

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

AUGUSTO FLÁVIO DE SOUZA SANTOS

**DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS ÓPTICOS DE MATERIAIS
POR ANÁLISE DE KRAMERS-KRONIG DE ESPECTROS DE INFRAVERMELHO.**

Orientador: Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais

Ilha Solteira – SP

Março de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

S237d Santos, Augusto Flávio de Souza.
Determinação de parâmetros ópticos de materiais por análise de Kramers-Kronig de espectros de infravermelho / Augusto Flávio de Souza Santos. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2008
61 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2008

Orientador: João Carlos Silos Moraes
Bibliografia: p. 41-44

1. Caracterização ópticas e dielétricas. 2. Relações de Kramers-Kronig. 3. Vidros teluretos. 4. Espectroscopia de infravermelho.

À minha querida mãe pelo amor,
incentivo e exemplo de vida.

Agradecimentos

Ao orientador Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes pela orientação científica exemplar, compreensão e amizade durante este período.

Ao Prof. Dr. Roberto Luiz Moreira do Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da UFMG pelo apoio com as medidas de FIR.

Ao Prof. Dr. José de los Santos Guerra pelo incentivo, atenção e valiosas discussões.

À Prof^a Dra. Érica Regina Marani Daruichi Machado do Departamento de Matemática desta unidade pelo auxílio com o MatLab.

Aos professores e professoras, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Eudes Borges de Araújo, José Antônio Malmonge, Luiz Francisco Malmonge, Victor Ciro Solano Reynoso, Cláudio Luiz Carvalho, Edinilton Moraes Cavalcante, Haroldo Naoyuki Nagashima, Hermes Adolfo de Aquino, Jean Richard Dasnoy Marinho, João Manoel Marques Cordeiro, Lizete Maria Orquiza de Carvalho, Maria Ângela de Moraes Cordeiro, Mário Sussumo Haga, Walter Katsumi Sakamoto, Washington Luiz Pacheco de Carvalho e Laércio Caetano, do Departamento de Física e Química desta unidade pelo apoio na minha formação.

Aos amigos Ângelo Rodrigo Rossi Ladeia, Cícero Rafael Cena da Silva, Elton Carvalho de Lima e Gilberto de Campos Fuzari Júnior pelo convívio diário, pelas horas de estudos e valiosas discussões, pelas críticas construtivas, pela força nas horas difíceis e pela grandiosa amizade desde a graduação.

Aos colegas e amigos Alaílson, Aline, Aílson, Ana Paula, Anderson Maurity, Bacus, Bruno, Cristiano, Daniela, Elen Poliani, Elisa, Élio, Fernanda, Giovana, Guilherme, João Borges, Léa, Lívia, Michela, Nilva, Paulo, Reginaldo, Renata, Rosângela, Rogério, Rosarita, Salmo, Simone, Willian pela força e amizade.

Aos meus familiares Valéria, Vanílson, João Victor, Inácio pelo incentivo constante e pelos conselhos que fez com que eu nunca esmorecesse. Em especial ao meu padasto Nilton pelo amor e carinho que, apesar de nunca entender bem o que eu estudava sempre me deu força incondicionalmente e não mediu esforço para ajudar a me educar, desde meu primeiro caderno, da melhor forma possível desafiando todas as dificuldades. É por vocês este trabalho.

Aos técnicos de laboratório Erlon Batista Nogueira, Leví Júnior, Mário Carneiro Pinto pelo grande auxílio e técnico de apoio acadêmico Gilberto Antônio de Brito pela competência na construção do sistema óptico.

Aos funcionários da secretaria do DFQ, Rosemary Galana Gerlin e Tarsília Maria de Souza; e da Biblioteca João Josué Barbosa pela ajuda e atenção disponibilizada.

À minha esposa Patrícia pelo sorriso lindo e brilho nos olhos, pela paciência e compreensão da minha ausência, pelo companheirismo de todas as horas e principalmente pelo carinho e amor que nos uniu com a nossa pequena Júlia.

Agradeço também a Capes pela bolsa concedida.

Resumo

Na caracterização das propriedades ópticas em materiais, a determinação dos parâmetros ópticos como o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção (k) são fundamentais. A análise da dispersão dos parâmetros ópticos com a frequência fornece informações do comportamento da polarização do material com a radiação e as relações de Kramers-Kronig representam uma ferramenta básica de estudo. Neste trabalho, o principal objetivo é determinar parâmetros ópticos (n e k) e dielétricos do sistema vítreo telureto ((20-x)Li₂O-xWO₃-80TeO₂) através da análise de espectro infravermelho pelas relações de Kramers-Kronig. Para tanto, amostras de vidro na composição x = 0, 5, 10 e 15 %mol foram sintetizadas no laboratório do grupo Vidros e Cerâmicas. As amostras foram polidas opticamente e seus espectros de refletância foram obtidos nos espectrômetros Bomem DA8 e Nexus 670 da Nicolet, na região entre 40 e 4000 cm⁻¹. Os espectros obtidos apresentam picos de reflexão característicos observados em outros sistemas vítreos telureto, o que permitiu identificar as bandas vibracionais. As constantes ópticas foram obtidas utilizando as relações de Kramers-Kronig. Para todas as composições estudadas foi observado um aumento no índice de refração quando se aumentou a quantidade de WO₃. Do espectro obtido para a constante dielétrica foi possível determinar as frequências correspondentes aos modos ópticos transversais e longitudinais. As frequências obtidas se ajustam com aquelas obtidas pelo modelo analítico dos quatro parâmetros semi-quânticos da constante dielétrica, principalmente para a região acima de 500 cm⁻¹.

Palavras-chaves: Caracterização ópticas e dielétricas, relações de Kramers-Kronig e vidros teluretos, Epectroscopia de Infravermelho.

Abstract

In the study of optical and dielectric properties of materials, the determination of complex indices of refraction and complex dielectric function is fundamental. The analysis of the dispersion of the optical parameters with the frequency provides information about the behavior of the polarization of the material with the radiation, and the Kramers-Kronig relations represent a basic tool of the study. In this work, the main objective was to determine the optical (n and k) and dielectric parameters of a tellurite glasses system $((20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3-80\text{TeO}_2)$ through the infrared spectrum analysis by Kramers-Kronig dispersion relations. For this, glass samples with $x=0, 5, 10,$ and 15 %mol were prepared at the laboratory of Glasses and Ceramics group. The glass samples were polished and their reflectance spectra were obtained in the Bomem DA8 and Nicolet Nexus 670 spectrometers, in the spectral range of 40 to 4000 cm^{-1} . The obtained spectra present allowed us to assign the vibrational bands. The optical and dielectric constants were obtained by the Kramers-Kronig method. For all studied glass compositions an increase was observed in the real part of refractive index when the WO_3 content is increased. From the obtained dielectric function it was possible to extract transversal and longitudinal optical phonons frequencies. The frequencies agree with those obtained by the four-parameter semi-quantum model, mainly for the region above 500 cm^{-1} .

Keywords: Optical and dielectric characterization, Kramer-Kronig relations and tellurites glasses.

Lista de figuras

Figura 1 - Modelo estrutural para as unidades TeO_4 presentes no TeO_2	13
Figura 2 – Várias estruturas do vidro à base de telúrio, a) bipirâmide trigonal TeO_4 , b) poliedro trigonal TeO_{3+1} , c) pirâmide trigonal TeO_3	14
Figura 3 – Dois meios densos com índices de refração diferentes separados por uma interface.....	16
Figura 4 - Acessório óptico e porta-amostras.....	27
Figura 5 - Espectrômetros de FTIR, à esquerda Nicolet Nexus 670 e à direita Bomem DA8.	29
Figura 6 - Esquema de reflexão de acessório de reflexão Nicolet.	29
Figura 7 - A) Parte do espectro de refletância FTIR do vidro telureto com variação da porcentagem de Tungstênio (% mol). B) Espectros obtidos de 40 a 4000 cm^{-1}	31
Figura 8 – Espectro de refletância e ajuste baseado na análise de dispersão do vidro $88\text{TeO}_2\text{-}12\text{Na}_2\text{O}$ (%mol), obtido por Efimov ^[5] , e espectro do $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{LiO}_2$ (%mol).	32
Figura 9 – Comparação entre as constantes ópticas e dielétricas da composição TL pelo método de Kramers-Kronig e FPSQ.....	33
Figura 10 – Comparação entre as constantes ópticas e dielétricas da composição TLW15 pelo método de Kramers-Kronig e FPSQ.	33
Figura 11 – Coeficiente de extinção dos vidros TL e TLW15	35
Figura 12 - Espectro das constantes ópticas do vidro TLW15	36
Figura 13 - Espectro da parte imaginária do inverso da constante dielétrica complexa do vidro TL	37

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores de constantes ópticas do LiTe e LiWTe em 4000 cm^{-1} e no visível	36
Tabela 2 – Freqüências (em cm^{-1}) dos modos ópticos transversais e longitudinais obtidos pelo programa KKS e IRFit.	38
Tabela 3 – Freqüências (em cm^{-1}) dos modos LO dos vidros estudados	60
Tabela 4 - Freqüências (em cm^{-1}) dos modos TO dos vidros estudados	60
Tabela 5 – Amortecimento (em cm^{-1}) dos modos LO dos vidros estudados	60
Tabela 6 – Amortecimento (em cm^{-1}) dos modos TO dos vidros estudados	61
Tabela 7 - Parâmetros da força dos osciladores do vidro telureto com diversas composições de Tungstênio.....	61

Sumário

Resumo	v
Abstract	vi
1 Introdução	10
2 Fundamentos teóricos.....	13
2.1 Vidros teluretos.....	13
2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	15
2.3 Princípio da reflexão: relação entre parâmetros ópticos e dielétricos.....	16
2.4 As relações de Kramers-Kronig para a refletividade.....	18
2.5 Método de Andermann para determinação do ângulo de fase.....	20
2.6 Modelo analítico clássico para a constante dielétrica complexa.....	23
2.7 Modelo analítico “fatorizado” para a constante dielétrica complexa.....	25
3 Materiais e métodos	27
3.1 Preparação do acessório óptico de medida.....	27
3.2 Preparação das amostras de vidro.....	27
3.3 Obtenção dos espectros de infravermelho.....	28
3.4 Ferramentas computacionais.....	30
4 Resultados e discussão	31
5 Conclusão	39
6 Trabalhos futuros	40
7 Referências Bibliográfica	41
Apêndice A – Transmissão e reflexão de ondas eletromagnéticas na interface entre dois meios.	45
Apêndice B – Relação entre constantes ópticas, refletividade complexa e transformada de Hilbert.....	52
Apêndice C – Acessório óptico.....	54
Apêndice D – Programa KKS	55
Apêndice E – Modelo de osciladores harmônicos de Drude-Lorentz	56
Apêndice F – Parâmetros obtidos pelo modelo FPSQ através do programa IRFit 2.0	60

1 Introdução

O estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria oferece informações importantes das propriedades físicas do material. Tanto as características de uma onda eletromagnética em um meio, como a resposta do meio ao efeito de uma onda eletromagnética podem ser completamente descritos, em um nível macroscópico, em termos de suas constantes ópticas.

A resposta de um meio ao campo elétrico da onda eletromagnética incidente aplicada evidencia o fenômeno da polarização, ou seja, a mudança do centro de cargas elétricas presentes no meio pelo efeito do campo elétrico externo ^[5]. Pela teoria clássica do eletromagnetismo, a constante dielétrica é uma grandeza macroscópica que quantifica a polarização eletrônica e iônica devida a um campo elétrico externo aplicado com a quantidade de osciladores harmônicos presentes no material. A conexão entre as propriedades ópticas e características microscópicas do material deve ser estabelecida por um modelo analítico que envolve a dependência com a frequência, com a polarização e a constante dielétrica complexa.

Na caracterização óptica dos materiais, principalmente em vidros, é importante compreender a interação e o mecanismo de polarização das moléculas em diversas regiões do espectro eletromagnético por causa das mais variadas aplicações tecnológicas. Na região do infravermelho, a absorção devida à interação dos constituintes do vidro com o campo elétrico da radiação, que contribui para a atenuação da onda, é chamada de absorção por multifónons ^[1], a qual limita a janela óptica em dispositivos vítreos. Portanto, a compreensão da dispersão da radiação em dispositivos ópticos é necessária para adequar suas aplicações.

Através da técnica de espectroscopia no infravermelho é possível obter informações sobre as propriedades estruturais e ópticas do material. Em particular, espectros no infravermelho obtidos pelo método de reflexão fornecem dados que possibilitam o estudo de propriedades ópticas ^[2]. A determinação de parâmetros dielétricos nesta faixa de frequência (da ordem de TeraHertz) não é possível com técnicas tradicionais de medidas dielétricas. Desta forma, a determinação de parâmetros dielétricos através de dados espectrais é uma alternativa interessante.

Dentre as técnicas de análise de dados espectrais visando obtenção de informações de propriedades ópticas e dielétricas podemos citar: relações de Kramers-Kronig (KK) ^[3,4], modelo analítico da constante dielétrica complexa ^[1, 5] e

modelo analítico específico para constante dielétrica complexa para vidros ^[5]. As relações de Kramers-Kronig (KK) podem ser utilizadas para qualquer função complexa que seja analítica e que obedeça ao princípio de causalidade. Entre estas funções podemos citar o índice de refração, a constante dielétrica, a refletividade complexa, etc. De maneira geral, as relações de KK descrevem a existência de uma conexão fundamental entre as partes real e imaginária de funções complexas ^[5]. A diferença entre os modelos analíticos da constante dielétrica complexa é que o primeiro utiliza quatro parâmetros semi-quânticos (FPSQ) (frequência e amortecimento longitudinal (LO) e transversal (TO) para o ajuste ao espectro experimental e, o segundo, usa a convolução de funções Lorentzianas e Gaussiana. Além disso, o primeiro modelo é mais adequado para materiais cristalinos enquanto o segundo foi desenvolvido especificamente para materiais vítreos.

Na década de 50, Stanworth ^[6] iniciou estudos em vidros binários e ternários a base de telúrio, motivado pela obtenção de lasers e dispositivos ópticos. Os vidros teluretos têm gerado maior interesse junto à comunidade científica por apresentarem propriedades vantajosas em relação a outros vidros como os silicatos e boratos ^[7]. Desde então, variedades de sistemas e composições têm sido sintetizados e sistematicamente investigados. Em particular, o grupo Vidros e Cerâmicas tem estudado sistemas vítreos telureto envolvendo óxidos de lítio, titânio e tungstênio. O interesse principal é estudar propriedades de interesse em aplicações na área da fotônica.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo determinar parâmetros ópticos e dielétricos através da análise de espectros infravermelho do sistema vítreo $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3-80\text{TeO}_2$, usando as relações de KK. Para tanto, após conhecimento de todo formalismo necessário foi desenvolvido um programa em MatLab 7.0 baseado nas relações de KK, além da construção de um acessório de reflexão, com incidência quase normal, para o espectrômetro de infravermelho. Os resultados obtidos para as constantes ópticas foram comparados com àqueles obtidos com um programa de domínio público baseado no modelo FPSQ.

