



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**FABIO EDUARDO DE OLIVEIRA MEDEIROS**

**INVESTIGAÇÃO DO ESPECTRO DE FÔNONS ATRAVÉS DE**  
**ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA NO INFRAVERMELHO**

**FORTALEZA**

**2013**

FABIO EDUARDO DE OLIVEIRA MEDEIROS

**INVESTIGAÇÃO DO ESPECTRO DE FÔNONS ATRAVÉS DE  
ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA NO INFRAVERMELHO**

Monografia apresentada ao Bacharelado em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Física.

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala.

FORTALEZA

2013

**Catálogo da Publicação da Fonte**

Medeiros, Fabio Eduardo de Oliveira

Investigação do Espectro de Fônons Através de Espectroscopia de Refletância no Infravermelho. / Fabio Eduardo de Oliveira Medeiros. — Fortaleza / CE, 2013.

xx f.

Orientador: Alejandro Pedro Ayala.

Monografia (Bacharelado). Universidade Federal do Ceará. Programa de Graduação em Física.

1. Espectroscopia Vibracional - 2. Índice de Refração - 3. refletividade - 4. Função Dielétrica - 5. Ítrio Fluoreto de Lítio. I. Ayala, Alejandro. II. Universidade Federal do Ceará. III. Título.

UFC/BSF

CDD uvw.ij

Bibliotecário(a): Evelyn O'Connell CRB uv / ijk

---

Monografia sob o título “*Investigação do Espectro de Fônons Através de Espectroscopia de Refletância no Infravermelho*”, apresentada por **Fabio Eduardo de Oliveira Medeiros** em 20 de Dezembro de 2013, em Fortaleza, Ceará, Brasil e aprovada pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

### **Banca Examinadora**

---

(Orientador)

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala  
UFC

---

Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

UFC

---

Dr. José Alves de Lima Júnior

UFC

*“O teste de todo conhecimento é o experimento.  
Ele é o único juiz da verdade científica”*

Richard P. Feynman

## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a minha mãe, Gilcéa Batista de Oliveira Medeiros, que sempre me apoiou nas decisões que tomei em minha vida, estando todo o tempo presente e disposta a me ajudar fossem elas boas ou ruins. Ao meu pai, Miguel Archanjo de Medeiros Neto pelo, mesmo motivo, pois ele sempre esteve ao lado da minha mãe e da família. A minha irmã, Debora Raquel de Oliveira Medeiros, como ela faz parte da família, por bem ou por mal contribuiu pra pessoa que me tornei hoje. Agradeço também ao meu tio, Gilson Batista de Oliveira, pela ótima hospedagem e bons conselhos durante esses anos de graduação. Agradeço a minha namorada, Daniele Costa Ferreira, pelo companheirismo, carinho, dedicação, cuidado e compreensão que teve comigo durante todo esse tempo juntos. Aos meus padrinhos, Waldemar Caldeira de Castro e Nair de Jesus Prima, pelo carinho que sempre tiveram por mim. Ao professor Alejandro Pedro Ayala, agradeço pelo conhecimento transmitido, paciência, boa vontade nesses anos de orientação e principalmente pelas horas dos seus finais de semana, que dedicou a deixar esse trabalho mais apresentável. Aos professores Paulo de Tarso Cavalcante Freire e José Alves de Lima Júnior, agradeço por participarem da banca, pela atenção, sugestões e correções que fizeram para melhorar meu trabalho. Gostaria de agradecer também a minha avó, Maria Batista da Costa, pelo apoio que me deu durante toda a minha vida e como ela e minha mãe são as pessoas que mais gostariam de ver o seu “netinho” e seu “filhote” formado, dedico a elas esse trabalho.

## Resumo

Neste trabalho empregamos a técnica de espectroscopia de refletância no infravermelho distante para investigar o espectro de fônons do Fluoreto de ítrio e lítio ( $LiYF_4$ ) monocristalino. O modelo teórico necessário para descrever a refletância em sistemas uniaxiais foi discutido em detalhe. Além disto foi analisado o efeito das variáveis experimentais no mesmo. Com base nesta discussão foi escolhido o modelo estendido de Drude de osciladores duplamente amortecidos. Usando este modelo a constante dielétrica complexa e o índice de refração complexo foram determinados a partir dos resultados experimentais. Medidas polarizadas de refletância no infravermelho realizadas em cristais de  $LiYF_4$  cortados com diferentes orientações permitiram determinar os modos ativos no infravermelho ( $A_u$  e  $E_u$ ) deste material.

**Palavras-chave:** Espectroscopia vibracional, Índice de refração, Refletividade, Função dielétrica, Fluoreto de ítrio e lítio.

## Abstract

In this work we employ the technique of far-infrared reflectance spectroscopy to investigate the spectrum of phonons of yttrium lithium fluoride ( $LiYF_4$ ) monocrystalline. The need to describe the reflectance in uniaxial systems theoretical model was discussed in detail. In addition the effect of the experimental variables was analyzed in the same. Based on this discussion of the double-damped extended Drude oscillator model was chosen. Using this model the complex dielectric constant and complex refractive index were determined from experimental results. Measurements of polarized reflectance infrared held in  $LiYF_4$  crystals cut with different orientations were used to determine the infrared active modes ( $A_u$  e  $E_u$ ) of this material.

**Keywords:** Vibrational spectroscopy, Refractive index, Reflectivity, Dielectric function, Yttrium lithium fluoride.



# Lista de Tabelas

1.1	Regiões do infravermelho. . . . .	3
3.1	Parâmetros para a figuras 3.4. . . . .	30
4.1	Dados cristalográficos do $LiYF_4$ . . . . .	38
5.1	Parâmetros obtidos para os modos $A_u$ da amostra 3. . . . .	49
5.2	Parâmetros obtidos para os modos $E_u$ da amostra 3. . . . .	50
5.3	Comparação de $\bar{\nu}_{TO}$ e $\bar{\nu}_{LO}$ obtidos nesse trabalho com os obtidos na literatura, para os modos $A_u$ . . . . .	51
5.4	Comparação de $\bar{\nu}_{TO}$ e $\bar{\nu}_{LO}$ obtidos nesse trabalho com os obtidos na literatura, para os modos $E_u$ . . . . .	52

# Lista de Figuras

2.1	Onda eletromagnética plano polarizada em incidência normal com superfície. . . . .	13
3.1	Espectros: (a) função dielétrica, (b) espectro de refletividade e (c) dependência do índice de refração, todos para: $\bar{\nu}_{TO} = 200 \text{ cm}^{-1}$ , $\bar{\nu}_{LO} = 250 \text{ cm}^{-1}$ , $\gamma_{TO} = \gamma_{LO} = 0$ e $\epsilon_{(\infty)} = 6$ . . . . .	24
3.2	Espectros: (a) parte real da função dielétrica, (b) parte imaginária da função dielétrica, (c) parte real do índice de refração, (d) parte imaginária do índice de refração e (e) espectro de refletividade, todos para: $\bar{\nu}_{TO} = 200 \text{ cm}^{-1}$ , $\bar{\nu}_{LO} = 250 \text{ cm}^{-1}$ e $\epsilon_{(\infty)} = 6$ . Onde: (i) $\gamma_{TO} = \gamma_{LO} = 0$ , (ii) $\gamma_{TO} = 10 \text{ cm}^{-1}$ e $\gamma_{LO} = 30 \text{ cm}^{-1}$ e (iii) $\gamma_{TO} = 15 \text{ cm}^{-1}$ e $\gamma_{LO} = 60 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	27
3.3	Espectros: (a) parte real da função dielétrica, (b) parte imaginária da função dielétrica, (c) parte real do inverso d função dielétrica e (d) parte imaginária do inverso da função dielétrica, todos para: $\bar{\nu}_{TO} = 200 \text{ cm}^{-1}$ , $\bar{\nu}_{LO} = 250 \text{ cm}^{-1}$ , $\gamma_{TO} = 10 \text{ cm}^{-1}$ , $\gamma_{LO} = 30 \text{ cm}^{-1}$ e $\epsilon_{(\infty)} = 6$ . . . . .	29
3.4	Espectros pra múltiplas frequências de ressonância: (a) parte imaginária da função dielétrica (b) parte imaginária do inverso da função dielétrica e (c) espectro de refletividade, todos para parâmetros descritos na tabela 3.1. . . . .	31

3.5	Dependência do espectro de refletividade com o coeficiente de rugosidade $\beta$ : (i) para $\beta = 1$ (ii) para $\beta = 0,8$ e (iii) para $\beta = 0,6$ , todos para parâmetros descritos na tabela 3.1. . . . .	33
4.1	Espectros Raman do $LiYF_4$ [14]. . . . .	36
4.2	Espectros infravermelho do $LiYF_4$ [14]. . . . .	36
4.3	Fluoreto de ítrio e lítio - base molecular e estrutura cristalina. . . .	37
5.1	Orientação da estrutura cristalina em relação ao plano da amostra e aos ângulos de polarização do campo elétrico. (a) amostra 1, (b) amostra 2 e (c) amostra 3. . . . .	42
5.2	Espectros de refletividade da amostra 1 em relação aos ângulos de polarização do campo elétrico. . . . .	43
5.3	Espectros de refletividade da amostra 2 em relação aos ângulos de polarização do campo elétrico. . . . .	44
5.4	Espectros de refletividade da amostra 3 em relação aos ângulos de polarização do campo elétrico. . . . .	45
5.5	Comparação entre os espectros da amostra 1 e da amostra 3. . . . .	46
5.6	Comparação entre os espectros da amostra 1 e 2 com espectros obtidos por simulação. . . . .	47
5.7	Comparação dos modos $E_u$ das amostra 1, 2 e 3. . . . .	48
5.8	Ajuste de curva para os modos $A_u$ da amostra 3, onde: (i) são os pontos obtidos experimentalmente e (ii) é a curva ajustada. . . . .	49
5.9	Ajuste de curva para os modos $E_u$ da amostra 3, onde: (i) são os pontos obtidos experimentalmente e (ii) é a curva ajustada. . . . .	50
5.10	Comparação dos modos $A_u$ e $E_u$ das amostra 3 obtido neste trabalho com os obtidos em [14]. . . . .	51

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Propriedades Ópticas em Cristais</b>	<b>4</b>
2.1	Materiais Dielétricos . . . . .	6
2.2	Índice de Refração em Dielétricos Lineares Anisotrópicos . . . . .	7
2.3	Refletividade em Dielétricos Lineares Anisotrópicos . . . . .	11
2.4	Índice de Refração e Refletividade em Cristais . . . . .	17
2.5	A Função Dielétrica . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Espectros de Infravermelho</b>	<b>23</b>
3.1	Espectros de $\epsilon(\bar{\nu})$ , $n(\bar{\nu})$ e $\mathcal{R}(\bar{\nu})$ . . . . .	23
3.2	Reflexão Difusa . . . . .	32
<b>4</b>	<b>O Fluoreto de Ítrio e Lítio</b>	<b>34</b>
<b>5</b>	<b>Espectros de Infravermelho do <math>LiYF_4</math></b>	<b>40</b>
5.1	Metodologia . . . . .	40
5.2	Resultados Experimentais . . . . .	41
<b>6</b>	<b>Conclusão e Perspectivas</b>	<b>53</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A luz em todas as suas formas é chamada de *radiação eletromagnética*, seja ela, raios  $\gamma$ , raios  $X$ , ultravioleta, luz visível, infravermelho, micro-ondas ou até mesmo ondas de rádio e de televisão. Trata-se de ondas de origem eletromagnética que viajam com velocidade constante  $v$  e são caracterizadas por seu comprimento de onda  $\lambda$  e/ou sua frequência  $\nu$ , sendo estes normalmente a única diferença entre as distintas regiões do espectro eletromagnético citadas acima.

A espectroscopia vibracional é o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e as vibrações em um sólido, ou seja, o estudo da interação *fóton—fônon*. Sempre que se exita uma amostra com uma fonte de radiação, esta pode emitir e absorver radiação para determinadas frequências permitindo a observação de seu comportamento, o resultado da intensidade da luz (absorvida, transmitida ou refletida) em função da frequência é o chamado *espectro* da amostra. Diversas dessas técnicas desenvolvidas, nos permitem obter informações sobre a estrutura molecular e vibrações moleculares e a determinar constantes ópticas como o índice de refração, constante dielétrica, índices de absorção entre outros.

O estudo de fônons através da espectroscopia de refletância no infravermelho

distante é o objetivo desse trabalho. Fônons são quase-partículas que representam o quanta de vibração em uma rede cristalina e possuem frequências características ressonantes na região do infravermelho. Por isso a interação fóton—fônem nessa região é tão intensa e os sólidos de uma maneira geral costumam absorver e refletir fortemente nessa região. O que torna a espectroscopia de refletância no infravermelho um excelente método para buscar informações sobre sólidos cristalinos. Seu estudo tem importância por ajudar a compreender diversas propriedades da matéria.

Os átomos em um sólido oscilam levemente em torno da sua posição de equilíbrio e são ligados por forças que mantém o cristal unido. Quando os átomos são deslocado dessa posição por campos elétricos oscilantes, eles experimentam forças de restauração e vibram com frequências características que determinam os modos vibracionais do cristal. A frequência ressonante dos fônons ocorre na região do infravermelho e os modos que interagem diretamente com a luz, são chamados de *modos infravermelho ativos*. Os modos vibracionais de um cristal são geralmente divididos em *acústicos* ou *ópticos* e *transversos* ou *longitudinais*.

O presente trabalho tem interesse particular na região do infravermelho, pois como já foi dito, a frequência natural de oscilação característica dos dipolos elétricos na matéria está na mesma região. A região do infravermelho é dividida em três partes; *infravermelho próximo*, *infravermelho médio* e *infravermelho distante*, onde a região do infravermelho distante é de mais baixa frequência, como podemos ver na tabela 1.1

A *espectroscopia de refletância no infravermelho* é uma técnica importante para o estudo dos fônons, pois com ela é possível obter espectros e assim determinar propriedades ópticas de cristais. Na verdade, isso também é válido para as técnicas de absorvância e transmitância no infravermelho, entretanto, sua principal vantagem

Infravermelho	$\lambda$ (nm)	$\nu$ (THz)	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
próximo	780 $\rightarrow$ 2500	380 $\rightarrow$ 120	12800 $\rightarrow$ 4000
médio	2500 $\rightarrow$ 5000	120 $\rightarrow$ 60	4000 $\rightarrow$ 200
distante	5000 $\rightarrow$ 100000	60 $\rightarrow$ 3	200 $\rightarrow$ 10

Tabela 1.1: Regiões do infravermelho.

é que ela pode ser usada em materiais opacos, pois não é necessária a investigação da radiação transmitida.

No capítulo 2 desse trabalho, trataremos sobre todo o conteúdo teórico necessário sobre a interação da luz com a matéria aplicado à sua propagação e reflexão em cristais e definindo suas propriedades ópticas. No capítulo 3 analisaremos os chamados espectros de refletância, função dielétrica e índice de refração de uma amostra qualquer e as informações que podemos obter dos mesmos. Em seguida, no capítulo 4, conheceremos o *fluoreto de ítrio e lítio*, sua estrutura, base molecular e citaremos algumas pesquisas já realizadas. No capítulo 5 analisaremos os resultados obtidos neste trabalho e os compararemos com alguns resultados obtidos em outros trabalhos. Por último, no capítulo 6, falaremos sobre as perspectivas da técnica e metodologia estudadas no presente trabalho.

## Capítulo 2

# Propriedades Ópticas em Cristais

Quando um feixe de luz se depara com uma superfície que determina a mudança de um meio material para outro, ele é submetido a dois fenômenos ópticos; *reflexão* e *refração*. O fenômeno de reflexão se dá quando o feixe incide na superfície e volta para o mesmo meio se propagando no sentido perpendicular oposto, enquanto o sentido na direção o tangencial se mantêm. Já o fenômeno de refração ocorre quando o feixe luminoso atravessa a superfície e troca de meio. Quando o fenômeno de refração ocorre, o raio luminoso, sofre uma mudança de direção e principalmente de velocidade podendo se propagar mais rapidamente ou lentamente, dependendo do meio em que ela se encontra e do meio em que estava. Uma forma de quantificar esse fenômeno, é através do *índice de refração*  $n$ , definido como sendo a razão entre  $c$ , que é a velocidade da luz no vácuo e  $v$  que é a velocidade de propagação da luz no meio em questão, assim:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.1)$$

O inverso do índice de refração mostra de forma percentual o quão a velocidade da luz naquele meio é mais lenta que a velocidade da luz no vácuo. O valor,  $c = 299792458$  m/s que é atualmente aceito para a velocidade da luz no vácuo se tornou uma das constantes físicas consideradas mais exatas, sendo usada para determinação de outras constantes e padronização de unidades.



