar as frequências próprias do sistema ω_1 e ω_2 pela equação (5-19) , com solução da equação secular

$$\det|\hat{\Omega}^2 - \omega^2\hat{I}| = 0$$

Mas sabemos que na fase (2), as derivadas de 2ª ordem dos / potenciais são:

$$m\,\Omega_{11}^{2} = \Phi''_{\xi\xi} = 2\alpha + 12\beta_1\xi^{2}$$
$$m\,\Omega_{22}^{2} = \Phi''_{\eta\eta} = 2\alpha + (4\beta_1 + 2\beta_2)\,\xi^{2}$$
$$m\,\Omega_{12}^{2} = \Phi''_{\xi\eta} = 0 \qquad (5\text{-}21)$$

então podemos obter as frequências correspondentes aos dois modos de vibração. No que segue, o fator de massa está incluso nos coeficientes de Φ. $\omega_1^2 = 4|\alpha|$

$$\omega_2^2 = \frac{\beta_2}{\beta_1}|\alpha| \qquad (5\text{-}22)$$

Na fase (1) , temos:

$$\Omega_{11}^{2} = \Omega_{22}^{2} = -\frac{8\alpha\beta_1}{\beta}$$
$$\Omega_{12}^{2} = -\frac{\alpha(3\beta_1 + 4\beta_2)}{\beta} \qquad (5\text{-}23)$$

onde as frequências são

$$\omega_1^2 = 4|\alpha|$$
$$\omega_2^2 = \frac{\beta_2}{\beta}4|\alpha| \qquad (5\text{-}24)$$

Podemos ,portanto, mostrar o comportamento qualitativo da frequência em função da temperatura

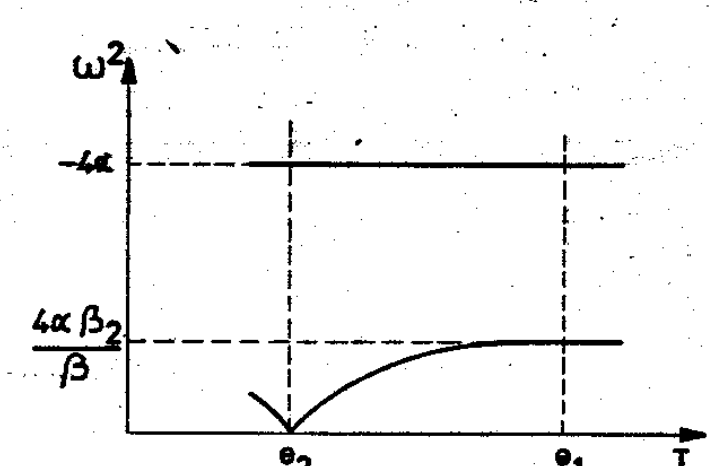

Fig: 5_1

O modo ξ apresenta uma frequência fracamente dependente da temperatura; o modo η representa um, assim chamado, "SOFT MODE" desde que a constante da mola associado com ele passa por zero à temperatura de transição Θ_2 .

A introdução de um termo de terceira ordem na função Φ faria as transições mudarem para primeira ordem. Assim, o singular comportamento de ω_2 seria moderado. O caso apresentado poderia associar-se à descrição das transições no sal de Rochelle, embora o intervalo $(\Theta_1 - \Theta_2)$ seja razoávelmente grande, nesse caso $(\sim 120°K)$. Outra possibilidades seriam as transições em NO_2Na e NO_3K. Neste último $(\Theta_1 - \Theta_2) \sim 5\,°K$

Vamos obter, com as equações (5-20) e (5-21) , a estimativa do valor do coeficiente de absorção h dado por (4-30)

$$h \sim T \sum_{ij} a_{ij} \sum_{K} \frac{\Delta_{ij}(\omega_K^2)\ \delta(\omega - \omega_K)}{2\,\omega_K^2\ (\omega_\ell^2 - \omega_K^2)_{\ell \neq K}} \qquad (5\text{-}25)$$

onde $a_{ij} = \alpha_{\lambda m_i i}\ \alpha^*_{\lambda m_j j}$

Integrando (5-25), sobre todos os ω, obtemos um valor proporcional a intensidade da luz espalhada.

$$\int_0^\infty h\, d\omega = T \sum_{ij} a_{ij} \sum_{K} \frac{\Delta_{ij}(\omega_K^2)}{2\,\omega_K^2\,(\omega_\ell^2 - \omega_K^2)_{\ell \neq K}} \qquad (5\text{-}26)$$

Para o nosso sistema , que depende de dois parâmetros, desenvolvemos a equação (5-26) para ω_1 e ω_2 e obtemos uma forma analítica para a intensidade de luz espalhada

$$I \sim T\ \frac{(a_{11}\,\Omega_{11}^2 + a_{22}\,\Omega_{22}^2 + 2\,a_{12}\,\Omega_{12}^2)}{\omega_1^2\ \omega_2^2} \qquad (5\text{-}27)$$

No Apêndice A obtemos o mesmo resultado por cálculo direto.

As intensidades associadas com os modos ξ e η são, respectivamente ,

$$h_\xi \simeq T\,\frac{\{(\Omega_{22}^2-\omega_1^2)a_{22}+(\Omega_{11}^2-\omega_1^2)a_{11}-2a_{12}\Omega_{12}^2\}}{\omega_1^2(\omega_2^2-\omega_1^2)}$$

$$h_\eta \simeq T\,\frac{\{(\Omega_{22}^2-\omega_2^2)a_{22}+(\Omega_{11}^2-\omega_2^2)a_{11}-2a_{12}\Omega_{12}^2\}}{\omega_2^2(\omega_1^2-\omega_2^2)}$$

cuja descrição qualitativa mostra-se na figura

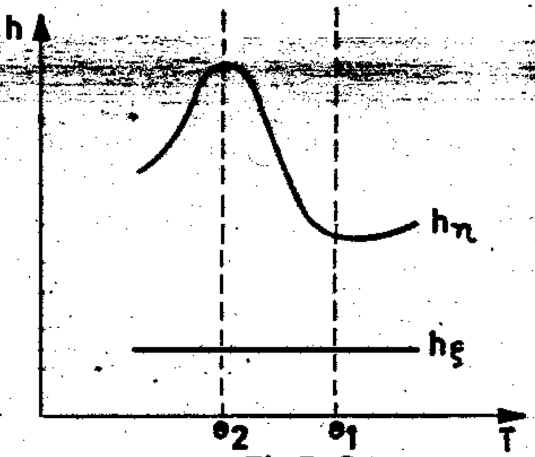

Fig.5_2

Observemos que

$$h_\eta \sim \frac{\eta_0^2}{\omega_\eta^2} \xrightarrow[T\to\theta_2]{} cte.$$

Isto no caso da teoria de campo médio(LANDAU),aqui apresentada, quando $\omega_\eta \sim \eta_0^2$. Mas, usando "SCALING LAWS" poderíamos escrever

$$\eta_0^2 \sim |\epsilon|^\alpha \qquad\qquad \omega_\eta^2 \sim |\epsilon|^\beta$$

e,assim,

$$h_\eta \sim |\epsilon|^{(\alpha-\beta)}$$

sendo as experiências de espalhamento um teste sensitivo pafases estruturais.

È interessante observar que se $\alpha \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow \Theta_2$, isto é, quando nos aproximamos do ponto de coexistência das quatro fases, h_η apresenta uma divergência de forma similar à que se obtem, no caso de transiçoes de segunda ordem comuns, quando nos aproximamos do ponto crítico.

Apresentamos até aqui uma discussão do espalhamento inelástico da luz por vibrações da rêde associada com os modos instáveis, responsáveis pelas transições de fases que ocorrem em sólidos.

A descrição desenvolvida neste capítulo aplica-se a uma variedade muito grande de transições de fase, pois, os correspondentes diagramas de fases obtidos do potencial termodinamico de Levanyuk e Sannikov (3-1) são bem gerais. Como é um modelo da teoria de campo médio teremos sempre que levar em conta que os resultados são duvidosos nas vizinhanças dos pontos de transição. pois as flutuações do parametro de ordem (5) são enormes.

Contudo, mostra para nós que os argumentos introduzidos aqui poderá proporcionar uma descrição total do espectro Raman e um guia para uma possível descrição microscópica, pela inclusão de interações anarmonicas de alta ordem.

C A P I T U L O III

ESPALHAMENTO RAMAN EM SUPERCONDUTORES

6- Introdução

O comportamento dos supercondutores sob um campo elétromagnético alternado e,em particular, o problema/ de absorção e reflexão da radiação eletromagnética incidente -/ sobre a superfície de um supercondutor é de grande interesse físico.

Com o estudo do espalhamento de luz ,podemos obter informações sobre as propriedades intrínsicas dos supercondutores ,pois a secção eficaz de espalhamento está ligada às flutuações locais da densidade de carga .

Vamos,inicialmente,apresentar um resumo da teoria BCS dos/ supercondutores e ,em seguida ,obter a flutuação de densidade de carga,pelo método das equações de movimento.Então ,usando o teorema da flutuação-dissipação , encontramos a constante dielétrica.Podemos ,assim, obter a secção eficáz de espalhamento.

7- Generalidades da Teoria BCS

A existência da interação atrativa entre elétrons , mediada por fonons ,mostrava que ,num gás de elétrons colocado a baixa temperatura ,ocorreria ,sem dúvida,uma transição de fase (tipo supercondutora);Essa interaçao podia superar a repulsão Coulombiana entre os elétrons,levando todo o sistema eletrônico a um estado fundamental separado dos estados excitados por um gap / de energia.Uma convincente evidência do que a interaçao elétron-rêde-elétron era,realmente ,o mecanismo responsável por essa/ transição apareceu com a descoberta do efeito isotópico(para alguns metais a temperatura crítica depende da massa do núcleo).

Esses argumentos foram o alicerce para a construção da teoria quântica dos supercondutores,apresentada por Bardeen,Cooper e Schrieffer [15] ,chamada teoria BCS,que explica muito bem a maioria das propriedades dos supercondutores.

Como fatos importantes que resultam da teoria e que estão mais ou menos de acordo com resultados experimentais,podem ser citados [(9)]:

a) o campo crítico,as propriedades térmicas e a maioria das propriedades eletromagnéticas são consequências da existência do gap de energia prevista por esta teoria;

b) a fase normal é descrita pelo modelo de Bloh de particulas individuais.O estado fundamental de um supercondutor, formado por uma combinação linear das configurações dos estados normais, em que elétrons são virtualmentes excitados aos pares ,com spin e momentos opostos,é mais baixo em energia que o estado normal,sendo a diferença proporcional a uma média $\omega_D \sim \frac{1}{\sqrt{M}}$ consistente com o efeito isotópico;

c)a"distância de coerência" definida por Pippard [16] aparecem como uma consequência natural na teoria BCS;

d) a forma da transição de fase de sugunda ordem,sugerida por Pippard, e a do efeito Meissner são mostradas pela teoria;

e) a quantização do fluxo magnético através de um aro supercondutor em termos de par de cargas (2e) mostra-se(devido ao fato de o mais baixo estado BCS envolver par de estados de elétrons) ser uma consequência direta dessa teoria .

8- Cálculo da constante dielétrica

Como foi mostrado no Capítulo II ,o teorema NYQUIST permite relacionar a secção de espalhamento a uma susceptibilidade generalizada.No caso de espalhamento por supercondutores ,este /

se dá por efeitos de flutuaçoes na densidade de carga e ,assim, será nescessário o conhecimento da constante dielétrica de um supercondutor BCS.

Supõe-se que uma carga de prova oscilante de vetor de onda Q e frequência Ω ,está interferindo no nosso sistema e sua densidade de carga será

$$\langle \rho_{EXT} \rangle = \Pi_Q \ \mathrm{EXP}\left\{-i\left(\Omega t - \underset{\sim}{Q}\cdot\underset{\sim}{\Pi}\right)\right\} \tag{8-1}$$

A Hamiltoniana de interação da carga de prova

$$H_I = V_D(Q)\left[\rho(-Q)\Pi_Q e^{-i\Omega t}\right] = \frac{4\pi e^2}{Q^2}\rho(-Q)\Pi_Q e^{-i\Omega t} \tag{8-2}$$

será somada à Hamiltoniana total e $V_D(Q)$ é a interação Coulombiana.

A constante dielétrica é dada por

$$\frac{1}{\epsilon(\Omega,Q)} = 1 + \frac{\rho(\Omega,Q)}{\Pi_Q} \tag{8-3}$$

Utilizando os resultados de RICKAYZEN (17), após desprezar os termos associados a flutuações nos pares de Cooper,obtemos

$$\rho(Q) = \sum_K V_D\left(\rho(Q)+\Pi_Q\right)\left[m(K,Q)\right]^2 \cdot \left[\frac{1}{-\Omega - \nu_K(Q) - is} - \frac{1}{-\Omega + \nu_K(Q) - is}\right] \tag{8-4}$$

que nos dá a flutuação da densidade de carga induzida pela carga de prova.Mas na verdade vemos que ela resulta do efeito da carga total no material ,isto é, a carga de prova externa mais a própria flutuação ou cargas de polarização do material .

