

Propriedades Óticas

I) Teoria macroscópica e relações constitutivas

As propriedades óticas de sólidos são determinadas pelas relações constitutivas entre uma grandeza do campo eletromagnético, e.g.  $\vec{E}$ , e a resposta do material, e.g.  $\vec{J}$ .

Para determinarmos a propagação das ondas eletromagnéticas no meio, e determinar suas propriedades de transparência, opacidade e absorção, precisamos resolver as Eqs. de Maxwell levando em conta as condições de contorno do sistema, ou seja, sua geometria:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + 4\pi \vec{J} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E} \quad (1.a)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (1.b)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1.c)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad (1.d)$$

Assumimos que não há fontes de carga externas:  $\rho_{ext} = 0$ ;  $\vec{J}_{ext} = 0$ .  $\rho$  e  $\vec{J}$  são as cargas e correntes induzidas. A Equação de continuidade nos dá

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

Nos assumimos também que  $\mu=1$  ou  $\vec{B}=\vec{H}$ ; (2)  
ou seja, <sup>nos</sup> estamos ~~desprezando~~ considerando as propriedades  
magnéticas.

Eliminando o campo magnético, obtemos a Eq. de onda  
para  $\vec{E}$ ,

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3)$$

Esta Eq. tem como solução uma propagação ondulatória  
com dissipação. A solução, para uma frequência  $\omega$ , é

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i(k\vec{r} - \omega t)] \quad (4)$$

Substituindo (4) em (3), obtemos

$$-k^2 = -\frac{\epsilon}{c^2} \omega^2 - \frac{4\pi\sigma i \omega}{c^2} \quad (5)$$

ou seja,

$$k = \frac{\omega}{c} \left( \epsilon + \frac{4\pi\sigma i}{\omega} \right)^{1/2} \quad (6)$$

$k$  é um número complexo. No espaço livre, temos

$$k = \frac{\omega}{c} \quad (7)$$

onde,

$$K = \frac{\omega}{c} N \tag{18}$$

$$e \tag{19}$$

$$N = (\epsilon + \frac{4\pi\sigma i}{\omega})^{\frac{1}{2}}$$

Vamos reescrever (9) em termos de uma componente real e imaginária:

$$N = n + ik \tag{10}$$

Esta pode estar relacionada a uma constante dielétrica reescrita em termos de uma componente real e imaginária:

$$N^2 = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_{\pm} \tag{11}$$

$$\Rightarrow \epsilon_1 = n^2 - k^2 = \epsilon \tag{12.a}$$

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{4\pi\sigma}{\omega} \Rightarrow n = \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1] \right\}^{\frac{1}{2}} \tag{12.b}$$

$$\Rightarrow k = \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1] \right\}^{\frac{1}{2}}$$

ou uma condutividade real e imaginária:

$$N^2 = \frac{4\pi i}{\omega} (\sigma_1 + i\sigma_2) = \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{\pm} \tag{13}$$

$$\Rightarrow \sigma_1 = \sigma \tag{14.a}$$

$$\sigma_2 = -\frac{i\omega\epsilon}{4\pi} \tag{14.b}$$

$N_{\omega}$  e  $\epsilon_{\omega}$  caracterizam inteiramente as propriedades óticas do sistema sob o ponto de vista macroscópico. (4)

Seja uma perturbação com frequência  $\omega$  propagando-se na direção  $z$ . A constante de propagação é

$$K = \frac{n\omega}{c} + i\frac{k\omega}{c} \quad (15)$$

e a onda propagativa fica

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[i\omega\left(\frac{nz}{c} - t\right)\right] \exp\left(-\frac{k\omega z}{c}\right) \quad (16)$$

a velocidade da onda é reduzida para  $\frac{c}{n}$  e a onda é atenuada em  $-\frac{2\pi k}{n}$  por comprimento de onda.

O fato que podemos escrever as propriedades do material em termos de uma constante dielétrica complexa ou uma condutividade complexa vem do fato que, na presença de um campo oscilante, a distinção entre cargas livres e ligadas fica menos clara. Para um campo constante,  $\omega \rightarrow 0$ , a diferença fundamental entre  $\sigma$  e  $\epsilon$  reaparece.