A base da teoria eletromagnética, sem dúvida alguma são as *Equações de Maxwell*, dadas nas suas forma diferenciais por:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.5)$$

onde  $\epsilon_0$  e  $\mu_0$  são a permissividade elétrica e permeabilidade magnética no vácuo,  $\rho$  e  $\mathbf{j}$  são as densidades volumétricas de carga e de corrente elétrica e  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  são os campos elétrico e magnético. No vácuo, não existe qualquer distribuição de carga ou de corrente, então as densidades  $\rho$  e  $\mathbf{j}$  são iguais a zero, assim as equações de Maxwell podem ser reescritas como:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.8)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.9)$$

onde já podemos ver um certo grau de simetria na forma de como os campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  se comportam e se relacionam um com o outro. Entretanto (2.8) e (2.9) ainda são equações diferenciais acopladas e a finalidade é desacopla-las para encontrar uma equação dependente apenas do campo elétrico e outra dependente apenas do campo magnético, então, aplicando o rotacional em (2.8) e substituindo (2.6) e (2.9), temos:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.10)$$

da mesma forma, aplicando o rotacional em (2.9) e substituindo (2.7) e (2.8), temos:

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} \quad (2.11)$$

os resultados (2.10) e (2.12) estão no formato da *equação de onda de d'Alambert*, dada por:

$$\nabla^2\Psi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} \quad (2.12)$$

logo, podemos presumir que a solução para  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  são ondas se propagando com velocidade  $v$  onde:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} \quad (2.13)$$

logo, a velocidade das ondas elétrica e magnética no vácuo é dada em termos de outras duas constantes físicas, substituindo seus valores  $\epsilon_0 = 8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$  e  $\mu_0 = 1,2566 \cdot 10^{-6} \text{ H/m}$  encontramos exatamente o valor de  $c$ , assim, na equação (2.13) temos que  $v = c$ . Esse resultado foi a primeira evidência concreta de que a luz é uma onda eletromagnética. Nota-se que de acordo com (2.1), o índice de refração para uma onda eletromagnética se propagando no vácuo é igual à 1.

## 2.1 Materiais Dielétricos

Os materiais com uma grande lacuna de energia entre as bandas de valência e de condução, não possuem elétrons na banda de condução e portanto são isolantes elétricos. Os isolantes têm grande importância para a eletrônica, pois são necessários para montar ou isolar eletricamente fios e partes de dispositivos de circuitos. Os materiais mais usados nessas aplicações são cerâmicas de óxidos inorgânicos, resinas e uma grande variedade de materiais poliméricos comumente chamados de plásticos. Entretanto, os elétrons livres não são os únicos responsáveis pela resposta dos materiais a um campo elétrico externo. Em geral os isolantes têm íons ou moléculas que, sob a ação de um campo elétrico externo, sofrem pequenos deslocamentos ou reorientações. Desta forma, mesmo sem produzir corrente elétrica, esses materiais apresentam uma resposta ao campo elétrico. Eles são chamados *materiais dielétricos*, e encontram várias aplicações específicas na eletrônica

e em outros ramos da engenharia de materiais e da física aplicada.

## 2.2 Índice de Refração em Dielétricos Lineares Anisotrópicos

Em dielétricos lineares e isotrópicos, a polarização está relacionada com o campo elétrico de acordo com a equação;

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.14)$$

onde  $\chi$  é uma constante escalar positiva e adimensional conhecida como *susceptibilidade elétrica do meio*.  $\chi$  é uma propriedade característica do material, que representa o grau de “facilidade” que o meio tem de ser polarizado, podendo depender de fatores internos como a estrutura microscópica da substância ou de fatores externos como a temperatura ou a pressão. De acordo com (2.14), a polarização é sempre proporcional e paralela ao campo elétrico que a produziu, sendo assim, cada componente de  $\mathbf{P}$  será proporcional a componente correspondente de  $\mathbf{E}$ .

$$\left\| \begin{array}{l} \mathbf{P}_1 = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}_1 \\ \mathbf{P}_2 = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}_2 \\ \mathbf{P}_3 = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}_3 \end{array} \right. \quad (2.15)$$

Entretanto, quando se trata de *meios lineares anisotrópicos*, em geral  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{E}$  não são paralelos e cada componente de  $\mathbf{P}$  será uma combinação linear das três componentes de  $\mathbf{E}$ . Sendo assim, a equação (2.14) deverá ser escrita na sua forma tensorial:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 [\chi] \mathbf{E} \quad (2.16)$$

onde  $[\chi]$  é o *tensor suscetibilidade elétrica* dado por:

$$[\chi] = \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

escrevendo (2.16) em termos das suas componentes obtemos o conjunto de equações:

$$\begin{cases} P_1 = \epsilon_0 (\chi_{11}E_1 + \chi_{12}E_2 + \chi_{13}E_3) \\ P_2 = \epsilon_0 (\chi_{21}E_1 + \chi_{22}E_2 + \chi_{23}E_3) \\ P_3 = \epsilon_0 (\chi_{31}E_1 + \chi_{32}E_2 + \chi_{33}E_3) \end{cases} \quad (2.18)$$

dessa forma vemos claramente que cada componente de  $\mathbf{P}$  é uma combinação linear de todas as componentes do campo elétrico que o produziu. Substituindo a equação (2.16) na definição do *deslocamento elétrico*  $\mathbf{D}$ :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.19)$$

temos:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \epsilon_0 [\chi] \mathbf{E} \quad (2.20)$$

logo:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 (\mathbb{I} + [\chi]) \mathbf{E} \quad (2.21)$$

onde  $\mathbb{I}$  é a matriz unitária. O termo entre parênteses na equação (2.19) também é um tensor, e será definido como:

$$[\epsilon] = \mathbb{I} + [\chi] \quad (2.22)$$

onde  $[\epsilon]$  é chamado de *tensor dielétrico*, e assim como  $[\chi]$ , tem todos os seus elementos adimensionais. Então (2.21) fica:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 [\epsilon] \mathbf{E} \quad (2.23)$$

Da mesma forma que a polarização, a magnetização também não será, em geral, paralela ou anti-paralela ao campo magnético nos meios lineares anisotrópicos, então, sendo a equação que define a resposta da magnetização em relação ao campo magnético em um meio linear isotrópico dada por:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\mu_0} \xi \mathbf{B} \quad (2.24)$$

onde a constante  $\xi$  é chamada de *susceptibilidade magnética do meio* e assim como no caso elétrico, ela representa a facilidade que o meio tem de ser magnetizado, podendo ser positiva para materiais paramagnéticos ou negativa para materiais diamagnéticos. Reescrita em sua forma tensorial, temos:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\mu_0} [\xi] \mathbf{B} \quad (2.25)$$

sendo  $[\xi]$  o tensor suscetibilidade magnética

$$[\xi] = \begin{pmatrix} \xi_{11} & \xi_{12} & \xi_{13} \\ \xi_{21} & \xi_{22} & \xi_{23} \\ \xi_{31} & \xi_{32} & \xi_{33} \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

e da mesma forma que a equação (2.16), a equação (2.25) pode ser reescrita em termos de suas componentes, onde encontraremos um resultado semelhante. Substituindo (2.25) na definição do *campo auxiliar*  $\mathbf{H}$ ;

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (2.27)$$

temos:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} (\mathbb{I} - [\xi]) \mathbf{B} \quad (2.28)$$

onde, de forma análoga à (2.22), definimos o *tensor permeabilidade magnética relativa*  $[\mu]$  como:

$$[\mu] = (\mathbb{I} - [\xi])^{-1} \quad (2.29)$$

logo, (2.28) fica:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} [\mu]^{-1} \mathbf{B} \quad (2.30)$$

Dadas as equações de Maxwell em termos de  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{H}$ , conhecidas como as

equações de Maxwell na matéria;

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_l \quad (2.31)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.32)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.33)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_l + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.34)$$

onde  $\rho_l$  e  $\mathbf{j}_l$  são as densidades volumétricas de carga livre e de corrente livre. Em um cristal neutro, não existe distribuição de carga livre, e na ausência de uma diferença de potencial também não existirá corrente livre, logo  $\rho_l$  e  $\mathbf{j}_l$  serão nulas, então, substituindo (2.23) e (2.30) em (2.34), as equações de Maxwell em dielétricos lineares anisotrópicos são reescritas como;

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.35)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.36)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.37)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0[\mu]\epsilon_0[\epsilon]\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.38)$$

logo, seguindo o mesmo procedimento feito anteriormente, as equações das ondas eletromagnéticas ficam:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \epsilon_0[\epsilon] \mu_0[\mu] \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.39)$$

e

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \epsilon_0[\epsilon] \mu_0[\mu] \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} \quad (2.40)$$

assim, a velocidade das ondas elétricas e magnéticas em um dielétrico linear anisotrópico também é um tensor;

$$[v] = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} ([\mu][\epsilon])^{-\frac{1}{2}} \quad (2.41)$$

usando as relações  $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$  e  $n = c/v$ , achamos o *tensor índice de refração*  $[n]$ , dado por:

$$[n] = ([\mu][\epsilon])^{\frac{1}{2}} \quad (2.42)$$

para a maioria dos materiais, a magnetização pode ser desprezada, então, de acordo com a equação (2.25) devemos considerar o tensor suscetibilidade magnética bem próximo de zero, para anular a magnetização e de acordo com a equação (2.29), quando  $[\xi]$  se aproxima de  $[0]$ , então  $[\mu]$  se aproxima de  $\mathbb{I}$ , logo  $[n]$  pode ser escrito como:

$$[n] = [\epsilon]^{\frac{1}{2}} \quad (2.43)$$

## 2.3 Refletividade em Dielétricos Lineares Anisotrópicos

Como vimos, os campos elétrico e magnético respeitam a equação de onda (2.12). Podemos supor então, que se tratam de ondas senoidais planas monocromáticas de frequência  $\omega$ , logo a solução para  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  tem a forma:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{E}}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.44)$$

$$\tilde{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{B}}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.45)$$

onde o *vetor de onda*  $\mathbf{k}$  aponta na direção de propagação e  $\mathbf{r}$  é a posição das frente de onda uniformes em toda superfície plana perpendicular a direção de propagação. Nos dois casos a fase de cada onda foi incorporada nas constantes  $\tilde{\mathbf{E}}_0$  e  $\tilde{\mathbf{B}}_0$ , tornando-as complexas. A forma complexa de representar essas ondas foi escolhida devido a facilidade de se trabalhar com elas, entretanto os campos reais  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  são as partes reais das equações (2.44) e (2.45). As equações acima também devem respeitar a teoria eletromagnética, logo, substituindo-as nas equações de Maxwell para dielétricos lineares anisotrópicos na ausência de cargas e de correntes

livres, encontramos:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_0 = 0 \quad (2.46)$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0 = 0 \quad (2.47)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 = \omega \mathbf{B}_0 \quad (2.48)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{B}_0 = -\omega \epsilon_0 [\epsilon] \mu_0 [\mu] \mathbf{E}_0 \quad (2.49)$$

as relações (2.46) e (2.47) implicam que os campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  são ambos perpendiculares a direção de propagação, aliadas as equações (2.48) e (2.49), podemos afirmar que  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  também são perpendiculares entre si, além disso (2.48) e (2.49) nos dão as posições e orientações de  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{k}$  em relação uns aos outros.

O vetor  $\mathbf{k}$  nas equações (2.48) e (2.49) pode ser escrito na forma  $\mathbf{k} = [k] \hat{\mathbf{k}}$ , sendo  $[k]$  uma matriz  $3 \times 3$ , diagonal, onde os componentes  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  compõem a sua diagonal principal, logo:

$$\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}_0 = \omega [k]^{-1} \mathbf{B}_0 \quad (2.50)$$

$$\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}_0 = -\omega [k]^{-1} \epsilon_0 [\epsilon] \mu_0 [\mu] \mathbf{E}_0 \quad (2.51)$$

as propriedades descritas da matriz  $[k]$  garantem que os elementos de  $[k]^{-1}$  sejam os inversos dos elementos de  $[k]$ , sendo assim, o produto  $\omega [k]^{-1}$  resulta em uma matriz com elementos  $v_1 = \omega/k_1$ ,  $v_2 = \omega/k_2$ , e  $v_3 = \omega/k_3$  em sua diagonal principal, sendo assim, ele é o tensor velocidade  $[v]$ , além disso, usando a relação (2.41) podemos reescrever (2.50) e (2.51) como:

$$\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}_0 = [v] \mathbf{B}_0 \quad (2.52)$$

$$\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}_0 = -[v]^{-1} \mathbf{E}_0 \quad (2.53)$$

lembrando que  $\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}_0$  está na direção de  $\mathbf{B}$  e  $\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{B}_0$  está na direção de  $\mathbf{E}$ , então fica fácil calcular seus módulos;

$$E_0 = [v] B_0 \quad (2.54)$$

$$B_0 = [v]^{-1} E_0 \quad (2.55)$$



que são equações absolutamente idênticas, e trazem a relação entre os módulos de  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ , muito importantes para os próximos desenvolvimentos.

Considere uma frente de onda polarizada na direção  $\hat{\boldsymbol{\tau}}$  se propagando na direção  $\hat{\mathbf{k}}$ , logo o vetor do campo magnético se encontra na direção  $(\hat{\mathbf{k}} \times \hat{\boldsymbol{\tau}})$ . Ela se choca com com uma superfície plana que separa o meio ① e o meio ② de acordo com a ilustração 2.1. Neste caso, pode-se escrever:

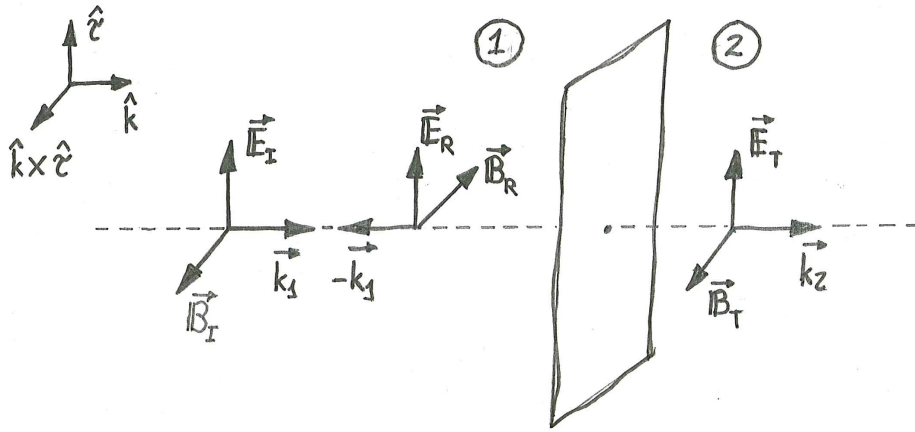


Figura 2.1: Onda eletromagnética plano polarizada em incidência normal com superfície.

para o meio ①:

$$\mathbf{E}_I(\mathbf{r}, t) = E_{I0} e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \hat{\boldsymbol{\tau}} \quad (2.56)$$

$$\mathbf{B}_I(\mathbf{r}, t) = [v_1]^{-1} E_{I0} e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} (\hat{\boldsymbol{\tau}} \times \hat{\mathbf{k}}) \quad (2.57)$$

$$\mathbf{E}_R(\mathbf{r}, t) = E_{R0} e^{i(-\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \hat{\boldsymbol{\tau}} \quad (2.58)$$

$$\mathbf{B}_R(\mathbf{r}, t) = -[v_1]^{-1} E_{R0} e^{i(-\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} (\hat{\boldsymbol{\tau}} \times \hat{\mathbf{k}}) \quad (2.59)$$

e para o meio ②:

$$\mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t) = E_{T0} e^{i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \hat{\boldsymbol{\tau}} \quad (2.60)$$

$$\mathbf{B}_T(\mathbf{r}, t) = [v_1]^{-1} E_{T0} e^{i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} (\hat{\boldsymbol{\tau}} \times \hat{\mathbf{k}}) \quad (2.61)$$

onde  $\mathbf{E}_I$  e  $\mathbf{B}_I$  são os campos elétrico e magnético *incidentes* se propagando na direção  $\mathbf{k}_1$  com velocidade  $v_1$  no meio ①,  $\mathbf{E}_R$  e  $\mathbf{B}_R$  são os campos elétrico e magnético *refletidos* se propagando na direção  $-\mathbf{k}_1$  com velocidade  $v_1$  no meio ① e  $\mathbf{E}_T$  e  $\mathbf{B}_T$  são os campos elétrico e magnético *transmitidos* se propagando na direção  $\mathbf{k}_2$  com velocidade  $v_2$  no meio ②. Note que para as ondas refletidas  $\mathbf{E}_R$  e  $\mathbf{B}_R$ , o vetor de propagação mantém o seu módulo, pois a onda permanece no meio ①, mas troca de sentido e conseqüentemente  $\mathbf{B}_R$  também troca devido a relação (2.52).