Finalmente ,podemos obter a constante dielétrica com as fórmulas (8-3) e (8-4),

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi e^2}{-Q^2} G(\Omega,Q) \tag{8-5}$$

onde $V_D = \frac{4\pi e^2}{Q^2}$

e

$$G(\Omega,Q) = -\sum_K \left\{ P\left(\frac{1}{-\Omega-\nu_K(Q)} - \frac{1}{-\Omega-\nu_K(Q)}\right) - \right.$$
$$\left. -i\pi\left(\delta(-\Omega+\nu_K(Q)) - \delta(-\Omega-\nu_K(Q))\right)\right\}\left[m(K,Q)\right]^2 \quad (8\text{-}6)$$

com

$$\left[m(K,Q)\right]^2 = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\epsilon_K\epsilon_{K+Q} - \Delta^2}{E_K E_{K+Q}}\right] \quad (8\text{-}7)$$

onde Δ é o gap do supercondutor

ϵ_K energia em relação ao nível de Fermi

E_K as energias de excitação no estado BCS

$\nu_K(Q) = E_K + E_{K+Q}$

9- Secção Eficáz de Espalhamento

A teoria de espalhamento inelástico de luz em superfícies metálicas é tratada, exaustivamente, no Apêndice B. A partir das leis de MAXWELL, impondo uma modificação na constante dielétrica e com as condições de contorno para superfícies metálicas, obtemos o campo elétrico da onda espalhada em função do campo incidente. Achamos, então, a secção eficáz de espalhamento $\partial^2\sigma$, que é definida como a razão da energia espalhada por unidade de tempo por ângulo sólido na direção $\underset{\sim}{K}^5$, por unidade de frequência e unidade de área, pelo fluxo de energia incidente, isto é.

$$\frac{V|\underset{\sim}{E}^S|}{4\pi C}\ \frac{4\pi}{|E^0|^2} \quad (9\text{-}1)$$

Esta secção de espalhamento pode ser obtida a partir de equação (3-2) do apêndice B.

Consideraremos o espalhamento como produzido pelas flutuações na densidade de carga do supercondutor .Assim

$$\sum_{\mu} \alpha_{ij,\mu} Q_{\mu} \equiv \rho(Q) \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_o} \tag{9-2}$$

onde $\rho(Q)$ é a amplitude de FOURIER da densidade de carga. Temos então:

$$\sum_{\mu} |\alpha_{ij,\mu}|^2 \langle Q^*_{\mu}(q) Q_{\mu}(q) \rangle_{\omega} \equiv \left|\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_o}\right|^2 \langle \rho^*(Q) \rho(Q) \rangle \tag{9-3}$$

Usando o teorema da flutuação-dissipação (apêndice B equação (3-13) e obtemos[18]

$$\frac{4\pi e^2}{q^2} \langle \rho^*(Q) \rho(Q) \rangle = \mathrm{Jm}.\frac{1}{\epsilon} \tag{9-4}$$

A equação da secção eficaz de espalhamento para supercondutores toma a forma:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega\, d\Omega} = \frac{V^2}{(2\pi)^3} \left(\frac{\Omega_o}{c}\right)^4 \cos\theta_s \, \frac{1}{c|\underset{\sim}{E}_o|^2 \pi} \cdot$$

$$\cdot \int dQ_z \sum_{\alpha} \sum_{\mu} \left| \sum_{\beta\gamma} \sum_{\lambda} \Gamma_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{K}^s_{\parallel}, K^s_z, K^s_z; \omega_s) \right|^2 \cdot$$

$$\cdot \left| \frac{c\Omega_o}{\Omega_s} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho_o} \; \frac{\mathcal{F}^{\lambda}_{\gamma} \, \underset{\sim}{E}^{\lambda}_{oi}}{(K^s_z - \epsilon^o K^s_z)(Q_z + K^s_z + K_{2z})} \right|^2 \cdot$$

$$\cdot \frac{\mathrm{Jm}\, G^*(\Omega, Q)}{|\epsilon(\Omega, Q)|^2} \tag{9-5}$$

com

$$\mathrm{Jm}\, G^*(\Omega, Q) = -\pi \sum_{K} \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\epsilon_K \epsilon_{K+Q} - \Delta^2}{E_K\, E_{K+Q}}\right] \delta(\Omega - \nu_k(Q)) \tag{9-6}$$

Temos introduzido, então, a expressão para $\epsilon(\Omega,Q)$ deduzida préviamente .

Se tivessemos desprezado as interações coulombianas entre os elétrons na equação (8-4), obteríamos a mesma fórmula (9-5), a menos de $|\epsilon|^2$ no denominador . Desta forma, a introdução da interação coulombiana reduzirá a secção eficaz de espalhamento de luz por excitações individuais do fator $|\epsilon(\Omega,Q)|^{-2}$ e fará aparecer uma nova linha na frequência de plasma.

Vamos analisar os dois casos : primeiro, o espalhamento por excitações de pares de Cooper individuais; depois, o espalhamento devido à introdução da interação coulombiana na linha de frequência de plasma.

Quando temos que $\Omega > 2\Delta \sim 0$, o espalhamento é quase-elástico (Excitações através do gap de energia). A constante dielétrica , na aproximação RPA para os supercondutores, é dada pela equação (8-5) e quando $\Omega = 0$

$$\epsilon_s(Q,0) \simeq 1 + \frac{4\pi e^2}{Q^2} \sum_K \frac{2\left[m(K,Q)\right]^2}{\nu_K(Q)} = 1 + \frac{J_s^2}{q^2} \qquad (9\text{-}7)$$

onde J_s é o fator de blindagem e q o momento transferido.

Se $q \gg J_s$, a constante dielétrica que aparece na fórmula (9-5) está perto do valor "um" e predominam então as excitações das quase-partículas.

Na equação (9-5) temos que achar o valor de

$$\mathrm{Im}\, G^*(Q,\Omega) = \sum_K \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\epsilon_K \epsilon_{K+Q} - \Delta^2}{E_K E_{K+Q}}\right] \delta(\Omega - \nu_K(Q)) \qquad (9\text{-}8)$$

que é resolvida introduzindo-se uma transformação de variáveis do espaço (K,μ) para o espaço definido por ϵ_K e ϵ_{K+Q} .

O Jacobiano da transformação é

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon'} & \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon} \\ \frac{\partial K}{\partial \epsilon'} & \frac{\partial K}{\partial \epsilon} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{m}{KQ} & \frac{-m}{KQ} \\ 0 & \frac{m}{K} \end{vmatrix} = \frac{m^2}{QK^2} \qquad (9\text{-}9)$$

onde $d\underset{\sim}{K}^3 = K^2 dK\, d\mu\, d\phi$

$$\mu = \cos\theta$$

$$\epsilon_K = \frac{K^2}{2m} = \epsilon$$

$$\epsilon_{K+Q} = \frac{(K^2 + Q^2 + KQ\mu)}{2m} = \epsilon' \qquad (9\text{-}10)$$

vamos obter, então:

$$\mathcal{J}m\, G^*(Q,\Omega) = \frac{m^2}{2\pi Q} \iint d\epsilon\, d\epsilon' \; \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\epsilon\epsilon' - \Delta^2}{E\,E'}\right] \cdot$$

$$\cdot\; \delta(\Omega - E - E') \qquad (9\text{-}11)$$

integrando em ϵ'

$$\mathcal{J}m\, G^*(Q,\Omega) = \frac{m^2}{2\pi^2 Q} \int_{\Delta}^{\omega-\Delta} dE \frac{E\;(\Omega - E)}{\sqrt{E^2-\Delta^2}\;\sqrt{(\Omega-E)^2-\Delta^2}} \cdot$$

$$\cdot \left(1 + \frac{\Delta^2}{E(\Omega - E)}\right) \qquad (9\text{-}12)$$

onde m é a massa do elétron e os limites de integração são fi- xados por conservação de energia implícita na função $\delta(\omega - \nu_K(Q))$

As duas integrais em (9-12) podem ser identificadas após -/ uma transformação de variáveis, como integrais elípticas com-/ pletas de primeira e segunda ordem $K(m)$ **e** $E(m)$ **, obtendo-se**

para $\Omega < 2\Delta \qquad \mathcal{J}m\, G^*(Q,\Omega)_s = 0$

$$\Omega > 2\Delta \qquad \mathcal{J}m\, G^*(Q,\Omega)_s = \frac{m^2}{2\pi^2 Q}\,\Delta\Big[[a+4]\,.$$

$$.\,E\left(\tfrac{a}{a+4}\right) - 4\left[\tfrac{a+2}{a+4}\right] K\left(\tfrac{a}{a+4}\right)\Big] \qquad (9\text{-}13)$$

onde $a = \dfrac{\Omega - 2\Delta}{\Delta} \geqslant 0$

O resultado concorda com existência de um gap de energia -/ igual a 2Δ , isto é, só haverá espalhamento quando a fre-/ quência está acima deste valor.

Para metais normais, o gap Δ desaparece e a equação (9-13) fica:

$$\mathrm{Im}\, G^{*}(Q,\Omega)_{N} = \frac{m^{2}\Omega}{2\pi^{2}Q} \tag{9-14}$$

Com (9-13) e (9-14) reobtemos a relação dada por ABRIKOSOV/ e FALKOVSKII.[19]

$$\frac{\mathrm{Im}\, G^{*}(Q,\Omega)_{S}}{\mathrm{Im}\, G^{*}(Q,\Omega)_{N}} = \left[\frac{a+4}{a+2}\right] E\left(\frac{a}{a+4}\right) - \left[\frac{a}{a+4}\right] K\left(\frac{a}{a+4}\right) \tag{9-15}$$

ou ainda

$$\frac{\left(\dfrac{d^{2}\sigma}{d\omega\, d\Omega}\right)_{S}}{\left(\dfrac{d^{2}\sigma}{d\omega\, d\Omega}\right)_{N}} = \frac{\mathrm{Im}\, G^{*}(Q,\Omega)_{S}}{\mathrm{Im}\, G^{*}(Q,\Omega)_{N}} = F(Q,\Omega) \tag{9-16}$$

, que é a razão das secções de espalhamento para as fases super condutora e normal dos metais, mostrada na figura 9-1

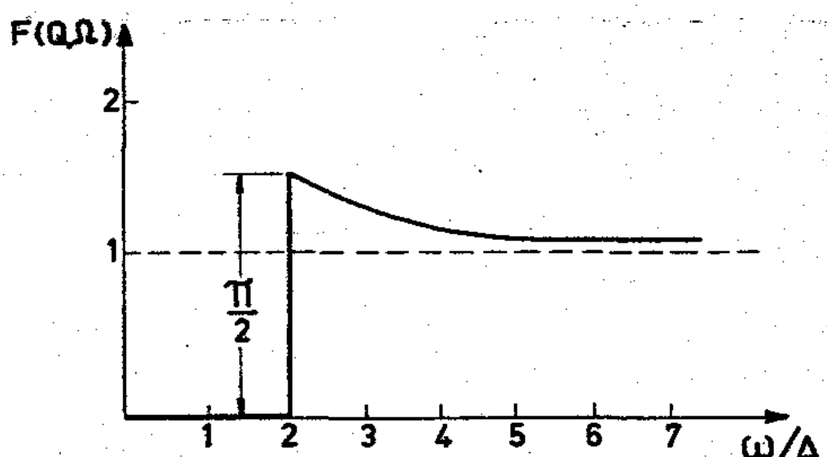

Fig: 9_1

Podemos observar pelo gráfico-15 que inicialmente a razão entre as secções eficazes de espalhamento é nula, que concorda - com os dados experimentais, e apresenta uma descontinuidade, / chegando a um valor maior que a unidade. Mas com o aumento da/ frequência a secção eficaz dos supercondutores tende rápidamente para o valor da secção eficaz dos metais normais, isto é, a razão entre elas tende para um.

Considerando que as contribuições das partes reais de K_z^S e K_{2z} são muito menores que suas partes imaginárias teremos / que o denominador da equação (9-5) será aproximadamente

$$\left(i Q_z + K_z^{S''} + K_{2z}''\right)^{-1} \tag{9-17}$$

e a integral em q_z naquela equação, pode ser resolvida analíticamente dando como resultado

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dQ_z}{\left[\left(K_z^{S''} + K_{2z}''\right)^2 + Q_z^2\right]\left[Q_{\parallel}^2 + Q_z^2\right]^{\frac{1}{2}}} =$$

$$= \frac{1}{\left(K_{2z}'' + K_z^{S''}\right)^2 \left(1 - \alpha^2\right)} \log\left(\frac{1 + \left(1 + \alpha^2\right)^{\frac{1}{2}}}{1 - \left(1 - \alpha^2\right)^{\frac{1}{2}}}\right) \tag{9-18}$$

onde $$\alpha = \frac{Q_{\parallel}}{\left(K_{2z}'' + K_z^{S''}\right)}$$

O gráfico da integral (9-18) como função de α , terá uma / singularidade logarítmica em $\alpha = 0$ e o valor 2 em $\alpha = 1$.