O amortecimento da onda está relacionado com a absorção. Nós podemos calcular a absorção através da corrente associada a onda da Eq. 16:

$$\vec{J} = \left( -i\omega\epsilon_1 + \frac{4\pi\sigma}{c} \right) \vec{E} = -i\omega N^2 \vec{E} \tag{17}$$

o calor produzido por efeito Joule é dado pela parte real de

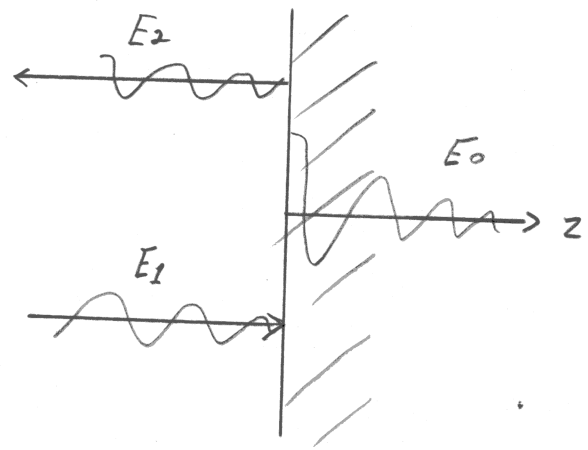
$$\vec{J} \cdot \vec{E} = -i\omega N^2 E^2 \tag{18}$$

e o coeficiente de absorção - fração de energia absorvida ao passar através de uma espessura unitária do material  $\epsilon$ :

$$\kappa = \frac{\text{Re}(\vec{J} \cdot \vec{E})}{n|E|^2} = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{\epsilon_2\omega}{nc} \tag{19}$$

— 2 —

Vamos considerar agora uma outra situação, quando uma luz incide sobre uma superfície plana do cristal. Para simplificar, consideremos apenas o caso em que a incidência é normal ao plano:



As soluções da Eq. de Maxwell para  $z > 0$  é

$$E_x = E_0 \exp\left[i\omega\left(\frac{Nz}{c} - t\right)\right] \tag{20}$$

e para  $z < 0$ , no espaço livre, temos

$$E_x = E_1 \exp\left[i\omega\left(\frac{z}{c} - t\right)\right] + E_2 \exp\left[-i\omega\left(\frac{z}{c} + t\right)\right] \tag{21}$$

A condição de contorno na interface é

$$E_0 = E_1 + E_2 \tag{22}$$

e para o campo magnético, na direção  $y$ , é

$$-N E_0 = E_2 - E_1 \tag{23}$$

de onde obtemos

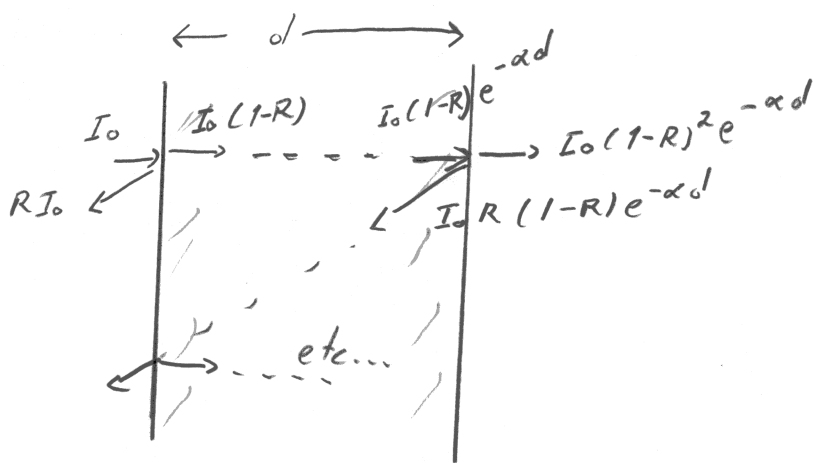
(7)

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1-N}{1+N} \quad (24)$$

que corresponde ao coeficiente de reflexões reais,  $R$ ,

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (25)$$

Nos podemos obter informações sobre o cristal fazendo incidir a luz em um filme fino do cristal:



Somando as infinitas contribuições da onda transmitida, obtemos:

$$I_t = I_0 (1-R^2) e^{-\alpha d} \quad (26)$$

onde

$$\alpha = \frac{E_2 \omega}{c n} = \kappa \quad (27)$$

Medidas do coeficiente de transmissão (absorção) e de reflexão são suficientes para determinar "n" e "k" (ou "ε₁" e "ε₂"). (8)

A constante dielétrica <sup>na sua forma mais geral</sup> apresenta uma dependência temporal e espacial. É esta dispersão de ε que dão origem às diferentes propriedades óticas dos materiais.

