

UM MODELO DE FORÇA ANGULAR PARA A DINÂMICA
DE REDES DOS METAIS CÚBICOS B.C.C.

MARCÍLIO COLOMBO OLIVEROS *

ORIENTADOR

PROF. DR. MADAN MOHAN SHUKLA

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências.

* Atualmente Professor do Departamento de Física da Universidade Federal do Estado do Rio Grande do Norte.

MAIO, 1976

DEDICATÓRIA

Aos meus pais

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

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro em todo o desenvolvimento da presente tese.

Ao Professor Doutor Madan Monhan Shukla por sua orientação no presente trabalho.

À minha noiva, Rosângela de Fátima Bergantin, por seus valiosos serviços na datilografia do presente trabalho.

E a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, material ou moral, deram sua contribuição para que esse trabalho pudesse ser completado.

S U M Á R I O

Um modelo de força angular para metais cúbicos foi desenvolvido em bases fenomenológicas dividindo a interação interatômica total em três partes: interação eletrôn-ion que foi considerada com base no formalismo de Krebs, a interação central ion-ion no esquema de Born-von Kármán e a interação ion-ion angular no de de Launay.

A dinâmica de rede e algumas propriedades térmicas de dez metais bcc foram estudadas. O efeito das várias funções de blindagem dielétrica nos fonons foi calculado.

S U M M A R Y

An angular force model for cubic metals has been developed on phenomenological basis by dividing the total interatomic interactions in three partes: electron-ion interaction that has been considered on the basis of Krebs formalism, central ion-ion interaction on Born-von Kármán scheme and angular ion-ion interaction on de Launay's one.

Lattice Dynamics and several thermal properties of ten bcc metals have been studied. The effect of various forms of dielectric screening functions on the phonons have been calculated.

Í N D I C E

| | |
|--|----|
| SUMÁRIO | 1 |
| ÍNDICE | 2 |
| CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO | 3 |
| CAPÍTULO II - INTERAÇÃO ION-ION | 7 |
| II.1. EQUAÇÕES DE MOVIMENTO | 7 |
| II.2. FORÇA NÃO-CENTRAL | 9 |
| II.3. EQUAÇÃO SECULAR | 10 |
| CAPÍTULO III- INTERAÇÃO ELETRON-ION | 14 |
| III.1. MODELOS DE: DE LAUNAY, BHATIA, SHARMA E JOSHI E LAX E KREBS | 14 |
| III.1.1. MODELO DE DE LAUNAY | 15 |
| III.1.2. MODELO DE BHATIA | 16 |
| III.1.3. MODELO DE SHARMA E JOSHI | 19 |
| III.1.4. MODELO DE LAX E KREBS | 20 |
| III.2. FUNÇÕES DE BLINDAGEM | 24 |
| CAPÍTULO IV - FORMULAÇÃO GERAL DO MODELO PROPOSTO | 29 |
| CAPÍTULO V - CÁLCULOS NUMÉRICOS | 31 |
| V.1. CÁLCULO DAS CONSTANTES DE FORÇA E k_e | 31 |
| V.2. CURVAS DE DISPERSÃO | 33 |
| V.3. ESPECTRO DE FREQUÊNCIA | 35 |
| V.4. CALOR ESPECÍFICO | 35 |
| V.5. TEMPERATURA DE DEBYE | 37 |
| V.6. FATOR DE DEBYE-WALLER, DESLOCAMENTO QUADRÁTI CO MÉDIO E TEMPERATURA CARACTERÍSTICA DE DEBYE | 38 |
| CAPÍTULO VI - RESULTADOS | 40 |
| CONCLUSÃO | 62 |
| REFERÊNCIAS | 64 |
| TRABALHOS BASEADOS NA PRESENTE TESE | 67 |

CAPÍTULO I - I N T R O D U Ç Ã O

Todas as propriedades físicas do cristal que dependem do movimento das partículas constituintes requerem, para sua explicação detalhada, um conhecimento sobre a forma do espectro de frequência.

As teorias sobre as vibrações dos átomos tiveram seus fundamentos no desenvolvimento das teorias clássicas para o calor específico dos sólidos.

Em 1819, DULONG e PETIT descobriram empiricamente que o calor específico por átomo grama de um cristal para qualquer elemento era $3R$, sendo R a constante dos gases. Verificou-se que essa lei era válida somente para a temperatura ambiente e acima dela. Para baixas temperaturas, descobriu-se que o calor específico dos cristais era consideravelmente menor. Em 1907, EINSTEIN (1) desenvolveu pela primeira vez uma teoria quântica para o calor específico dos cristais. Ele admitiu que os átomos no cristal se comportavam como se fossem osciladores quânticos, vibrando com uma frequência fixa, independentemente um do outro. Com esta teoria, Einstein, explicou o decréscimo do calor específico com o decréscimo de T . Entretanto, a relação obtida por ele não estava correta. Tal discrepância entre teoria e experiência foi removida em 1912 por DEBYE e quase simultaneamente por MAX BORN e VON KÁRMÁN. O modelo introduzido por Debye (2) usou a idéia de um sólido como um contínuo e lástico para deduzir o espectro de frequências permitidas. O principal resultado de Debye foi prever o decréscimo de C_v com o cubo da temperatura para temperaturas bastante baixas (Lei T^3 de Debye).