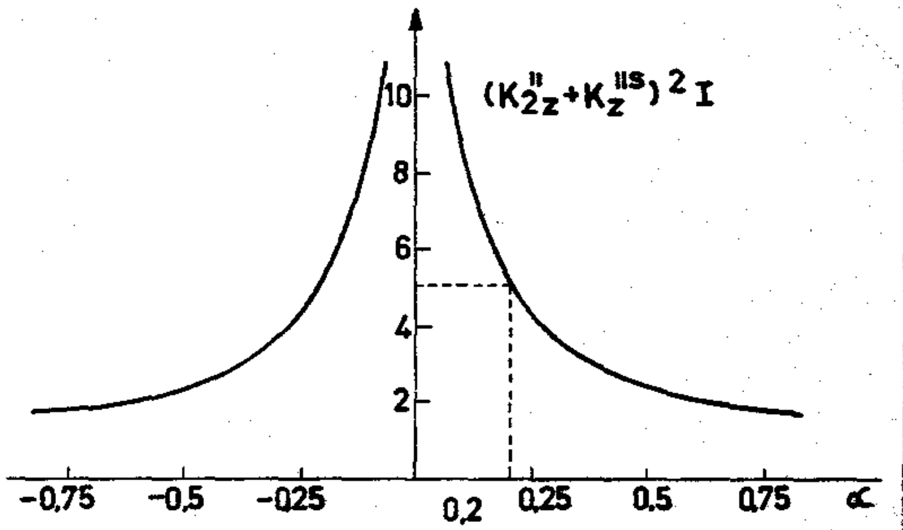

Fig: 9_2

Para concluir ,vamos fazer uma estimativa do valor da secção eficaz de espalhamento $d^2\sigma$,dada pela equação (9-5).

Usando as expressões explícitas para $\Gamma_{\alpha\beta}$, E_{oi}^{λ} e $\mathcal{F}_{\gamma}^{\lambda}$ dadas no apêndice B ,para luz com incidência normal,com o vetor campo elétrico incidente ao longo do eixo y ,nos obtemos

$$\alpha_{\beta\gamma,\mu} = \frac{\partial \epsilon_{\beta\gamma}}{\partial \rho} = \left(\frac{\omega_p^2}{\rho_0\,\omega_0^2}\right)^2 \delta_{\beta\gamma} \tag{9-19}$$

e

$$\left| \sum_{\beta\gamma}\sum_{\lambda} \Gamma_{\alpha\beta}(K^{s}; K_z^s, \mathcal{K}_z; \omega_s)\, \alpha_{\beta\gamma,\mu} \frac{(c\omega_0/\omega_s^2)\,\mathcal{F}_{\gamma}^{\lambda} E_{oi}^{\lambda}}{(\mathcal{K}_z^s - \epsilon^0 K_z^s)} \right| \simeq$$

$$\simeq \frac{4}{\rho_0}\frac{\omega_p^2}{\omega_0^2}\frac{\text{sen}^2\varphi_s}{(1+\cos^2\varphi_s)}\left|E_{oi}\right|^2 \tag{9-20}$$

onde ω_p é a frequência de plasma , ρ_0 é a concentração média dos elétrons nos metais e φ_s é o ângulo entre $K_{\parallel}^{s}$ e o eixo x.

Colocando estes resultados,os valores de $\mathrm{Im}\, G^*(Q,\Omega)$ e o valor da integral(9-18) na equação (9-5) obtemos o resultado dado por ABRIKOSOV e FALKOVSKII que é

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega} \simeq \left(\frac{\cos\theta_s\ \text{sen}^2\varphi_s}{1+\cos^2\varphi_s}\right)\frac{m^2}{(2\pi)^4}\left(\frac{\omega_0}{c}\right)^4\left(\frac{\omega_p}{\omega_0}\right)^2 \frac{\Delta h\, \delta^2}{\rho_0^2} \tag{9-21}$$

O valor de h é determinado pelo gráfico da figura 9-3 quando $\alpha = 0,2$ implica $h = 4,7$

Assumindo seus valores típicos de

- $K_F \sim 10^8 cm^{-1}$, $\rho_0 \sim 10^{23} cm^{-3}$, $\Omega_p \sim 1.5 \times 10^{16} seg^{-1}$, $\delta = 2\times 10^{-6} cm$
- $Q_{\parallel} \sim 2\times 10^5 cm^{-1}$, $\Omega_0 \sim 3\times 10^{15} seg^{-1}$, $\alpha = 0.2$
- $2\Delta \sim 1.4\times 10^{-3} eV$, $\frac{K_F |q|}{m} / 2\Delta \sim 9$, $\theta_s \sim 0$, $\varphi_s \sim \frac{\pi}{2}$

obtemos

$$\boxed{\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \sim 4.3\times 10^{-26} cm^2} \tag{9-22}$$

Podemos obter,portanto,a eficiência de espalhamento

$$\frac{I_s}{I_i} = S = n_d\, d^2\sigma\, L \simeq 10^{-8}$$

onde n_d é a densidade dos centros espalhadores e $L \sim \delta$ (skin deph).

Esse valor teórico decorre de não levarmos em conta a absorção,que,se considerada diminuirá bem esse valor:

Até agora , analizamos a secção de espalhamento de luz por excitações dos pares de Cooper individuais que correspondiam a $q \gg J_s$ e a frequências baixas (dada por Abrikosov).

Vamos agora ver a outra linha a frequências elevadas,que são as frequências de plasma.Essa linha vai ter uma amplitude apreciável,quando o momento transferido for menor que o parâmetro de blindagem J_s (25).

Este caso corresponde ao espalhamento inelástico devido aos modos de plasma,ou melhor,a constante dielétrica tem um zero na frequência de plasma e sua contribuição à secção eficaz de espalhamento será grande,produzindo como consequência uma absorção maior na região da frequência de plasma e uma atenuação na parte do espectro das quase-partículas .

Com um gráfico qualitativo do espectro Raman (fig.   ),podemos mais facilmente vizualizar as duas linhas.

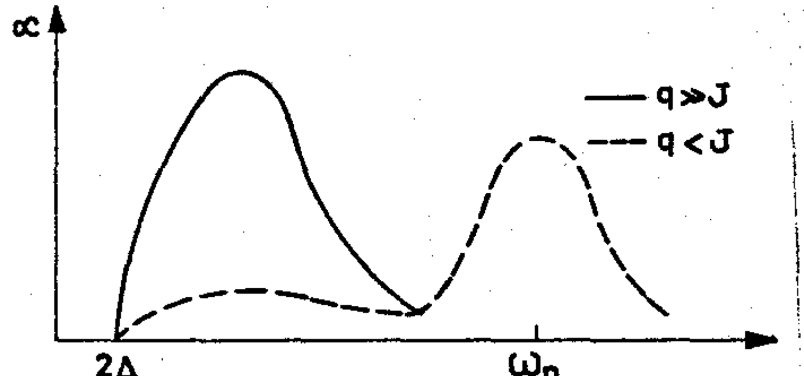

Fig: 9_3

Pela fórmula (9-5) vemos que a secção eficaz de espalhamento depende da transformada de Fourier da flutuação da densidade de carga

$$\langle \overset{*}{\rho}(Q)\, \rho(-Q) \rangle \qquad (9\text{-}23)$$

Pode-se verificar ,segundo Wolff ( ) ,que a reduçaõ da secção eficaz de espalhamento pelas interações elétron-elétron aparece na função de correlação(9-23).De fato,se no espaço de coordenadas

$$\langle \rho(\underset{\sim}{x})\, \rho(\underset{\sim}{x}') \rangle = \int e^{iQ(\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}')} \langle \overset{*}{\rho}(Q)\, \rho(-Q) \rangle \, d^3\underset{\sim}{x}\, d^3x' \qquad (9\text{-}24)$$

temos que

$$\langle \rho(\underset{\sim}{x}) \rho(\underset{\sim}{x}') \rangle = \rho_0 \left[\delta(\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}') - \frac{J_s^2\, e^{-J_s(\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}')}}{4\pi(\underset{\sim}{x}-\underset{\sim}{x}')} \right] \qquad (9\text{-}25)$$

onde J_s é dado por (9-7).

Há dois termos na função de correlação: a função delta,que representa a correlação de qualquer elétron com ele próprio e o termo que não tem uma forma definida,contribui negativamente, o que acarretará uma diminuição no valor da secção eficaz de espalhamento.

Em resumo podemos dizer que o espalhamento Raman de luz poderia proporcionar uma forma de estudar propriedades eletrônicas de supercondutores.

Não obstante, temos visto que a eficiência de espalhamento é pequena,o que requerirá uma boa resolução experimental.Além disso,esta observação poderá ser grandemente prejudicada pela superposição de um fundo de luminescência e por forte absorção.

A P Ê N D I C E   A

Cálculo da Intensidade de Luz Espalhada

Vamos ,inicialmente calcular a flutuação do potencial termodinâmico num volume V do cristal.

O potencial termodinâmico é do tipo

$$\Phi = \alpha(\eta^2+\xi^2)+\beta_1(\eta^2+\xi^2)^2+\beta_2(\eta\xi)^2+\delta(\eta\xi)^4+$$

$$+\varkappa P^2-EP+a(\eta\xi)(\eta^2-\xi^2)P \qquad \text{(A-1)}$$

sua flutuação é dada por

$$\Delta\Phi = \int\Big(\Phi(\eta_o+\Delta\eta, \xi_o+\Delta\xi)-\Phi(\eta_o,\xi_o)\Big)dV \qquad \text{(A-2)}$$

onde $\Delta\eta$ e $\Delta\xi$ são desvios e valem

$$|\Delta\eta| \ll \eta_o$$
$$|\Delta\xi| \ll \xi_o \qquad \text{(A-3)}$$

Após exaustivo cálculo algerbrico,desprezando termos de $\Delta\eta$ e $\Delta\xi$ superior à segunda ordem e levando em conta as condições de estabilidade $\Phi'(\eta_o)=0$ e $\Phi'(\xi_o)=0$ vamos obter

$$\Delta\Phi=\int\left(\Delta\eta^2\frac{\Phi''_{\eta\eta}}{2}+\Delta\xi^2\frac{\Phi''_{\xi\xi}}{2}+\Delta\xi\Delta\eta\,\Phi''_{\xi\eta}\right)dV \qquad \text{(A-4)}$$

onde $\Phi''_{ij}=\partial^2\Phi/\partial i\partial j$

Expandimos $\Delta\eta$ e $\Delta\xi$ em série de Fourier,dentro do volume V do corpo( ),

$$\Delta\eta = \eta-\langle\eta\rangle = \sum_K \eta_K e^{iKr}$$

$$\Delta\xi = \xi-\langle\xi\rangle = \sum_q \xi_q e^{iqr} \qquad \text{(A-5)}$$

onde $\eta_K=\frac{1}{V}\int\Delta\eta\, e^{-iKr}dV$; $\xi_q=\frac{1}{V}\int\Delta\xi\, e^{-iqr}dV$ (A-6) e $\eta_{-K} = \eta_K^*$, $\xi_{-K} = \xi_K^*$

Com as expanções (A-5), a integral (A-4) pode ser facilmente resolvida, dando

$$\Delta\Phi = \frac{V}{2} \sum_q \left\{ \Phi''_{\eta\eta} |\eta_q|^2 + \Phi''_{\xi\xi} |\xi_q|^2 + \Phi''_{\xi\eta} (\eta_q \xi_q^* + \eta_q^* \xi_q) \right\} \tag{A-7}$$

Acha-se a probabilidade dessa flutuação, considerando volume V constante por

$$W \sim e^{-\Delta\Phi/T} \tag{A-8}$$

Cada termo da soma (A-7) depende somente de um dos η_q e de um dos ξ_q . As flutuações dos diferentes η_q e ξ_q são, portanto, estatísticamente independentes.

Cada quadrado $|\eta_q|^2$ e $|\xi_q|^2$ aparece, em (A-7), duas vezes $(\pm q)$ e a distribuição de probabilidade para suas flutuações é

$$W = A \exp\left\{ -\frac{V}{T} \left[\Phi''_{\eta\eta} |\eta_q|^2 + \Phi''_{\xi\xi} |\xi_q|^2 + \Phi''_{\xi\eta} (\eta_q \xi_q^* + \eta_q^* \xi_q) \right] \right\} \tag{A-9}$$

A é a constante de normalização.

Se usarmos a notação:

$$\eta_q = X_1$$

$$\xi_q = X_2 \quad \ldots$$

podemos escrever (A-8) numa forma reduzida

$$W = A \exp\left\{ -\frac{V}{T} \sum_{K,m=1}^{2} \Phi''_{Km} X_K X_m^* \right\} \tag{A-10}$$

Para achar o valor esperado de X_i , usamos o artifício de supor que os valores médios de X_i são iguais a X_{io}

$$\langle X_i \rangle = X_{io}$$

e X_i é substituido por $X_i - X_{io}$

$$\langle X_i \rangle = A \iint X_i \, \mathrm{ESP}\left\{ -\frac{V}{T} \sum_{k,m=1}^{2} \Phi''_{km} (X_k - X_{k0})(X^*_m - X_{m0}) \right\} dX_1 \, dX_2 \qquad \text{(A-11)}$$

Diferenciando em relação X_{k0} e pondo $X_{m0} = X_{k0} = 0$,vamos obter

$$\delta_{ij} = \frac{V}{T} \sum_{m=1}^{2} \langle X_i \, \Phi''_{jm} X^*_m \rangle \qquad \text{(A-12)}$$

que,somando j e multiplicando por $\Phi^{-1}_{\ell j}$,fica:

$$\Phi^{-1}_{i\ell} = \frac{V}{T} \sum_{m} \delta_{\ell m} \langle X_i X^*_m \rangle \qquad \text{(A-13)}$$

Como é bem conhecido,a luz é espalhada por flutuações da constante dielétrica $\Delta\epsilon$. Como,ainda,num meio isotrópico,as flutuações são de natureza tensorial ,precisamos considerar $\Delta\epsilon_{ij}$ como um tensor.