\* a origem da dispersão temporal está no atraso entre o tempo t', quando o campo elétrico atua, e o tempo t, quando a corrente ou polarização aparece no meio. Na ausência de dispersão espacial, a relação entre o campo elétrico e o deslocamento dielétrico é

$$D(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{t'} dt' \epsilon(\vec{r}, t-t') \vec{E}(\vec{r}, t') \quad (28)$$

Nesta equação está implícita a relação de causalidade, i.e.,  $\vec{D}$  só depende de  $\vec{E}$  para tempos t' anteriores a t.

A relação entre as transformadas de Fourier  $t \rightarrow \omega$

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \epsilon(\vec{r}, \omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega) \quad (29)$$

Nós só não teríamos a dispersão temporal caso o sistema respondesse instantaneamente. Isto ocorreria se as massas de elétrons e núcleos fossem zero e as frequências de ressonância seriam infinitamente altas.



A relação entre  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  pode apresentar também  
uma dispersão espacial. Neste caso,

(9)

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int d\vec{r}' \int_{-\infty}^t dt' \epsilon(\vec{r}, \vec{r}', t-t') \vec{E}(\vec{r}', t') \quad (30)$$

e então,

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \int d\vec{r}' \epsilon(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \vec{E}(\vec{r}', \omega) \quad (31)$$

$\epsilon(\vec{r}, \vec{r}', t-t')$  e  $\epsilon(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  são as funções dielétricas  
"não-locais". Uma das possíveis fontes de não-  
localidade são as ~~unidades~~ o tamanho finito das unidades  
que são polarizadas pelo campo  $\vec{E}$ . Por exemplo: mole-  
culas ou excitons

Se o campo atua em um ponto  $\vec{r}'$  no exciton ou molécula,  
a função de onda será perturbada. Esta se estende por uma  
região finita do espaço polarizando toda a região na qual  
ela se estende e não apenas no ponto  $\vec{r}'$ .

Outra fonte de não-localidade é o movimento dos elétrons  
com velocidade finita. Por exemplo: ~~em~~ velocidade de Fermi  
em um gás degenerado.

Para um meio infinito, homogêneo, onde  $E(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  é uma função de  $\vec{r} - \vec{r}'$ , a transformada de Fourier  $\vec{r} \rightarrow \vec{q}$  nos dá a relação

$$\vec{D}(\vec{q}, \omega) = E(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega) \quad (32)$$

Se o alcance da não localidade ( $|\vec{r} - \vec{r}'|$ ) for muito menor que a distância característica na qual  $\vec{E}$  ou  $\vec{D}$  varia (o que é o caso, em geral), então podemos desprezar a dependência em  $\vec{q}$ . No caso das ondas eletromagnéticas este é o caso mais comum, uma vez que o comprimento de onda é muito maior que as fontes de não-localidade ou, em outras palavras, o vetor de onda  $\vec{q}$  é muito menor que os vetores de onda para o qual  $E(\vec{q}, \omega)$  apresenta uma variação significativa. Na maior parte dos casos vamos aproximar, então,

$$E(\vec{q}, \omega) \rightarrow E(0, \omega) \quad (33)$$

A dispersão temporal, no entanto, não pode ser desprezada uma vez que as frequências  $\omega$  do campo eletromagnético são comparáveis às frequências do meio.

Na interface de dois materiais, onde  $\vec{D}$  ou  $\vec{E}$  pode variar rapidamente, pode haver uma dependência em valores grandes de  $\vec{q}$ . Nestes casos, a dispersão espacial deve ser considerada.