De acordo com as condições de contorno para os campos elétricos e magnéticos no caso de incidência normal, temos:

$$D_1^\perp - D_2^\perp = \sigma_l \quad (2.62)$$

$$\mathbf{E}_1^\parallel - \mathbf{E}_2^\parallel = 0 \quad (2.63)$$

$$B_1^\perp - B_2^\perp = 0 \quad (2.64)$$

$$\mathbf{H}_1^\parallel - \mathbf{H}_2^\parallel = \mathbf{K} \times \hat{\mathbf{n}} \quad (2.65)$$

Assumindo que na superfície não tenha qualquer distribuição superficial de carga livre ( $\sigma_l = 0$ ), ou de corrente livre ( $\mathbf{j}_l = 0$ ) e que a incidência da onda é normal à superfície, ou seja, só existem componentes de  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{H}$  paralelas a superfície, então as equações (2.62) e (2.64) são identicamente satisfeitas. Reescrevendo a equação (2.65) em termos de  $\mathbf{B}$  usando a relação (2.30), nos resta:

$$\mathbf{E}_1^\parallel = \mathbf{E}_2^\parallel \quad (2.66)$$

e

$$\frac{1}{\mu_0} [\mu_1]^{-1} \mathbf{B}_1^{\parallel} = \frac{1}{\mu_0} [\mu_2]^{-1} \mathbf{B}_2^{\parallel} \quad (2.67)$$

sendo assim, para satisfazer (2.66):

$$\mathbf{E}_I + \mathbf{E}_R = \mathbf{E}_T \quad (2.68)$$

$$E_{I0} e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})} + E_{R0} e^{-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})} = E_{T0} e^{i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r})} \quad (2.69)$$

fazendo:  $a_1 = e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})}$ ,  $a_2 = e^{-i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})}$  e  $a_3 = e^{i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r})}$ , então:

$$a_1 E_{I0} + a_2 E_{R0} = a_3 E_{T0} \quad (2.70)$$

em seguida, para satisfazer a equação (2.67):

$$\frac{1}{\mu_0} [\mu_1]^{-1} \mathbf{B}_I + \frac{1}{\mu_0} [\mu_1]^{-1} \mathbf{B}_R = \frac{1}{\mu_0} [\mu_2]^{-1} \mathbf{B}_T \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu_0} ([\mu_1][v_1])^{-1} [E_{I0} e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})} - E_{R0} e^{i(-\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r})}] = & \quad (2.72) \\ \frac{1}{\mu_0} ([\mu_2][v_2])^{-1} e^{i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r})} E_{T0} & \end{aligned}$$

logo:

$$a_1 \frac{1}{\mu_0} ([\mu_1][v_1])^{-1} E_{I0} - a_2 \frac{1}{\mu_0} ([\mu_1][v_1])^{-1} E_{R0} = a_3 \frac{1}{\mu_0} ([\mu_2][v_2])^{-1} E_{T0} \quad (2.73)$$

A refletividade  $\mathcal{R}$  é definida como sendo a razão da intensidade do raio refletido  $\mathcal{I}_R$ , pela intensidade do raio incidente  $\mathcal{I}_I$ , logo:

$$\mathcal{R} = \frac{\mathcal{I}_R}{\mathcal{I}_I} \quad (2.74)$$

a intensidade de uma onda eletromagnética é definida como sendo a média temporal do módulo do *vetor de Poynting*  $\mathbf{S}$ , então, sendo o vetor de Poynting de uma onda eletromagnética se propagando em um dielétrico linear anisotrópico, dado por:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0} [\mu]^{-1} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \quad (2.75)$$

pra  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  dadas em sua forma senoidal;

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta) \quad (2.76)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = B_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta) \quad (2.77)$$

e usando a relação (2.55), a equação (2.75), fica;

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0} ([\mu][v])^{-1} E_0^2 \cos^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta) \hat{\mathbf{k}} \quad (2.78)$$

$$\mathbf{S} = \epsilon_0 [\epsilon][v] E_0^2 \cos^2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta) \hat{\mathbf{k}} \quad (2.79)$$

sabendo que a média temporal de uma função  $\cos^2$  é igual a  $1/2$ , então a intensidade  $\mathcal{I}$  de uma onda eletromagnética é dada por:

$$\mathcal{I} = \frac{1}{2} \epsilon_0 [\epsilon][v] E_0^2 \quad (2.80)$$

sendo assim,  $\mathcal{I}_R$  e  $\mathcal{I}_I$  ficam;

$$\mathcal{I}_R = \frac{1}{2} \epsilon_0 [\epsilon_1][v_1] E_{0R}^2 \quad (2.81)$$

e

$$\mathcal{I}_I = \frac{1}{2} \epsilon_0 [\epsilon_1][v_1] E_{0I}^2 \quad (2.82)$$

então

$$\mathcal{R} = \frac{E_{R0}^2}{E_{I0}^2} \quad (2.83)$$

isolando  $a_3 E_{T0}$  na equação (2.73), substituindo em (2.70) e organizando os termos para isolar  $E_{R0}$ , obtemos:

$$E_{R0} = \frac{a_1}{a_2} [[\mu_2][v_2] ([\mu_1][v_1])^{-1} - 1] \{ [[\mu_2][v_2] ([\mu_1][v_1])^{-1} + 1] \}^{-1} E_{I0} \quad (2.84)$$

substituindo  $[v_1]$  por  $c/[n_1]$  e  $[v_2]$  por  $c/[n_2]$  em (2.84) e organizando os termos:

$$\frac{E_{R0}}{E_{I0}} = \frac{a_1}{a_2} ([\mu_1][n_2] - [\mu_2][n_1]) ([\mu_1][n_2] + [\mu_2][n_1])^{-1} \quad (2.85)$$

logo, a refletividade para dielétricos lineares anisotrópicos também é um tensor e fica;

$$[\mathcal{R}] = \left| \frac{E_{R0}}{E_{I0}} \right|^2 = \left| \frac{a_1}{a_2} ([\mu_1][n_2] - [\mu_2][n_1]) ([\mu_1][n_2] + [\mu_2][n_1])^{-1} \right|^2 \quad (2.86)$$

como  $|a_1/a_2|^2 = 1$ , então:

$$[\mathcal{R}] = |([\mu_1][n_2] - [\mu_2][n_1]) ([\mu_1][n_2] + [\mu_2][n_1])^{-1}|^2 \quad (2.87)$$

desconsiderando os efeitos de magnetização, ou seja;  $[\mu_1] \approx [\mu_2] \approx \mathbb{I}$ , então:

$$[\mathcal{R}] = |([n_2] - [n_1]) ([n_2] + [n_1])^{-1}|^2 \quad (2.88)$$

## 2.4 Índice de Refração e Refletividade em Cristais

As equações (2.17) e (2.26), definem os tensores susceptibilidade elétrica e magnética de uma forma linear para meios anisotrópicos em geral ou um material amorfo qualquer. Entretanto, quando falamos de um cristal, podemos nos aproveitar da periodicidade e organização da estrutura cristalina para simplificá-las. Suponha um cristal com vetores de base ortogonais entre si, neste caso sempre se pode combinar os eixos do seu referencial com o eixos da estrutura cristalina de forma a anular todas as componentes de  $[\chi]$  e  $[\xi]$  que não pertencem à diagonal principal. Assim, combinado os eixo da estrutura cristalina com o sistema  $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$  as equações (2.17) e (2.26) ficam:

$$[\chi] = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad [\chi] = \begin{pmatrix} \chi_x & 0 & 0 \\ 0 & \chi_y & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{pmatrix} \quad (2.89)$$

e

$$[\xi] = \begin{pmatrix} \xi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \xi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \xi_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad [\xi] = \begin{pmatrix} \xi_x & 0 & 0 \\ 0 & \xi_y & 0 \\ 0 & 0 & \xi_z \end{pmatrix} \quad (2.90)$$

pois não existe mais a necessidade de subíndices duplos. Conseqüentemente (2.22) e (2.29) ficam:

$$[\epsilon] = \begin{pmatrix} 1 + \chi_x & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \chi_y & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \chi_z \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad [\epsilon] = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix} \quad (2.91)$$

e

$$[\mu] = \begin{pmatrix} 1 - \xi_x & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \xi_y & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \xi_z \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad [\mu] = \begin{pmatrix} \mu_x & 0 & 0 \\ 0 & \mu_y & 0 \\ 0 & 0 & \mu_z \end{pmatrix} \quad (2.92)$$

Na equação (2.15) vimos que em um dielétrico linear e isotrópico, cada componente de  $\mathbf{P}$  é proporcional a componente correspondente do campo elétrico, onde o fator de proporcionalidade  $\epsilon_0\chi$  é o mesmo para todos, já na equação (2.18) vimos que em um meio amorfo qualquer, cada componente da polarização é uma combinação linear de todas as componentes de  $\mathbf{E}$ . Agora, temos um caso mais particular, o de um cristal de base ortogonal, então, de acordo com a equação (2.16), temos:

$$\left\| \begin{array}{l} \mathbf{P}_x = \epsilon_0 \chi_x \mathbf{E}_x \\ \mathbf{P}_y = \epsilon_0 \chi_y \mathbf{E}_y \\ \mathbf{P}_z = \epsilon_0 \chi_z \mathbf{E}_z \end{array} \right. \quad (2.93)$$

note que assim como em (2.15), cada componente de  $\mathbf{P}$  é proporcional a componente correspondente de  $\mathbf{E}$ , a diferença é que em (2.93) os fatores de proporcionalidade são diferentes. Da mesma forma temos para os campos  $\mathbf{M}$ ,  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{H}$ .

$$\left\| \begin{array}{l} \mathbf{M}_x = (1/\mu_0) \xi_x \mathbf{B}_x \\ \mathbf{M}_y = (1/\mu_0) \xi_y \mathbf{B}_y \\ \mathbf{M}_z = (1/\mu_0) \xi_z \mathbf{B}_z \end{array} \right. , \quad \left\| \begin{array}{l} \mathbf{D}_x = \epsilon_0 \epsilon_x \mathbf{E}_x \\ \mathbf{D}_y = \epsilon_0 \epsilon_y \mathbf{E}_y \\ \mathbf{D}_z = \epsilon_0 \epsilon_z \mathbf{E}_z \end{array} \right. \quad \text{e} \quad \left\| \begin{array}{l} \mathbf{H}_x = (1/\mu_0) \mu_x \mathbf{B}_x \\ \mathbf{H}_y = (1/\mu_0) \mu_y \mathbf{B}_y \\ \mathbf{H}_z = (1/\mu_0) \mu_z \mathbf{B}_z \end{array} \right. \quad (2.94)$$

de acordo com as equações (2.43) e (2.91) podemos escrever a relação:

$$\begin{pmatrix} n_x & 0 & 0 \\ 0 & n_y & 0 \\ 0 & 0 & n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\epsilon_x} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\epsilon_y} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\epsilon_z} \end{pmatrix} \quad (2.95)$$

e finalmente a equação (2.88) da refletividade pode ser escrita em termos de suas 3 componentes:

$$\mathcal{R}_x = \left| \frac{n_{x2} - n_{x1}}{n_{x2} + n_{x1}} \right|^2, \quad \mathcal{R}_y = \left| \frac{n_{y2} - n_{y1}}{n_{y2} + n_{y1}} \right|^2 \text{ e } \mathcal{R}_z = \left| \frac{n_{z2} - n_{z1}}{n_{z2} + n_{z1}} \right|^2 \quad (2.96)$$

ou

$$\mathcal{R}_x = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_{x2}} - \sqrt{\epsilon_{x1}}}{\sqrt{\epsilon_{x2}} + \sqrt{\epsilon_{x1}}} \right|^2, \quad \mathcal{R}_y = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_{y2}} - \sqrt{\epsilon_{y1}}}{\sqrt{\epsilon_{y2}} + \sqrt{\epsilon_{y1}}} \right|^2 \text{ e } \mathcal{R}_z = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_{z2}} - \sqrt{\epsilon_{z1}}}{\sqrt{\epsilon_{z2}} + \sqrt{\epsilon_{z1}}} \right|^2 \quad (2.97)$$

## 2.5 A Função Dielétrica

Considere duas cargas  $q$  e  $-q$  posicionadas em  $\mathbf{r}_+$  e  $\mathbf{r}_-$  respectivamente, sujeitas a ação de um campo elétrico oscilante plano polarizado com a forma  $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t)}$ . Tal campo elétrico exerce força nas cargas separando-as e criando uma polarização, considerando que cada uma das cargas está sujeita a força elástica do oscilador, a uma força de amortecimento proporcional a massa e a velocidade e a força elétrica exercida pelo campo elétrico, então as equações de movimento para elas ficam:

$$m_+ \frac{d^2 \mathbf{r}_+}{dt^2} = -C (\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-) - m_+ \Gamma \frac{d\mathbf{r}_+}{dt} + q\mathbf{E} \quad (2.98)$$

$$m_- \frac{d^2 \mathbf{r}_-}{dt^2} = -C (\mathbf{r}_- - \mathbf{r}_+) - m_- \Gamma \frac{d\mathbf{r}_-}{dt} - q\mathbf{E} \quad (2.99)$$

onde  $C$  é a constante elástica do oscilador,  $\Gamma$  é o fator de amortecimento e  $m_+$  e  $m_-$  são as massas das cargas positiva e negativa respectivamente. Dividindo a equação (2.98) por  $m_+$ , (2.99) por  $m_-$  e subtraindo-as, obtemos;

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-) + \Gamma \frac{d}{dt} (\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-) + \\ C \left( \frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-} \right) (\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-) = q \left( \frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-} \right) \mathbf{E} \end{aligned} \quad (2.100)$$

fazendo  $\mathbf{r}' = (\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-)$  o *deslocamento relativo* e  $1/m = [(1/m_+) + (1/m_-)]$ , onde  $m$  é a *massa reduzida*, então a equação (2.100) fica;

$$\frac{d^2\mathbf{r}'}{dt^2} + \Gamma \frac{d\mathbf{r}'}{dt} + \frac{C}{m}\mathbf{r}' = \frac{q}{m}\mathbf{E} \quad (2.101)$$

o campo atuante é transversal ao deslocamento da onda e por isso, só pode excitar modos transversais no dipolo, então, chamando  $C/m = \Omega_{TO}^2$ , onde  $\Omega_{TO}$  é a *frequência de ressonância transversal óptica* do oscilador e pelo mesmo motivo, chamando  $\Gamma = \Gamma_{TO}$  de *fator de amortecimento transversal óptico*, temos:

$$\frac{d^2\mathbf{r}'}{dt^2} + \Gamma_{TO} \frac{d\mathbf{r}'}{dt} + \Omega_{TO}^2 \mathbf{r}' = \frac{q}{m}\mathbf{E} \quad (2.102)$$

assumindo que  $\mathbf{r}'$  oscila com a mesma frequência do campo elétrico, então ele tem a forma,  $\tilde{\mathbf{r}}'(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{r}}'_0 e^{(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t)}$ , logo, substituindo suas derivadas primeira e segunda na equação (2.102) e isolando  $\mathbf{r}$ , temos:

$$\mathbf{r}' = \frac{q}{m} \frac{1}{(\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{TO})} \mathbf{E} \quad (2.103)$$

Supondo que todos os dipolos sejam iguais e que existam  $N$  dipolos por unidade de volume, a polarização do meio é dada por  $\mathbf{P}_\Omega = Nq\mathbf{r}'$ , então;

$$\mathbf{P}_\Omega = \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{(\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{TO})} \mathbf{E} \quad (2.104)$$

o índice  $\Omega$  foi colocado para identificar que essa polarização é devida ao campo elétrico oscilante e vamos chama-la de *polarização de ressonância*, entretanto, existe uma outra possível polarização, que iremos chamar de *polarização de fundo*  $\mathbf{P}_0$ , devido a uma possível polarização linear de um sólido composto por moléculas polares, nesse caso a polarização total é a soma das duas e a definição do deslocamento elétrico pode ser escrita como:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \epsilon_0\chi\mathbf{E} + \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{(\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{TO})} \mathbf{E} \quad (2.105)$$

$$\epsilon_0\epsilon\mathbf{E} = \epsilon_0\mathbf{E} + \epsilon_0\chi\mathbf{E} + \frac{Nq^2}{m} \frac{1}{(\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{TO})} \mathbf{E} \quad (2.106)$$



isolando  $\epsilon$  em (2.106), vemos que a constante dielétrica não só depende das propriedades do material caracterizadas por  $\chi$ , como também depende da frequência  $\omega$  da onda. Além disso ela carrega o elemento complexo  $i$ , então, podemos chamá-la de *função dielétrica complexa*, dada por:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \chi + \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{(\Omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_{TO})} \quad (2.107)$$

entretanto, o deslocamento elétrico precisa respeitar a lei de Gauss na matéria, se tratando de um meio descarregado sem cargas livres, então a divergência de  $\mathbf{D}$  deve ser igualada a zero,  $\nabla \cdot [\epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}] = 0$ , que nos trás:

$$\epsilon(\omega) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) = 0 \quad (2.108)$$

onde existem duas possibilidades pra satisfazer (2.108), por um lado  $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) = 0$ , nos dá o resultado já conhecido de que  $\mathbf{E}$  só pode excitar modos transversais, por outro, quando  $\epsilon(\omega) = 0$ , existe a possibilidade de excitar modos longitudinais. Escolhendo uma frequência  $\Omega_{LO}$  tal que  $\epsilon(\Omega_{LO}) = 0$  e substituindo em (2.107) e considerando o fator de amortecimento desprezível, obtemos a relação;

$$\frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} = -\epsilon(\infty) (\Omega_{TO}^2 - \Omega_{LO}^2) \quad (2.109)$$

onde a constante  $\epsilon(\infty) = 1 + \chi$  se obtem fazendo  $\omega \rightarrow \infty$  em (2.107). Substituindo (2.109) novamente em (2.107) e organizando os termos:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \left( \frac{\Omega_{LO}^2 - \omega^2}{\Omega_{TO}^2 - \omega^2} \right) \quad (2.110)$$

Os parâmetros  $N$ ,  $q$  e  $m$  em (2.107) são difíceis de serem determinados, quando escrevemos na forma (2.110) seus parâmetros podem ser determinados pelo espectro de refletividade, como veremos no próximo capítulo.