Consideramos,com suficiente exatidão,

$$\Delta\epsilon_{ij} = \Delta\epsilon \, \delta_{ij} \qquad \text{(A-14)}$$

Num meio,cujo estado está caracterizado pela densidade ρ , pela temperatura T e pelos parâmetros η e ξ , temos

$$\Delta\epsilon = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho}\right)\Delta\rho + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)\Delta T + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\eta^2}\right)\Delta\eta^2 + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\xi^2}\right)\Delta\xi^2 \qquad \text{(A-15)}$$

Notamos,que,na equação (A-14),é mais correto escrever $(\Delta\eta^2 - \langle\Delta\eta^2\rangle)$ e $(\Delta\xi^2 - \langle\Delta\xi^2\rangle)$ em vez de $\Delta\eta^2$ e $\Delta\xi^2$ nos últimos termos,mas ,na região ,abaixo do ponto de transição, em que estamos interessados,os termos $\langle\Delta\eta^2\rangle$ e $\langle\Delta\xi^2\rangle$ não são importantes.

Perto do ponto de transição de segunda ordem,as flutuações das quantidades η e ξ crescem,enquanto as flutuações da densidade e temperatura permanecem pequenas.

Portanto perto do ponto de transição podemos colocar

$$\Delta\epsilon = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\eta^2}\right)\Delta\eta^2 + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\xi^2}\right)\Delta\xi^2$$

$$= 2\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\eta^2}\right)\eta_0\Delta\eta + 2\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\xi^2}\right)\xi_0\Delta\xi \qquad \text{(A-16)}$$

usando:

$$\Delta\eta = \eta - \eta_0$$

$$\Delta\eta^2 = \eta^2 - \eta_0^2 = 2\eta_0\Delta\eta + (\Delta\eta)^2 \qquad \text{(A-17)}$$

e usando um procedimento identico para $\Delta\xi$.

Os termos $(\Delta\eta)^2$ e $(\Delta\xi)^2$ podem ser desprezados pois são da ordem de grandeza de $\langle\Delta\eta^2\rangle$ e $\langle\Delta\xi^2\rangle$.

Portanto podemos, finalmente, achar o valor da Intensidade de Espalhamento pois

$$I \propto \langle\Delta\epsilon_q \, \Delta\epsilon_q^*\rangle$$

$$\boxed{I \sim \frac{4T}{V} \; \frac{\left(a^2\eta_0^2\,\Phi''_{\xi\xi} + b^2\xi_0^2\,\Phi''_{\eta\eta} + 2ab\,\eta_0\xi_0\,\Phi''_{\eta\xi}\right)}{\det|\Phi|}} \qquad \text{(A-18)}$$

onde $a = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\xi}\right)$ e $b = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\eta}\right)$.

A fórmula obtida coincide com aquela derivada a partir do Teorema de NYQUIST (5-27).

ꝏ

APÊNDICE B

Espalhamento Inelástico de luz por superfícies

Apresenta-se um estudo semi-clássico do espalhamento inelástico da luz numa superfície. Obtém-se a relação entre a secção de choque calculada e a experimental, isto é, obtém-se os fatores de Fresnel. Emprega-se o teorema de flutuação-dissipação para relacionar a flutuação da constante dielétrica, e portanto da secção de choque de espalhamento, à parte imaginária da susceptibilidade generalizada.

Para que a impressão da tese fosse facilitada, o apêndice B é apresentado em idioma inglês, por ser a cópia do manuscrito enviado e posteriormente publicado na Revista Brasileira de Física (Rev. Brasil. Fis. secção resenha, 2, 337 (1972)).

INTRODUCTION

Surface scattering of light in condensed media has long been under consideration and use[1]. This applies to narrow gap semiconductors, semimetals and metals. The technique of scattering from semiconductor surfaces seems to have been used first by Russell[2]. Feldman et al[3]. were the first to report first order Raman scattering of light by optical vibrations of metals. The theory was given by D. L. Mills et al.[4] Study of the energy gap in semiconductors in photo-luminescence experiments has recently been done[5]. Theoretical studies of light scattering by a superconducting surface were made by Abrikosov and Falkovskii[6].

How ever, due to experimental difficulties this technique has not been widely employed and this kind of study is only beginning Basically, the scattering intensity is greatly reduced if the scattering volume is restricted to the skin depth. Although this generally implies that the scattering efficiency is near the threshold of detectability, it can be expected that improvements in experimental techniques will produce a revival of this aspect of Raman spectroscopy. Furthermore, interest in this and related problems will certainly increase as a result of the growing use of thin films in physical experiments and devices.

We consider in this paper a semiclassical treatment of light scattering from the surface of an opaque material. We remark that microscopic calculations of scattering cross sections consistently use the effective field inside the material whereas the ones measured are those outside it. To connect the calculated cross section to the experimental cross section, one solves the usual boundary value problem at the material surface. This will be the subject of the next section where we also solve the inhomogeneous wave equation for the vector potential of the electromagnetic field. The source of inhomogeneities can be fluctuations associated with elememtary excitations in the material (phonons, magnons, quasiparticle excitations,plasmons, etc.) which are responsible for the scattering process[7,8,9]. The Green function tensor that connects the fluctuations with the scattered field for arbitrary experimental geometry is obtained.

In Section 3, the scattering cross section is derived and related through the fluctuation-dissipation theorem to the imaginary part of the generalized susceptibility associated with the "current" which is the source of the inhomogeneous term in the wave equation for the vector potential.

2. THE SCATTERED FIELD

Let us consider a semi-infinite crystal filling the half space $Z<0$ as shown in Fig. 1. One can think of an extended slab of width L much larger than the skin depth δ, so that reflections from the back surface can be neglected. Electromagnetism radiation incident on this material will be scattered within the skin depth. One can describe the process as the absorption of one photon $(\omega_1, \underset{\sim}{K}_1, \mu_1)$ by the system and simultaneous emission of another photon $(\omega_2, \underset{\sim}{K}_2, \mu_2)$; ω, K and μ stand for frequency, wavevector and polarization of the photons. The frequency ω_2 can be greater or smaller than ω_1, giving rise to the so-called Stokes and antiStokes bands, respectively. The difference $\omega = \omega_2 - \omega_1$ is the so-called Raman frequency shift.

From a macroscopic point of view, scattering results from fluctuations of the optical properties of the media, characterized by the deviation $\delta\varepsilon$ of the local instantaneous value of the dielectric tensor with respect to its averaged value[7]. We write

$$\varepsilon_{ij}(\underset{\sim}{r},t)= \varepsilon^{o}(\underset{\sim}{r},t)\delta_{ij} + \delta\varepsilon_{ij}(\underset{\sim}{r},t) \tag{2-1}$$

for the dielectric constant of the material ($Z < 0$). In fact, $\delta\varepsilon$ can be considered as an effect of modulation of the dielectric tensor by periodic motions in the system. If $\{Q_\mu e^{i\omega_\mu t}\}$ denotes a set of coordinates which describe the motion that causes the scattering, one can write, in first approximation,

$$\delta\varepsilon_{ij}= \sum_{\mu} \frac{\delta\varepsilon_{ij}}{\partial Q_\mu} Q_\mu e^{i\omega_\mu t} = \sum_{\mu} \alpha_{ij,\mu} Q_\mu e^{i\omega_\mu t} \tag{2-2}$$

where $\alpha_{ij,\mu}$ is the (third rank) polarizability tensor[8,9].

In order to find the scattered intensity, we must find the scattered field. To do so, we proceed to solve the Maxwell equation for the vector potential $\underset{\sim}{A}(\underset{\sim}{r},t)$:

$$\nabla \times \nabla \times \underset{\sim}{A}(\underset{\sim}{r},t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\left[\hat{\varepsilon}(\underset{\sim}{r},t)\frac{\partial A(r,t)}{\partial t}\right] = 0 \tag{2-3}$$

where the dielectric tensor $\hat{\varepsilon}$ is

$$\hat{\varepsilon}(r,t) = \begin{cases} 1 & \text{for } Z>0 \\ \hat{\varepsilon}^{o}(r,t) + \delta\hat{\varepsilon}(r,t) & \text{for } Z>0 \end{cases} \tag{2-4}$$

which properly includes the modulation effect responsible for the scattering phenomena. Furthermore, we will assume that the exciting laser radiation is in the optical region and therefore it is safe to replace $\hat{\varepsilon}^{o}$ (r,t) by a constant background dielectric tensor $\hat{\varepsilon}^{o}$, i.e. $\hat{\varepsilon}^{o}_{\alpha\beta}(r,t)=\varepsilon^{o}\delta_{\alpha\beta}$(for $Z<0$) For simplicity we have considered a cubic material.

Equation (2-3) can be rewritten:

$$\sum_{\gamma} \Box_{\alpha\gamma} A_{\gamma}(\underset{\sim}{r},t) = -\frac{1}{c}\mathcal{J}_{\alpha}(\underset{\sim}{r},t) \qquad (2\text{-}5)$$

where is the D'Alembertian operator

$$\Box_{\alpha\gamma} = \sum_{\rho} \mathrm{curl}_{\alpha\rho}\, \mathrm{curl}_{\rho\gamma} + \theta(-Z)\,\delta_{\alpha\gamma}\left(\frac{\varepsilon^{o}}{c^{2}}\right)\frac{\partial^{2}}{\partial t^{2}} \qquad (2\text{-}6)$$

and

$$\mathrm{curl}_{\alpha\rho} = \sum_{3} \varepsilon_{\alpha\beta\rho}\frac{\partial}{\partial X_{\beta}}\,, \qquad (2\text{-}7)$$

where $\varepsilon_{\alpha\beta\rho}$ are the Levi-Civita symbols[10,11]. Finally, $\underset{\sim}{\mathcal{J}}$ is the "current"

$$\underset{\sim}{\mathcal{J}}(\underset{\sim}{r},t) = \frac{\theta(-Z)}{c}\,\frac{\partial}{\partial t}\left[\delta\hat{\varepsilon}(\underset{\sim}{r},t)\,\frac{\partial A(r,t)}{\partial t}\right] \qquad (2\text{-}8)$$

In order to solve Eq.(2-5), we will find the matrix Green function G which satisfies

$$\sum_{\gamma} \Box_{\alpha\gamma} G_{\gamma\beta}(\underset{\sim}{r},\underset{\sim}{r}';t-t') = \delta_{\alpha\beta}\,\delta(t-t')\,\delta(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{r}') \qquad (2\text{-}9)$$

As is well known, the complete solution to Eq. (2-5) is of the form

$$A_{\alpha}(\underset{\sim}{r},t) = A_{\alpha}^{(h)}(\underset{\sim}{r},t) + \frac{1}{c}\sum_{\beta}\int d^{3}r'dt'\,G_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{r},\underset{\sim}{r}';t-t')\,\mathcal{J}_{\beta}(\underset{\sim}{r}',t') \qquad (2\text{-}10)$$

where $A_{\alpha}^{(h)}$ is the solution of the homogeneous equation, i.e. with $\delta\varepsilon=0$ (Ref.11). The second term in Eq.(2-10) is the scattered field which we will designate as $A^s(r,t)$. The first order approximation in the fluctuation $\delta\varepsilon$ is obtained by replacing $\mathcal{J}_\beta(r',t')$ on the right hand side of Eq. (2-10) by

$$\mathcal{J}^{(h)}_\beta(\underset{\sim}{r}',t') = \frac{\theta(-Z')}{c}\frac{\partial}{\partial t'}\left[\delta\hat{\varepsilon}(\underset{\sim}{r}',t')\ \frac{\partial A^{(h)}_\beta(\underset{\sim}{r}',t')}{\partial t'}\right] \tag{2-11}$$

The scattered field is then given by

$$E^s_\alpha(\underset{\sim}{r},t) = -\frac{1}{c}\frac{\partial A^s_\alpha(\underset{\sim}{r},t)}{\partial t} = \frac{1}{c}\sum_\beta \int d^3r'\ dt'\frac{\partial}{\partial t}\left[G_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{r},\underset{\sim}{r}';t-t')\right]$$

$$\mathcal{J}^{(h)}_\beta(\underset{\sim}{r}',t'). \tag{2-12}$$

At this point, it is convenient to introduce the Fourier transforms defined by the equations

$$G_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{r},\underset{\sim}{r}';t-t') = \int \frac{d^2k_\parallel d\omega}{(2\pi)^3}\,\mathcal{G}_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{K}_\parallel,\omega;\ z,z').\ \exp\{i|\underset{\sim}{K}_\parallel\,.$$

$$.(\underset{\sim}{r},\underset{\sim}{r}') - \omega(t-t')|\}, \tag{2-13a}$$

$$E^{(h)}_\alpha(\underset{\sim}{r},t) = \mathcal{E}_\alpha\ \exp\{i|\underset{\sim}{K}_2\ .\ \underset{\sim}{r} - \omega_o t|\} \tag{2-13b}$$

and

$$\delta\varepsilon_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{r},t) = \sum_q\ \delta\varepsilon_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{q})\ \exp\left[i(\underset{\sim}{q}.\underset{\sim}{r} - \omega_q t)\right] \tag{2-13c}$$

Here $\underset{\sim}{K}_\parallel$ and $\underset{\sim}{q}_\parallel$ are the components of the wavevector parallel to the sample surface. Since the plane (x,y) contains the sample surface, translational invariance implies that G depends only on the diferences x-x' and y-y'. The fluctuation $\delta\varepsilon$ is assumed to be produced by excitations of wavevector $\underset{\sim}{q}$ and frequency ω_q. After replacement of Eqs.(2-13a), (2-13b) and (2-13c) into Eq.(2-12), one gets

$$E^s_\alpha(\underset{\sim}{r},t)=\frac{\omega_o\omega_s}{c^2}\sum_q\int_{-\infty}^{0}dZ'\sum_{\beta\gamma}\mathcal{G}_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{K}^s_{\parallel},\ \omega_s;\ Z,Z').$$

$$.\delta\varepsilon_{\beta\gamma}\ (\underset{\sim}{q})\mathcal{E}_\gamma\ \exp\{i[Z(k_{2z}+\mathcal{Y}_z)+\underset{\sim}{r}.\underset{\sim}{K}^s_{\parallel}-\omega_s t]\}\tag{2-14}$$

where

$$\underset{\sim}{k}^s_{\parallel}=\underset{\sim}{K}^o_{\parallel}+\underset{\sim}{q}_{\parallel}\ ,\tag{2-15a}$$

$$\omega_s=\omega_o+\omega_q,\tag{2-15b}$$

which are the laws of parallel momentum and energy conservation.(Let us observe that $\underset{\sim}{K}^o_{\parallel}=\underset{\sim}{K}_{2\parallel}$).