A estrutura de apresentação deste trabalho está dividida em cinco partes principais apresentadas a seguir:

O Capítulo 2 está subdividido em cinco partes: 1) informações sobre vidros teluretos; 2) a espectroscopia no infravermelho aplicada à análise de propriedades

ópticas de materiais; 3) princípio de reflexão entre dois meios, onde as constantes óptica e dielétrica são relacionadas (detalhes no apêndice A); 4) a aplicação das relações de KK à refletividade complexa de espectros infravermelho para se obter informação do ângulo de fase (detalhes no apêndice B); 5) o modelo analítico para a constante dielétrica complexa baseado em osciladores harmônicos (detalhes no apêndice E); 6) apresentação do modelo analítico fatorizado dos quatro parâmetros semi-quânticos utilizado na análise de materiais cristalinos.

No capítulo 3, são apresentados os detalhes experimentais, subdividido em: 1) as amostras e a preparação da superfície para medidas por reflexão especular; 2) a construção do acessório óptico com incidência quase normal, que é fundamental neste tipo de análise (detalhes no apêndice C); 3) os cálculos e recursos computacionais utilizados para a obtenção das constantes ópticas (detalhes no apêndice D).

Os resultados e discussões são apresentados no Capítulo 4 e, as conclusões e trabalhos futuros estão no Capítulo 5.

2 Fundamentos teóricos

2.1 Vidros teluretos

Os vidros a base de óxidos de telúrio (TeO_2) apresentam propriedades interessantes não somente do ponto de vista fundamental, mas que também são interessantes para aplicações práticas, como em moduladores ópticos, memórias e na fotônica em geral. Este vidros possuem baixos pontos de fusão e altas constantes dielétricas quando comparados a vidros silicatos, são transparentes na região do UV-Vis até o Infravermelho, possuem altos índices de refração e uma durabilidade química relativamente alta [8]. Como consequência, vidros teluretos são uns dos mais promissores vidros óxidos já pesquisados.

A forma mais estável de óxido de telúrio é exatamente o TeO_2 . É considerado como vidro óxido do sistema telureto aqueles em que o TeO_2 apresenta-se em maior porcentagem em relação a outros componentes. Tanto o TeO é facilmente oxidado quanto o TeO_3 é facilmente decomposto a altas temperaturas.

As duas formas polimórficas mais comuns presentes no cristal TeO_2 são: o α - TeO_2 (paratelureto) e o β - TeO_2 (telureto). Em ambas, a unidade estrutural básica é uma bipirâmide trigonal TeO_4 (Figura 1), onde dois oxigênios estão na posição equatorial e dois na axial. Devido à ausência de um átomo de oxigênio na posição equatorial, a unidade TeO_4 possui um par de elétrons livres (representado pela seta na figura) [9,10]. Duas outras fases metaestáveis foram observadas recentemente em sistema vítreos, γ e δ , as quais só aparecem em condições especiais de composição e tratamento térmico [11, 12].

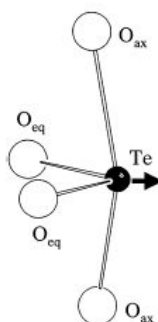


Figura 1 - Modelo estrutural para as unidades TeO_4 presentes no TeO_2 .

O α - TeO_2 apresenta quatro bandas de absorções na região do infravermelho médio, todas associadas à vibração de estiramento Te-O do TeO_4 tetragonal, sendo

duas vibrações simétricas e duas assimétricas ($\nu_{as}TeO_{2eq} = 780\text{ cm}^{-1}$, $\nu_sTeO_{2eq} = 714\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}TeO_{2ax} = 675\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_sTeO_{2ax} = 635\text{ cm}^{-1}$) [13]. No Infravermelho distante (FIR), as bandas observadas em torno de 189, 220, 262, 328, e 405 cm^{-1} são atribuídas às oscilações do cátion metálico (Te) no TeO_4 tetragonal. Estas bandas são também ativas em Raman e, suas atividades nos espectros Raman e IR são características do TeO_2 tetragonal [14].

É bem conhecido que o TeO_2 pode somente formar uma rede vítrea estável se outros óxidos forem adicionados, tais como óxidos de metais alcalinos e de metais de transição [9, 12, 15]. Porém, as propriedades do vidro obtido são alteradas em relação àquele do TeO_2 e estas alterações são base de muitos estudos. Por exemplo, os vidros teluretos Li_2O-TeO_2 (TL) são conhecidos também pelas excelentes propriedades ópticas não-lineares e, dependendo da composição, apresentam geração de terceiro harmônico (χ^3) pelo menos uma ordem de grandeza maior do que alguns importantes vidros óxidos [15,16].

Em vidros binários contendo óxidos alcalinos como modificadores de rede, a estrutura vítrea transforma-se de bi pirâmides tribunais TeO_4 (Fig. 2a) para poliedros TeO_{3+1} (Fig. 2b) e então para pirâmides tribunais TeO_3 (Fig. 2c), de acordo com o incremento da concentração do óxido alcalino [10,17].

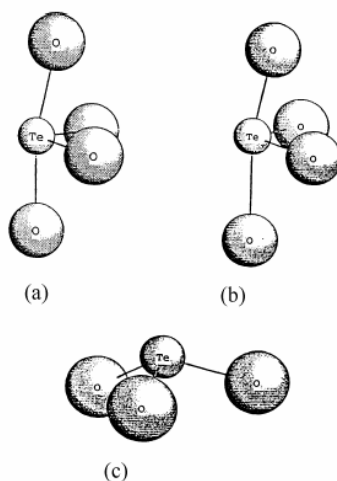


Figura 2 – Várias estruturas do vidro à base de telúrio, a) bipirâmide trigonal TeO_4 , b) poliedro trigonal TeO_{3+1} , c) pirâmide trigonal TeO_3

A introdução de óxidos alcalinos na estabilização dos vidros teluretos leva a diminuição do índice de refração. Este fato está relacionado à diminuição da

estrutura TeO_4 no vidro. A incorporação de um terceiro óxido, principalmente óxido de metal de transição, dificulta a formação da estrutura TeO_3 e facilita a formação da estrutura TeO_4 e, conseqüentemente, um aumento no índice de refração do material é observado. Os elementos do tipo metal de transição são conhecidos por aumentarem o índice de refração de vários vidros óxidos ^[15]. Como exemplo, a inserção de metais de transição como Ti e W na matriz vítrea TL muda a coordenação dos átomos de telúrio, aumentando o seu índice de refração ^[18,19].

2.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho é amplamente utilizada para investigar materiais no estado sólido, líquido e gasoso. A técnica se baseia na interação da radiação infravermelho com as vibrações moleculares do material em investigação. Para que ocorra uma absorção na região do infravermelho são necessários dois requisitos: (1) a frequência da radiação eletromagnética deve coincidir com a frequência de um dos modos vibracionais natural da molécula constituinte do material (ressonância). Quando isto ocorre a molécula passa a oscilar com amplitude de oscilação maior, como num sistema massa-mola; (2) A vibração normal que está interagindo com a radiação tem que provocar variação no momento de dipolo elétrico da molécula. Se estas última condição não for satisfeita diz-se que esta vibração normal não é ativa no infravermelho.

A técnica de espectroscopia FTIR permite que espectros sejam obtidos pelos métodos de transmissão e de reflexão. Os espectros de reflexão podem ser obtidos por reflexão difusa ou especular. Para que os espectros possam ser utilizados na análise de Kramers-Kronig, os mesmos têm que ser obtidos pelo método de reflexão especular. Na reflexão especular o material tem que ter uma superfície plana e bem polida. Além disso, utilizando o ângulo de incidência quase normal da superfície não é necessário considerar a polarização da radiação incidente para materiais amorfos e cristais cúbicos. Neste caso o plano de incidência pode ser indefinido e o resultado físico independente da polarização da onda incidente ^[3, 5].

2.3 Princípio da reflexão: relação entre parâmetros ópticos e dielétricos

Com o estudo de espectroscopia no infravermelho são obtidos espectros de absorção dos modos vibracionais característicos das moléculas do material. Utilizando o método por reflexão especular com incidência normal, parte da radiação será absorvida e outra parte será refletida em resposta do material ao estímulo provocado pela radiação na interação com a matéria.

Para compreender a interação e obter as relações que envolvem constantes ópticas e dielétricas, vamos supor, de forma geral, que a luz viaja com velocidade escalar v em um meio I , de menor índice refração, e com velocidade escalar v' menor em um meio II , de maior índice refração como visto na Figura 1.

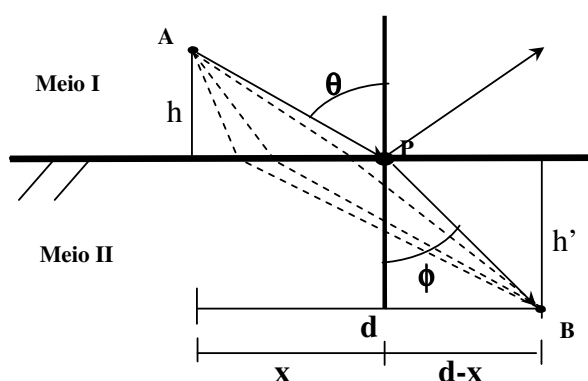


Figura 3 – Dois meios densos com índices de refração diferentes separados por uma interface.

Se considerarmos o meio I como se fosse o espaço livre (ou a de forma prática, o ar que tem pouco efeito na velocidade escalar da luz) a velocidade da luz, segundo o formalismo de Maxwell, é dada por:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \cong 2,998 \times 10^8 \text{ (m/s)} \quad (1)$$

Suponha dois pontos A e B, separados por uma distância horizontal d . Devemos determinar qual a distância x de forma que o tempo (t) em que a luz viaja entre A e B seja o menor possível. O tempo t mínimo é determinado derivando a função $t(x)$ e igualando o resultado à zero.

O tempo requerido será:

$$t = \frac{AP}{v} + \frac{PB}{v'} = \frac{\sqrt{x^2 + h^2}}{v} + \frac{\sqrt{(d-x)^2 + h'^2}}{v'} \quad (2)$$

sendo h e h' as distâncias perpendiculares entre A e B e a interface refringente e, v e v' são as velocidades da luz no meio I e II , respectivamente.

Derivando a equação 2 em relação à x e igualando a zero, temos:

$$\frac{dt}{dx} = \frac{x}{v\sqrt{x^2 + h^2}} - \frac{d-x}{v'\sqrt{(d-x)^2 + h^2}} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{v}{v'} \cdot \frac{d-x}{\sqrt{(d-x)^2 + h^2}} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + h^2}} \quad (4)$$

É evidente que:

$$\frac{x}{\sqrt{x^2 + h^2}} = \text{sen}\theta \quad \text{e} \quad \frac{d-x}{\sqrt{(d-x)^2 + h^2}} = \text{sen}\phi$$

Logo, a equação (3) que relaciona o tempo mínimo de percurso da luz entre os dois meios pode ser reescrita como:

$$\frac{\text{sen}\theta}{\text{sen}\phi} = \frac{v}{v'} = n_r \quad (5)$$

Sendo n_r o índice de refração relativo entre dois meios separados por uma interface, que expressa a razão entre a velocidade da radiação incidente e refratada. É de se esperar que para ter um menor tempo de percurso entre os pontos A e B, a luz deve percorrer um caminho maior na região onde o meio é menos refringente.

Se o meio I for o espaço livre teríamos $v = c$ e então:

$$n_r = \frac{c}{v'} = n \quad (6)$$

O símbolo n expressa índice de refração absoluto, ou seja, o índice de refração entre uma substância transparente densa e o espaço livre, que por meios práticos é equivalente ao ar. Por outro lado, se a permissividade e permeabilidade do meio no qual a luz viaja tiverem valores ϵ e μ , respectivamente, que diferem daqueles associados ao espaço livre, a velocidade com que a luz irá se propagar será:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (m/s) \quad (7)$$

A razão c/v que representa o índice de refração absoluto do meio material de permissividade ϵ e permeabilidade μ será então:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad (8)$$

Como grande parte das substâncias transparentes tem permeabilidades magnéticas extremamente próximas à do espaço livre, a equação (8) pode ser simplificada para:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0}} = \sqrt{\mathcal{E}_d} \quad (9)$$

onde \mathcal{E}_d é a parte real da constante dielétrica complexa.

Verifica-se então, geometricamente, a relação entre o índice de refração e a constante dielétrica. A teoria de Maxwell confirma o fato de que a luz viaja mais lentamente em meio materiais densos do que no espaço livre (apêndice A). No que se refere ao significado físico, o índice de refração n é a relação entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio em questão ^[20]. Evidentemente, como a onda eletromagnética é uma função complexa, a parte imaginária das constantes ópticas representa extinção (atenuação) da radiação que ocorre na interação luz-matéria.

2.4 As relações de Kramers-Kronig para a refletividade

Na interação da onda eletromagnética com a matéria, com frequências na região do infravermelho, ocorre um atraso na onda refletida (em resposta ao estímulo) devido às contribuições tanto eletrônica como iônica para a polarização. Ou seja, a onda refletida passa a ter uma mudança no ângulo de fase ($\theta(\omega)$), que a diferencia da onda incidente. Ondas eletromagnéticas nesta faixa de frequência excitam os modos ópticos transversais ^[5].

As medidas ópticas que dão informações completas sobre a reflexão num sistema são obtidas pela função refletividade, que é uma função complexa analítica que obedece ao princípio de causalidade. O princípio básico da causalidade diz que a resposta do material não pode anteceder ao estímulo ^[21]. Além disso, a resposta de qualquer material a um campo eletromagnético externo garante que tanto a permissividade quanto a permeabilidade, que são funções analíticas no semi-plano de frequência complexa, obedecem às relações Kramers-Kronig ^[22].

Portanto, a mudança no ângulo de fase pode ser determinada através da relação da refletividade da luz com incidência quase normal ao material e com as relações de Kramers-Kronig (ver apêndice B). A refletividade complexa $\hat{r}(\omega)$ é definida como a razão entre os campos elétrico refletido e incidente, ou seja:

$$\hat{r}(\omega) \equiv \frac{\hat{E}_r}{\hat{E}_i} \equiv \sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)} \quad (10)$$

onde o campo elétrico é $\hat{E}(x,t) = Ae^{(kx - i\alpha t + \phi)}$.

Não existem detectores capazes de responder a um campo elétrico com frequências na ordem de 10^{12} Hz, que compreende a região do infravermelho. Existem apenas detectores capazes de responder a potência radiante: São os detectores da lei dos quadrados. Para estes detectores, o que importa não é a amplitude do campo \vec{E} , mas o quadrado \vec{E} , que é a intensidade do campo elétrico \vec{E} [20].

Neste sentido, o que é obtido experimentalmente é a razão das intensidades entre os campos elétricos refletido e incidente, ou seja, a refletância:

$$\hat{r}(\omega)^* \hat{r}(\omega) = \frac{\hat{E}_r^* \hat{E}_r}{\hat{E}_i^* \hat{E}_i} = \frac{I_r}{I_i} = R(\omega) \quad (11)$$

A forma simples das relações de Kramers-Kronig para o ângulo de fase é obtida aplicando a transformada de Hilbert à equação da refletividade complexa (equação 10). Desta forma:

$$\theta(\omega_i) = -\frac{2\omega_i}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega)}{(\omega^2 - \omega_i^2)} d\omega \quad (12)$$

sendo R a refletância, θ o ângulo de fase e P é o valor principal da integral de Cauchy. A integral é calculada excluindo o ponto de divergência.