Para  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  real devemos ter  $\vec{D}(\vec{r}, t)$  (11)

também real. Ou seja,

$$E(\omega) = E^*(-\omega) \quad (34)$$

Podemos estender a função complexa  $E(\omega)$  para todo o intervalo  $-\infty < \omega < +\infty$ . A condição de causalidade (Eq. 28), ou seja,

$$E(t-t') = 0 \quad \text{se } t < t' \quad (35)$$

implica que  $E(\omega)$  é analítica no <sup>semi</sup>plano superior do plano complexo  $\omega$ . Desta condição de analiticidade, nós derivamos uma relação entre  $E_1(\omega)$  e  $E_2(\omega)$ .

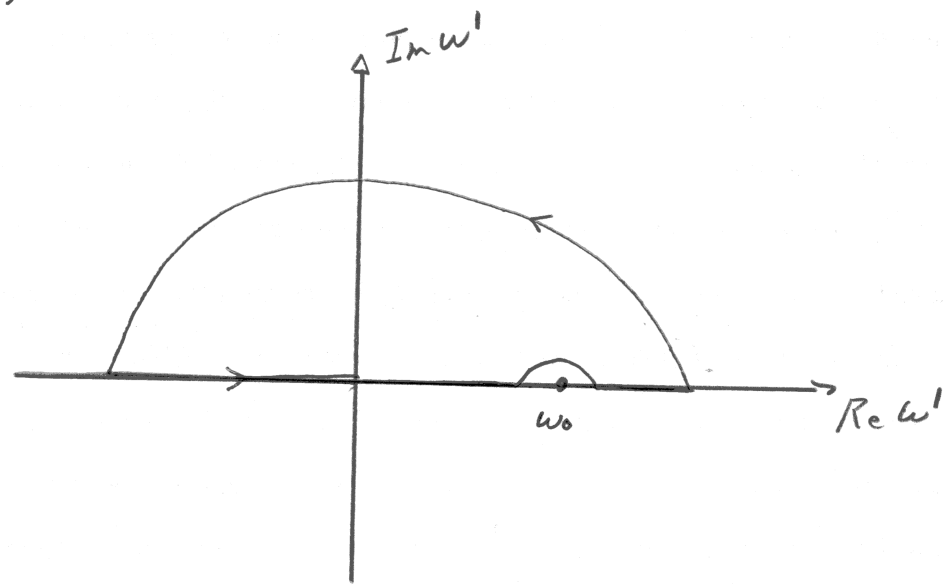
Consideremos a relação

$$\chi(\omega) = E(\omega) - 1 \quad (36)$$

( $\chi(\omega)$  nada mais é que a relação entre a polarização  $\vec{P}$  e o campo elétrico  $\vec{E}$ ).

Esta função (~~é~~ ~~adiv~~) tem seus polos na parte inferior do plano complexo.

escolhendo um caminho de integração no plano superior,



então,

$$\oint \frac{\chi(w')}{w' - w_0} dw' = 0 \tag{28}$$

Para  $w \rightarrow \infty$ ,  $\chi(w) \rightarrow 0$  uma vez que a polarização não pode seguir o campo. Pode-se mostrar que a contribuição da integral no semicírculo grande é nula (ver Jackson or Landau). Utilizando a relação,

$$\frac{1}{w - w_0 - i\epsilon} = P\left(\frac{1}{w - w_0}\right) + \pi i \delta(w - w_0) \tag{29}$$

onde escreveremos

$$w' = w - i\epsilon \tag{30}$$

$$\epsilon_1(\omega_0) - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \quad (31.a)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[\epsilon_1(\omega') - 1]}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (31.b)$$

que são as relações de Kramers-Kronig.

\* ver Adendo

— a —

Até aqui tratamos a função dielétrica como sendo um escalar. Isto só é verdade para sistemas isotrópicos. Em um sólido cristalino, a constante dielétrica é um tensor. Um caso particular é o cristal cúbico onde, escolhendo apropriadamente os eixos, ela pode ser descrita como um escalar.