Next we have to obtain the relationship between the unperturbed field $\underset{\sim}{E}^{(h)}$ in the medium and the incident field $\underset{\sim}{E}_o$, i.e., the Fresnel coefficients.Let $\underset{\sim}{E}_o$,$\underset{\sim}{E}^{(h)}$ and $\underset{\sim}{E}_r$ be incident, transmitted and reflected fields respectively. We shall consider separately the cases:

i) incident wave polarized with $\underset{\sim}{E}(E_o^{(\perp)})$ normal to the plane of incidence (x,z).

ii) incident wave polarized with $\underset{\sim}{E}(E_o^{(\parallel)})$ in the plane of incidence (x,z).

(i) In the conditions of Fig.2, the continuity of the tangential components of the dielectric and the magnetic fields implies[12]

$$E_o^{(\perp)}+E_r=\mathcal{E}_y,\tag{2-16a}$$

$$H_c\cos\theta_i-H_r\cos\theta_i=H^{(h)}\cos\theta_t,\tag{2-16b}$$

or

$$(E_o^{(\perp)} + E_r)\cos\,\theta_i = \frac{\varepsilon_2\mu_1}{\varepsilon_1\mu_2}^{1/2}\ \mathcal{E}_y\cos\theta_t \tag{2-16c}$$

since $H=(\epsilon\mu)^{\frac{1}{2}}$ E. Solving this system of equations, one obtains the well known Fresnel equation[12]

$$\mathcal{E}_y = \frac{2(\varepsilon_1/\mu_1)^{1/2}\ \cos\theta_i}{(\varepsilon_2/\mu_2)^{1/2}\ \cos\theta_t + (\varepsilon_1/\mu_1)^{1/2}\ \cos\theta_i}\, E_o^{(\perp)} \tag{2-17}$$

On the other hand, the dispersion relation

$$c^2(k_{2x}^2 + k_{2z}^2) = \omega_o^2\varepsilon^0,$$

together with Snells' law $\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_t} = \left(\frac{1}{\varepsilon^0}\right)^{1/2}$, with $\varepsilon_1=1$ and $\varepsilon_2=\varepsilon^0$,

allows us to obtain the relationship

$$ck_{2z} = -\,k_2\cos\theta_t = \omega_o(\varepsilon^0 - \sin^2\theta_i)^{1/2},$$

and finally

$$\mathcal{E}_y = \frac{2(\omega_o/c)\cos\theta_i}{(\omega_o/c)\cos\theta_i - k_{2z}}\, E_o^{(\perp)}$$

$$\mathcal{E}_y \equiv \mathcal{J}_y^{(\perp)} E_o^{(\perp)}. \tag{2-18}$$

(ii) In the conditions of Fig.3, the continuity relations read:

$$H_o - H_r = H^{(h)}, \tag{2.19a}$$

$$\mathcal{E}_x = (E_o^{(\parallel)} + E_r)\ \cos\theta_i, \tag{2-19b}$$

$$(D_o - D_r)\sin\theta_i = D_z^{(h)}\ , \tag{2-19c}$$

and

$$k_{2x}\mathcal{E}_x + k_{2z}\mathcal{E}_z = 0 \qquad (2\text{-}19d)$$

since div $E^{(h)} = 0$.

This gives a system of four equations for the four quantities $\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_z$, H_r and $H^{(h)}$. Straightforward but redious algebra, whose detais we omit here, permits us to obtain the solutions

$$\mathcal{E}_z = \frac{2(\omega_o/c)\sin\theta_i\cos\theta_i}{(\omega_o\varepsilon^o/c)\ \cos\theta_i - k_{2z}}\, E_o^{(\parallel)}$$

or

$$\mathcal{E}_z \equiv \mathcal{F}_z^{(\parallel)} E_o^{(\parallel)}, \qquad (2\text{-}20)$$

and

$$\mathcal{E}_x = \frac{2\cos\theta_i k_{2z}}{k_{2z} - (\omega_o\varepsilon^o/c)\cos\theta_i}\, E_o^{(\parallel)}$$

or

$$\mathcal{E}_x \equiv \mathcal{F}_x^{(\parallel)} E_o^{(\parallel)} \qquad (2\text{-}21)$$

In short notation, Equations (2-18), (2-20) and (2-21) can be written using equation (2-13b), as

$$\mathcal{E}_\alpha = \sum_\lambda \mathcal{F}_\alpha^\lambda\, E_o^\lambda$$

where $\lambda = \parallel$ (parallel), $\perp$(perpendicular).

We proceed now to obtain the Fourier transform of the matrix Green function. To simplify the mathematical handling of Eq.(2-9) we will choose $k_\parallel$ along the x-direction. Later on we wil remove this restriction by performing a rotation in the (x,y) plane. Using Eq.(2-13a) and the integral representation of the δ-function, we have

$$\delta(\underset{\sim}{r} - \underset{\sim}{r}')\delta(t - t') = \frac{1}{(2\pi)^4}\int d^3k\int d\omega \exp\{i[\underset{\sim}{K}.(\underset{\sim}{r}-\underset{\sim}{r}') - \omega(t-t')]\}$$

Therefore, the system of equations (2-9) becomes

$$ik_{\parallel}\frac{\partial}{\partial z}\mathcal{G}_{zx} - \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^0(z)\right]\mathcal{G}_{xx} = \delta(z - z'), \tag{2-22a}$$

$$\left[k_{\parallel}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^0(Z)\right]\mathcal{G}_{yx} - \frac{\partial^2}{\partial z^2}\mathcal{G}_{yx} = 0, \tag{2-22b}$$

$$ik_{\parallel}\frac{\partial}{\partial z}\mathcal{G}_{xx} + \left[k_{\parallel}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^0(z)\right]\mathcal{G}_{zx} = 0, \tag{2-22c}$$

$$ik_{\parallel}\frac{\partial}{\partial z}\mathcal{G}_{zy} - \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^0(z)\right]\mathcal{G}_{xy} = 0, \tag{2-22d}$$

$$\left[k_{\parallel}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^0(z)\right]\mathcal{G}_{yy} - \frac{\partial^2}{\partial z^2}\mathcal{G}_{yy} = \delta(z - z'), \tag{2-22e}$$

$$ik_{\parallel}\frac{\partial}{\partial z}\mathcal{G}_{xy} + \left[k_{\parallel}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^0(z)\right]\mathcal{G}_{zy} = 0, \tag{2-22f}$$

$$\left[k_{\parallel}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^0(z)\right]\mathcal{G}_{yz} - \frac{\partial^2}{\partial z^2}\mathcal{G}_{yz} = 0, \tag{2-22h}$$

$$ik_{\parallel}\frac{\partial}{\partial z}\mathcal{G}_{zz} - \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^0(z)\right]\mathcal{G}_{xz} = 0, \tag{2-22g}$$

$$ik_{\parallel}\frac{\partial}{\partial z}\mathcal{G}_{xz} + \left[k_{\parallel}^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^0(z)\right]\mathcal{G}_{zz} = \delta(z-z'). \tag{2-22i}$$

The components $\mathcal{G}_{xy}$, $\mathcal{G}_{yx}$, $\mathcal{G}_{yz}$ and $\mathcal{G}_{zy}$ are zero in the chosen system of cartesian axes. To solve this system of differential equations we must establish the boundary conditions . Eq. (2-10) tells us that $G_{\alpha\beta}$ satisfies the same boundary conditions at the sample surface (z = 0) as the field components A_α, for any β. This is so because of the arbitrariness of the "source" $\mathcal{J}$ which depends on the material and the exciting radiation; therefore

$$\mathcal{G}^{<}_{xx} = \mathcal{G}^{<}_{xx} \quad ; \quad \varepsilon^{0}\mathcal{G}^{<}_{zz} = \mathcal{G}^{>}_{zz} \tag{2-23a}$$

and

$$\varepsilon^{0}\mathcal{G}^{<}_{zx} = \mathcal{G}^{>}_{zx} \quad ; \quad \mathcal{G}^{<}_{xz} = \mathcal{G}^{>}_{xz} \tag{2-23b}$$

are the continuity laws for the tangential component of E and transverse component of D, respectively. The signs < and > stand for values of $\mathcal{G}$ at the interface, in the material medium and in the vacuum, respectively. These sets of conditions allows us to determine the two integration coefficients of the system of Equations (2-22a) and (2-22c) and the system of Equations (2-22g) and (2-22i).

The component $\mathcal{G}_{yy}$ satisfies by itself a second order differential equation. The boundary conditions for it are

$$\mathcal{G}^{<}_{yy} = \mathcal{G}^{>}_{yy} \tag{2-24a}$$

(continuity of tangential component of E)

and

$$\frac{\partial \mathcal{G}^{<}_{yy}}{\partial z} = \frac{\partial \mathcal{G}^{>}_{yy}}{\partial z} \tag{2-24b}$$

which involves the continuity of the tangential component of the magnetic field related to $\mathcal{G}$ through the Maxwell equation $(\nabla \times E)_x = \frac{\partial E_y}{\partial z} =$

$= \frac{\omega\mu}{c} H_x$ and Eq. (2-10).

Appendix I contains the calculations involved in the solution of system (2-22).

In matrix form, we can write

$$\hat{\mathcal{G}}(z,z';\underset{\sim}{x}k_{\parallel},\omega) = \left(\frac{c}{\omega}\right)^2 \hat{\Gamma}(\underset{\sim}{x}k_{\parallel},k_z,\mathcal{K}_z;\omega)\,.\frac{\exp\{i(zk_z + z'\mathcal{K}_z)\}}{k_z - \varepsilon^0 k_z} \tag{2-25}$$

where

$$\hat{\Gamma}(\underset{\sim}{x}k_{\parallel},k_z,\mathcal{K}_z;\omega) = \begin{pmatrix} ik_z\mathcal{K}_z & 0 & ik_{\parallel}\mathcal{K}_z \\ 0 & -i\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\frac{\mathcal{K}_z - \varepsilon^0 k_z}{\mathcal{K}_z - k_z} & 0 \\ -ik_{\parallel}k_z & 0 & -ik_{\parallel}^2 \end{pmatrix} \tag{2-26}$$

Let us recall the fact that this result corresponds to the particular geometry in which $K_{\parallel}$ is in x-direction. Generalization to arbitrary orientation of K can be done simply by performing a rotation of angle ϕ in the (x,y) plane, the transformation matrix being

$$R(\Phi) \begin{pmatrix} \frac{k_x}{k} & -\frac{k_y}{k} & 0 \\ \frac{K_y}{k} & \frac{k_x}{k} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{2-27}$$

with $\tan\Phi = k_y/k_x$.