No entanto, os espectros experimentais são obtidos somente numa faixa de frequência, e devido a esta limitação é necessário usar alguns métodos de correção para poder considerar a integração em toda faixa de frequências definida na equação 12. Neste trabalho, por exemplo, os espectros estão na região espectral de 40 a 4000 cm^{-1} .

A partir da refletividade complexa podem-se obter as constantes ópticas pelas equações 13 e 14 (detalhes no apêndice B):

$$n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \theta(\omega) + R(\omega)} \quad (13)$$

e

$$k(\omega) = \frac{2\sqrt{R(\omega)} \sin \theta(\omega)}{1 - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \theta(\omega) + R(\omega)} \quad (14)$$

Desta forma, o índice de refração complexo pode ser completamente determinado. O coeficiente de absorção ($\alpha(\omega)$) está relacionado com o coeficiente

de extinção $k(\omega)$ por $\alpha(\omega) = 4\pi k(\omega)\omega / c$. Apesar de se usar o termo “constantes ópticas” para $n(\omega)$ e $k(\omega)$ é evidente que a mesma varia com a frequência.

Além disso, pode-se obter a função dielétrica complexa utilizando a equação 9, resultando nas equações abaixo:

$$\varepsilon'(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2 \quad (15)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (16)$$

Para que as constantes ópticas sejam determinadas pelas relações de Kramers-Kronig, a partir de medidas de refletância de espectros infravermelho, é fundamental obter o ângulo de fase.

Está demonstrado que a análise de Kramers-Kronig é versátil e através dela podem-se obter índice de refração complexo de materiais como cristais isotrópicos, cerâmicas, vidros e material orgânico, a partir de seus espectros de reflexão especular com ângulo de incidência normal. A grande vantagem desta técnica é que uma grande variedade de material pode ser analisada. No entanto, o problema do ajuste de dados fora da região mensurável está sempre presente [23,24].

2.5 Método de Andermann para determinação do ângulo de fase

A relação de Kramers-Kronig para a refletância e o ângulo de fase envolve uma integração varrendo valores de frequência de zero a infinito, o que não é fisicamente aceitável por razões experimentais. Experimentalmente é impossível obter dados espectrais em toda esta região. Para contornar este problema existem alguns métodos, descritos a seguir.

O método proposto por Andermann utiliza a seguinte forma para as relações de Kramers-Kronig para o ângulo de fase [25].

$$\theta(\omega_i) = -\frac{2\omega_i}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega) - \ln R(\omega_i)}{(\omega^2 - \omega_i^2)} d\omega \quad (17)$$

A adição do termo $-\ln R(\omega_i)$ tem algumas vantagens práticas e não traz alteração na integral uma vez que [26]:

$$\int_0^{\infty} \frac{C}{(x^2 - x_0^2)} dx = \frac{C}{2} \left\{ \left[\ln \left| \frac{x-x_0}{x+x_0} \right| \right]_0^{x_0-\zeta} + \left[\ln \left| \frac{x-x_0}{x+x_0} \right| \right]_{x_0+\zeta}^{\infty} \right\} = 0 \quad (18)$$

Como a refletância é medida apenas em uma faixa de freqüências, do limite inferior ω_{inf} . ao superior ω_{sup} ., a determinação completa do ângulo de fase é a soma obtida pela equação 19:

$$\theta(\omega_i) = \Delta\theta_{inf}(\omega_i) + \theta_M(\omega_i) + \Delta\theta_{sup}(\omega_i) \quad (19)$$

sendo:

$$\Delta\theta_{inf}(\omega_i) = -\frac{2\omega_i}{\pi} P \int_0^{\omega_{inf}} \frac{\ln R(\omega) - \ln R(\omega_i)}{(\omega^2 - \omega_i^2)} d\omega \quad (20)$$

$$\theta_M(\omega_i) = -\frac{2\omega_i}{\pi} P \int_{\omega_{inf}}^{\omega_{sup}} \frac{\ln R(\omega) - \ln R(\omega_i)}{(\omega^2 - \omega_i^2)} d\omega \quad (21)$$

$$\Delta\theta_{sup}(\omega_i) = -\frac{2\omega_i}{\pi} P \int_{\omega_{sup}}^{\infty} \frac{\ln R(\omega) - \ln R(\omega_i)}{(\omega^2 - \omega_i^2)} d\omega \quad (22)$$

Na equação 21, o erro é apenas devido aos dados do espectro de refletância experimental. Um dos meios de obter os valores de $\Delta\theta_{inf}$. e $\Delta\theta_{sup}$. é fazer uma extrapolação simples considerando $\ln R(\omega)$ constante e igual a seu valor na região inferior ($\ln R_{inf}$) quando $\omega < \omega_{inf}$. Isto também pode ser feito para a região superior considerando $\ln R(\omega)$ constante e igual a seu valor superior ($\ln R_{sup}$) quando $\omega > \omega_{sup}$. Aplicando nas equações 20 e 22 respectivamente, obtendo: ^[26]

$$\Delta\theta_{inf}(\omega_i) = -\frac{1}{\pi} \ln\left(\frac{R(\omega_{inf})}{R(\omega_i)}\right) \left(\ln|\omega_{inf} - \omega_i| - \ln|\omega_{inf} + \omega_i| \right) \quad (23)$$

e

$$\Delta\theta_{sup}(\omega_i) = -\frac{1}{\pi} \ln\left(\frac{R(\omega_{sup})}{R(\omega_i)}\right) \left(\ln|\omega_{sup} - \omega_i| - \ln|\omega_{sup} + \omega_i| \right) \quad (24)$$

Por outro lado, neste método adota-se o modelo de osciladores harmônicos amortecidos para gerar valores de $R(\omega)$. Para a região de baixa freqüência, ou seja, entre zero e ω_{inf} ., o índice de refração pode ser determinado por:

$$n^2(\omega_i) = n_{inf}^2 + \frac{A_{inf}}{(\omega_{0,inf} - \omega_i)} \quad (25)$$

sendo n_{inf} um parâmetro variável de entrada, $\omega_{0,inf}$ a freqüência de pico associada à absorção observada na menor freqüência e A_{inf} é calculado pela média de um número arbitrário de pontos experimentais p (ω_{inf} , ω_{inf+1} , $\omega_{inf+(p+1)}$):

$$A_{\text{inf}} = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^{p-1} [n^2(\omega_j) - n_{\text{inf}}^2] \cdot [\omega_{0,\text{inf}}^2 - \omega_j^2] \quad (26)$$

Considerando ω_{inf} correspondente a $j=1$ e $n(\omega)$ foi obtido dos valores experimentais $R(\omega_j)$ de acordo com a equação 27:

$$R(\omega_j) = \left(\frac{n(\omega_j) - 1}{n(\omega_j) + 1} \right)^2 \quad (27)$$

Para as freqüências acima da região observada experimentalmente, tem-se que

$$n^2(\omega_i) = n_{\text{sup}}^2 + \frac{A_{\text{sup}}}{(\omega_{0,\text{sup}} - \omega_i)} \quad (28)$$

sendo n_{sup} um parâmetro variável de entrada correspondente ao índice de refração quando $\omega \rightarrow \infty$, $\omega_{0,\text{sup}}$ a freqüência de ressonância da banda de absorção observada na maior freqüência do espectro e A_{sup} é uma média baseada em um número arbitrário de pontos experimentais h com freqüências $\omega_{\text{sup}}, \omega_{\text{sup}-1}, \omega_{\text{sup}-(h-1)}$. Obviamente da equação acima que existe alguma freqüência ω_s cujo valor é muito maior que $\omega_{0,\text{sup}}$, onde n é essencialmente uma constante. Com a aproximação acima podemos escrever a expressão para $\Delta\theta_{\text{sup}}(\omega_i)$ como:

$$\Delta\theta_{\text{sup}}(\omega_i) = -\frac{2\omega_i}{\pi} P \int_{\omega_{\text{sup}}}^{\omega_s} \frac{\ln R(\omega) - \ln R(\omega_i)}{(\omega^2 - \omega_i^2)} d\omega + \left(\frac{1}{\pi} \right) [\ln R(\omega) - \ln R(\omega_i)] \cdot \left\{ \ln \left[\frac{(\omega_s - \omega_i)}{(\omega_s + \omega_i)} \right] \right\} \quad (29)$$

Encontrando completamente o ângulo de fase, as constantes ópticas podem ser determinadas através das equações discutidas anteriormente.

Por outro lado, quando a radiação incidente está na região do infravermelho, ocorrerão absorções de moléculas que estão presas a uma rede cristalina do material. Estas moléculas de alguma forma vão mudar suas amplitudes de oscilações, transmitindo vibrações para toda rede. A compreensão mais aceitável para estes diversos osciladores vem do modelo analítico da teoria clássica e basicamente trata o material como um aglomerado de osciladores harmônicos, tratado a seguir.

2.6 Modelo analítico clássico para a constante dielétrica complexa

No modelo clássico de dispersão, a polarização do material é considerada como resultado de um processo em que elétrons ou íons ligados ao núcleo, sofrendo influência de um campo elétrico externo, passam a oscilar em torno de uma posição de equilíbrio. Este processo, que se assemelha a um oscilador harmônico amortecido forçado, tem a seguinte equação geral:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + kx = eE_0 \exp(i\omega t) \quad (30)$$

onde e , m e x são a carga, a massa e o deslocamento do elétron respectivamente; γ é a constante de amortecimento do oscilador e k é constante de mola.

Uma solução para a equação diferencial acima é dada ao deslocamento \hat{x} como a seguir:

$$\hat{x} = \frac{eE_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (31)$$

onde ω_0 é simplesmente a frequência de ressonância que é igual a $\sqrt{k/m}$. No caso de polarização iônica deve-se substituir a massa do elétron pela massa reduzida (μ) considerando as oscilações harmônicas para o par de íons.

A magnitude da polarização P , sendo o momento de dipolo total por unidade de volume (N) gerado pela ação de um campo elétrico externo E_0 , é dada por:

$$P = \hat{\alpha}(\omega)NE_0 \quad (32)$$

onde $\hat{\alpha}(\omega)$ é a polarizabilidade do material. Pela teoria de campos eletrostáticos, a polarização está relacionada com campo elétrico via constante dielétrica ($\hat{\epsilon}$) pela seguinte equação:

$$P = E_0 \frac{\hat{\epsilon} - 1}{4\pi} \quad (33)$$

Que combinando com a equação (32) obtêm-se a constante dielétrica complexa, dada por:

$$\hat{\epsilon} = 1 + 4N\pi\hat{\alpha}(\omega) \quad (34)$$

Desta forma, a grandeza macroscópica chamada constante dielétrica é uma medida da polarizabilidade do material, que por sua vez é uma grandeza complexa. Na matéria condensada, há um problema causado pelo campo elétrico local devido à polarização e traz algumas diferenças entre os campos elétricos internos e externos (mais detalhes no apêndice E).

Por outro lado, a polarizabilidade está relacionada com o deslocamento dos elétrons (\hat{x}) por:

$$\hat{\alpha}(\omega) = \frac{e}{E_0} \hat{x} \quad (35)$$

Logo, combinando as equações (31), (34) e (35) pode-se determinar a constante dielétrica do material em termos de parâmetros característicos de osciladores harmônicos:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{4\pi N_j e^2 f_j}{m} \frac{1}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (36)$$

onde f_j é a fração de osciladores e caracteriza a probabilidade de transição ($0 \leq f \leq 1$) dos j -ésimos osciladores. Para dar um significado mais generalizado aos osciladores a massa m da equação acima deve ser considerada como a massa reduzida m_j do par de átomos ou grupos participantes da vibração e a carga e deve ser trocada por $Z_j e$ que é a carga efetiva dos átomos e íons do material. A forma mais generalizada requer que, $f_j = f_j(\omega)$ e que $\gamma_j = \gamma_j(\omega)$. Fazendo $S_j = (4\pi N_j e^2 f_j) / m$ a equação (36) fica:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (37)$$

Muitos estudos experimentais consideram uma faixa limitada de freqüência. Deste modo, a equação 37 não abrange os osciladores de altas freqüências. Denotando os osciladores de mais altas freqüências como ω_{0k} e assumindo que $\omega_{0k}^2 - \omega^2 - i\gamma_k \omega \approx \omega_{0k}^2$ pode-se escrever a equação (37) incluindo os osciladores de alta freqüência e escrevendo a constante dielétrica de altas freqüências como ϵ_∞ , definindo $j=j-k$:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (38)$$

onde $\epsilon_\infty = \sum S_k / \omega_{0k}^2$, com $\omega_{0k} > \omega_{0(k+1)}$.

Esta forma clássica para a constante dielétrica complexa é bastante usada em espectroscopia FTIR para tratamento de dados experimentais com o método da análise de dispersão [27]. A intensidade do oscilador S_j deve ser trocada pela contribuição dos osciladores, $\Delta\epsilon_{0j} = S_j / \omega_{0j}^2$, pela então chamada constante dielétrica estática, ϵ_0 , que compreende as contribuições de todas as excitações ópticas na freqüência zero [5]:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \frac{S_j}{\omega_{0j}^2} = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^J \Delta\varepsilon_{0j} \quad (39)$$

Geralmente, as constantes de amortecimento são pequena comparada com a freqüência de ressonância. Isto significa que $\hat{\varepsilon}(\omega)$ tem caráter aproximadamente real para muitas freqüências, porque a parte imaginária é bem pequeno comparado com a parte real. O fator $(\omega_{0j}^2 - \omega^2)$ é positivo se $\omega < \omega_{0j}$ e negativo se $\omega > \omega_{0j}$. Dessa forma, para freqüências abaixo da freqüência de ressonância (ω_{0j}), todos os termos da soma na eq. 37 contribuem positivamente e $\hat{\varepsilon}(\omega)$ é maior do que a unidade. Ao ultrapassar (ω_{0j}) e quanto mais se distanciar, mais termos negativo são acrescentados à soma até se tornar inteiramente negativa e $\hat{\varepsilon}(\omega)$ é menor do que a unidade.

Nas proximidades de ω_0 a parte real no denominador desaparece e os termos serão puramente imaginários. A dispersão normal está associada com um acréscimo na parte real de $\hat{\varepsilon}(\omega)$ com o aumento da freqüência e ocorre em quase todas as freqüências exceto na freqüência de ressonância. Já a dispersão anômala, ocorre um decréscimo na parte real $\hat{\varepsilon}(\omega)$ com o aumento da freqüência e onde a parte imaginaria de $\hat{\varepsilon}(\omega)$ é apreciável. Desde que seja positiva, a parte imaginaria de $\hat{\varepsilon}(\omega)$ representa uma perda de energia da onda eletromagnética no meio. Esta região é chamada de absorção ressonante^[1, 27].