Um modelo mais sofisticado para a função dielétrica conhecido como *modelo estendido de Drude de osciladores duplamente amortecidos* ou *modelo dos quatro parâmetros*, considera a possibilidade de mais de uma frequência ressonante, não

considera os dipolos iguais e mantém os amortecimentos diferentes de zero, tal modelo é dado por [20]:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{(\infty)} \prod_j \left( \frac{\Omega_{LO,j}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{LO,j}}{\Omega_{TO,j}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{TO,j}} \right) \quad (2.111)$$

onde  $\Omega_{TO,j}$ ,  $\Omega_{LO,j}$  são as  $j$ -éssimas frequências de ressonância transversal óptica e longitudinal óptica e  $\Gamma_{TO,j}$  e  $\Gamma_{LO,j}$  são os  $j$ -éssimos fatores de amortecimento transversal óptico e longitudinal óptico. Não podemos esquecer que de acordo com a equação (2.91), as características do material implicam que a função dielétrica será diferente dependendo da direção do campo elétrico, sendo assim, os componentes do *tensor função dielétrica complexo*  $[\tilde{\epsilon}(\omega)]$  serão dadas por:

$$\tilde{\epsilon}_x(\omega) = \epsilon_{(\infty,x)} \prod_j \left( \frac{\Omega_{LO,x,j}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{LO,x,j}}{\Omega_{TO,x,j}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{TO,x,j}} \right) \quad (2.112)$$

$$\tilde{\epsilon}_y(\omega) = \epsilon_{(\infty,y)} \prod_j \left( \frac{\Omega_{LO,y,j}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{LO,y,j}}{\Omega_{TO,y,j}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{TO,y,j}} \right) \quad (2.113)$$

$$\tilde{\epsilon}_z(\omega) = \epsilon_{(\infty,z)} \prod_j \left( \frac{\Omega_{LO,z,j}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{LO,z,j}}{\Omega_{TO,z,j}^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma_{TO,z,j}} \right) \quad (2.114)$$

nota-se então que pela relação entre o índice de refração e a função dielétrica que podemos definir o *tensor índice de refração complexo* dado por:

$$[\tilde{n}(\omega)] = [\tilde{\epsilon}(\omega)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.115)$$

# Capítulo 3

## Espectros de Infravermelho

### 3.1 Espectros de $\epsilon(\bar{\nu})$ , $n(\bar{\nu})$ e $\mathcal{R}(\bar{\nu})$ .

Na espectroscopia vibracional em geral não é comum se trabalhar em termos da frequência angular  $\omega$  da onda eletromagnética, mas sim em termos do seu *número de onda*  $\bar{\nu}$ . Sabendo que a relação entre  $\omega$  e  $\bar{\nu}$  é dada por:

$$\omega = 2\pi c \bar{\nu} \quad (3.1)$$

então a equação (2.111), avaliada em apenas uma direção e para o caso de uma única frequência ressonante pode ser escrita na forma:

$$\epsilon(\bar{\nu}) = \epsilon_{(\infty)} \left( \frac{\bar{\nu}_{LO}^2 - \bar{\nu}^2 + i \bar{\nu} \gamma_{LO}}{\bar{\nu}_{TO}^2 - \bar{\nu}^2 + i \bar{\nu} \gamma_{TO}} \right) \quad (3.2)$$

agora tanto  $\bar{\nu}$  como  $\gamma$  tem dimensões de inverso do comprimento. De forma simplificada, o modelo de refletividade para um material de índice de refração  $n(\bar{\nu})$  no vácuo é dado por:

$$\mathcal{R}(\bar{\nu}) = \left| \frac{n(\bar{\nu}) - 1}{n(\bar{\nu}) + 1} \right|^2 \quad (3.3)$$

onde  $n(\bar{\nu}) = \sqrt{\epsilon(\bar{\nu})}$ . A figura 3.1 mostra o comportamento da função dielétrica, a dependência do índice de refração e o espectro de refletividade, para o caso onde:  $\bar{\nu}_{TO} = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{LO} = 250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{TO} = \gamma_{LO} = 0$  e  $\epsilon_{(\infty)} = 6$ .

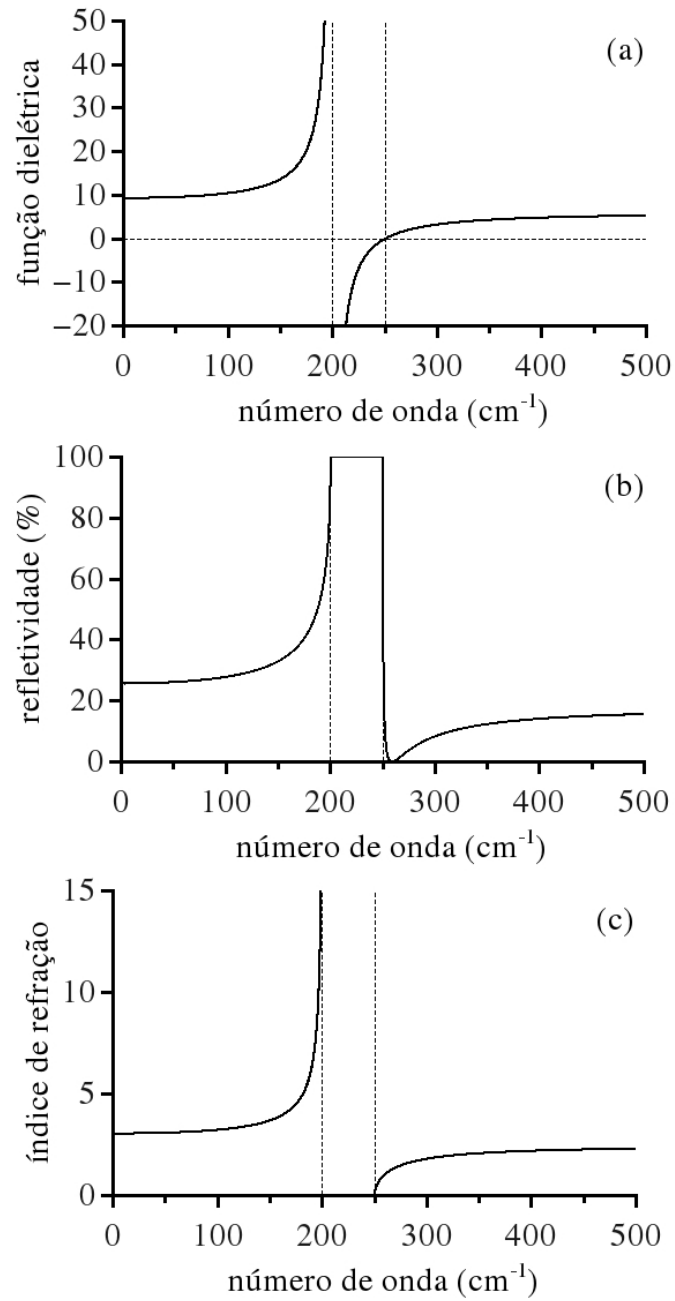


Figura 3.1: Espectros: (a) função dielétrica, (b) espectro de refletividade e (c) dependência do índice de refração, todos para:  $\bar{\nu}_{TO} = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{LO} = 250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{TO} = \gamma_{LO} = 0$  e  $\epsilon_{(\infty)} = 6$ .

A reta  $\bar{\nu} = \bar{\nu}_{TO}$  é uma assíntota vertical na figura 3.1(a), o que torna a identificação desse parâmetro bem evidente, além disso, nota-se que a coordenada  $\bar{\nu} = \bar{\nu}_{LO}$  é exatamente onde a reta  $\epsilon = 0$  intercepta o gráfico, assim tanto  $\bar{\nu}_{TO}$  como  $\bar{\nu}_{LO}$  são facilmente identificados no gráfico da função dielétrica.

Como já foi dito, os parâmetros  $\bar{\nu}_{TO}$  e  $\bar{\nu}_{LO}$  também podem ser extraídos do gráfico de refletividade, vemos na figura 3.1(b) que quando a frequência<sup>(1)</sup> da onda eletromagnética se aproxima de  $\bar{\nu}_{TO}$ , a refletividade cresce rapidamente para 100%. Enquanto a frequência está entre  $\bar{\nu}_{TO}$  e  $\bar{\nu}_{LO}$ , região conhecida como *Restrahlen*<sup>(2)</sup>, a refletividade permanece em 100% e cai bruscamente para zero quando se torna levemente maior que  $\bar{\nu}_{LO}$ .

Vemos ainda que para frequências muito maiores, tendendo ao infinito, a refletividade tende a uma constante, assim como a função dielétrica tende para  $\epsilon_{(\infty)}$  e a dependência do índice de refração tende para a constante  $n$ , que seria o índice de refração do material na região eletromagnética do visível.

A figura 3.1 ilustra os espectros para o caso onde não existe amortecimento, entretanto, quando  $\gamma_{TO}$  e  $\gamma_{LO}$  são diferentes de zero, tanto a função dielétrica como o índice de refração se tornam funções complexas nas formas:

$$\tilde{\epsilon}(\bar{\nu}) = \epsilon_1(\bar{\nu}) + i \epsilon_2(\bar{\nu}) \quad (3.4)$$

e

$$\tilde{n}(\bar{\nu}) = n_1(\bar{\nu}) + i n_2(\bar{\nu}) \quad (3.5)$$

---

<sup>1)</sup> tendo em vista que a relação entre frequência e número de onda é apenas uma constante, então trataremos ambos os termos como sinônimos.

<sup>2)</sup> Restrahlen é o termo alemão para *raios residuais*. A luz não pode se propagar no material nessa região.

e assim como em (2.43) e (2.115) temos:

$$\tilde{n}(\bar{\nu}) = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\bar{\nu})} \quad (3.6)$$

então, substituindo (3.4) e (3.5) em (3.6), obtemos as relações [8]:

$$\epsilon_1(\bar{\nu}) = n_1^2(\bar{\nu}) - n_2^2(\bar{\nu}) \quad (3.7)$$

$$\epsilon_2(\bar{\nu}) = 2 n_1(\bar{\nu}) n_2(\bar{\nu}) \quad (3.8)$$

e

$$n_1(\bar{\nu}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\epsilon_1(\bar{\nu}) + \sqrt{\epsilon_1^2(\bar{\nu}) + \epsilon_2^2(\bar{\nu})}} \quad (3.9)$$

$$n_2(\bar{\nu}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\epsilon_1(\bar{\nu}) + \sqrt{\epsilon_1^2(\bar{\nu}) + \epsilon_2^2(\bar{\nu})}} \quad (3.10)$$

Na equação (3.5), a parte real de  $\tilde{n}(\bar{\nu})$  representa o índice de refração do material e determina a mudança de velocidade, já a parte imaginária, representa o *índice de extinção* e determina a absorção no sólido. Podemos ver que  $n_1(\bar{\nu})$  e  $n_2(\bar{\nu})$ , não são funções independentes, estão relacionadas pela grandeza complexa  $\tilde{n}(\bar{\nu})$ , sendo assim, a parte real e a parte imaginária do índice de refração complexo podem ser determinadas uma pela outra através das *relações de Kramers-Kronig* [8], então:

$$n_1(\bar{\nu}) = 1 + \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n_2(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu} - \bar{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (3.11)$$

$$n_2(\bar{\nu}) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n_1(\tilde{\nu}) - 1}{\tilde{\nu} - \bar{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (3.12)$$

onde  $\bar{\nu}$  é real,  $\tilde{\nu}$  é uma variável complexa e  $\mathcal{P}$  representa a parte principal da integral de Cauchy.

Podemos agora estudar separadamente os gráficos das partes reais e imaginárias dessas funções, sendo:  $\text{Re}[\epsilon(\bar{\nu})] = \epsilon_1(\bar{\nu})$ ,  $\text{Im}[\epsilon(\bar{\nu})] = \epsilon_2(\bar{\nu})$ ,  $\text{Re}[n(\bar{\nu})] = n_1(\bar{\nu})$  e  $\text{Im}[n(\bar{\nu})] = n_2(\bar{\nu})$ , a figura 3.2 ilustra os comportamentos de  $\epsilon_1(\bar{\nu})$ ,  $\epsilon_2(\bar{\nu})$ ,  $n_1(\bar{\nu})$ ,

$n_2(\bar{\nu})$  e  $\mathcal{R}(\bar{\nu})$  para diferentes valores de  $\gamma_{TO}$  e  $\gamma_{LO}$ , onde podemos ver que os amortecimentos  $\gamma_{TO}$  e  $\gamma_{LO}$  “suavizam” as curvas impedindo suas tendências para  $\infty$  e  $-\infty$ .