The matrix Γ of Eq.(2.26) in the new reference frame, i.e., after performing the similarity transformation $R\Gamma R^{-1}$, becomes

$$\Gamma(\underset{\sim}{k}_{\parallel},k_z,\mathcal{K}_z;\ ) = R\Gamma R^{-1}, \tag{2-28}$$

whose matrix elements are

$$\Gamma_{11} = i\frac{\mathcal{K}_z k_z k_x^2}{k_{\parallel}^2} - i\left(\frac{\omega k_y}{k_{\parallel} c}\right)^2 \frac{\mathcal{K}_z - \varepsilon^0 k_z}{\mathcal{K}_z - k_z},$$

$$\Gamma_{12} = i\frac{\mathcal{K}_z k_z k_x k_y}{k_{\parallel}^2} + i\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{k_x k_y}{k_{\parallel}^2} \frac{\mathcal{K}_z - \varepsilon^0 k_z}{\mathcal{K}_z - k_z} = \Gamma_{21}$$

$$\Gamma_{13} = ik_x k_z;$$

$$\Gamma_{22} = ik_z k_z k_y^2 - i\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{k_x}{k_{\parallel}} \frac{\mathcal{K}_z - \varepsilon^0 k_z}{\mathcal{K}_z - k_z}, \quad \Gamma_{23} = ik_y k_z;$$

$$\Gamma_{31} = -ik_x\mathcal{K}_z, \quad \Gamma_{32} = -ik_y\mathcal{K}_z, \quad \Gamma_{33} = -ik_{\parallel}^2.$$

The conditions of transversality of the scattered electromagnetic field is contained in matrix Γ since it has the property

$$\sum_{\alpha} k_\alpha \Gamma_{\alpha\beta} = 0, \tag{2-29}$$

which implies (cf. Eq. 2-14)

$$\sum_{\alpha} k_\alpha E_\alpha^s = 0.$$

Inserting Equations (2-25), (2-18), (2-20) and (2-21) ~~into Eq. (2-14)~~, we obtain

$$E_\alpha^s(\underset{\sim}{r},t) = (\omega_o^{\omega}/c)^2 \sum_q \sum_{\beta\gamma} \sum_\lambda (c/\omega_s)^2\, \Gamma_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{k}_{\parallel}^s, k_z^s, \mathcal{K}_z^s; \omega_s).$$

$$\delta\varepsilon_{\beta\gamma}(q)\mathcal{F}_\gamma^\lambda\, E_{oi}^\lambda\, \frac{\exp\{i(\underset{\sim}{r}\cdot\underset{\sim}{K}^s - \omega_s t)\}}{i(\mathcal{K}_z^s - \varepsilon^0 k_z^s)(q_z + \mathcal{K}_z^s + k_{2z})}, \tag{2-30}$$

where we used

$$\int_{-\infty}^{0} dz' \exp\{iz'(q_z+k_z^s+k_{2z})\} = -i(q_z+k_z^s+k_{2z})^{-1}$$

We recall the fact that in Eq.(2-30) the conservation laws of Eqs. (2-15a) and (2-15b) are implicit. The latter contains a dependence, through ω_q, on the z-component of the wavenumber of the crystal excitation. Since for most cases ω_q can be neglected in comparison with the frequency of the exciting radiation, we can write $|k_{\parallel}^s| \simeq |k_{\parallel}^o|$. Using this fact and considering Fig.4 one easily finds the angle θ_s between the propagation direction of the scattered radiation and the normal to the material surface in terms of the parallel components of q, which results in

$$\sin^2\theta_s \simeq \left(\frac{cq_y}{\omega_o}\right)^2 + \left(\sin\theta_i + \frac{cq_x}{\omega_o}\right)^2 \qquad (2\text{-}31)$$

3. THE SCATTERING CROSS SECTION

We shall now calculate the scattering cross section, i.e., the ratio of energy scattered per unit time, per solid angle (in direction k^s), per unit frequency and unit area, to the flux of incident energy,

$$\frac{V|E^s|^2/4\pi}{c|E^o|^2/4\pi} \qquad (3\text{-}1)$$

Using Eqs. (2-30) and (2-2), one obtains

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{V^2}{(2\pi)^3}\left(\frac{\omega_o}{c}\right)^4 \cos\theta_s \frac{1}{c|E_o|^2} \int dq_z \sum_{\alpha\mu}$$

$$\Big|\sum_{\beta\gamma}\sum_{\lambda}\Gamma_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{k}^{s}_{\parallel},\ k^{s}_{z},\ \mathcal{K}_{z};\omega_s)\,\alpha_{\beta\gamma\mu}\frac{(c\omega_o/\omega_s^2)}{(\mathcal{K}^{s}_{z}-\varepsilon^{o}k^{s}_{z})}\ .$$

$$\frac{\mathcal{F}^{\lambda}_{\gamma}\,E^{\lambda}_{oi}}{(q_z+\mathcal{K}^{s}_{z}+k_{2z})}\Big|^2\ \langle Q^{*}_{\mu}(q)\,Q_{\mu}(q)\rangle\omega. \qquad (3\text{-}2)$$

We have used the fact that, for radiation scattered in the K^s direction, within a solid angle $d\Omega$, $q_{\parallel}$ remains contant. The number of modes for fixed q_z is $(d^2 q_{\parallel}/(2\pi)^2)A$, with A the area of the laser beam incident on the sample. Considering the conservation law for the parallel components of momentum and transforming to spherical coordinates we have

$$d^2 q_{\parallel} \simeq \left(\frac{\omega_o}{c}\right)^2 \cos\theta_s d\Omega \qquad (3\text{-}3)$$

In Eq.(3-2), the wavevector $\mathcal{K}_z$ in the media have real and imaginary parts $\mathcal{K}'_z + i\mathcal{K}''_z$. The integral

$$\int\frac{dq_z}{2\pi}\ \frac{1}{\left|(\mathcal{K}^{s'}_{z}+k_{2z}+q_z)^2+(\mathcal{K}^{s''}_{z}+k''_{2z})^2\right|} \qquad (3\text{-}4)$$

is the so called scattering coherence length.

Let us stress the fact that we have been considering materials with finite skin depth much smaller than the sample thickness. That implies that k''_{2z} is not zero and that coherence length of Eq.(3-4) is finite. In case of Raman scattering by transparent materials, conservation of the normal component of the wavevector removes the singularity at $q_z = \mathcal{K}^{s'}_{z} + k'_{2z}$.

Furthermore, when $\delta \ll \lambda$, i.e., $k''_{2z} \gg k^{o}$ and $|\varepsilon| \gg 1$, an analysis of Fresnel coefficients shows that, for any orientation of the incident field, the transmitted field is nearly parallel to the surface and, consequently , the same happens to the scattered field. This is important to take into account when considering the experimental set up. Finally, we will make some considerations regarding the quantity $\langle Q^*Q\rangle_\omega$ in Eq.(3-2) by means of the approach of Landau and Lifshitz[13]. This quantity is the Fourier transform (in space and time) of the time dependent correlation function $\phi(t - t') = \langle Q^*(t)Q(t')\rangle$ (Ref.14). In fact, since $Q^*(t)$ and $Q(t)$ are quantum mechanical operators defined at different times, they do not commute generally. Thus, it is more convinient to write

$$\phi(t - t') = (1/2)\langle |Q(t),Q(t')|_+\rangle; \qquad (3\text{-}5)$$

the average refers to a particular stationary state.

Let us assume that the system is in the presence of a harmonic external perturbation, the interaction energy being

$$V(t) = -(1/2)|\, F_o Q^*(t)\exp\{-i\omega t\} + F_o^* Q(t)\exp\{i\omega t\}|. \qquad (3\text{-}6)$$

Under the action of this perturbation, the transition probability per unit time from state $|n\rangle$ to state $|m\rangle$, at $T=0^oK$ is $(\hbar = 1)$

$$W_{nm} = \frac{\pi|F_o|^2}{2}|Q_{nm}|^2\{\delta(\omega + \omega_{nm}) + \delta(\omega + \omega_{nm})\} \qquad (3\text{-}7)$$

where $\omega_{nm} = E_n - E_m$ $(\hbar = 1)$.

The mean energy dissipation A per unit time is

$$A = \sum_m \omega_{mn} W_{nm} = \frac{|F_o|^2}{2}\alpha(\omega) = \frac{|F_o|^2}{2}\omega\chi''(\omega), \qquad (3\text{-}8)$$

where $\alpha(\omega)$ is the called absorption coefficient and χ'' is the imaginary part of the generalized susceptibility:

$$\chi(\omega) = \sum_m |Q_{nm}|^2 \left\{\frac{1}{\omega + \omega_{nm} - is} + \frac{1}{\omega + \omega_{mn} + is}\right\} \qquad (3\text{-}9)$$

At finite temperatures $T \neq 0$, the previous derivations continue to be valid except for the fact that, because the system is no longer in a pure quantum mechanical state but in mixed states, the average values in Eq. (3-5) must be replaced by the statistical average

$$\langle \ldots \rangle = \mathrm{Tr}\ \langle \ldots \rho \rangle, \qquad (3\text{-}10a)$$

where ρ is the density matrix

$$\rho = \frac{e^{-\beta Ho}}{Z_o} \qquad (3\text{-}10b)$$

with Z_o the partition function

$$Z_o = \mathrm{Tr}\{ e^{-\beta Ho} \} \qquad (3\text{-}10c)$$

A straightforward calculation lead us to the relationship

$$\chi''(\omega) = \pi |1 - e^{-\beta\omega}| \sum_{mn} w_n |Q_{nm}|^2\ \delta(\omega, + \omega_{nm}), \qquad (3\text{-}11)$$

where

$$w_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z_o} .$$

Similarly, one easily finds that

$$\langle Q^*Q \rangle_\omega = (1/2)\ 1 + e^{-\beta\omega}| \sum_{mn} w_n\ |Q_{nm}|^2 \delta\ \omega + \omega_{nm}) \qquad (3\text{-}12)$$

Comparing Eqs. (3-11) and (3-12), we can write

$$\langle Q^*Q \rangle_\omega = (1/\pi)\ \{ (1/2) + |e^{\beta\omega} - 1|^{-1} \} \chi''\ (\omega). \qquad (3\text{-}13)$$

This important formula (the fluctuation-dissipation theorem) connects the fluctuation of physical quantities with dissipative properties of the system[14,15].

Introducing Eq.(3-13) into Eq.(3-2), we obtain a formula for the Raman scattering cross section (RSCS):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{V^2}{(2\pi)^3}\left(\frac{\omega_o}{c}\right)^4 \cos\theta_s \frac{1}{c|\underset{\sim}{E}_o|^2}\left[n(\omega)+1\right] .$$

$$\int \frac{dq_z}{\pi} \sum_\alpha \sum_\mu \Big| \sum_{\beta\gamma} \sum_\lambda \Gamma_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{K}^s_{\parallel}, k^s_z, \mathbf{k}^s_z; s) \frac{c\omega_o}{\omega^2_s} .$$

$$. \alpha_{\beta\gamma,\mu} \frac{\mathscr{F}^\lambda_\gamma E^\lambda_{\varrho i}}{(\mathbf{k}^s_z - \epsilon^\circ k^s_z)(q_z + \mathbf{k}^s_z + k_{2z})} \Big|^2 \operatorname{Im}\chi_\mu(\omega,\underset{\sim}{q}) , \qquad (3\text{-}14)$$

where $n(\omega) = |e^{\beta\omega} - 1|^{-1}$ and $\omega = \omega_s - \omega_o$

It is important to notice that in writing Eq. (3-14), we have replaced the term (1/2) in Eq. (3-13) by 1. This is so because Stokes and anti-Stokes processes do not get lumped together and the thermal factor in the fluctuation-dissipation theorem is $[n(\omega) + 1]$ (Ref. 16). This factor correctly appears when the Raman spectra is obtained using the Green's function formalism[17].

4. CONCLUSION

Eq. (3-14) directly connects the RSCS with a correlation function or imaginary part of a generalized susceptibility. This correlation function, in fact the line-shape function contains practically all the information on the Raman scattering spectra of materials. This, once again, shows the importance and inevitability of the use of correlation functions to describe physical measurements[14]. This formulation is also very convenient since it allows for immediate connection with field theoretical methods. This is not always necessary but very often convenient, mainly in cases of a system of strongly interacting particles, so that relaxation effects, collective excitation, final state interactions,etc.,can be dealt with more easily.

To end this presentation, we would like to emphasize that surface inelastic scattering of light could be in a near future an important tool in the study of a number of interesting problems like electronics excitation in normal and non-normal metals, semiconductor-semimetal transitions, thin film superconductors, etc..

One of us (F.G.R.) would like to express his acknowledgments to the FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO (FAPESP) for financial support.

<u>APPENDIX</u>: Solution of the system (2-23)

The matrix elements $\mathcal{G}_{zx}$ and $\mathcal{G}_{xx}$ are coupled by Eqs.(2-22a) and (2-22c). The boundary conditions are given by Eqs. (2-23a) and (2-23b). Using Eq.(2-22c), one may write Eq. (2-22a) as an equation for $\mathcal{G}_{xx}$ alone, i.e.,

$$\mathcal{G}_{zx} = -i \frac{k_\parallel \frac{\partial}{\partial z} \mathcal{G}_{xx}}{k_\parallel^2 - (\omega/c)^2 \varepsilon^0} \quad \text{(A-1)}$$

and

$$\left[\frac{\partial}{\partial z^2} + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon^0 - k_{\|}^2\right] \mathcal{G}_{xx} = - \frac{c^2}{\omega^2 \varepsilon^0}\left[\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon^0 - k_{\|}^2\right] \delta(z - z') \qquad \text{(A-2)}$$

Defining

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon^0 - k_{\|}^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon^0 - k_x^2 = \mathbf{k}_z^2$$

and

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_{\|}^2 = k_z^2,$$

one can write

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \mathbf{k}_z^2\right] \mathcal{G}_{xx} = - \frac{c^2 \mathbf{k}_z^2}{\omega^2 \varepsilon^0} \delta(z - z') \qquad \text{(A-3)}$$

for $z < 0$. For $z > 0$, the equation is

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + k_z^2\right] \mathcal{G}_{xx} = 0, \qquad \text{(A-4)}$$

which has the simple solution

$$\mathcal{G}_{xx}^{(h)} = A \exp\{izk_z\} \qquad \text{(A-5)}$$

when using outgoing-wave boundary condition.