A análise do comportamento da constante dielétrica complexa, acima descrita, pode ser estendida às constantes ópticas utilizando as equações 15 e 16.

2.7 Modelo analítico “fatorizado” para a constante dielétrica complexa

Berreman e Unterwald^[28] introduziram o modelo analítico fatorizado para a constante dielétrica complexa levando em consideração as freqüências e os coeficientes de amortecimento dos modos ópticos longitudinais (L) e transversais (T). Nas vibrações transversais, os deslocamentos atômicos são perpendiculares à direção da periodicidade do vetor de onda, enquanto que nas longitudinais, os deslocamentos são paralelos. Assim, para uma única transição vibracional existem dois tipos de vibrações, cujas freqüências podem ser coincidentes ou não dependendo dos valores de suas constantes ópticas. A equação 40 descreve a

constante dielétrica complexa em termos das freqüências e amortecimento dos modos LO e TO.

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_{j=1}^J \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Lj}\omega}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{Tj}\omega} \quad (40)$$

Este modelo assume que $\gamma_{Lj} \geq \gamma_{Tj}$, desta forma este modelo possui quatro parâmetros de ajuste, por oscilador, contra três do modelo clássico. Variar a constante de amortecimento e a freqüência (LO e TO) independentemente faz com que o modelo seja mais flexível.

Rigorosas considerações mecânico-quântica revelam que a freqüência de dispersão ω_{0j} e coeficientes de amortecimento γ_j para combinações de osciladores devem ser tratados em função da freqüência. As condições $(\gamma_{Lj} - \gamma_{Tj}) \geq 0$ e $(\gamma_{Tj}/\gamma_{Lj}) \geq (\omega_{TOj}/\omega_{LOj})^2$ deverão ser sempre satisfeitas para manter o significado físico do amortecimento intacto, ou seja, o amortecimento do modo longitudinal prevalece sobre o transversal [28,29]. Este modelo, introduzido por Berreman e Unterwald, também é conhecido como FPSQ (Four Parameter Semi-Quantum).

A partir da constante dielétrica complexa podem-se obter informações físicas associadas aos modos ópticos longitudinais (LO) e transversais (TO). A freqüência associada aos máximos da parte imaginária da constante dielétrica complexa (ϵ'') corresponde às freqüências dos modos TO. Por outro lado, os máximos da parte imaginária da inversa da constante dielétrica (η'') estão associados às freqüências dos modos LO.

3 Materiais e métodos

3.1 Preparação do acessório óptico de medida

Para realizar medidas por reflexão com incidência normal em nosso laboratório foi necessário construir um acessório óptico. O acessório produzido em PVC possui dois espelhos totalmente refletores para desviar o feixe infravermelho direcionando-o e focalizando-o na amostra e retornando para o detector do espectrômetro. Estes espelhos estão fixos numa canaleta de alumínio que faz parte de um sistema de articulação que permite com que o ângulo de incidência com a normal da amostra possa ser regulado entre cinco e dez graus.

O acessório possui um compartimento para fixação de um criostato ARS DE202S para realizar futuras medidas da dispersão em função da temperatura. A Figura 4 ilustra o porta-amostras e o acessório sobre uma base de fixação de alumínio. Mais detalhes sobre o acessório óptico construído encontram-se no apêndice C.



Figura 4 - Acessório óptico e porta-amostras.

3.2 Preparação das amostras de vidro

Os vidros do sistema telureto $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3-80\text{TeO}_2$ (LiWTe), com $x = 0, 5, 10$ e 15 %mol, foram sintetizados no laboratório do grupo Vidros e Cerâmicas^[30]. Os vidros foram obtidos a partir da fusão da mistura de: carbonato de lítio – Li_2CO_3 (Alfa Aesar, 99%), óxido de Tungstênio – WO_3 (Alfa Aesar, 99,80%) e óxido de telúrio – TeO_2 (Alfa Aesar, 99,95%). Após cálculo estequiométrico e pesagem dos óxidos constituintes, os mesmos foram misturados utilizando um almofariz de ágata para se obter uma mistura homogênea.

A mistura foi fundida em cadinho de platina utilizando um forno resistivo (Nabertherm, modelo HT07/17). O processo de fusão ocorreu em duas etapas: taxa de 3 °C/min até atingir 400°C, permanecendo nesta temperatura por um período de 1 h (processo de calcinação); taxa de 10 °C/min até 850°C, mantendo esta temperatura por 30 min. Após a fusão, a massa foi derramada em um molde de latão, o qual estava previamente aquecido à temperatura de tratamento térmico do vidro para evitar trincas durante o processo. O tratamento térmico para eliminar tensões foi feito em temperatura abaixo e próxima da temperatura vítrea (200 °C para LiTe e 250 °C para LiWTe).

Para obter espectros de infravermelho pelo método de reflexão é necessário preparar a superfície da amostra com um polimento óptico de qualidade para melhorar a intensidade do sinal no detector. Desta forma, as amostras de vidro na forma de lâminas (espessura de aproximadamente de 0,7 mm) foram submetidas ao processo de polimento. Para tanto, utilizou-se lixa d'água comercial, passando-se gradualmente pela granulação 600, 800 e 1000 em apenas uma das faces. Finaliza-se o procedimento com um polimento fino usando alumina de granulação 1, 0,3 e 0,05 µm. A face oposta foi lixada somente usando granulação 300 para que a mesma apresentasse reflexão difusa evitando a reflexão especular na segunda interface para garantir uma amostra "semi-infinita".

3.3 Obtenção dos espectros de infravermelho

Inicialmente, os espectros pelo método de reflexão foram obtidos num espectrômetro Nexus 670 da Nicolet, utilizando o acessório óptico construído. Na medida utilizou-se um porta-amostras que possui um orifício de 10 mm de diâmetro (ver Figura 4). O espectro de fundo (*background*) foi obtido em um espelho com reflexão total. Em seguida, foram realizadas as medidas com a amostra. Os espectros na região de 400 a 4000 cm⁻¹ foram obtidos com 64 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. No sentido de melhorar o ajuste dos espectros com o programa desenvolvido, foi necessário ampliar a região espectral experimental, abaixo de 400 cm⁻¹. Como no espectrômetro disponível no Departamento não há a ótica necessária para trabalhar nesta região, os espectros foram obtidos no laboratório do Prof. Dr. Roberto Luiz Moreira da Universidade Federal de Minas Gerais.



Figura 5 - Espectrômetros de FTIR, à esquerda Nicolet Nexus 670 e à direita Bomem DA8.

Para obtenção do espectro de refletância na faixa de 40 a $\sim 700\text{ cm}^{-1}$, ou seja, na região do infravermelho distante (FIR) foi utilizado um espectrômetro a transformada de Fourier Bomem DA8 do Instituto de Ciências Exatas – ICEX na Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. O equipamento utiliza um divisor de feixes à base de Mylar e um bolômetro de Si como detector, o qual deve ser refrigerado a temperatura de hélio líquido. O espectrômetro foi configurado com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Utilizou-se um acessório de reflexão comercial da Nicolet com ângulo de incidência 11 graus com a normal da amostra. Um esquema do acessório de reflexão, constituído por vários espelhos, pode ser visualizado na Figura 6. Espectros na região de 500 a 4000 cm^{-1} foram refeitos, utilizando um espectrômetro Nicolet Nexus 470, para assegurar que as intensidades de absorção na região de superposição fossem coerentes.

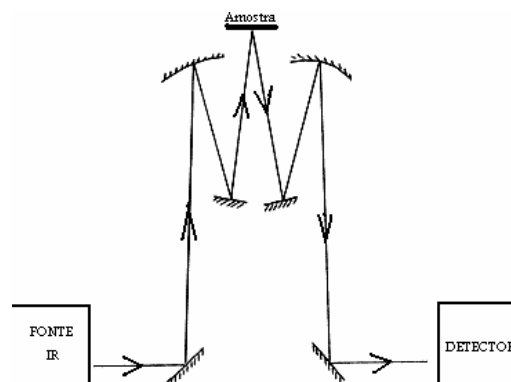


Figura 6 - Esquema de reflexão de acessório de reflexão Nicolet.

Os dados espectrais de refletância, no infravermelho médio e distante, obtidos foram acoplados num único espectro para as quatro composições do vidro telureto.

3.4 Ferramentas computacionais

Um programa em ambiente MatLab® [31] foi desenvolvido para calcular ângulo de fase da radiação através das equações envolvidas no método de Kramers-Kronig com as considerações do método de Andermann [25]. O programa inicialmente organiza os dados do espectro infravermelho, ou seja, da refletância e da frequência (número de onda) em duas matrizes coluna para posteriormente iniciar as etapas de cálculos.

Na primeira etapa, uma estrutura de seleção varre a frequência em todo o espectro e para cada frequência fixa realiza o cálculo do integrando da integral de Kramers-Kronig o que resulta em um vetor (v_{in}). Outra estrutura de seleção faz com que o ponto de divergência onde $\omega = \omega_0$ seja excluído.

A segunda etapa é composta pela integração do vetor obtido pelo método dos trapézios. Com isso, o ângulo de fase na região experimental é determinado. Existe uma correção para o cálculo do ângulo de fase para as regiões de frequências experimentais não disponíveis, ou seja, de 0 a 40 cm^{-1} e de 4000 cm^{-1} a infinito. Pelas características dos espectros obtidos, que já possui comportamento constante a partir de 2000 cm^{-1} , fez-se a correção estimando a refletância constante para faixa acima de 4000 cm^{-1} . Para a região abaixo de 40 cm^{-1} a correção foi feita utilizando extrapolação do espectro com o programa Origin 6.0.

Na terceira etapa, com o ângulo de fase total ($\theta(\omega_i) = \Delta\theta_{inf}(\omega_i) + \theta_M(\omega_i) + \Delta\theta_{sup}(\omega_i)$) e a refletância para cada frequência, calcula-se as constantes ópticas, n e k , e dielétricas, ϵ' e ϵ'' .

A instrução do programa, intitulado aqui por KKS, está disponível no apêndice D. A título de verificar a confiabilidade e precisão dos resultados obtidos na determinação dos parâmetros ópticos e dielétricos, os espectros também foram analisados utilizando um programa computacional disponível, intitulado IRFit 2.0 (programa de domínio publico), o qual se baseia no modelo FPSQ.

4 Resultados e discussão

Os espectros de reflexão dos vidros estudados são apresentados na Figura 7, os quais possuem picos de reflexão na região entre 40 e 1000 cm^{-1} . Na região de maior número de onda, ou seja, de 1000 a 4000 cm^{-1} , a intensidade aumenta suavemente tendendo a manter-se constante acima de 2000 cm^{-1} . Nos espectros, TL representa o vidro LiTe e TLW os vidros LiWTe. Os vidros apresentam dois grupos de picos de reflexão bem definidos nas regiões de 180 a 500 cm^{-1} e de 500 a 800 cm^{-1} .

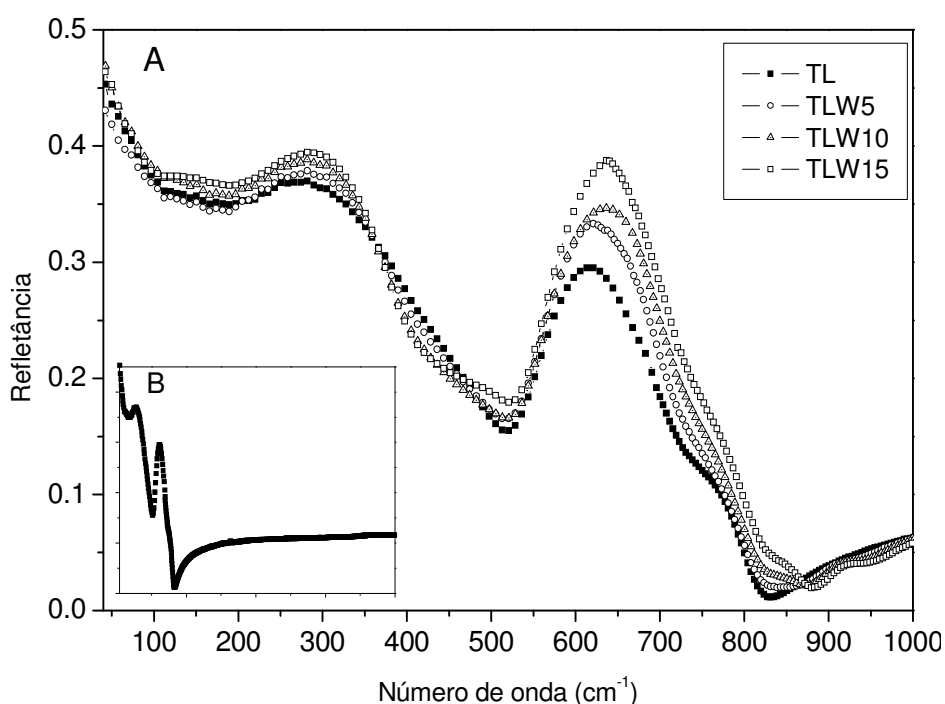


Figura 7 - A) Parte do espectro de refletância FTIR do vidro telureto com variação da porcentagem de Tungstênio (% mol). B) Espectros obtidos de 40 a 4000 cm^{-1} .

As bandas aqui observadas nos espectros de reflexão do vidro TL foram também observadas no sistema vítreo binário contendo o metal alcalino sódio (**Erro! Fonte de referência não encontrada**.8). A substituição do Li por Na na matriz vítrea provoca o esperado deslocamento dos máximos das bandas devido à diferença de massa entre os metais alcalinos.

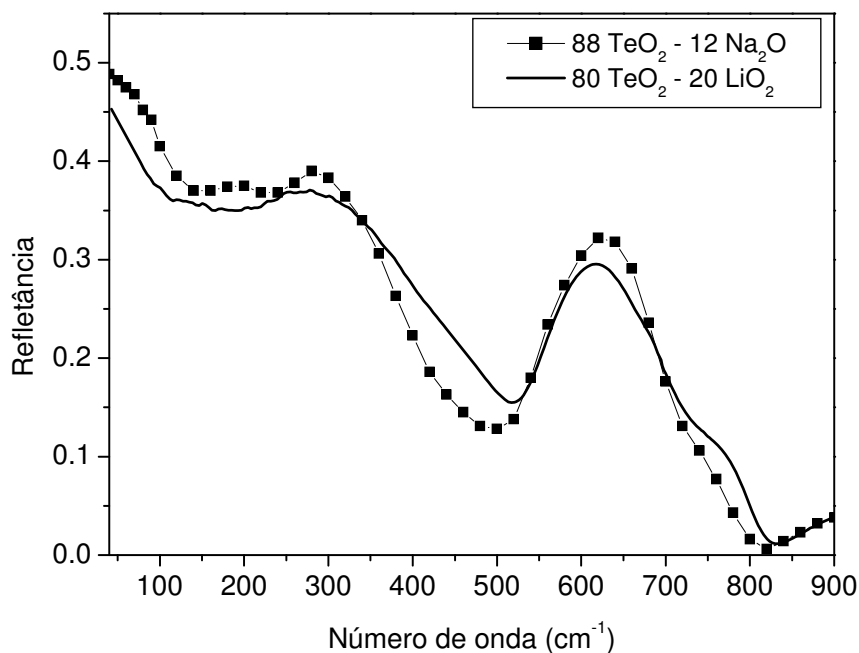


Figura 8 – Espectro de refletância e ajuste baseado na análise de dispersão do vidro 88TeO₂-12Na₂O (%mol), obtido por Efimov^[5], e espectro do 80TeO₂-20LiO₂ (%mol).