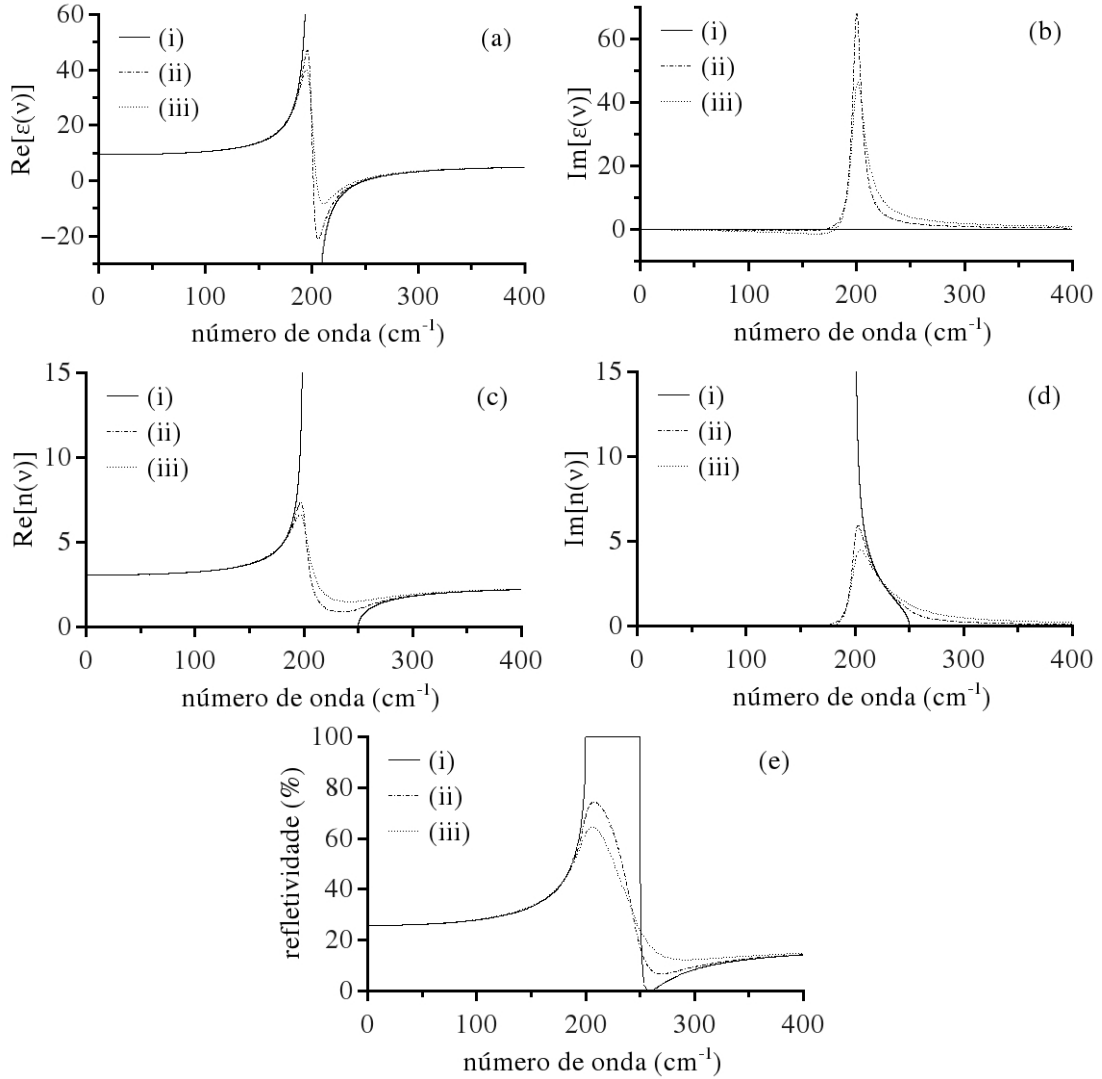


Figura 3.2: Espectros: (a) parte real da função dielétrica, (b) parte imaginária da função dielétrica, (c) parte real do índice de refração, (d) parte imaginária do índice de refração e (e) espectro de refletividade, todos para:  $\bar{\nu}_{TO} = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{LO} = 250 \text{ cm}^{-1}$  e  $\epsilon_{(\infty)} = 6$ . Onde: (i)  $\gamma_{TO} = \gamma_{LO} = 0$ , (ii)  $\gamma_{TO} = 10 \text{ cm}^{-1}$  e  $\gamma_{LO} = 30 \text{ cm}^{-1}$  e (iii)  $\gamma_{TO} = 15 \text{ cm}^{-1}$  e  $\gamma_{LO} = 60 \text{ cm}^{-1}$

Na figura 3.2(b), vemos que a curva (i) é sempre igual a zero, logicamente ela representa a parte imaginária da função dielétrica quando não existe amortecimento, logo, ela é uma função totalmente real para esse caso. Entretanto isso não ocorre quando se trata do índice de refração. No intervalo entre  $\bar{\nu}_{TO}$  e  $\bar{\nu}_{LO}$  onde a função dielétrica é negativa, o índice de refração será uma função complexa e terá uma parte real e uma parte imaginária mesmo no caso sem amortecimento. Para ser mais exato, para o caso sem amortecimento, o índice de refração ou será totalmente real, ou totalmente imaginário, como podemos ver nas figuras 3.2(c) e 3.2(d).

Analisando mais cuidadosamente a parte real da função dielétrica, figura 3.3(a), nota-se que agora, para o caso onde existe amortecimento, a reta  $\epsilon_1 = 0$  intercepta  $\epsilon_1(\bar{\nu})$  primeiramente na coordenada  $\bar{\nu} = \bar{\nu}_{TO}$  e em seguida em  $\bar{\nu} = \bar{\nu}_{LO}$ . Já a parte imaginária, figura 3.3(b), apresenta um pico muito bem definido em  $\bar{\nu} = \bar{\nu}_{TO}$ , além disso, ela nos trás outra informação importante, a largura a meia altura desse pico tem o valor de  $\gamma_{TO}$ . O inverso da função dielétrica complexa,  $\tilde{\epsilon}(\bar{\nu})^{-1}$  também tem características notáveis e semelhantes a função direta. Sua parte imaginaria, figura 3.3(d) apresenta um pico em  $\bar{\nu}_{LO}$  e assim como na função direta, a largura a meia altura desse pico tem o valor de  $\gamma_{LO}$ . Apenas da função dielétrica complexa, podemos determinar com boa precisão todos os parâmetros necessários.



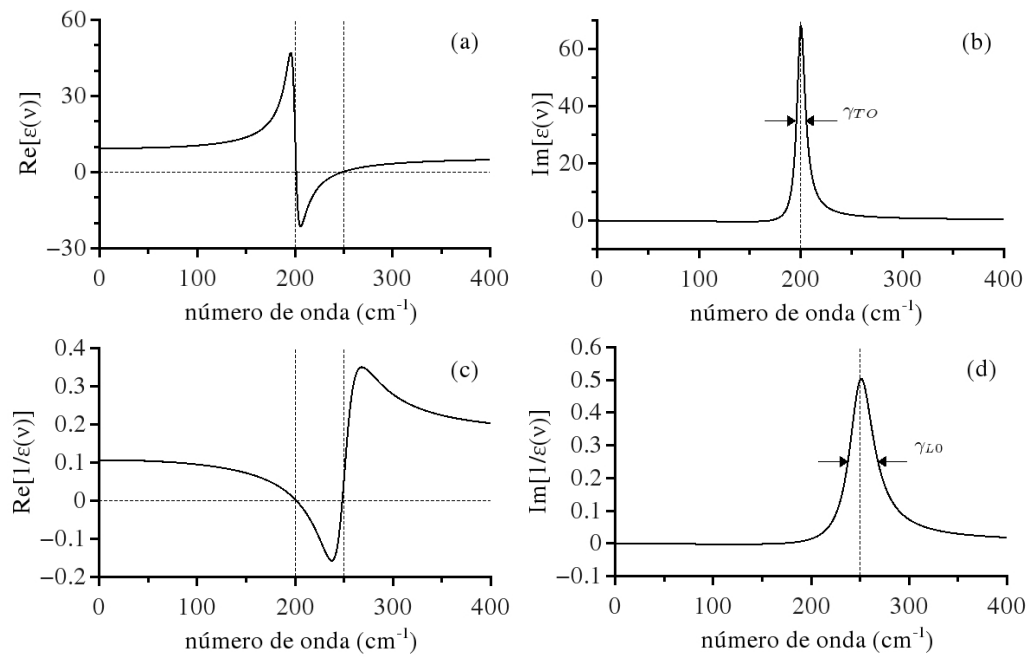


Figura 3.3: Espectros: (a) parte real da função dielétrica, (b) parte imaginária da função dielétrica, (c) parte real do inverso d função dielétrica e (d) parte imaginária do inverso da função dielétrica, todos para:  $\bar{\nu}_{TO} = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_{LO} = 250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{TO} = 10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{LO} = 30 \text{ cm}^{-1}$  e  $\epsilon_{(\infty)} = 6$ .

As propriedades anteriores se mantêm para ressonâncias múltiplas, como podemos ver no exemplo abaixo com quatro frequências de ressonância, onde os parâmetros estão descritos na tabela 3.1.

	$\bar{\nu}_{TO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_{LO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_{TO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_{LO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1° fonôn	100	150	10	5
2° fonôn	200	250	7	30
3° fonôn	350	380	3	20
4° fonôn	450	600	20	60
$\epsilon_{(\infty)} = 6$				

Tabela 3.1: Parâmetros para a figuras 3.4.

A figura 3.4(c) ilustra com mais clareza a relação entre o formato do espectro de refletividade e os parâmetros  $\bar{\nu}_{TO}$  e  $\bar{\nu}_{LO}$ . Nota-se que quando a frequência se aproxima de  $\bar{\nu}_{TO}$  a refletividade vai aumentando, isso ocorre pois frequência da luz vai entrando em ressonância com a frequência natural de oscilação da rede, ou seja, se a rede vibra da mesma forma que o campo eletromagnético, então ela emite luz com a mesma frequência. Exatamente pelo mesmo motivo metais são materiais com boa refletividade, como os elétrons estão livres, eles vibram da mesma forma que o campo e emitem na mesma frequência. O intervalo entre  $\bar{\nu}_{TO}$  e  $\bar{\nu}_{LO}$  é o comprimento da “queda” da refletividade, para situação sem amortecimento, na região de Reststrahlen a luz não pode se propagar no material então ela é totalmente refletida, quando existe amortecimento, essa “queda” na refletividade significa que a luz consegue gradualmente se propagar no meio tendendo a zero ao se aproximar de  $\bar{\nu}_{LO}$ , entretanto  $\gamma_{LO}$  impede que a refletividade chegue a zero. Os amortecimentos  $\gamma_{TO}$  e  $\gamma_{LO}$  suavizam a curva de refletividade nas proximidades de  $\bar{\nu}_{TO}$  e  $\bar{\nu}_{LO}$  respectivamente.

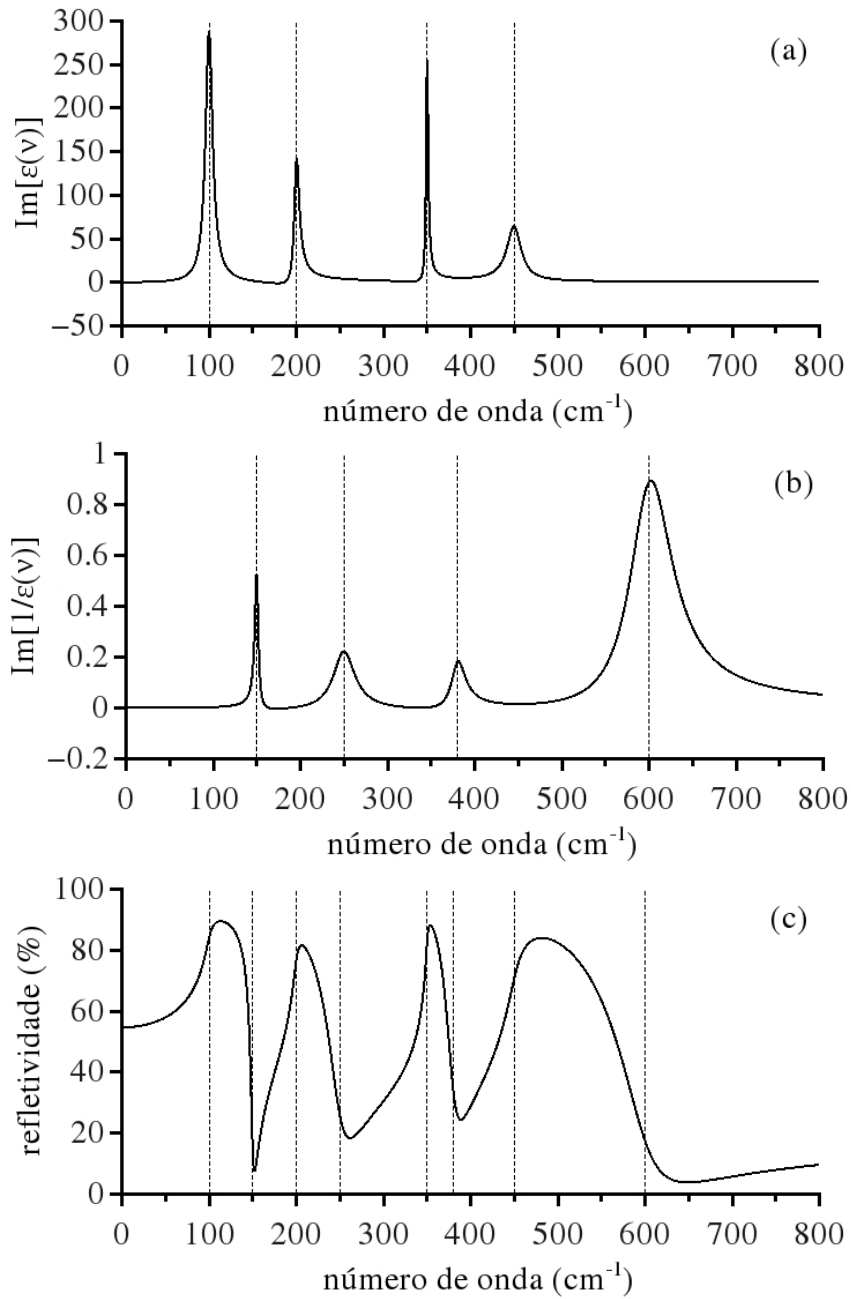


Figura 3.4: Espectros pra múltiplas frequências de ressonância: (a) parte imaginária da função dielétrica (b) parte imaginária do inverso da função dielétrica e (c) espectro de refletividade, todos para parâmetros descritos na tabela 3.1.

## 3.2 Reflexão Difusa

O capítulo 2 já nos mostrou quase toda teoria envolvida na espectroscopia de refletividade, entretanto um último elemento deve ser considerado, a *reflexão difusa*. Quando um raio luminoso incide em uma superfície qualquer, ocorrem dois tipos de reflexão, a reflexão difusa e a *reflexão especular*. A reflexão difusa acontece quando parte do raio incidente retorna ao mesmo meio em várias direções, devido a múltiplas reflexões por irregularidades do material, já a reflexão especular ocorre quando parte do raio reflete com o mesmo ângulo de incidência. Mesmo em uma incidência normal, sempre parte da intensidade refletirá de forma difusa. Por esse motivo será incorporado ao modelo de reflexão um coeficiente  $\beta$  que chamaremos de *coeficiente de rugosidade*. Nesse caso o modelo de refletividade para uma amostra no vácuo será dado por:

$$\mathcal{R}(\bar{\nu}) = \beta \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\bar{\nu})} - 1}{\sqrt{\epsilon(\bar{\nu})} + 1} \right|^2 \quad (3.13)$$

Esse coeficiente deve variar entre 0 e 1, indicando um percentual que vai de uma amostra totalmente irregular, onde a reflexão seria totalmente difusa e nada chegaria ao detector, até uma amostra perfeitamente polida, onde toda reflexão seria especular e todo o raio refletido chegaria ao detector fazendo uma leitura perfeita. Nenhum dos dois casos é realmente possível, mas sim tendencioso, ou seja, quanto mais polida a amostra, maior será o valor de  $\beta$ . Infelizmente esse coeficiente proposto não será estudado, pois para isso, várias medições deveriam ser feitas sequencialmente, cada uma após uma leve polida na amostra. Entretanto, este coeficiente será utilizado ao fazer o ajuste da curva de refletividade. Por enquanto podemos simular e analisar o caso da tabela 3.1 variando  $\beta$ .

Nota-se que o efeito pretendido ocorre exatamente como esperado, o coeficiente  $\beta$  apenas diminui a intensidade do espectro de refletividade, bem como diminui os valores de  $\mathcal{R}(0)$  e  $\mathcal{R}(\infty)$ , mas mantém as frequências  $\bar{\nu}_{TO}$  e  $\bar{\nu}_{LO}$  inalteradas.

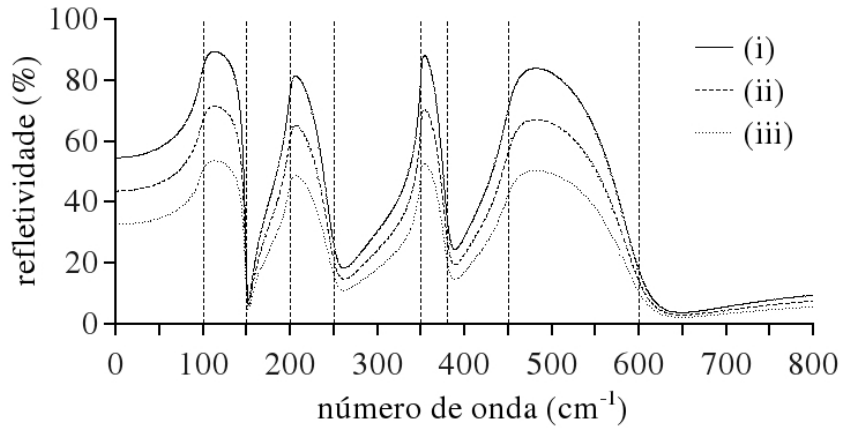


Figura 3.5: Dependência do espectro de refletividade com o coeficiente de rugosidade  $\beta$ : (i) para  $\beta = 1$  (ii) para  $\beta = 0,8$  e (iii) para  $\beta = 0,6$ , todos para parâmetros descritos na tabela 3.1.

Observe que, o formato do espectro é mais suavizado nas proximidade de  $\bar{\nu}_{TO}$  e  $\bar{\nu}_{LO}$ , estes deveriam ser causados apenas por  $\gamma_{TO}$  e  $\gamma_{LO}$ , mas  $\beta$  apresenta um efeito parecido. Esta é a principal importância do coeficiente de rugosidade, impedir que todo o suavizamento do espectro de refletividade seja atribuído apenas aos amortecimentos, enquanto que alguma parte dele poderia ser causado por reflexão difusa. Esse modelo que inclui a reflexão difusa, ainda precisa ser trabalhado, pensar que esse coeficiente se mantém constante para todo  $\bar{\nu}$  enquanto que a própria reflexão especular varia é ilógico. O mais correto seria propor uma função  $\beta(\bar{\nu})$  e descobrir seu formato.