The solution to Eq.(A-3) is a superposition of the solution of the homogeneous equation, i.e.,

$$\mathcal{G}_{xx}^{(p)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{2\pi} \tilde{\mathcal{G}}_{xx}(k) \exp\{ ik(z - z')\}$$

and

$$\delta(z - z') = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dz}{2\pi} \exp\{ik(z - z')\}$$

Substituting these expressions into Eq. (A-3), we obtain

$$\mathcal{G}^{(p)}_{xx} = \frac{c^2\kappa_z^2}{\omega^2\varepsilon^0} \int \frac{dk}{2\pi} \frac{\exp\{ik(z - z')\}}{(k^2 - \kappa_z^2)} \qquad \text{(A-7)}$$

which after integration (recalling that for an absorptive media $\mathrm{Im} k_z < 0$ gives

$$\mathcal{G}^{(p)}_{xx} = -i \frac{c^2\kappa_z^2}{2\omega^2\varepsilon^0} \exp\{-i\kappa_z(z - z')\} \qquad \text{(A-8)}$$

Substituting Eqs. (A-5), (A-6) and (A-8) into Eq. (A-1), one obtains

$$\mathcal{G}_{xx} = \begin{cases} -A\dfrac{k_{\parallel}}{k_z} \exp\{izk_z\} & (z > 0) \\ -B\dfrac{k_{\parallel}}{\kappa_z} \exp\{iz\kappa_z\} - i\dfrac{c^2 k_{\parallel}\kappa_z}{2\omega^2\varepsilon^0} \exp\{-i(z - z')\kappa_z\} & (z < 0) \end{cases} \qquad \text{(A-9)}$$

The boundary conditions of Eqs. (2-23a) and (2-23b) allows us to determine the parameters A and B. In fact, since we are interested in the scattered wave (for z > 0), we only need to determine A. Straightforward algebra produces

$$\mathcal{G}_{xx} = \frac{ic^2 k_z\kappa_z}{\omega^2(\kappa_z - \varepsilon^0 k_z)} \exp\{i(z'\kappa_z + zk_z)\} \qquad \text{(A-9a)}$$

$$\mathcal{G}_{zx} = -\frac{ic^2 k_{\parallel}\kappa_z}{\omega^2(\kappa_z - \varepsilon^0 k_z)} \exp\{i(z'\kappa_z + zk_z)\} \qquad \text{(A-9b)}$$

Next, we consider the element $\mathcal{G}_{yy}$, which satisfies

$$\left[k_{\parallel} - \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^0\right]\mathcal{G}_{yy} - \frac{\partial^2}{\partial z^2}\mathcal{G}_{yy} = \delta(z - z').$$

Using the same method as before and the boundary conditions, Eqs.(2-24a) and (2-24b), we obtain

$$\mathcal{G}_{yy} = \frac{i}{k_z - \kappa_z} \exp\{i(zk_z - z'\kappa_z)\} \qquad \text{(A-10)}$$

Finally, we need to calculate the terms $\mathcal{G}_{xz}$ and $\mathcal{G}_{zz}$, Fourier transforming Eqs.(2-22i) and (2-22g) one obtains

$$k_{\parallel} k \tilde{\mathcal{G}}_{zz} + \kappa_z^2 \tilde{\mathcal{G}}_{zz} = -1 \qquad \text{(A-11a)}$$

and

$$k_{\parallel} k \mathcal{G}_{zz} + \left[\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon^0 - k^2\right] \tilde{\mathcal{G}}_{xz} = 0 \qquad \text{(A-11b)}$$

By substituting , we find

$$\tilde{\mathcal{G}}_{xz} = -\frac{c^2}{\omega^2 \varepsilon^0} \frac{k_{\parallel} k}{(k^2 - \kappa_z^2)},$$

whose inverse transformation is

$$\mathcal{G}_{xz}^{(p)} = -\frac{ic^2 k_{\parallel}}{2\omega^2 \varepsilon^0} \exp\{i(z - z')\kappa_z\}; \qquad \text{(A-12)}$$

therefore,

$$\mathcal{G}_{xz} = \begin{cases} E \exp\{izk_z\} & \text{for } z > 0 \\ F \exp\{iz\kappa_z\} - i\dfrac{c^2 k}{2\omega^2 \varepsilon^0} \exp\{i(z-z')\kappa_z\} & \text{for } z < 0 \end{cases}$$

and

$$\mathcal{G}_{zz} = \begin{cases} -E\left(\dfrac{k_{\parallel}}{k_z}\right) \exp\{izk_z\} & \text{for } z > 0, \\ F\left(\dfrac{k_{\parallel}}{\kappa_z}\right) \exp\{iz\kappa_z\} - i\dfrac{c^2 k^2{}_{\parallel}}{2\kappa_z \omega^2 \varepsilon^0} \exp\{-i(z-z')\kappa_z\} & \text{for } z > 0 \end{cases}$$

With the help of boundary conditions Eqs. (2-22a) and, (2-22b), the coefficient E can be found:

$$E = \frac{c^2 k_{\parallel} k_z}{\omega^2} \frac{\exp\{iz'\kappa_z\}}{\kappa_z - \varepsilon^o k_z} \tag{A-13}$$

hence,

$$\mathcal{G}_{zz} = -i\frac{c^2 k_{\parallel}^2}{\omega^2} \frac{\exp\{i(z'\kappa_z + zk_z)\}}{\kappa_z - \varepsilon^o k_z} \tag{A-14a}$$

and

$$\mathcal{G}_{xz} = i\frac{c^2 k_{\parallel} k_z}{\omega^2} \frac{\exp\{i(z'\kappa_z + zk_z)\}}{\kappa_z - \varepsilon^o k_z}, \tag{A-14b}$$

which completes the determination of the matrix elements of Eq.(2-25).

REFERENCES

1. A. MOORADIAN, Raman Spectroscopy of Solids to be published in Laser Handbook. F.T.Arrechi and C.O,Schultz-Du Bois, Eds. North Holland Publishing Co.
2. J.P. RUSSEL, Appl. Phys. Lett. 6, 223 (1965).
3. D.W. FELDMAN, J.H. PARKER and M. ASHKIN, Phys. Rev. Lett. 21,607 (1968); Light Scattering Spectra of Solids I,p.389. Edited by G. B. Wright. Springer-Verlag, New York, 1969.
4. D.L.MILLS,A.A.MARADUDIN and E.BURSTEIN, Light Scattering Spectra of Solids I, p.399. Edited by G.B. Wright, Springer-Verlag, New York, 1969.
5. L.M. FRAAS, P.F.WILLIAMS and S.P.S. PORTO, Solid State Comm. 8, 2113 (1970).
6. A.A. ABRIKOSOV and L.A. FALKOVSKII, JETP 13, 179 (1961). See also S. Y. TONG and A.A. MARADUDIN, Mat. Res. Bull. 4, 563 (1969)
7. L.D. LANDAU and E.M. LIFSHITZ, Electrodynamics of Continuous Media, Ch. XIV. Addison-Wesley, New York, 1960.
8. S.P.S. PORTO, Light Scattering Spectra of Solids I, p.1. Edited by G.B. Wright. Springer-Verlag, New York, 1969.
9. E. BURSTEIN, Dynamical Processes in Solid State Optics, Edited by Kubo and H. Kamimura. W.A. Benjamin Inc., New York 1967.
10. E.BUTKOV, Mathematical Physics, p.685, Addinson-Wesley Publishing Co, Inc., New York, 1968.
11. A.A. ABRIKOSOV, L.P. GORKOV and I.E. DZYALOSHINSKII, Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics. Ch. 6. Prentice Hall, New Jersey 1966.
12. P.LORRAIN and D. CORSON, Electromagnetic Fields and Waves, W.H.

FREEMAN and Co, San Francisco 1970.

13. L.D. LANDAU and E.M. LIFSHITZ, " Statistical PHYSics", Ch. XII., Addinson-Wesley Publishing Co. Inc. New York 1960.

14. For a more detailed discussion of correlation functions and its relation to measurements, we refer the reader to P.C. MARTIN, in Probleme ã N-Corps. Edited by C. de Witt and R. Balian, Gordon and Breach, New York 1968

15. H.B. CALLEN and T.E. WELTON, Phys. Rev. 83, 34 (1951). R. Kubo, Progress in Physics-Many Body Problems - W.A. Benjamin Inc., New York 1969.

16. P.N. BUTCHER and N.R. OGG, Proc. Phys. Soc. 86,699 (1965); A. S. BARKER and R. LOUDON, to be published.

17. See, e.g., V. TYABLIKOV, Methods in the Quantum Theory of Magnetism. Plenum Press, 1967.

FIGURE CAPTIONS :

Figure I : It is shown the crystal,whose surface is in the (x,y)-plane,the reference frame and the wavevectors $\underset{\sim}{K}^{0}$ of the incident field , $\underset{\sim}{K}_{R}$ of the reflected field and $\underset{\sim}{K}_{2}$ of the transmitted field.

Figure II : Case of incident wave with electric field normal to the plane of incidence (x,y).

Figure III : Case of incident wave with electric field parallel to the plane of incidence (x,z).

Figure IV ; The scattering geometry .The relation between the angle of incidence and the angle of emergence of the scattered radiation is given in Eq.(II-31).

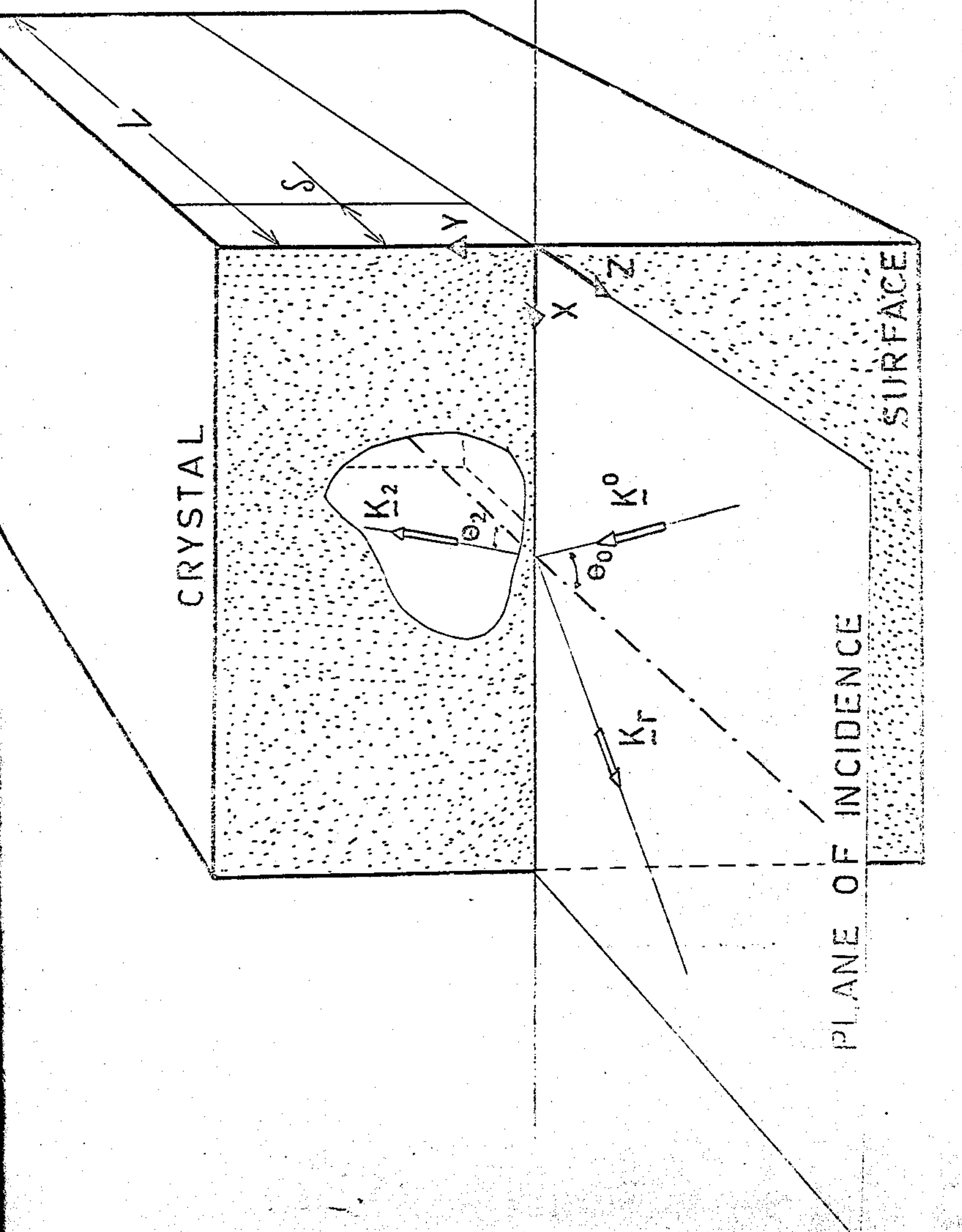
CRYSTAL
L
S
Y
X
Z
SURFACE
PLANE OF INCIDENCE
K_2
θ_2
K^0
θ_0
K_r