Os espectros apresentados na Figura 7B foram submetidos à análise de Kramers-Kronig utilizando o programa KKS e os resultados obtidos para o índice de refração (n), coeficiente de extinção (k) e a constante dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') são apresentados nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.**9 e 10. A título de comparação, nestas figuras estão os resultados obtidos com o programa IRFit 2.0. Com esta análise FPSQ, para todas as amostras foi necessário usar quatro osciladores para se obter o melhor ajuste, exceto para o vidro TLW15 (seis osciladores).

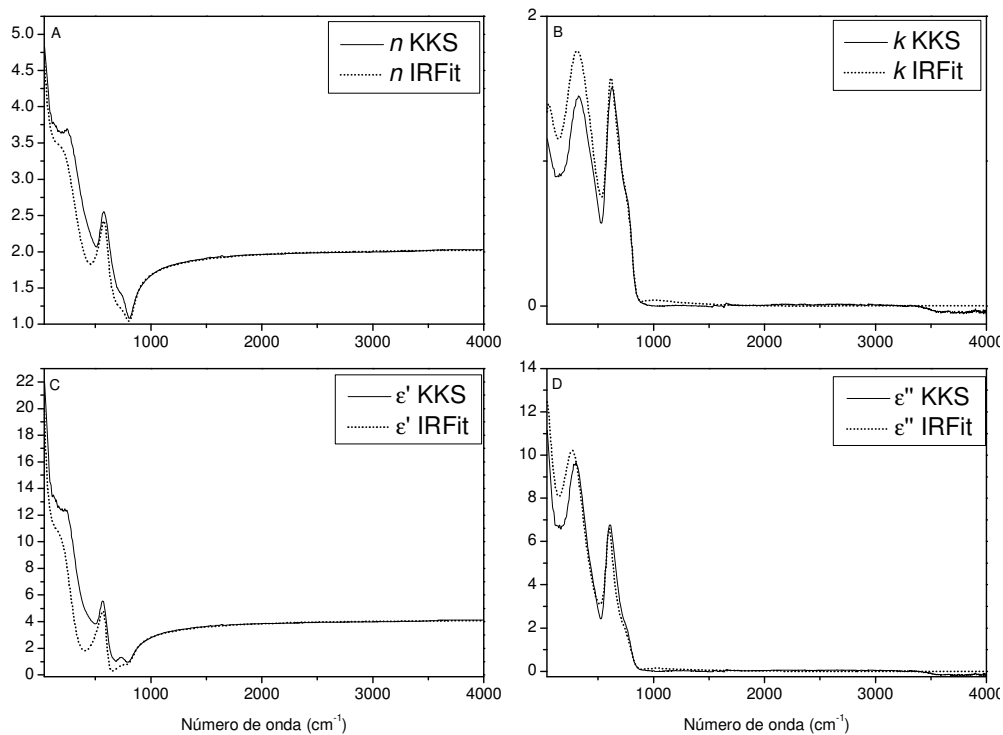


Figura 9 – Comparação entre as constantes ópticas e dielétricas da composição TL pelo método de Kramers-Kronig e FPSQ.

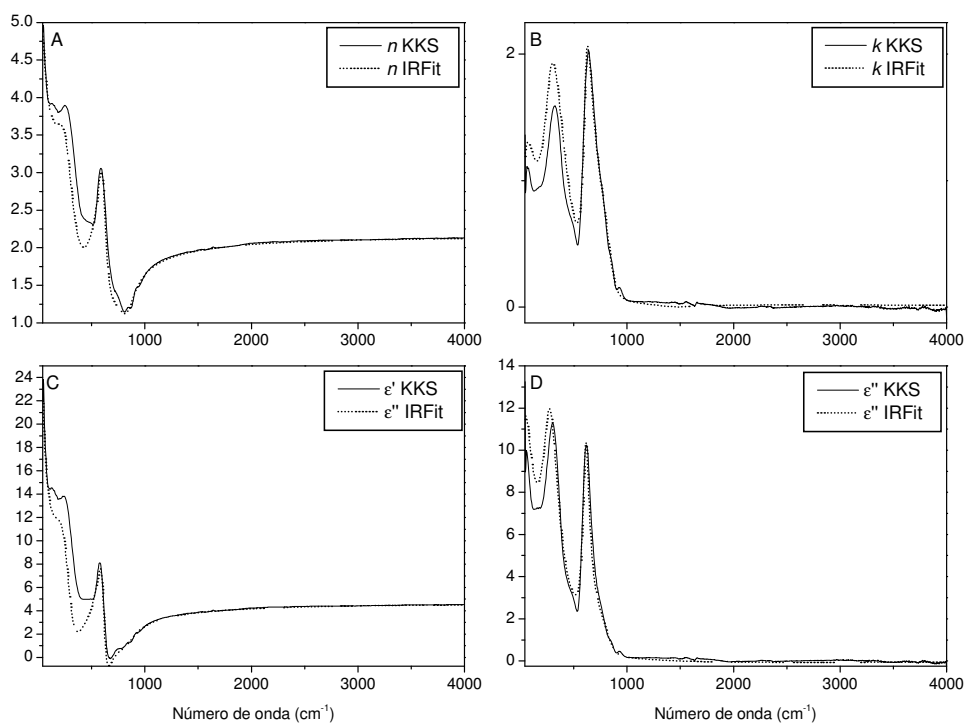


Figura 10 – Comparação entre as constantes ópticas e dielétricas da composição TLW15 pelo método de Kramers-Kronig e FPSQ.

Comparando os resultados na região abaixo de 500 cm^{-1} observa-se uma discrepância na intensidade dos picos e, em alguns casos, uma leve diferença entre a posição dos mesmos, tanto para as constantes ópticas como dielétricas. Esta diferença ocorre provavelmente devido aos dados oriundos da extrapolação, na região espectral entre 0 e 40 cm^{-1} , utilizados no cálculo do ângulo de fase.

Já para região acima de 500 cm^{-1} , existe uma relativa concordância entre os valores encontrados pelos dois métodos principalmente para o coeficiente de extinção e para a constante dielétrica imaginária. Pode-se observar que as frequências referentes aos máximos no espectro das constantes ópticas e dielétricas possuem pouca diferença (diferença foi menor que 2%).

O vidro TL apresenta picos em 327 e 620 cm^{-1} com um ombro em torno de 760 cm^{-1} . As bandas em 620 e 760 cm^{-1} estão associadas às vibrações simétricas de estiramento do Te-O_{ax} e Te-O_{eq} no tetraedro TeO_4 , respectivamente, como observado no vidro $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ [32]. Por outro lado, a banda em 320 cm^{-1} é identificada por Sekiya *et al* como sendo uma vibração estiramento do Te-O na pirâmide trigonal TeO_3 [33].

A introdução do tungstênio no vidro TL provoca duas importantes alterações no espectro de absorção (melhor observado através coeficiente de extinção, Fig. 11): (1) fez surgir duas novas bandas fracas, uma próxima de 850 cm^{-1} e outra em 920 cm^{-1} . A primeira é identificada como uma maior contribuição das vibrações de estiramento W-O-W , acompanhada por vibrações estiramento assimétrico W-O [34]. A segunda é predominantemente devido às vibrações de estiramento W=O no octaedro O=WO_5 [34]; (2) provocou um deslocamento da banda em 620 cm^{-1} , indo para 638 cm^{-1} para o vidro TLW15.

Além disso, através de ajuste utilizando funções gaussianas na região da banda entre 520 e 830 cm^{-1} , observa-se que, com aumento de WO_3 na composição do vidro, a intensidade do pico em 760 cm^{-1} praticamente não se altera enquanto do pico em 620 cm^{-1} aumenta. Isto é um indicativo de que a introdução do tungstênio aumenta o número de osciladores Te-O_{ax} , ou seja, aumenta a quantidade de bipirâmide TeO_4 na estrutura do vidro, diminuindo assim a formação de pirâmide trigonal TeO_3 . Houve um aumento de mais de 30% na intensidade da banda em 620 cm^{-1} quando o conteúdo de WO_3 foi de 0 a 15%mol.

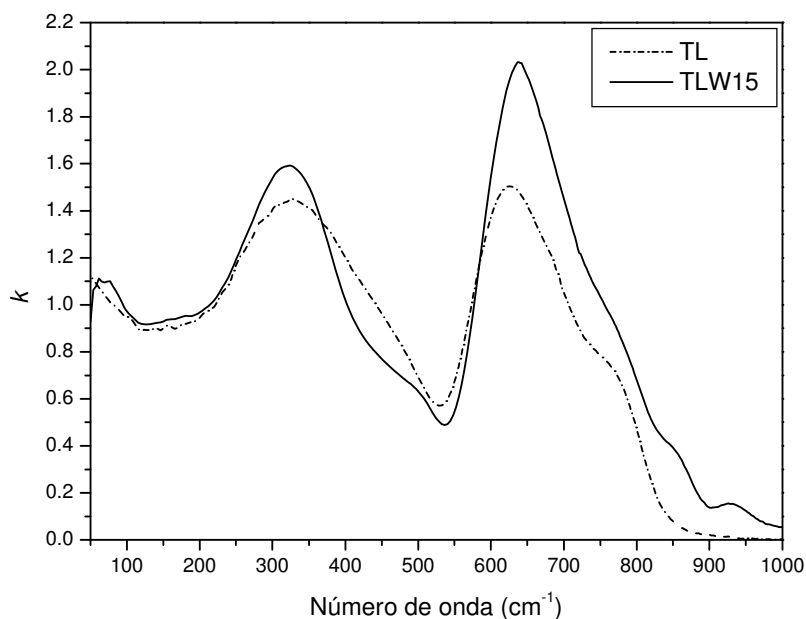


Figura 11 – Coeficiente de extinção dos vidros TL e TLW15

Os resultados obtidos aqui para o índice de refração pode ser comparado com os valores disponíveis do índice de refração medidos na região do visível com as mesmas amostras ^[19]. Pode-se observar das Figuras 9A e 10A que os valores do índice de refração obtidos através das relações KK tendem a um valor constante acima de 2000 cm^{-1} . Os valores obtidos para o índice de refração em 4000 cm^{-1} para cada amostra são apresentados na Tabela 1. Nesta tabela também estão incluídos os valores do índice de refração destas amostras medidos em 632,8 nm (região do visível). Observe que os valores dos índices de refração obtidos pelo programa KKS em 4000 cm^{-1} são muito próximos daqueles medidos no visível, com erro máximo de 5%.

Este resultado mostra que para estes vidros podemos considerar a refletância constante acima de 2000 cm^{-1} no cálculo do ângulo de fase nas relações KK. Outra evidência dos resultados obtidos é que a relação proveniente do modelo Drude-Lorentz (Apêndice E) $\epsilon_{\infty} \approx n^2$ é satisfeita. Na última coluna da tabela estão os valores de n^2 , usando os valores medidos no visível. Observe que os valores desta coluna se ajustam com aqueles da constante dielétrica real em 4000 cm^{-1} (coluna 5), cujo valor foi determinado pelas relações de KK. A diferença observada varia de 5% (vidro TLW5) a 10% (vidro TLW15).

Tabela 1 – Valores de constantes ópticas do LiTe e LiWTe em 4000 cm^{-1} e no visível

Amostras	n_{4000}		n_{VIS}	ϵ_{4000}		$(n_{\text{VIS}})^2$
	KKS	IRFit		KKS	IRFit	
TL	2,03	2,02	2,09	4,10	4,08	4,36
TLW5	2,09	2,10	2,14	4,35	4,42	4,58
TLW10	2,10	2,10	2,20	4,40	4,42	4,84
TLW15	2,13	2,14	2,24	4,52	4,57	5,02

Na análise do espectro obtido para as constantes ópticas (n e k), pode-se observar que existem duas regiões distintas de dispersão que são características de um processo de ressonância (Figura 12). Acima de 1000 cm^{-1} , ocorre um aumento do índice de refração com o aumento da frequência, o que caracteriza a dispersão normal. Na região abaixo de 1000 cm^{-1} , mais precisamente em torno das frequências 315 e 645 cm^{-1} (indicadas pelas linhas verticais), ocorre o que é conhecido como dispersão anômala, associada à diminuição do índice de refração com o aumento da frequência. Esta dispersão anômala ocorre nas regiões do espectro onde o material possui bandas de absorção.

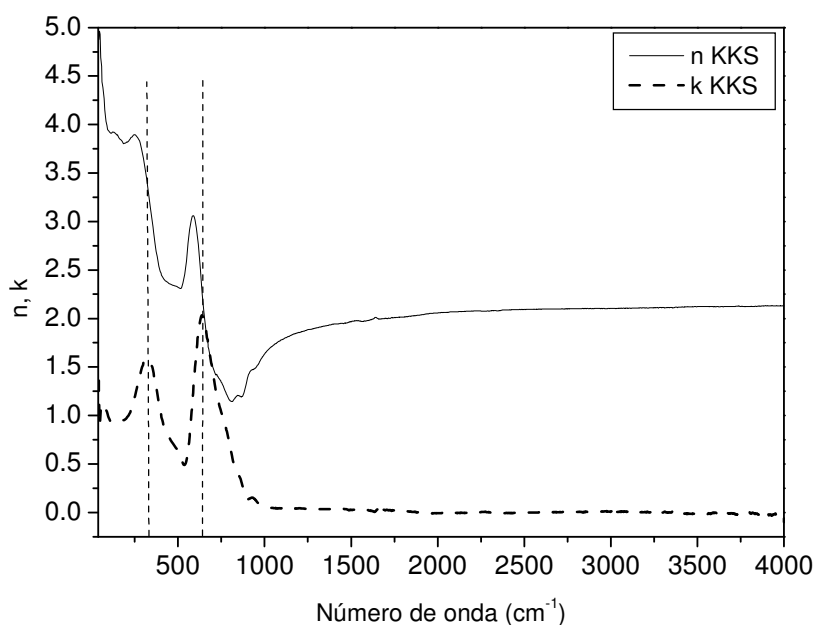


Figura 12 - Espectro das constantes ópticas do vidro TLW15

Embora a análise FPSQ tenha sido utilizada somente para comparação, é possível utilizar os dados do ajuste para verificar se os resultados obtidos com as

relações de KK são confiáveis. As frequências correspondentes aos picos observados na constante dielétrica imaginária ($Im\hat{\epsilon}$) obtida pelo programa KKS podem ser associadas às frequências dos modos ópticos TO. Por outro lado, a frequência dos picos do inverso da constante dielétrica ($Im(1/\hat{\epsilon})$) corresponde à frequência dos modos LO. Tomando como exemplo o vidro TL, da Figura 9D podemos determinar as frequências dos dois picos observados e os valores obtidos correspondem ao modo TO. Os dados das Figuras 9C e D permitem determinar a parte imaginária do inverso da constante dielétrica complexa, igual à $\eta'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$. As frequências correspondentes aos dois máximos desta função (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) correspondem às frequências de dois modos LO.