# Capítulo 4

## O Fluoreto de Ítrio e Lítio

O *fluoreto de ítrio e lítio* ( $LiYF_4$ ) tem sido amplamente estudado, assim como outros *fluorenos* (compostos de mesma estrutura cristalina e de fórmula geral  $LiXF_4$ ). Isso se deve a sua forte aplicação na tecnologia de lasers, sendo usados como meios de estado sólido, geralmente dopados com terras raras de íons trivalentes ( $Nd^{+3}$ ,  $Eu^{+3}$ , ...) e mais recentemente com urânio [16].

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas usando diferentes métodos, como o espalhamento inelástico de nêutrons [15], espalhamento Raman em diferentes temperaturas [14], e espectroscopia no infravermelho (transmitância, absorbância e refletância), todos com o objetivo de investigar a dinâmica de sua rede cristalina e seus modos infravermelho e Raman ativos, afim de descobrir suas propriedades ópticas, termomecânicas, constantes elásticas da rede entre outros.

O  $LiYF_4$  pertence ao grupo espacial  $I4_1/a (C_{4h}^6)$  geralmente determinado por uma estrutura tetragonal centrada no corpo com 4 átomos por célula unitária ( $Z = 4$ ). O estudo dos modos vibracionais do  $LiYF_4$  apresentam uma boa concordância com a representação irreduzível dos grupos de ponto do cristal, entretanto alguns deles ainda não foram observados ou identificados. O espectro do

$LiYF_4$  contém 36 modos vibracionais e sua representação irredutível no centro da zona de Brillouin do  $C_{4h}$  é dada por:

$$\Gamma_{36}^{vib} : 3A_g \oplus 5B_g \oplus 5E_g \oplus 5A_u \oplus 3B_u \oplus 5E_u \quad (4.1)$$

onde os modos  $E_u$  são duplamente degenerados. Um  $A_u$  e um  $E_u$  correspondem às translações rígidas. Os modos  $A_g$ ,  $B_g$  e  $E_g$  são *Raman ativos*, sendo os componentes do tensor de polarizabilidade dados por:

$$A_g : \alpha_{xx} + \alpha_{yy} ; \alpha_{zz} \quad (4.2)$$

$$B_g : \alpha_{xx} - \alpha_{yy} ; \alpha_{xy} \quad (4.3)$$

$$E_g : \alpha_{zx} , \alpha_{zz} \quad (4.4)$$

Quatro modos  $A_u$  e quatro modos  $E_u$  são infravermelho ativos, correspondentes a polarização paralela e perpendicular ao eixo principal da célula unitária. Os três  $B_u$  são modos inativos em Raman ou infravermelho. A figura 4.1 ilustra os modos Raman ativos enquanto a figura 4.2 ilustra os modos infravermelho ativos do  $LiYF_4$  encontrados em [14].

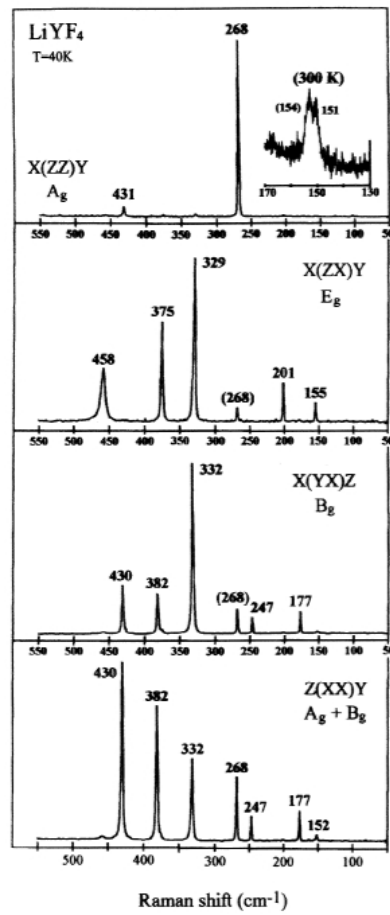


Figura 4.1: Espectros Raman do  $LiYF_4$  [14].

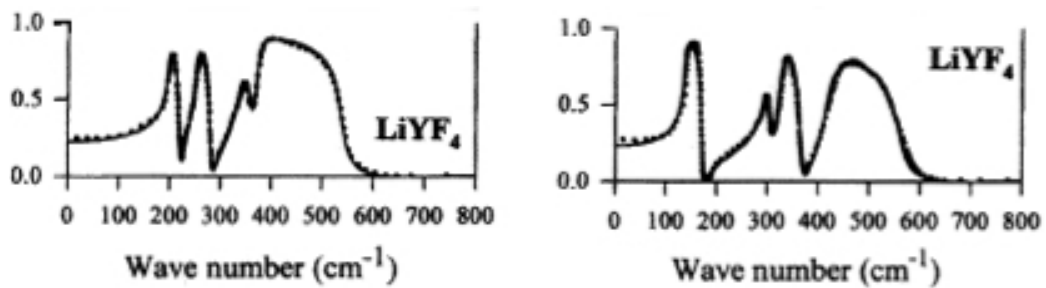


Figura 4.2: Espectros infravermelho do  $LiYF_4$  [14].



As amostras utilizadas nesse trabalho foram sintetizadas no Laboratório de física da matéria condensada,<sup>(1)</sup> faculdade de ciências da Universidade de du Maine na cidade de Le Mans na França, por J. Y. Gesland, utilizando o método de *Czochralsky* [17]. Tal método consiste em crescer cristais individuais a partir de massa dissolvida que contém um pequeno excesso de  $LiF$ , desta forma o  $LiYF_4$  é arranjado em sua forma tetragonal por conversão de  $Y_2O_3$  utilizando  $NH_4HF_2$ . Como sua fórmula molecular já diz, a molécula do  $LiYF_4$  é composta por um átomo de lítio (Li,  $Z = 3$ ), um átomo de ítrio (Y,  $Z = 39$ ) e quatro átomos de flúor (F,  $Z = 9$ ), arrumados em uma estrutura cristalina tetragonal. A figura 4.3 ilustra a disposição dos átomos na estrutura cristalina, enquanto a tabela 4.1 mostra seus dados cristalográficos [14], onde **a**, **b** e **c** são os vetores de base da estrutura cristalina.

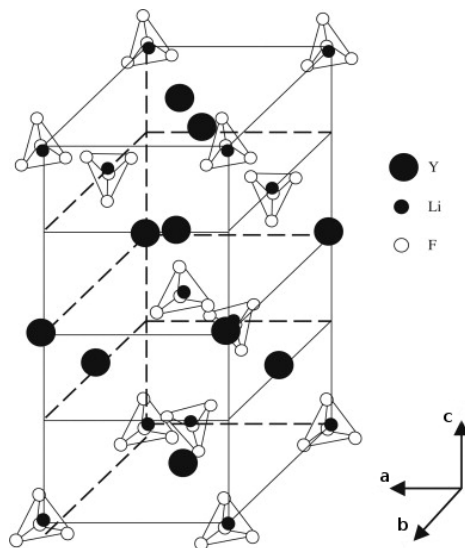


Figura 4.3: Fluoreto de ítrio e lítio - base molecular e estrutura cristalina.

<sup>1)</sup> *Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, Faculté des Sciences, Université du Maine, Le Mans, France.*

<b>a = b ≠ c</b>	
$a, b$	= 5,164 Å
$c$	= 10,741 Å
$c/a$	= 2,080

Tabela 4.1: Dados cristalográficos do  $LiYF_4$ .

Neste caso, de acordo com o que já foi discutido nesse trabalho, ao combinarmos os vetores de base com os eixos do referencial adotado, ou seja, combinando  $\mathbf{a}$  com  $\hat{\mathbf{x}}$ ,  $\mathbf{b}$  com  $\hat{\mathbf{y}}$  e  $\mathbf{c}$  com  $\hat{\mathbf{z}}$ , então, apenas os elementos da diagonal principal do tensor dielétrico serão diferentes de zero, além disso, as respostas dielétricas nas direções  $O_x$  e  $O_y$  serão iguais, enquanto que a resposta dielétrica na direção  $O_z$  será diferente. Assim, podemos escrever a equação (2.95) da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} n_{\perp}(\bar{\nu}) & 0 & 0 \\ 0 & n_{\perp}(\bar{\nu}) & 0 \\ 0 & 0 & n_{\parallel}(\bar{\nu}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\epsilon_{\perp}(\bar{\nu})} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\epsilon_{\perp}(\bar{\nu})} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\epsilon_{\parallel}(\bar{\nu})} \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

onde o subíndice  $\parallel$  indica a resposta do material quando o campo elétrico for paralelo à  $\mathbf{c}$ , e o subíndice  $\perp$  indica a resposta do material quando o campo elétrico for perpendicular à  $\mathbf{c}$ , ou seja, representam os modos  $A_u$  e  $E_u$  respectivamente. Como a amostra se encontra em um compartimento evacuado, conforme veremos no próximo capítulo, o modelo de refletividade será dado por:

$$\mathcal{R}_{\perp}(\bar{\nu}) = \beta_{\perp} \left| \frac{n_{\perp}(\bar{\nu}) - 1}{n_{\perp}(\bar{\nu}) + 1} \right|^2 \quad \text{e} \quad \mathcal{R}_{\parallel}(\bar{\nu}) = \beta_{\parallel} \left| \frac{n_{\parallel}(\bar{\nu}) - 1}{n_{\parallel}(\bar{\nu}) + 1} \right|^2 \quad (4.6)$$

ou

$$\mathcal{R}_{\perp}(\bar{\nu}) = \beta_{\perp} \left| \frac{\sqrt{\epsilon_{\perp}(\bar{\nu})} - 1}{\sqrt{\epsilon_{\perp}(\bar{\nu})} + 1} \right|^2 \quad \text{e} \quad \mathcal{R}_{\parallel}(\bar{\nu}) = \beta_{\parallel} \left| \frac{\sqrt{\epsilon_{\parallel}(\bar{\nu})} - 1}{\sqrt{\epsilon_{\parallel}(\bar{\nu})} + 1} \right|^2 \quad (4.7)$$

a equação (4.7) sugere que esse cristal tem apenas duas respostas dielétricas principais e que caso o campo elétrico esteja polarizado em qualquer direção que não seja paralela ou perpendicular à  $\mathbf{c}$ , então a resposta dielétrica será uma combinação

linear das respostas principais. Ao cristal que possui duas respostas iguais e uma diferente, chamamos de *cristal uniaxial*.

# Capítulo 5

## Espectros de Infravermelho do

### *LiYF<sub>4</sub>*

#### 5.1 Metodologia

No presente trabalho foi utilizado o espectrômetro de infravermelho evacuado *Bruker Optics* Vertex 70v FT-IR com extensão FIR<sup>(1)</sup> equipado com um detector RT-DTGS e um beamsplitter de silício (*Si* FIR : 60cm<sup>-1</sup> — 600cm<sup>-1</sup>). O compartimento da amostra continha o dispositivo de refletância especular *Bruker Optics* A-510/Q-T. Entre a amostra e a fonte de infravermelho existia um polarizador de polietileno acoplado a unidade motorizada de rotação para polarizadores *Bruker Optics* A-121, capaz de girá-lo livremente por meio de comandos externos sem a necessidade de quebrar o vácuo. O espectrômetro precisava ser evacuado, pois à baixas frequências (infravermelho distante) a radiação eletromagnética é fortemente absorvida pela água. O polarizador tinha a função de selecionar a orientação desejada da onda eletromagnética que incidiria na amostra, assim poderíamos obter o espectro de reflectância para diferentes ângulos de polarização.

---

<sup>1)</sup> fonte resfriada à água de radiação na região do infravermelho distante.

## 5.2 Resultados Experimentais

No presente trabalho, foram analisadas três amostras de  $LiYF_4$ , onde a orientação da estrutura cristalina em relação a sua face é diferente em cada uma delas. Com o uso de um polarizador no caminho do raio luminoso entre a fonte de infravermelho e a amostra, pôde-se selecionar a direção do campo elétrico em vários ângulos diferentes e então analisar qualitativamente seus espectros. Na *amostra 1*, a estrutura cristalina está disposta de tal maneira que o vetor  $\mathbf{a} + \mathbf{b}$  (direção [110]) é perpendicular a sua face enquanto que, na *amostra 2*,  $\mathbf{c}$  (direção [001]) é perpendicular a face, e na *amostra 3*,  $\mathbf{a}$  (direção [100]) é perpendicular a face. A figura 5.1 ilustra melhor as 3 situações, bem como as distintas direções de polarização do campo elétrico.

Conforme a figura 5.1 indica, foram obtidos 5 espectros de cada amostra, ilustrados à seguir:

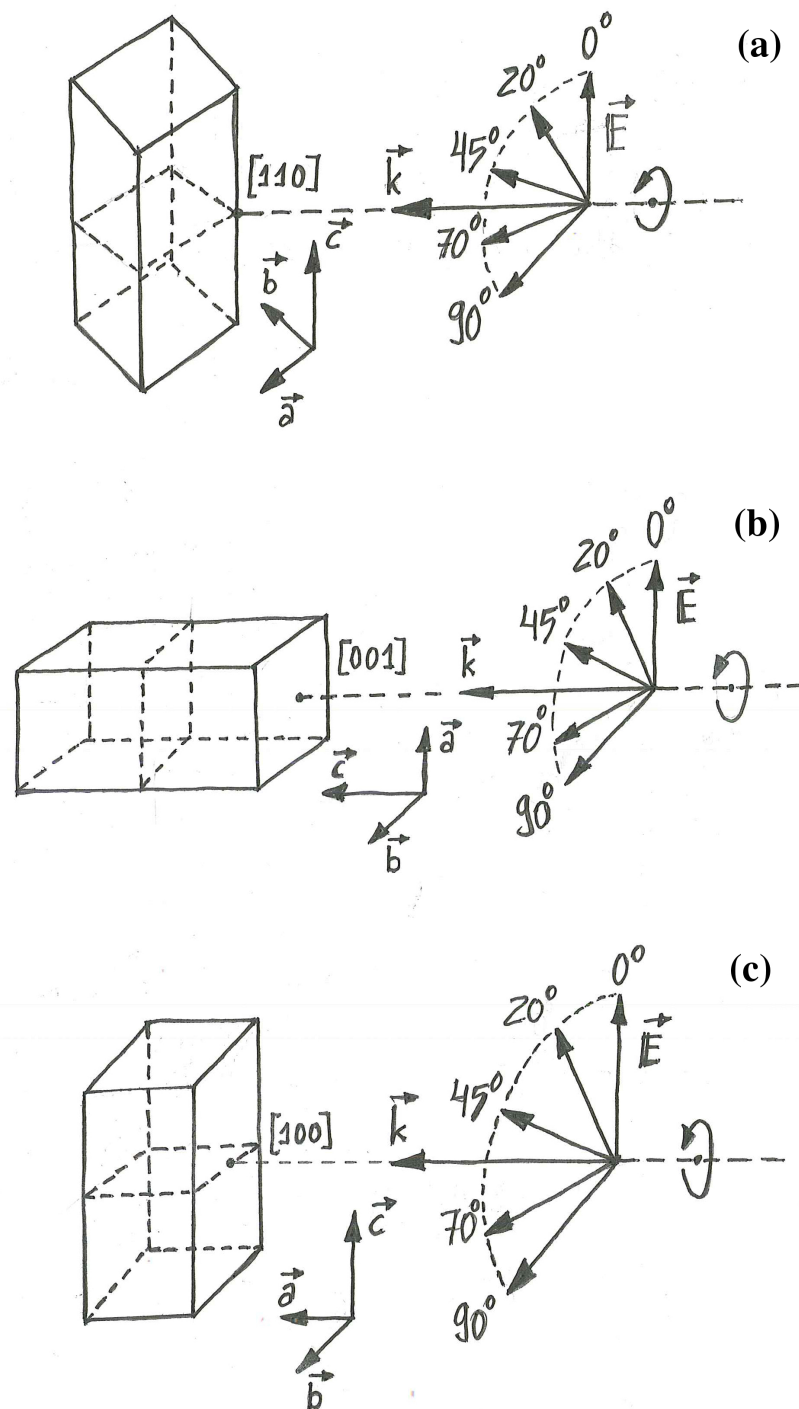


Figura 5.1: Orientação da estrutura cristalina em relação ao plano da amostra e aos ângulos de polarização do campo elétrico. (a) amostra 1, (b) amostra 2 e (c) amostra 3.