Além disso, nós podemos decompor a ~~constante~~ função dielétrica em uma parte longitudinal e uma transversal.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_L(\omega) + \epsilon_T(\omega) \quad (32)$$

Atendo

(13.6)

Para  $\omega_0 = 0$ , nós obtemos a regra de soma

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

utilizando a solução para  $\omega \gg \omega_0$ ,

$$\epsilon_1(\omega_0) = 1 - \frac{2}{\pi} P \int_0^{\omega} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega_0^2} d\omega' \approx$$

$$\approx 1 + \frac{2}{\pi \omega_0^2} \int_0^{\infty} \omega' \epsilon_2(\omega') d\omega' \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

$$\Rightarrow \int_0^{\infty} \omega' \epsilon_2(\omega') d\omega' = \frac{1}{2} \pi \omega_p^2 = \frac{2\pi^2 n e^2}{m}$$

que nos dá uma regra de soma sobre a parte imaginária da constante dielétrica, ou seja, a absorção. Esta regra é útil para checar as medidas experimentais dos espectros.

seja um campo elétrico geral

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)} \tag{33}$$

e escrevamos  $\vec{E}$  em termos da parte longitudinal e transversal:

$$\vec{E} = \vec{E}_L + \vec{E}_T \tag{34}$$

então,

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = i\vec{q} \times (\vec{E}_T + \vec{E}_L) \tag{35.a}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = i\vec{q} \cdot (\vec{E}_T + \vec{E}_L) \tag{35.b}$$

mas,  $\vec{q}$  é paralelo à direção de propagação, da mesma forma que  $\vec{E}_L$ .  $\vec{E}_T$  é perpendicular à mesma. Ou seja,

$$i\vec{q} \times \vec{E}_L = 0 \tag{36.a}$$

$$i\vec{q} \cdot \vec{E}_T = 0 \tag{36.b}$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla} \times \vec{E}_L = 0 \tag{37.a}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}_T = 0 \tag{37.b}$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{\nabla} \times \vec{E}_T \tag{38.a}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \vec{\nabla} \cdot \vec{E}_L \tag{38.b}$$

$E_L(\omega)$  é a resposta <sup>de meio</sup> a um campo longitudinal e

(15)

$E_T(\omega)$  para um campo transversal.

Nós podemos calcular então,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\omega) = q E_L(\omega) E_L(\omega) = 0 \quad (39)$$

a solução é

$$E_L(\omega) = 0 \quad (40)$$

A solução da eq. 40 determina a relação de dispersão  $\omega(\vec{q})$  para a resposta a um campo longitudinal (agui, novamente introduzimos a dependência em  $\vec{q}$ , e qual poderia ter estado presente em toda a demonstração). Nós já estudamos este caso anteriormente. Vimos que, para um gás de elétrons, para  $\vec{q} \rightarrow 0$ ,

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (41)$$

a condição

$$E_L(\omega) = 0 \Rightarrow \omega \equiv \omega_p \quad (42)$$

ou seja, a resposta para uma perturbação longitudinal em um gás de elétrons são os plásmas. Este resultado pode ser generalizado para

$$E_L(\vec{q}, \omega) = 0 \Rightarrow \omega(\vec{q}) = \omega_p(\vec{q}) \quad (43)$$



Os plasmons, sendo uma resposta a um campo longitudinal, não se acoplam a um campo eletromagnético. (15)

Para que isto ocorra é necessário a participação de uma outra <sup>quase-</sup>partícula que intermedie o processo (processos de 2ª ordem) ou uma modulação longitudinal introduzida no campo eletromagnético (através de uma modulação no dieletrico do meio).

A solução para a parte transversal é obtida através das Eqs. de Maxwell (acoplamento com o campo eletromagnético):

$$\vec{q} \times \vec{B} = -\frac{\omega}{c} \vec{E}_T \quad (44.a)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{B} = 0 \quad (44.b)$$

$$\vec{q} \times \vec{E}_T = \frac{\omega}{c} \vec{B} \quad (44.c)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{D} = 0 \quad (44.d)$$

$$\Rightarrow \left[ q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_T(\omega) \right] \vec{E}_T(\omega) = 0 \quad (45)$$

$$\Rightarrow \omega^2 = \frac{q^2 c^2}{\epsilon_T(\omega)} \quad (46)$$

ou, generalizando,

$$q^2 - \frac{\omega(q)^2}{c^2} \epsilon_T(\vec{q}, \omega) = 0 \quad (47)$$

que nos dá a solução para o acoplamento com o campo eletromagnético.