A Tabela 2 apresenta os valores das frequências dos modos TO e LO obtidas a partir das **Erro! Fonte de referência não encontrada.** 10D e 12, ou seja, determinadas a partir das relações de KK (colunas 2, 3, 6 e 7, respectivamente) para a amostra TLW15. As frequências do terceiro e quinto osciladores dos modos TO e LO, determinadas a partir do ajuste usando o modelo FPSQ, são apresentados nas colunas 4, 5, 8 e 9 (ver dados completos dos ajustes no Apêndice F).

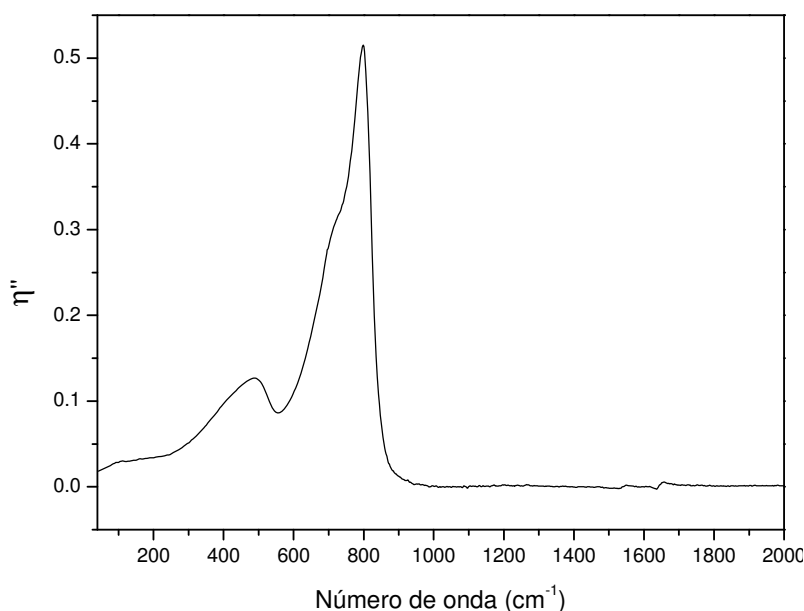


Figura 13 - Espectro da parte imaginária do inverso da constante dielétrica complexa do vidro TL

Para os modos TO, a grande maioria dos valores correspondentes ao terceiro oscilador possuem diferença menor do que 5%, exceto para o vidro TLW5 (diferença de 15%). Por outro lado, para os modos LO, as diferenças das frequências correspondentes ao terceiro oscilador estão abaixo de 5% e, para o quinto estão entre 10 e 20%.

Tabela 2 – Frequências (em cm^{-1}) dos modos ópticos transversais e longitudinais obtidos pelo programa KKS e IRFit.

Amostras	TO				LO			
	KKS		IRFit		KKS		IRFit	
			ω_3	ω_5			ω_3	ω_5
TL	299	610	305.033	596.600	486	797	508.249	683.332
TLW5	308	610	267.506	600.187	520	829	503.657	700.837
TLW10	299	618	290.010	610.253	449	803	459.200	693.618
TLW15	299	626	307.378	606.088	405	803	406.697	723.065

5 Conclusão

Os espectros de refletância obtidos com os vidros estudados do sistema $(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{WO}_3-80\text{TeO}_2$ apresentam bandas típicas observadas em outros vidros teluretos. Da análise dos espectros foi possível identificar as bandas de absorção e observar que o aumento de WO_3 na composição favorece a formação de bipirâmides TeO_4 no vidro.

A análise dos espectros através das relações de KK permitiu a determinação das constantes ópticas e dielétricas para todas as composições na região de frequência entre 40 e 4000 cm^{-1} . Dos resultados obtidos conclui-se que:

- para o sistema estudado é válido considerar o valor da refletância constante para frequências acima de 4000 cm^{-1} no cálculo do ângulo de fase, uma vez que os valores do índice de refração na região de 4000 cm^{-1} se ajustam aos valores obtidos na região do visível;

- os valores obtidos para as constantes ópticas e dielétricas na região espectral estudada são coerentes, principalmente na região acima de 500 cm^{-1} , visto que os mesmos se ajustam aos valores obtidos através do modelo FPSQ;

- o índice de refração aumenta com o aumento da concentração de tungstênio na composição do vidro, reforçando a suposição de formação do TeO_4 ;

- o coeficiente de extinção varia somente na região onde ocorre fortes absorção, ou seja, na região entre 40 e 900 cm^{-1} ;

- as diferenças observadas nos valores das constantes obtidas pelas relações de KK, na região abaixo de 500 cm^{-1} , estão relacionadas à extrapolação do espectro experimental feita para a região de 0 a 40 cm^{-1} .

6 Trabalhos futuros

- 1 - Melhorar e o programa KKS;
- 2 - Aprofundar estudos no modelo dos quatro parâmetros semi- quânticos (FPSQ);
- 3 - Aplicação em cerâmicas, principalmente cerâmicas ferroelétricas;
- 4 - Estudar a dispersão da constante dielétrica em função da temperatura;

7 Referências

- [1] EI-MALLAWANY, R. A. H. **Handbook of tellurites glasses**. New York: CRC Press , 2002. 587p.
- [2] McDONALD, S. A.; SCHARDT, C. R.; MASIELLO, D. J.; SIMMONS, J. H. Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 275, n. 1-2, p. 72-82, 2000.
- [3] KRONIG, R. L. On the theory of dispersion of X-Rays. **Journal of Optical Society of American**, Washington, v. 12, n. 6, p. 547- 556, 1926.
- [4] FELLMAN, J. WESTERLUND, T. Determination of the complex indices of refraction of glasses using Kramers-Kronig transformation. **Journal of Non-crystalline Solids**, Amsterdam, v. 146, n. 2-3, p. 165-174, 1992.
- [5] EFIMOV, A. M. **Optical constants of inorganic glasses**. New York, CRC Press, 1995, 354p.
- [6] STANWORTH, J. E. Tellurite glass. **Nature**, London, v. 169, n. 4301, p. 581-582, 1952.
- [7] WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.
- [8] OLIVEIRA, R. C. **Síntese e caracterização de vidros do sistema (20-x)Li₂O-80TeO₂-xTiO₂**. 2005. 68f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, 2005.
- [9] NEOV, S. et al. A model for structural recombination in tellurite glasses. **Journal Physics. C: Solid State Phys**, Weinheim, v.12, n. 13, p.2475-2485, 1979.

-
- [10] SABADEL, J. C. *et al.* Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses: TeO₂-BaO-TiO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 132, n. 2, p. 411-419, 1997.
- [11] MIRGORODSKY, A. P.; MERLE-MÉJEAN, T.; CHAMPARNAUD, J. C.; THOMAS, P.; FRIT, B. Dynamics and structure of TeO₂ polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite: Raman scattering evidence for new γ - and δ -phases. Oxford. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 61, n. 4, p.501-09, 2000.
- [12] NOGUERA, O.; MERLE-MEJEAN, T.; MIRGORODSKY, A.P.; SMIRNOV, M.B.; THOMAS, P.; CHAMPARNAUD-MESJARD, J.C. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO₂. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 330, n. 1-3, p. 50-60, 2003.
- [13] DIMITRIEV, Y.; DIMITROV, V.; ARNOUDOV, M. IR spectra and structure of tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, Dordrech, v. 18, n. 5, p. 1353-1358, 1983.
- [14] SHALTOUT, I.; TANG, Y. I.; BRAUNSTEINT, R.; ABU-ELAZM, A. M. Structural studies of tungstate-tellurite glasses by raman spectroscopy and differential scanning calorimetry. **Journal Physics and Chemistry Solids**, Oxford, v. 56, n. 1, p. 141-150, 1995.
- [15] YAKHKIND, A. K. Tellurite Glasses, **Journal of American Ceramic Society**, Westerville, v.49, n. 1, p.670-678, 1966.
- [16] NASU, H.; MATSUSHITA, O.; KAMIYA, K.; KOBAYASHI, H.; KUBODERA, K. 3rd Harmonic-Generation From Li₂O-TiO₂-TeO₂ Glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.124, n. 2-3, p.275-277, 1990.
- [17] MUNEMURA, H. et al. Network structure of M₂O-TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.293, n.295, p.700-704, 2001.

-
- [18] CAPANEMA JUNIOR, W. A. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 2007. 151 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2007.
- [19] MONTEIRO, A. A. **Estudo da correlação do índice de refração linear com a composição dos vidros $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$ e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$** . 2008. 70f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2008.
- [20] YOUNG, M. **Óptica e laser**. São Paulo: Ed. Edusp, 1998. 489p.
- [21] TOLL, J. S. Causality and the dispersion relations: logical foundations. **Physics Review**, Washington, v. 104, n. 6, 1956.
- [22] PEIPONEN, K. E.; LUCARINI, V.; VARTIAINEN, E. M.; SAARINEN, J.J. Kramers-Kronig relations and sum rules of negative refractive index media. **Journal European of Physics B**, France , v. 41, n. 4, p. 61–65, 2004.
- [23] LUCARINI, V.; SAARINEN, J. J.; PEIPONEN, K. E. Multiply subtractive generalized Kramers-Kronig relations: Application on third-harmonic generation susceptibility on polysilane. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v.119, n. 21, 2003.
- [24] LUCARINI, V.; SAARINEN, J. J.; PEIPONEN, K. E.; VARTIAINEN, E. M. **Kramers-Kronig relations in optical materials research** New York: Springer, 2005. p. 160.
- [25] ANDERMANN, G.; CARON, A.; DOWS, D. A. Kramers-Kronig dispersion analysis of infrared reflectance bands. **Journal of Optical Society of American**, Washington, v. 55, n.10, 1965.

[26] TRASFERETTI, B. C. **Obtenção de constantes ópticas no infravermelho a partir de medidas de refletância especular via análise de Kramers-Kronig**. 1998. 71 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

[27] SPITZER, W. G.; KLEINMAN, D. A. Infrared lattice bands of quartz. **Physics Review**, Washington, v. 121, n. 5, p. 1324, 1961.

[28] BERREMAN, D. W.; UNTERVALD, F. D. Adjusting poles and zeros of dielectric dispersion to fit reststrahlen of PrCl_3 and LaCl_3 . **Physics Review**, Washington, v. 174, n. 3, p. 791, 1968.

[29] KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 7. ed, New york: John Wiley & Sons, 1996. p. 291.

[30] SIDEL, S. M. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x)Li₂O-80TeO₂-xWO₃**. 2006. 109 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2006.

[31] MATSUMOTO, E. Y. **MatLab 7**. São Paulo: Érica, 2004. p. 376.

[32] CHARTON, P.; GENGEMBRE, L.; ARMAND, P. TeO₂-WO₃ glasses: infrared, XPS and XANES structural characterizations. **Journal of Solids State Chemistry**, San Diego, v. 168, n. 1, p. 175-183, 2002.

[33] CUEVAS, R.F; et al. Preparation and characterization of tellurium oxide based glass: Li₂O-TiO₂-TeO₂ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 191, n. 1-2, p. 107-114, 1995.

[34] SOKOLOV, V. O.; PLOTNICHENKO, V. G.; DIANOV, E. M. Structure of WO₃-TeO₂ glasses. **Inorganic Materials**, Moscow, v. 43, n. 2, p. 194-213, 2007.

Apêndice A – Transmissão e reflexão de ondas eletromagnéticas na interface entre dois meios.

Considere um feixe de luz (representado pelo vetor de propagação \mathbf{k}_0) propagando inicialmente no sentido contrário ao eixo z . Em $z=0$, o feixe incide sobre uma superfície plana de separação entre meios de índice de refração n e n' , como visto na Figura 1.

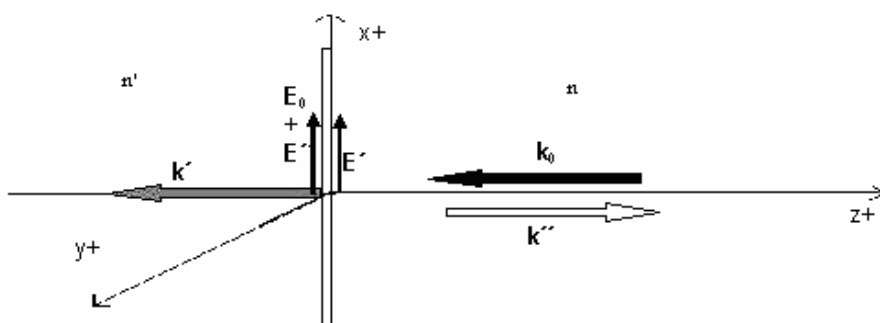


Figura 1 - Onda eletromagnética incidindo sobre uma superfície densa transparente.

Na superfície, o feixe sofrerá uma reflexão parcial, sendo a onda refletida representada pelo vetor de propagação \mathbf{k}'' , cuja direção e sentido são os mesmos do eixo de z . É importante notar que como os comprimentos de onda das ondas incidente e refletida são os mesmos, os módulos destes dois vetores de propagação devem ser iguais. Se λ é o comprimento de onda incidente,

$$|k_0| = |k''| = \frac{2\pi}{\lambda}; \quad (1)$$

O raio transmitido (ou refratado) prossegue para dentro da material, sendo o seu vetor de propagação representado por \mathbf{k}' . O módulo deste vetor é $2\pi/\lambda'$, onde λ' é o comprimento da onda no interior da substância. Como

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{v}{v'} = \frac{n'}{n}; \quad (2)$$

Achamos;

$$|k'| = \frac{2\pi}{\lambda'} = \frac{2\pi}{\lambda \left(\frac{n}{n'}\right)} = \frac{n'}{n} |k_0|; \quad (3)$$

Os vetores campo elétrico e magnético são sempre perpendiculares entre si e ambos ao eixo z . Supondo que o vetor do campo elétrico esteja na direção x e que o vetor do campo magnético esteja na direção y , então as ondas que representam o campo elétrico e magnético podem ser escritas como:

$$\begin{aligned}\vec{E}_0 &= E_0 \text{sen}(-k_0 z - \omega t) \hat{i}_x \\ \vec{E}' &= E' \text{sen}(-k' z - \omega t) \hat{i}_x \\ \vec{E}'' &= E'' \text{sen}(k_0 z - \omega t) \hat{i}_x\end{aligned}\tag{4}$$

$$\begin{aligned}\vec{B}_0 &= B_0 \text{sen}(-k_0 z - \omega t) \hat{i}_y \\ \vec{B}' &= B' \text{sen}(-k' z - \omega t) \hat{i}_y \\ \vec{B}'' &= B'' \text{sen}(k_0 z - \omega t) \hat{i}_y\end{aligned}\tag{5}$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico da onda incidente, E' é a amplitude da onda transmitida e E'' é a amplitude da onda refletida. Notação semelhante é usada para os vetores do campo magnético. Note que as expressões para E_0 , E' , B_0 e B' representam ondas que se propagam ao longo do sentido negativo do eixo z , enquanto as expressões E'' e B'' representam ondas que se propagam no sentido positivo de z .