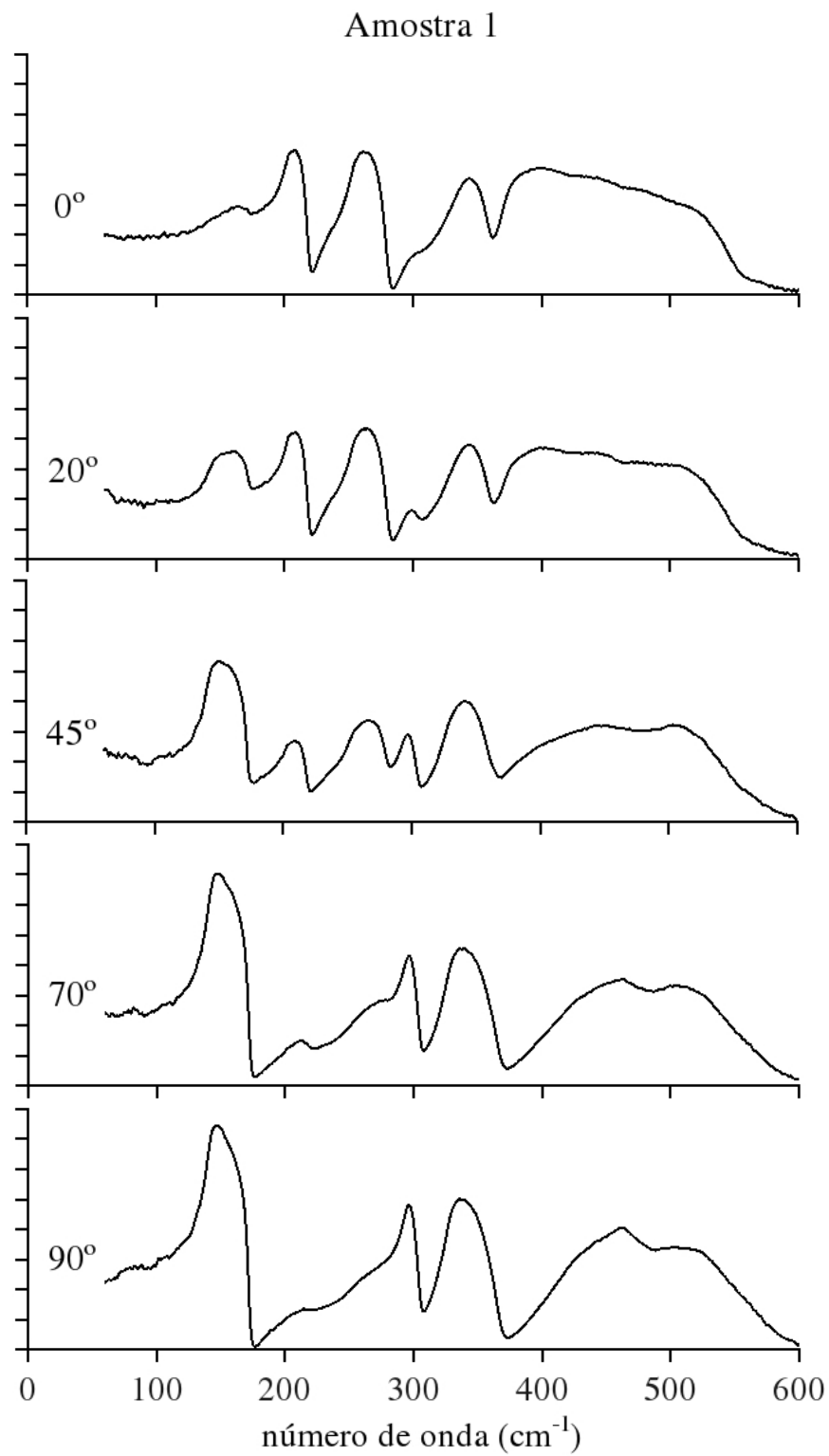


Figura 5.2: Espectros de refletividade da amostra 1 em relação aos ângulos de polarização do campo elétrico.

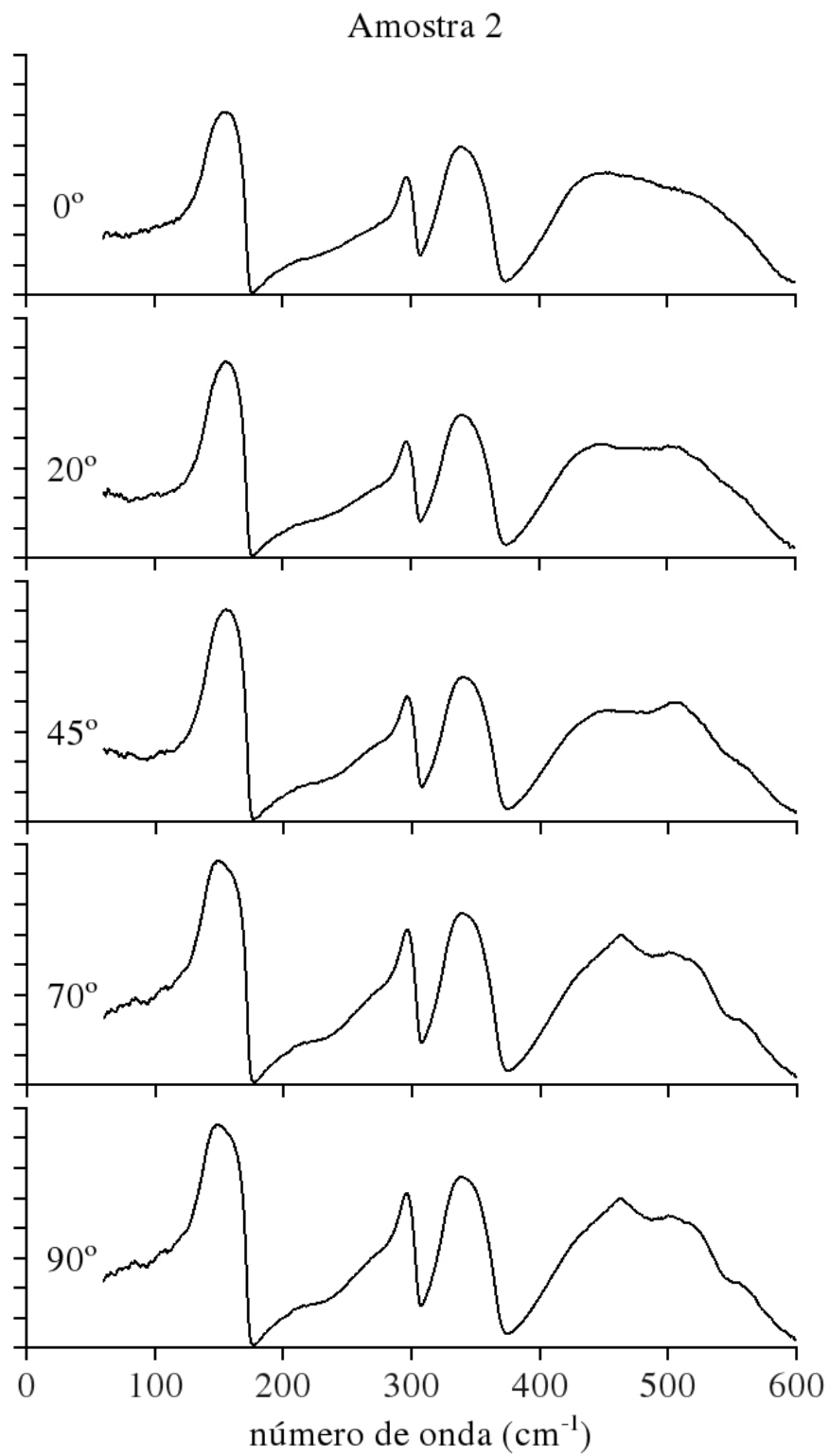


Figura 5.3: Espectros de refletividade da amostra 2 em relação aos ângulos de polarização do campo elétrico.



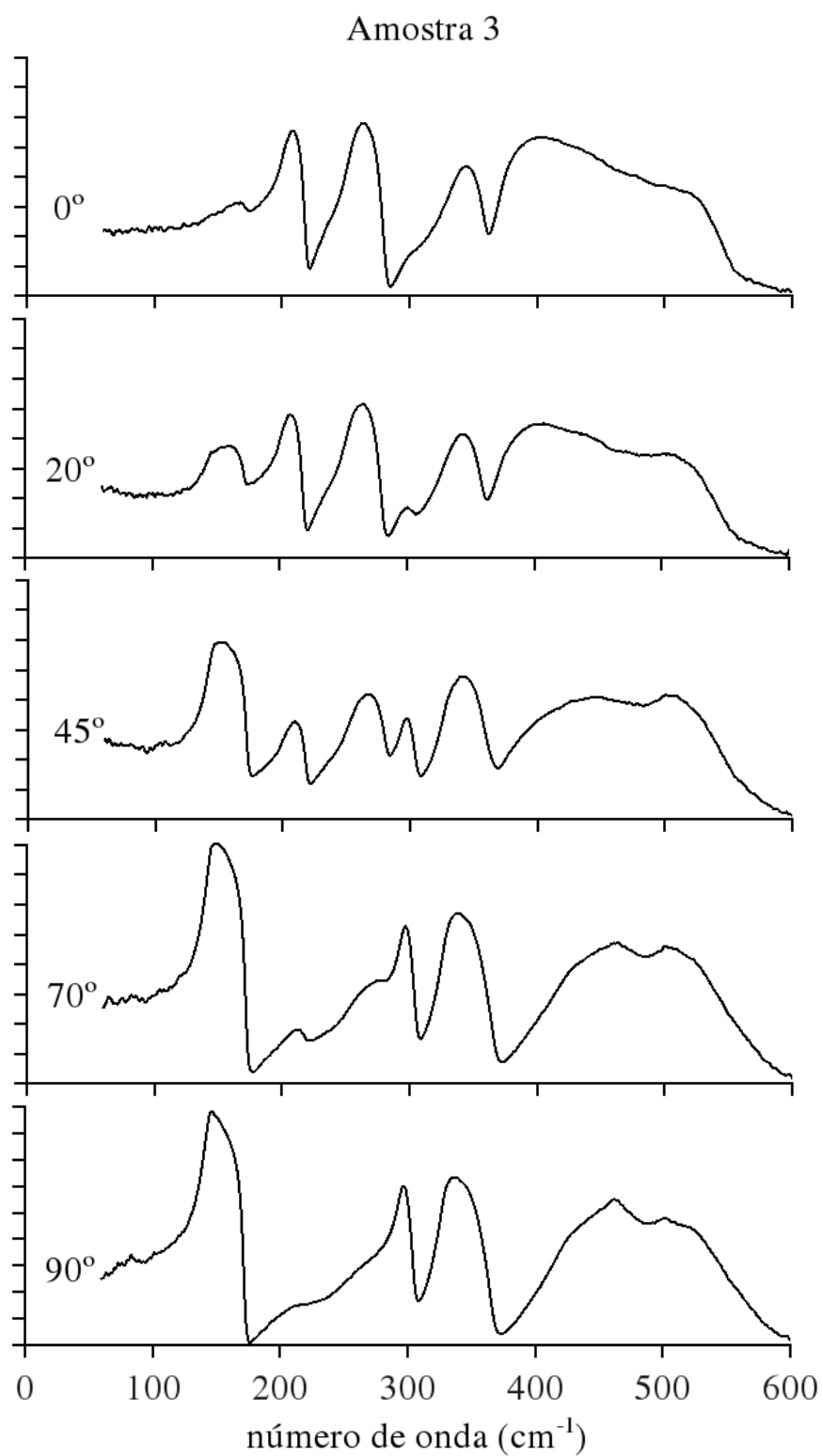


Figura 5.4: Espectros de refletividade da amostra 3 em relação aos ângulos de polarização do campo elétrico.

Pode-se notar que existe uma semelhança muito grande entre os espectros da amostra 1 e os espectros da amostra 3, isso ocorre pois em ambos os casos o campo elétrico foi polarizado primeiramente paralelo ao vetor  $\mathbf{c}$  e mudado até ficar perpendicular. A figura 5.5 coloca esses espectros lado a lado para uma comparação ângulo a ângulo. Assim vemos que quando a polarização é paralela ao eixo  $\mathbf{c}$  os modos vibracionais do tipo  $A_u$  são excitados. Por outro lado, os modos do tipo  $E_u$  são observados para o campo paralelo ao plano  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ .

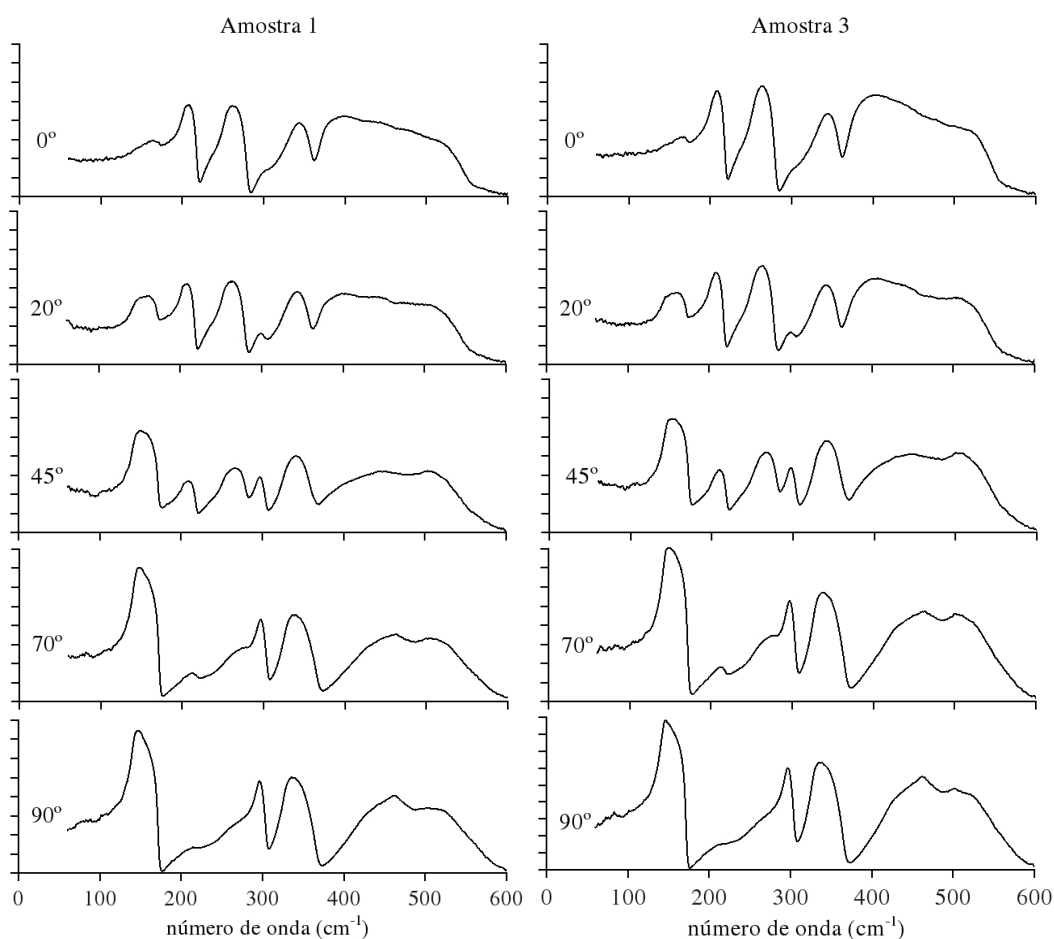


Figura 5.5: Comparação entre os espectros da amostra 1 e da amostra 3.

Isso indica que o principal fator para obtenção dos espectros é o ângulo entre

a direção de polarização do campo elétrico e do vetor  $\mathbf{c}$ , então, um modelo mais geral para a refletividade nesse caso seria:

$$\mathcal{R}(\bar{\nu}) = \beta \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\bar{\nu})} - 1}{\sqrt{\epsilon(\bar{\nu})} + 1} \right|^2 \quad (5.1)$$

onde  $\epsilon(\bar{\nu})$  é uma combinação das duas respostas dielétricas principais [13], ou seja:

$$\frac{1}{\epsilon(\bar{\nu})} = \frac{\cos^2(\mathbf{c}, \mathbf{E})}{\epsilon_{\parallel}(\bar{\nu})} + \frac{\sin^2(\mathbf{c}, \mathbf{E})}{\epsilon_{\perp}(\bar{\nu})} \quad (5.2)$$

a figura 5.6 compara lado a lado os espectros medidos das amostras 1 e 3 com uma simulação realizada utilizando a equação (5.2) e os parâmetros das respostas principais dadas pelas tabelas 5.1 e 5.2.