fig.1

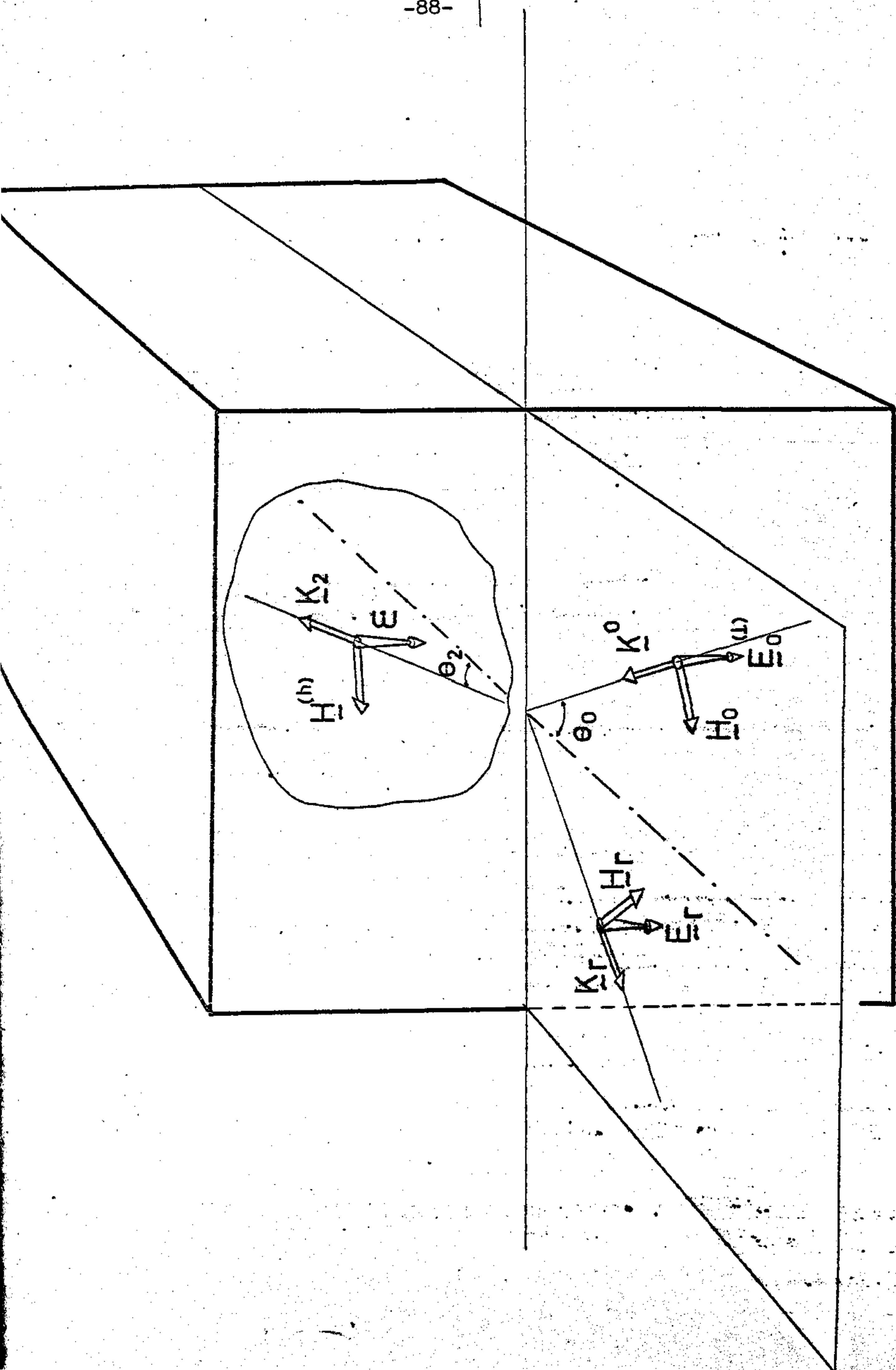
$\underline{K}_2$
$\underline{E}$
$\underline{H}^{(h)}$
θ_2
$\underline{K}^0$
$\underline{E}_0^{(\perp)}$
$\underline{H}_0$
θ_0
$\underline{H}_r$
$\underline{E}_r$
$\underline{K}_r$

fig 2

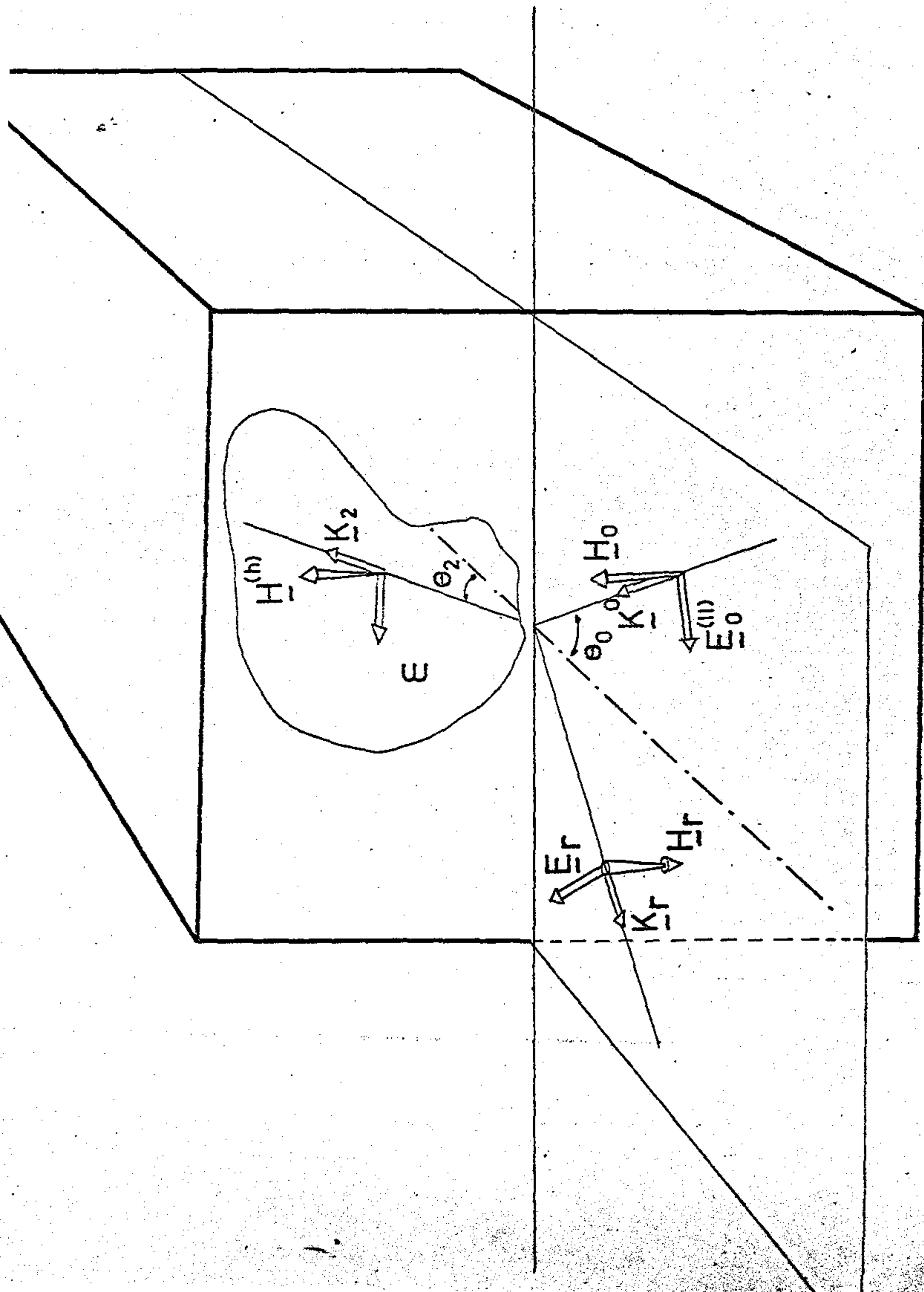

fig.3

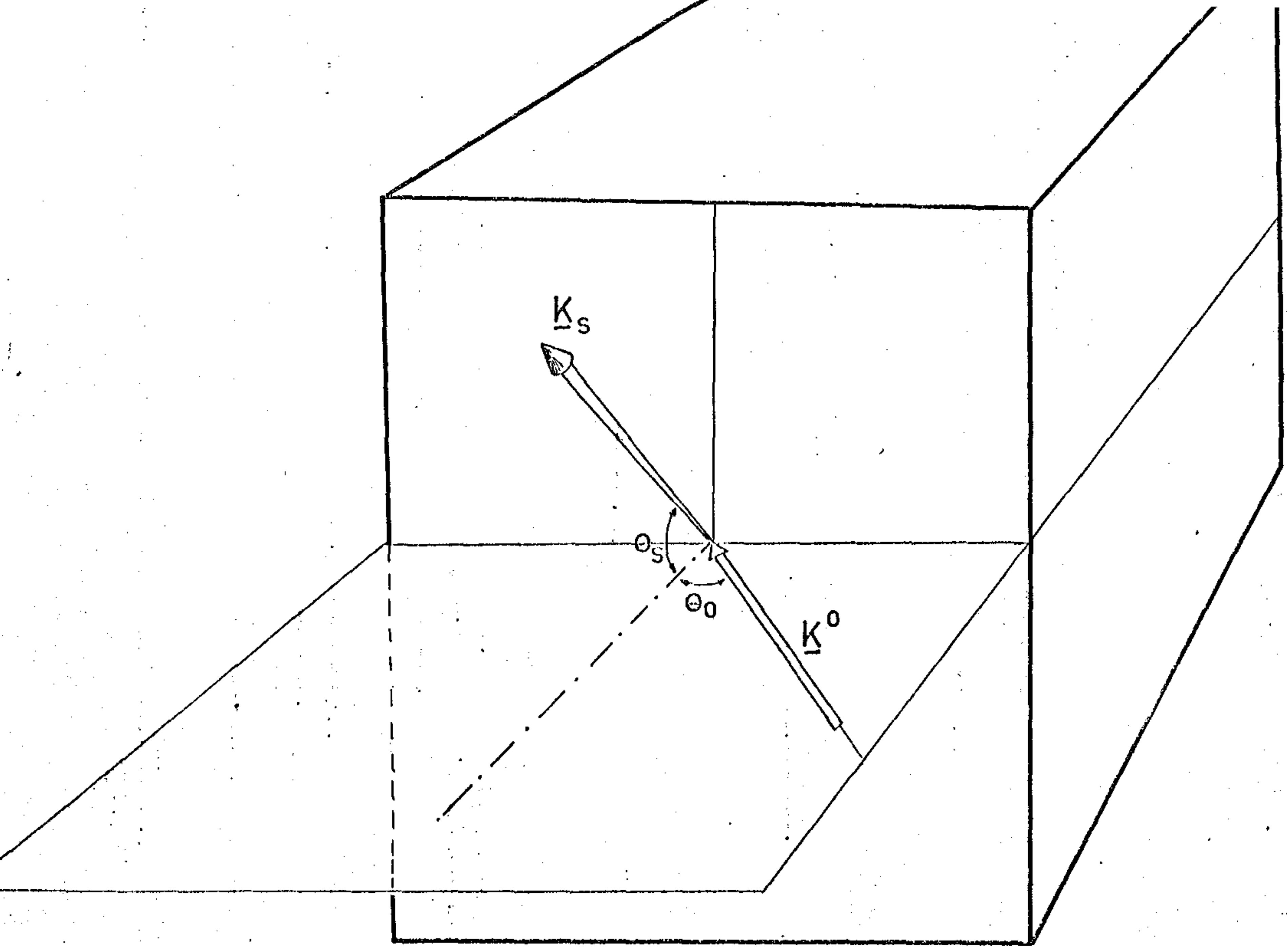

fig. 4

REFERENCIAS

(1) H. Eugene Stanley,
"Introduction To Phase Transitions and Critical Phenomena",Clarendon Press-Oxford (1971).

(2) L. D. Landau e E.M. Lifshitz,
"Statistical Physics",Addison-Wesley,1958.

(3) L.P. Kadanoff et. all,
Reviews of Modern Physics,39,395(1967).

(4) R. Luzzi,
"Fisica del solido I " (curso de),Bariloche vol.1,pg. 33, (1969) .

(5) V.L. Ginzburg ,
Soviet Physics,-Solid State _, 1824 (1960).

(6) A.P. Levanyuk e D.G. Sannikov ,
Soviet Physics-JEPT 33, 600 (1971).

(7) M. Balkanski,M.K. Teng e M. Nusimovici,
Phys. Rev. 176 , 1098 (1968) .

(8) C. Kittel,
Phys. Rev. 82 , 729 (1951)

(9) C. Kittel,
"Introduction to Solid State Physics"
terceira edição- Jonh Wiley ,pg. 418 (1968).

(10) I.F. Dzyaloshinskii,
Soviet Physics ,JEPT,19, 960 (1964);
A.M. de Graaf e R.Luzzi,
Nuovo Cim. 61B , 449 (1969) ;
R. Luzzi,
Rev. Brasil. Fis. (prelo)

(11) P.A. Fleury,
Comments on Solid State Physics ,vol.IV,5,149 (1972).

(12) L.D. Landau e E.M. Lifshitz,
"Electrodynamics of Continuous Media",
Addison-Wesley ,(1969).

(13) V.L. Ginzburg ,
Soviet Physics-USP 5, 649 (1963).

(14) N.N. Bogolyobov (Jr) e B.I. Sadovnikov,
Soviet Physics-JEPT 16, 482 (1962);
D.N. Zubarev,
Soviet Physics-USP 3, 320 (1960).

(15) J. Bardeen, L. Cooper e J. Schrieffer,
Phys. Rev. 108, 1175 (1957).

(16) Para um conhecimento elementar ver cap.21 do vol. 3 de R.P. Feynman, R.B. Leighton e M. Sands, "Feynman Lectures on Physics", Addison-Wesley ,(1965).

(17) G. Rickayzen ,
Phys. Rev. 115, 795 (1959).

(18) C. Kittel,
"Quantum Theory of Solids",cap.6,pg. 107 -
John Wiley and Sons.Inc. (1963).

(19) A.A. Abrikosov e L.A. Fal'kovskii ,
Soviet Physics-JEPT 13, 179 (1961).

(20) P.A.Wolff,
"Light Scattering Spectra of Solids I " G.B. Wright Ed. Springer-Verlag (1970).

xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

D E S U M A N I S M O

É preciso nos desumanizar
para sermos novamente humanos.
Homem é aquele que transcende
ao pequeno mundo auto-criado.
Fechado.
Mundo condicionado.
Trancado:
Mundo hábito.
Aferrolhado.
Mundo reflexo.
Limitado.
Que nos esmaga
como um cristal de rocha
a uma mosca.

... C'EST FINI L'HIVER !