Numa interface entre dois meios com permissividades dielétricas diferentes, as componentes de \vec{E} paralelas à interface são as mesmas em ambos os lados da interface. Como todos os três campos elétricos são paralelos à interface, pode-se então igualar a soma de E_0 e E'' ao valor de E' na interface, obtendo;

$$E_0 + E'' = E';\tag{6}$$

Estamos tratando de uma interface entre dois meios que possuem permissividade dielétrica diferentes, mas cuja susceptibilidade magnética quase não difere da do espaço livre. Pode-se então supor, que a permissividade magnética tenha o valor da do espaço livre μ_0 em todos os pontos do sistema, incluindo a região da interface. Como não há descontinuidade magnética na interface, não deveria haver descontinuidade para o campo \vec{B} . Para tanto, da mesma forma obtém-se para o campo magnético as seguintes relações:

$$B_0 + B'' = B';\tag{7}$$

Os campos elétricos e magnéticos estão relacionados pela equação de Maxwell. Por simplificação, considere um campo elétrico com apenas uma componente na direção x e uniforme em todo o plano xy , como mostra a Figura 2a.

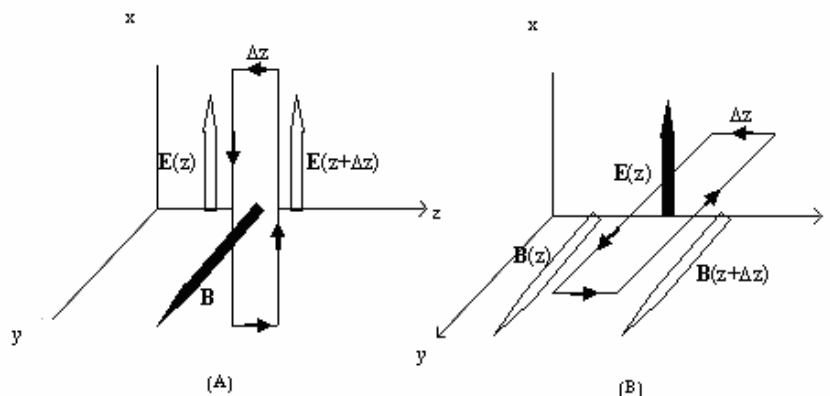


Figura 2 – Esquema de campo elétrico e magnético.

Por outro lado o campo magnético aponta na direção de y e é uniforme no plano xz (Figura 2b). Ambos E e B dependem apenas da direção z e do tempo t , logo temos;

$$\mathbf{E}(x,y,z,t) = E(z,t)\mathbf{i}_x; \quad (8)$$

$$\mathbf{B}(x,y,z,t) = B(z,t)\mathbf{i}_y; \quad (9)$$

Considerando uma trajetória retangular no plano xz (Figura 2a), de lados l e Δl , a integral de linha do campo elétrico sobre o retângulo será dada por:

$$\oint_C \vec{E} \cdot d\vec{l} = [E(z + \Delta z, t) - E(z, t)]l; \quad (10)$$

Pela lei de Faraday, a integral de linha da equação 10 é igual a menos a derivada do fluxo em relação ao tempo. Por outro lado o fluxo magnético Φ_m sobre esta superfície retangular é dado por:

$$\Phi_m = \int_S \vec{B} \cdot \vec{n} da = B(z,t)l\Delta z; \quad (11)$$

E derivando no tempo a equação 11 de ambos os lados, obtêm-se:

$$-\frac{\partial \Phi_m}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} B(z,t)l\Delta z; \quad (12)$$

Assim, pode-se concluir que:

$$[E(z + \Delta z, t) - E(z, t)]l = -\frac{\partial}{\partial t} B(z,t)l\Delta z; \quad (13)$$

Dividindo por Δz de ambos os lados a equação 13 e tomando $\Delta z \rightarrow 0$, obtém-se.

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} = -\frac{\partial B_y}{\partial t}; \quad (14)$$

Aplicando a equação 14 nas componentes x dos campos elétricos e nas componentes y dos campos magnéticos tem-se:

$$\begin{aligned} -kE_0 \cos(-kz - \omega t) &= \omega B_0 \cos(-kz - \omega t) \\ -k'E' \cos(-k'z - \omega t) &= \omega B' \cos(-k'z - \omega t) \\ kE'' \cos(kz - \omega t) &= \omega B'' \cos(kz - \omega t) \end{aligned} \quad (15)$$

E levando em consideração que $\omega/k=v$, chega-se que:

$$\begin{aligned} B_0 &= -\frac{k}{\omega} E_0 = -\frac{E_0}{v} \\ B' &= -\frac{k'}{\omega} E' = -\frac{E'}{v'} \\ B'' &= \frac{k}{\omega} E'' = \frac{E''}{v} \end{aligned} \quad (16)$$

Substituindo estes valores na interface, obtém-se que:

$$-E_0 + E'' = -n_r E' \quad (17)$$

Onde

$$n_r = \frac{v}{v'} = \frac{n'}{n} \quad (18)$$

As razões entre as intensidades transmitidas e refletida e a intensidade da luz incidente definem os coeficientes de transmissão e reflexão, podemos expressar (6) e (7) em termos de tais razões, dividindo ambos os lados daquelas equações por E_0 para obter:

$$\frac{E'}{E_0} - \frac{E''}{E_0} = 1; \quad (19)$$

e

$$n_r \frac{E'}{E_0} + \frac{E''}{E_0} = 1; \quad (20)$$

Somando as duas equações obtém-se a transmissividade:

$$t = \frac{E'}{E_0} = \frac{2n}{n+n'} = \frac{2}{1+n_r}; \quad (21)$$

Substituindo em (19) tem-se a refletividade.

$$r = \frac{E''}{E_0} = \frac{n' - n}{n' + n} = -\frac{n_r - 1}{n_r + 1}; \quad (22)$$

A intensidade de qualquer onda eletromagnética é expressa pela média temporal do módulo do vetor de Poynting. Vamos supor que uma onda plana seja emitida por uma fonte ao longo do eixo $-z$, a qual é subitamente ligada num certo instante. Quando isto ocorre, uma onda plana propaga-se no sentido de $+z$ com velocidade c . Num instante posterior, a onda chegará à superfície plana S da área A mostrada na figura abaixo.

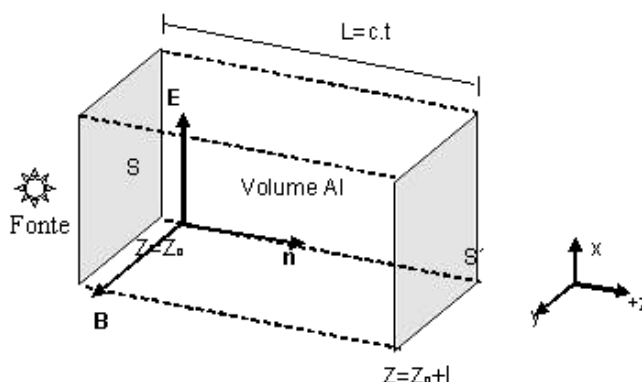


Figura 3 - Energia eletromagnética contida num volume Al .

Neste instante a energia começa a fluir através da superfície e depois de um tempo t , a frente de onda percorre uma distancia $L=tc$ até a superfície S' . A onda plana preenche agora um volume $V=AL=Atc$. A energia eletromagnética ocupa este volume e para chegar aí ele deve ter cruzado a superfície S . A densidade de energia eletrostática em cada ponto é $\epsilon_0 E^2/2$ e a densidade de energia eletrostática média dentro do volume será:

$$u_e = \frac{\epsilon_0 \bar{E}^2}{2}; \quad (23)$$

onde \bar{E}^2 é a média temporal de E^2 em qualquer ponto. Da mesma forma a densidade de energia magnética é

$$u_m = \frac{\bar{B}^2}{2\mu_0}; \quad (24)$$

onde \bar{B}^2 é a média temporal de B^2 . A energia total U no volume é:

$$U = \left(\frac{\epsilon_0 \bar{E}^2}{2} + \frac{\bar{B}^2}{2\mu_0} \right) V = \left(\frac{\epsilon_0 \bar{E}^2}{2} + \frac{\bar{B}^2}{2\mu_0} \right) Act; \quad (25)$$

Esta energia tem cruzado a Superfície S num intervalo de tempo t . Portanto, o fluxo de energia por unidade de área por unidade de tempo será:

$$\frac{U}{At} = c \left(\frac{\varepsilon_0 \bar{E}^2}{2} + \frac{\bar{B}^2}{2\mu_0} \right); \quad (26)$$

Considerando $B = E/c$ e da equação 14, obtém-se:

$$\frac{\varepsilon_0 \bar{E}^2}{2} = \frac{\varepsilon_0}{2} (c \bar{E} \bar{B}) = \frac{\varepsilon_0 c (\bar{E} \bar{B})}{2}; \quad (27)$$

e

$$\frac{\bar{B}^2}{2\mu_0} = \frac{1}{2\mu_0} \frac{(\bar{E} \bar{B})}{c} = \frac{(\bar{E} \bar{B})}{2\mu_0 c}; \quad (28)$$

onde $\bar{E} \bar{B}$ é o produto das médias de E e B . Substituindo estes valores em (26) e admitindo que $c^2 = 1/\sqrt{(\varepsilon_0 \mu_0)}$ tem-se que o fluxo de energia por unidade de área por unidade de tempo será:

$$\frac{U}{At} = \frac{\bar{E} \bar{B}}{\mu_0}; \quad (29)$$

Assim o valor médio no tempo do seu módulo do vetor de Poyting, levando em conta que $B = E/c$ será:

$$\frac{U}{At} = \frac{\bar{E}^2}{c\mu_0} = \frac{E^2}{2\mu_0}; \quad (30)$$

Para a onda incidente, o módulo do vetor de Poyting é dado por:

$$\bar{S}_0 = \frac{\bar{E}_0 \bar{B}_0}{2\mu_0}; \quad (31)$$

Enquanto que para as ondas refletidas e transmitidas será:

$$\bar{S}' = \frac{\bar{E}' \bar{B}'}{2\mu_0} \quad \text{e} \quad \bar{S}'' = \frac{\bar{E}'' \bar{B}''}{2\mu_0}$$

Admitido que a permeabilidade magnética tivesse valor μ_0 do espaço livre em ambos os meios. Portanto a fração de energia incidente que é refletida, a qual chamará de coeficiente de reflexão R , será dada por;

$$R = \left| \frac{S'}{S_0} \right| = \left| \frac{E' B'}{E_0 B_0} \right|; \quad (32)$$

Enquanto que a fração transmitida, o qual chamará de coeficiente de transmissão T , será dado por:

$$T = \left| \frac{S'}{S_0} \right| = \left| \frac{E'B'}{E_0 B_0} \right|; \quad (33)$$

É fácil de deduzir de (16) que:

$$\frac{B'}{B_0} = \frac{E' v}{E_0 v'} = n_r \frac{E'}{E_0}; \quad (34)$$

E que

$$\frac{B''}{B_0} = \frac{E''}{E_0}; \quad (35)$$

Considerando estas duas equações e as equações (21) e (22), pode-se obter que a refletância e a transmitância serão respectivamente:

$$|R| = \left(\frac{E'''}{E_0} \right)^2 = \left(\frac{n_r - 1}{n_r + 1} \right)^2; \quad (36)$$

$$|T| = n_r \left(\frac{E'}{E_0} \right)^2 = \frac{4n_r}{(n_r + 1)^2}; \quad (37)$$

De modo que a soma dos coeficientes de transmissão e de reflexão é dado por:

$$T + R = \frac{4n_r}{(n_r + 1)^2} + \left(\frac{n_r - 1}{n_r + 1} \right)^2 = \frac{4n_r + (n_r^2 - 2n_r + 1)}{(n_r + 1)^2} = \frac{(n_r + 1)^2}{(n_r + 1)^2} = 1; \quad (38)$$

Apêndice B – Relação entre constantes ópticas, refletividade complexa e transformada de Hilbert

O valor do índice de refração associado à reflexão (n_r) pode ser escrito em função da refletividade, como a seguir:

$$\frac{n_r - 1}{n_r + 1} = \sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)}; \quad (1)$$

$$n_r - 1 = (n_r + 1)\sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)}; \quad (2)$$

$$n_r - 1 = n_r \sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)} + \sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)}; \quad (3)$$

$$n_r (\sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)} - 1) = -1 - \sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)}; \quad (4)$$

Desenvolvendo a exponencial em seno e co-senos e admitindo o caráter complexo do índice de refração, obtém-se:

$$\hat{n} = \frac{-(1 + \sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)})}{(\sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)} - 1)} = \frac{-[1 + \sqrt{R(\omega)} \cos(\theta(\omega)) + i\sqrt{R(\omega)} \sin(\theta(\omega))]}{-1 + \sqrt{R(\omega)} \cos(\theta(\omega)) + i\sqrt{R(\omega)} \sin(\theta(\omega))}; \quad (5)$$

Os termos da parte real e imaginária da equação acima podem ser rearranjados para simplificação dos cálculos desta forma:

$$\hat{n} = \frac{[-1 - \sqrt{R(\omega)} \cos(\theta)] - i[\sqrt{R(\omega)} \sin(\theta)]}{[-1 + \sqrt{R(\omega)} \cos(\theta)] + i[\sqrt{R(\omega)} \sin(\theta)]} = \frac{u - iv}{w + iv}; \quad (6)$$

onde:

$$u = -1 - \sqrt{R(\omega)} \cos(\theta(\omega)); \quad w = -1 + \sqrt{R(\omega)} \cos(\theta(\omega));$$

$v = \sqrt{R(\omega)} \sin(\theta(\omega));$ Separando a parte real e imaginária do índice de refração complexo, tem-se que:

$$\hat{n} = \frac{(u - iv)}{(w + iv)} * \frac{(w - iv)}{(w - iv)} = \frac{(u - iv)(w - iv)}{(w + iv)(w - iv)} = \left(\frac{uw - v^2}{w^2 + v^2} \right) - iv \left(\frac{u + w}{w^2 + v^2} \right); \quad (7)$$

Fazendo as substituições de u , v e w o índice de refração n e o coeficiente de extinção k pode ser determinado.

$$n = \left(\frac{uw - v^2}{w^2 + v^2} \right) = \left(\frac{1 - R(\omega) \cos^2 \theta(\omega) - R(\omega) \sin^2 \theta(\omega)}{1 - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \theta(\omega) + R(\omega) \cos^2 \theta(\omega) + R(\omega) \sin^2 \theta(\omega)} \right) \dots; \quad (8)$$

$$n = \left(\frac{1 - R(\omega)}{1 - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \theta(\omega) + R(\omega)} \right)$$

$$k = -v \left(\frac{u+w}{w^2+v^2} \right) = -\sqrt{R(\omega)} \operatorname{sen} \theta \left(\frac{-2}{1-2\sqrt{R(\omega)} \cos \theta(\omega) + R(\omega)} \right) \dots; \quad (9)$$

$$k = \frac{2\sqrt{R(\omega)} \operatorname{sen} \theta(\omega)}{1-2\sqrt{R(\omega)} \cos \theta(\omega) + R(\omega)}$$