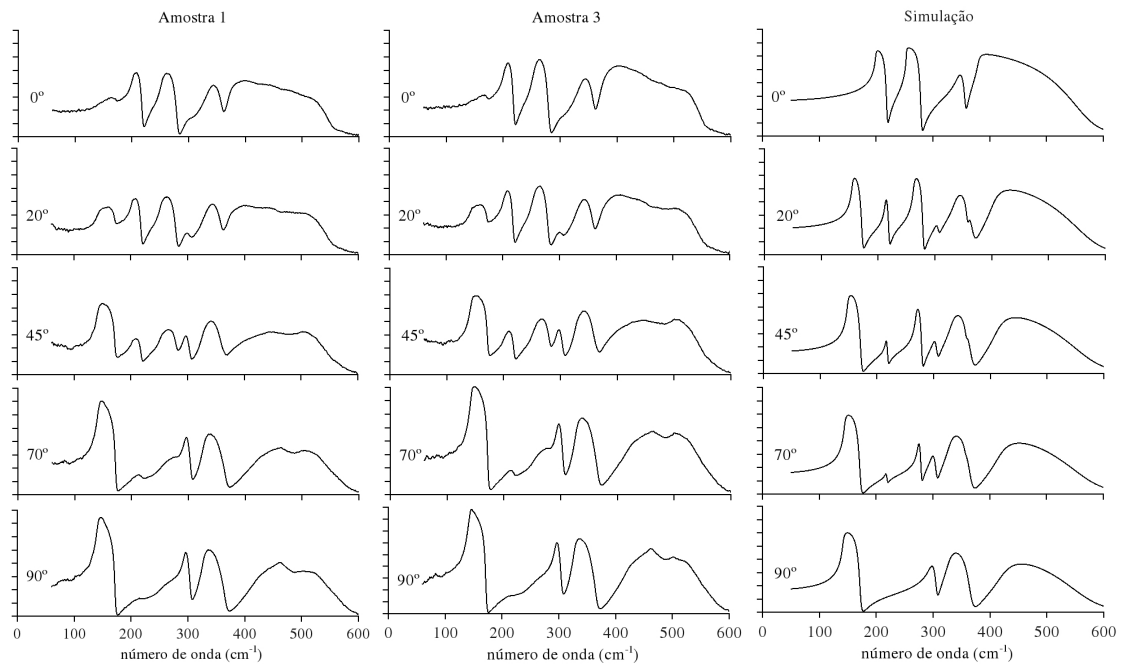


Figura 5.6: Comparação entre os espectros da amostra 1 e 2 com espectros obtidos por simulação.

No estudo da amostra 2, o ângulo de polarização do campo elétrico é sempre perpendicular à  $\mathbf{c}$ , nesse caso, todos os espectros têm o mesmo formato, assim como deveriam, reafirmando o fato de que esse cristal só tem duas respostas dielétricas principais. A figura 5.7 põe sequencialmente os espectros dos modos  $E_u$  das amostras 1, 2<sup>(2)</sup> e 3.

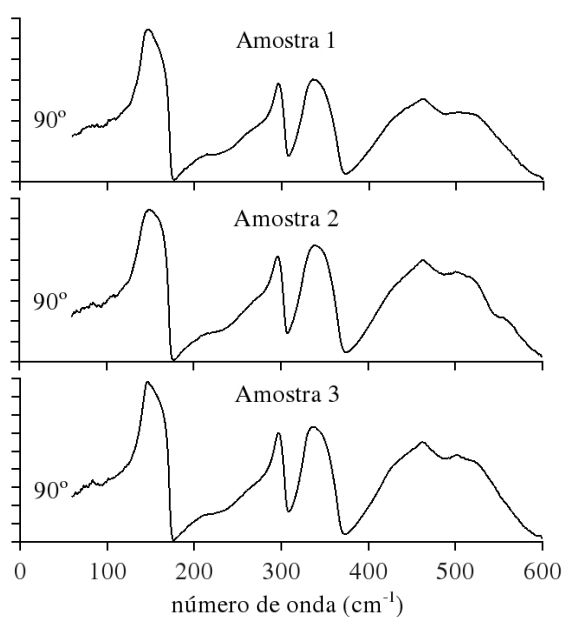


Figura 5.7: Comparação dos modos  $E_u$  das amostra 1, 2 e 3.

---

<sup>2)</sup> Nesse caso, como todos são iguais foi escolhido apenas um deles.

De certa forma, o maior objetivo desse trabalho é obter o espectro de refletividade do  $LiYF_4$  e com ele descobrir os parâmetros  $\bar{\nu}_{TO}$ ,  $\bar{\nu}_{LO}$ ,  $\gamma_{TO}$  e  $\gamma_{LO}$ . Para isso utilizamos os recursos computacionais de ajuste de funções e então obtivemos a curva que melhor se ajusta aos dados experimentais coletados de acordo com a equação (5.2). O software utilizado foi o OSML Focus (Optical Spectroscopy Markup Language), resultando:

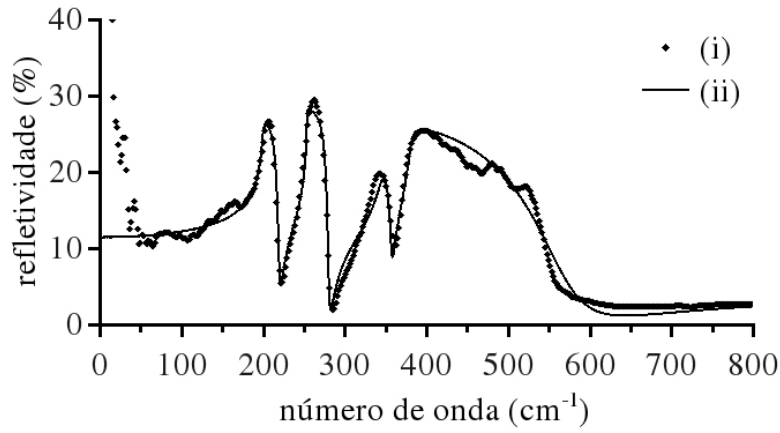


Figura 5.8: Ajuste de curva para os modos  $A_u$  da amostra 3, onde: (i) são os pontos obtidos experimentalmente e (ii) é a curva ajustada.

	$\bar{\nu}_{TO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_{LO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_{TO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_{LO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1º fonôn	199,1	219,4	2,7	4,8
2º fonôn	253,2	280,1	0,4	4,0
3º fonôn	345,0	356,8	13,1	6,0
4º fonôn	380,3	576,3	6,2	87,1
$\epsilon_{\parallel}(\infty) = 5,380$ e $\beta_{\parallel} = 0,2884$				

Tabela 5.1: Parâmetros obtidos para os modos  $A_u$  da amostra 3.

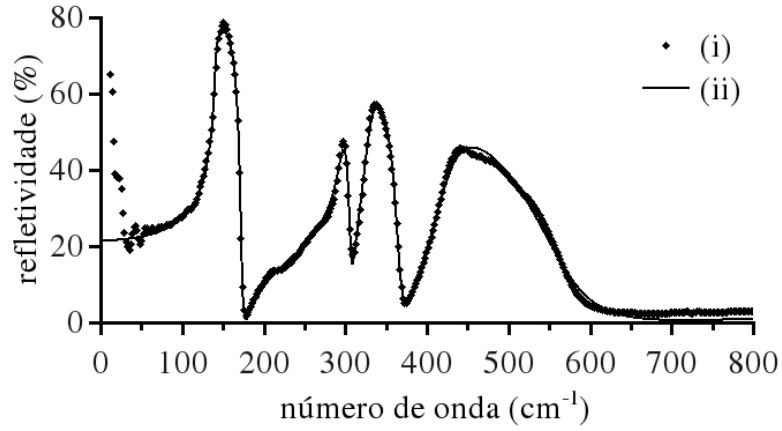


Figura 5.9: Ajuste de curva para os modos  $E_u$  da amostra 3, onde: (i) são os pontos obtidos experimentalmente e (ii) é a curva ajustada.

	$\bar{\nu}_{TO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\bar{\nu}_{LO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_{TO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_{LO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1º fonôn	140,2	172,5	4,1	4,6
2º fonôn	295,6	306,1	14,0	6,6
3º fonôn	327,1	366,5	14,5	14,4
4º fonôn	421,7	574,4	38,7	107,8
$\epsilon_{\perp}(\infty) = 2,338$ e $\beta_{\perp} = 0,8785$				

Tabela 5.2: Parâmetros obtidos para os modos  $E_u$  da amostra 3.

Vemos na figura 5.10 que apesar das diferenças de intensidades entre os resultados obtidos neste trabalho e dos obtidos em [14], os valores dos modos se mantêm bem próximos, ou seja, mesmo com uma amostra sem polimento a técnica de refletância foi capaz determinar os modos do  $LiYF_4$  com boa concordância.

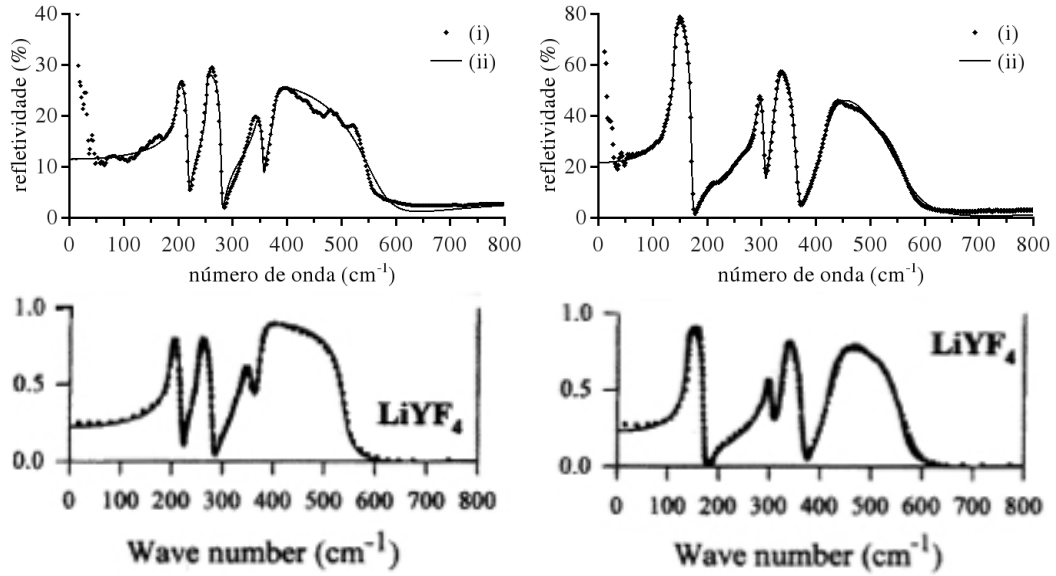


Figura 5.10: Comparação dos modos  $A_u$  e  $E_u$  das amostra 3 obtido neste trabalho com os obtidos em [14].

	$\bar{\nu}_{TO}$ (cm <sup>-1</sup> )			$\bar{\nu}_{LO}$ (cm <sup>-1</sup> )		
	neste trabalho	[14]	[12]	neste trabalho	[14]	[12]
1° fonôn	199	196	194	219	219	—
2° fonôn	253	251	231	280	278	—
3° fonôn	345	341	342	357	360	—
4° fonôn	380	370	531	576	534	—

Tabela 5.3: Comparação de  $\bar{\nu}_{TO}$  e  $\bar{\nu}_{LO}$  obtidos nesse trabalho com os obtidos na literatura, para os modos  $A_u$ .

	$\bar{\nu}_{TO}$ (cm <sup>-1</sup> )			$\bar{\nu}_{LO}$ (cm <sup>-1</sup> )		
	neste trabalho	[14]	[12]	neste trabalho	[14]	[12]
1° fonôn	140	137	140	172	171	—
2° fonôn	296	294	274	306	308	—
3° fonôn	327	325	300	366	367	—
4° fonôn	422	418	419	574	560	—

Tabela 5.4: Comparação de  $\bar{\nu}_{TO}$  e  $\bar{\nu}_{LO}$  obtidos nesse trabalho com os obtidos na literatura, para os modos  $E_u$ .

Nota-se que os resultados obtidos nesse trabalho têm grande concordância com os resultados obtidos em outros trabalhos para os fônons  $A_u$  e  $E_u$ , apresentando maiores discrepâncias apenas para alguns resultados obtidos por [12].



# Capítulo 6

## Conclusão e Perspectivas

No presente trabalho foi possível usar a técnica de refletância no infravermelho para obtenção dos fônons sem a necessidade de polimento. Os fônons previstos pela notação irreduzível foram todos encontrados em grande concordância com os resultados já obtidos em outros trabalhos. Analisamos o efeito da polarização do campo elétrico, encontramos os fônons  $A_u$  e  $E_u$  e obtivemos um modelo baseado na superposição linear entre as respostas principais. A técnica poderá ser usada em outras amostras, um sistema de resfriamento e aquecimento poderão ser implementados no espectrômetro para medição com variação de temperatura e identificamos a possibilidade de escrever o próprio código para o ajuste de várias funções e obtenção dos parâmetros.

# Referências Bibliográficas

- [1] **ASHCROFT**, Neil W.; **MERMIN**, N. David.. **Física do Estado Sólido**. Cengage Learning. São Paulo, 2011.
- [2] **GRIFFITHS**, David, J. **Eletrodinâmica**. 3ª Edição. Editora Pearson. São Paulo, 2011.
- [3] **OLIVEIRA**, Ivan S.; **JESUS**, Vitor L. B. de. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 2ª edição. Livraria da Física São Paulo, 2011.
- [4] **FAZZIO**, Adalberto; **WATARI**, Kazunori. **Introdução à Teoria de Grupos: Aplicada em moléculas e sólidos**. 2ª edição, Editora UFSM. Santa Maria, 2009.
- [5] **KITTEL**, Charles. **Física do Estado Sólido**. 8ª edição. LTC Editora. Rio de Janeiro, 2006.
- [6] **REZENDE**, Sergio M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2ª edição. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2004.
- [7] **HECTH**, Eugene. **Optics**. 4ª edição. Editora Pearson Addison Wesley. San Fransisco, USA, 2002.
- [8] **FOX**, Mark. **Optical Properties of Solids**. Oxford Universit Press. New York, USA, 2001.

- [9] **OMAR**, M. A.. **Elementary Solid State Physics**. Addison-Wesley Publishing Company. New York, USA, 1993.
- [10] **YARIV**, Amnon; **YEH**, Pochi. **Optical Waves in Crystals: Propagation and Control of Laser Radiation**. Editora Wiley & Sons. Pasadena, California, USA, 1984.
- [11] **NAKAJIMA**, S.; **TOYOZAWA**, Y.; **ABE**, R.. **The Physics of Elementary Excitations**. Iwanami Shoten Publishers. Tokyo, 1978.
- [12] Minisini, Benoit; Wang, Quiuping; Tsobnang, François;. **Ab initio investigation of the lattice dynamics of fluoride scheelite  $LiYF_4$** . *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 4953–4962.
- [13] Gervais, François. **Optical conductivity of oxides**. *Materials Science and Engineering* **R 39** (2002) 29-92.
- [14] Salaun, S.; Fornoni, M. T.; Bulou, A.; Rousseau, M.; Simon, P.; Gesland J. Y.. **Lattice dynamics of fluoride scheelites: I. Raman and infrared study of  $LiYF_4$  and  $LiLnF_4$  ( $Ln = Ho, Er, Tm$  and  $Yb$ )**. *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 6941–6956.
- [15] Salaun, S.; Bulou, A.; Rousseau, M.; Hennion, B.; Gesland J. Y.. **Lattice dynamics of fluoride scheelites: II. Inelastic neutron scattering in  $LiYF_4$  and modelization**. *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 6957–6968.
- [16] Meichenin, D.; Auzel, F.; Hubert, S.; Simoni, E.; Louis, M.; Gesland, J. Y.;. **New room temperature CW laser at  $2.82 \mu\text{m}$  :  $U^{3+}/LiYF_4$** . *Electron. Lett., Vol.30* **16** (1994) 1309-1311.
- [17] Vaills, Y.; Buzaré, J. Y.; Gesland, J. Y.. **Zero-field splittings of  $Gd^{3+}$  in  $LiYF_4$  determined by EPR**. *Solid State Communications, Vol. 45* **12** (1983) 1093-1098.

- [18] Ruppin, R.; Englman, R.. **Optical phonons of small crystals.** *Rep. Prog. Phys.* **33** (1970) 149-196.
- [19] Cochran, W; Cowley, R. A.. **Dielectric constants and lattice vibrations.** *J. Phys. Chem. Solids, Vol 23* (1962) 447-450.
- [20] Kurosawa, Tatsumi. **Polarization Waves in Solids.** *Journal of the physical society of Japan, Vol. 16* **7** (1961) 1298-1308.