Assim o índice de refração complexo pode ser expresso na forma abaixo em termos das constantes ópticas.

$$\hat{n} = n + ik \quad (10)$$

Por outro lado, para obter o ângulo de fase θ para determinar as constantes ópticas, deve-se utilizar a transformada de Hilbert. A forma geral simplificada da transformada de Hilbert é:

$$\hat{b} = b_1 + ib_2; \quad (11)$$

$$b_1(\omega_0) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} b_2(\omega) d\omega; \quad (12)$$

$$b_2(\omega_0) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} b_1(\omega) d\omega \quad (13)$$

Neste caso, a transformada de Hilbert é aplicada à equação de refletividade complexa é determinada como:

$$\hat{r}(v) = \sqrt{R(\omega)} e^{i\theta(\omega)} \quad (14)$$

Aplicando \ln na equação anterior obtemos:

$$\ln \hat{r}(\omega) = \ln \sqrt{R(\omega)} + i\theta(\omega) \quad (15)$$

Considerando as partes real e imaginária e através da transformada de Hilbert, pode-se encontrar o ângulo de fase θ calculando a integral sobre todo o espectro de refletância, como mostrado abaixo.

$$\ln \sqrt{R(\omega_0)} = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \theta(\omega) \frac{\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)} d\omega \quad (16)$$

$$\theta(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(\omega)}}{(\omega^2 - \omega_0^2)} d\omega \quad (17)$$

Apêndice C – Acessório óptico

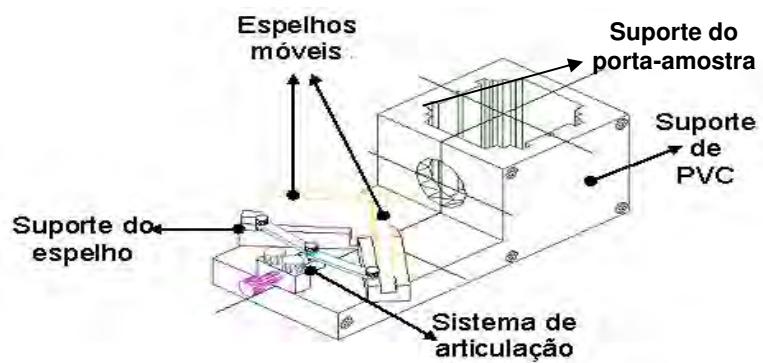


Figura 1 - Acessório óptico para medidas por refletância com FTIR

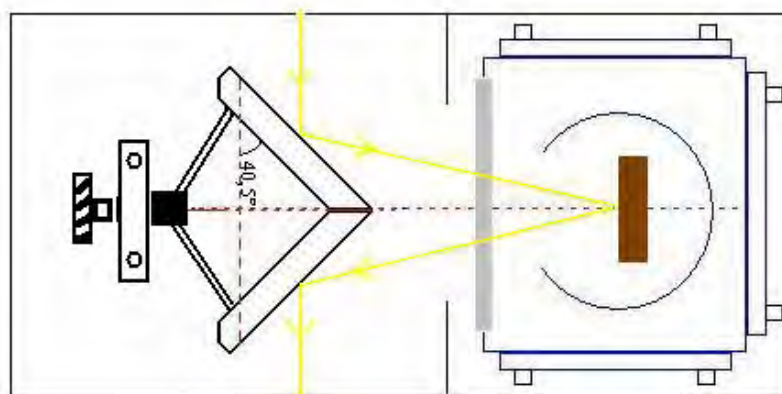


Figura 2 – Esquema da refletância no acessório óptico.

Apêndice D – Programa KKS

```
format long e
```

```
%Entrada de dados
```

```
R=TLu(:,2);%refletância
```

```
V=TLu(:,1);%frequência
```

```
%angulo de fase experimental
```

```
for a=1:1899
```

```
    for c=1:1899
```

```
        if (a)~=c)
```

```
            vin(c,1)=(log ((R(c)))-log ((R(a)))/((V(c).^2)-(V(a).^2));
```

```
        else
```

```
            continue
```

```
        end
```

```
    end
```

```
    ang(a,1)=-trapz(vin)*2*V(a)/pi;
```

```
end
```

```
%correcao do angulo de fase experimental
```

```
angu(1899,1)=ang(1899,1);
```

```
for c=1:1898
```

```
    angu(c,1)=-(1/pi)*((log((R(1899))))-(log((R(c))))*(log(abs((V(1899)-V(c)))/((V(1899)+V(c))))));
```

```
end
```

```
%correcao do angulo de fase experimental
```

```
angl(1,1)=ang(1,1);
```

```
for c=2:1899
```

```
    angl(c,1)=-(1/pi)*((log((R(1))))-(log((R(c))))*(log(abs((V(1)-V(c)))/((V(1)+V(c))))));
```

```
end
```

```
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
for a=1:1899
```

```
    fase2(a,1)=(ang(a,1)+angu(a,1)+angl(a,1));%angulo de fase total
```

```
    n(a,1)=((1-R(a))/(1+R(a)-(2*(sqrt(R(a)))*cos(fase2(a,1)))));%índice de refração
```

```
    k(a,1)=(2*(sqrt(R(a)))*sin(fase2(a,1)))/(1+R(a)-(2*(sqrt(R(a)))*cos(fase2(a,1)))); %coeficiente de
```

```
extinção
```

```
    e1(a,1)=(n(a,1).^2)-(k(a,1).^2);%constante dielétrica real
```

```
    e2(a,1)=2*(n(a,1))*k(a,1);%constante dielétrica imaginária
```

```
end
```


Apêndice E – Modelo de osciladores harmônicos de Drude-Lorentz

O modelo clássico que melhor explica o cálculo de $n(\omega)$ trata os elétrons como osciladores harmônicos amortecidos forçados, base da teoria de Drude-Lorentz. Consideramos primeiramente que todo material é formado por elétrons negativos e núcleos positivos. Alguns destes elétrons são considerados como fortemente ligados ao núcleo e movendo-se com ele. Um elétron localizado em uma camada externa percebe o conjunto núcleo-elétrons interno ou como um íon positivo (distância maior) ou como um núcleo distante e uma nuvem eletrônica próxima. Tais elétrons são então tratados como osciladores harmônicos. Quando uma onda eletromagnética está presente, o oscilador é empurrado pelo campo elétrico da onda [5].

A força magnética devida ao campo magnético da onda é menor por $n(v/c)$ e, portanto será desprezada. Os osciladores serão ainda tratados como amortecidos, generalizando assim o modelo. Damos ao elétron apenas um grau de liberdade. Assim, temos a seguinte equação que descreve o movimento dos elétrons:

$$eE_m - Cx - G \frac{dx}{dt} = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1)$$

onde $-Cx$ é a “força de mola” que mantém o elétron ligado ao núcleo, $-G \frac{dx}{dt}$ a força de amortecimento responsável pela perda de energia do sistema e eE_m a força do campo molecular transmitida ao elétron, onde e é a carga do elétron e E_m é o campo molecular. Temos ainda na equação m representando a massa do elétron e x representando a posição relativa do elétron. Podemos reescrever a equação acima como:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{eE_m}{m} \quad (2)$$

$$\gamma = G/m$$

$$\omega_0^2 = C/m$$

Sabemos que usando tal modelo ω_0 é a frequência natural de oscilação do oscilador considerado. Assim, ω_0 é a frequência natural de oscilação do elétron.

O campo molecular E_m é a soma das contribuições devido ao campo externo e a polarização, de modo que:

$$E_m = E + \frac{v}{\epsilon_0} P \quad (3)$$

Temos que E é o campo elétrico da onda eletromagnética considerada, o qual varia com o tempo. O fator v é um fator de correção do campo molecular, medindo a variação do campo devida a P (para meios lineares). E_m também varia de forma que:

$$E_m = E_{m0} e^{-i(\omega t - \kappa \cdot r + \theta)} \quad (4)$$

Para facilitar os cálculos e sem perda de generalidade, consideramos a diferença de fase θ como nula. Além disso, o comprimento de onda, nos casos considerados, será sempre muito maior que o deslocamento da partícula. Por exemplo, para uma onda na faixa de 500 nm, teremos

$$k = \frac{2\pi}{500 \text{ nm}}, \text{ para um deslocamento da ordem de } 0,1 \text{ nm (ou seja, um deslocamento}$$

da ordem do deslocamento dos elétrons). Assim, $k \cdot r \approx 0$. Podemos então fazer:

$$E_m = E_{m0} e^{-i(\omega t)} \quad (5)$$

Usando (5) em (2) e resolvendo, chegamos à solução:

$$\hat{x} = \frac{eE_m / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (6)$$

Definimos agora N como o número de osciladores (elétrons) por unidade de volume. O módulo do vetor polarização, P , é definido como o número de dipolos por unidade de volume. Considerando que um elétron deslocado apresenta um momento $e\mathbf{x}$ temos:

$$P = Nex \quad (7)$$

Supondo campos cujas intensidades dão origem apenas a fenômenos lineares, o módulo da polarização pode ser escrito como:

$$P = \chi E \quad (8)$$

Na qual χ é a *susceptibilidade linear* do material, e está relacionada com a permissividade elétrica do meio ϵ e com a constante dielétrica do material K de acordo com:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \chi \dots K = 1 + \frac{\chi}{\epsilon_0} \quad (9)$$

Igualando (7) e (8), usando (6) para x e (3) para E_m e novamente (8) para P chegamos a:

$$\chi E = \frac{Ne^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \left(1 + \frac{\nu\chi}{\epsilon_0} \right) E \quad (10)$$

Usando as relações em (9) chegamos a:

$$\chi = \epsilon_0 (\mathbf{K} - 1) \quad (11)$$

Substituindo (11) em (10) temos:

$$\epsilon_0 (\mathbf{K} - 1) E = \frac{Ne^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \left(1 + \frac{\nu\epsilon_0 (\mathbf{K} - 1)}{\epsilon_0} \right) E \quad (12)$$

Rearranjando os termos buscando a dependência de \mathbf{K} com ω chegamos a:

$$\frac{(\mathbf{K} - 1)}{1 + \nu(\mathbf{K} - 1)} = \frac{Ne^2 / \epsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (13)$$

Usaremos a seguinte abreviação:

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (14)$$

Buscando abranger o problema em sua totalidade, considere que temos N_i partículas de carga e_i , massa m_i , freqüência de ressonância natural ω_{0i} e freqüência de amortecimento γ_i , teremos:

$$\frac{(\mathbf{K} - 1)}{1 + \nu(\mathbf{K} - 1)} = \sum_i^n \frac{\omega_{pi}^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega} \quad (15)$$

Se todas as partículas têm mesma carga e massa, (é o caso de considerarmos os osciladores como elétrons em órbitas diferentes) temos:

$$\omega_{pi}^2 = f_i \omega_p^2 \quad (16)$$

Onde $f_i = \frac{N_i}{N}$ é a fração de osciladores do tipo i .

Caso consideremos que a somatória anterior possa ser substituída por uma expressão como (13) onde a freqüência utilizada seria alguma freqüência característica que de alguma forma substituísse a somatória, podemos voltar a (13) e rearranjar os termos de forma que tenhamos:

$$(\mathbf{K} - 1) = \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \nu\omega_p^2) - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (17)$$

Observe que o termo de freqüência ressonante seria aquele em que $\omega_0 = \sqrt{(\omega_0^2 - \nu\omega_p^2)}$. Simplificaremos a expressão (13) chamando ω_0 simplesmente de

ω_0 , agora nomeada como uma medida da média das frequências características dos elétrons do material, chegando à expressão:

$$(K - 1) = \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2) - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (18)$$

Sendo K um valor complexo, podemos separá-lo em suas partes real e imaginária, obtendo:

$$K_R = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (19)$$

$$K_i = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}$$

Apêndice F – Parâmetros obtidos pelo modelo FPSQ através do programa IRFit 2.0

Na Tabela 3 estão os valores da frequência de ressonância dos modos LO dos quatro osciladores utilizados para o ajuste pelo método FPSQ.

Tabela 3 – Frequências (em cm^{-1}) dos modos LO dos vidros estudados

Composição de W (% mol)	LO					
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
0		138.457	508.249		683.332	816.401
5		191.324	503.657		700.837	817.548
10		258.073	459.200		693.618	823.658
15	97.910	306.348	406.697	515.572	723.065	840.474

As frequências do modo LO são sempre superiores às do modo TO. Na Tabela 4, estão as frequências correspondentes ao modo TO dos osciladores adicionados para o ajuste.

Tabela 4 - Frequências (em cm^{-1}) dos modos TO dos vidros estudados

Composição de W (% mol)	TO					
	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6
0		93.025	305.033		596.600	816.401
5		187.752	267.506		600.187	817.248
10		171.446	290.010		610.253	823.658
15	102.397	172.314	307.378	504.491	606.088	834.586

O amortecimento do modo LO dos quatro osciladores estão organizados na Tabela 5.

Tabela 5 – Amortecimento (em cm^{-1}) dos modos LO dos vidros estudados

Composição de W (% mol)	LO					
	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	γ_6
0		231.082	219.562		247.936	67.969
5		227.190	244.582		275.301	101.107
10		536.325	263.731		265.074	123.685
15	62.583	693.088	173.714	83.734	245.559	120.150

O amortecimento do modo LO encontra-se na Tabela 6. Novamente os dois primeiros osciladores a mais baixa frequência apresentam variações aparente.

Tabela 6 – Amortecimento (em cm^{-1}) dos modos TO dos vidros estudados

Composição de W (% mol)	TO					
	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	γ_6
0		256.341	292.900		85.135	144.464
5		469.731	189.255		80.905	198.755
10		730.272	183.952		81.916	253.854
15	69.882	755.800	167.817	113.069	83.267	236.345

Na Tabela 7, estão a contribuição de cada oscilador das quatro amostras. O quarto oscilador possui, para as amostras TL e TLW10 menor que 10^{-5} . A constante dielétrica ϵ_{∞} , correspondente a frequência no infinito, também aumenta com o acréscimo de tungstênio. A soma de todas as contribuições juntamente com ϵ_{∞} resulta na constante dielétrica estática (ϵ_0).

Tabela 7 - Parâmetros da força dos osciladores do vidro telureto com diversas composições de Tungstênio

Composição de W (% mol)	$\Delta\epsilon_{\text{TO}1}$	$\Delta\epsilon_{\text{TO}2}$	$\Delta\epsilon_{\text{TO}3}$	$\Delta\epsilon_{\text{TO}4}$	$\Delta\epsilon_{\text{TO}5}$	$\Delta\epsilon_{\text{TO}6}$	ϵ_{∞}	ϵ_0
0		19.740	9.201		0.467	0.000	4.161	29.408
5		1.468	16.123		0.605	0.001	4.523	22.774
10		25.010	3.003		0.660	0.000	4.523	33.196
15	4.828	34.054	0.058	0.199	1.088	0.027	4.618	44.872