Born e von Kármán (3) investigaram as relações de dispersão e o espectro vibracional de uma rede unidimensional de partículas puntiformes que interagem harmonicamente, ou seja, eles consideraram a rede como uma mola elástica. A tensão na mola, sendo igual simplesmente à força atrativa entre os vizinhos. A partir disso eles demonstraram que as constantes de força que entravam nas relações de dispersão podiam ser relacionadas com as constantes elásticas experimentais.

Devido à simplicidade do modelo de Debye, o modelo de Born-von Kármán ficou esquecido por aproximadamente 20 anos, mas

BLACKMAN (4) mostrou que o calor específico dos sólidos se afastam da predição de Debye para temperaturas acima de temperaturas extremamente baixas, onde a teoria de Debye deve ser exata. Blackman mostrou ainda que o espectro de frequência não cresce monotonicamente como função da frequência como no caso da aproximação de Debye. Blackman mostrou também que esses problemas não ocorriam no modelo de Born-von Kármán. Com a volta do modelo de Born-von Kármán foi dado o principal passo para se entender a contribuição vibracional às propriedades termodinâmicas dos cristais, pois a teoria da dinâmica de rede deixou o modelo contínuo e partiu para o modelo atômico.

O uso de uma interação traduzida por uma força do tipo central pelo modelo de Born-von Kármán conduz a uma relação teórica entre as constantes elásticas conhecida como relação de CAUCHY, que para metais cúbicos é:

$$C_{12} = C_{44} \quad (I.1)$$

Observa-se experimentalmente que os metais deixam de satisfazer a condição de Cauchy.

Por um lado, essa dificuldade pode ser contornada considerando-se interações não centrais e buscando estabelecer as constantes de força, em número portanto maior, lançando mão de mais parâmetros experimentais ou impondo um pequeno alcance às interações. Por outro lado, pode-se considerar explicitamente a natureza das interações num metal, e atribuir à desigualdade de Cauchy $C_{12} \neq C_{44}$ à presença dos elétrons de condução.

Neste trabalho por acharmos que os resultados experimentais passaram a exigir a formulação de modelos mais elaborados, e que nem somente a interação ion-ion através de uma força central e de uma força angular e nem a interação central mais a eletrôn-ion sejam suficientes de per si para uma descrição adequada da dinâmica de rede dos metais resolvemos propor um modelo que usasse ambas, a força angular e a interação eletrôn-ion além da força central.

As forças angulares, como foi apontado por SHIMIZU e NIU (5) são necessárias na interação interiônica, principalmente nos elementos de transição. A interação eletrôn-ion é absolutamente indispensável, pois estamos trabalhando com metais os quais possuem grande densidade de elétrons livres e que portanto, influenciam a interação interiônica.

A teoria de Born-von Kármán foi reformulada por BORN e BEGBIE (6), quando nenhuma restrição foi imposta ao tipo de forças existentes entre os átomos. Essa formulação, chamada tensorial, esteve diretamente vinculada à progressiva disponibilidade de resultados experimentais sobre a propagação de fonons em cristais, devido ao grande número de parâmetros a serem determinados. Em 1962, LEHMAN et al. (7) propuseram uma formulação mais simples onde a simetria axial da interação era considerada explicitamente. O potencial de interação ion-ion foi dividido em uma parcela correspondente à distensão da ligação e outra associada à deflexão. A vantagem é que o número de parâmetros é menor.

Entremeando esses modelos surgiram dois modelos de força angular : o de de LAUNAY (8) e o de CLARK, GAZIS e WALLIS (9). O primeiro modelo considera um tipo de força que depende do ângulo que a linha que une os dois átomos em movimento faz com a posição de equilíbrio dos átomos (seção II.2). No outro modelo as forças angulares se originam na resistência à deformação de certos ângulos formados por 3 pontos da rede. A vantagem do modelo de de Launay sobre o outro é que o mesmo é consideravelmente mais simples.

A interação eletrôn-ion é de difícil abordagem por constituir um problema de muitos corpos, mas pode ser tratada via teorias fenomenológicas, que então mereceram grande atenção. Os modelos que levam em conta os efeitos dos eletrons de condução nas vibrações da rede foram desenvolvidos por de LAUNAY (10), BHATIA (11), SHARMA e JOSHI (12), TOYA (13), e LAX e KREBS (14). Destes, os três primeiros violam os requisitos de simetria (seção III.1). Embora o modelo de Toya leve em conta os requisitos de simetria, ele envolve muitos parâmetros e não é satisfatório. O modelo de Lax e Krebs (seção III.1) é comparativamente simples e leva em conta os requisitos de simetria da rede pela inclusão dos processos de "unklapp". A influência dos eletrons de condução é considerada através da blindagem da interação coulombiana de longo alcance, entre os ions.

Em nosso modelo estamos usando a interação central até a segunda camada de vizinhos com base no modelo de Born-von Kármán e a interação angular também até a segunda camada de vizinhos com base no modelo de força angular desenvolvido por de Launay. Quanto à interação eletrôn-ion estamos usando o modelo desenvolvido por Lax e Krebs, pois este satisfaz os requisitos de simetria da rede. As vantagens deste modelo podem ser vistas no desenvolvimento que fazemos no capítulo III onde apresentamos este e os outros modelos.

Neste trabalho estamos testando, pela primeira vez, com nosso modelo as várias funções de blindagem que são LINDHARD (15), HUBBARD (16), GELDART E VOSKO (17) e SINGWI et al. (18) (seção III.3). Com essas várias funções de blindagem calculamos (capítulo IV) as curvas de dispersão, espectro de frequências, calor específico, temperatura de Debye para os seguintes metais: Na, Rb, K, Li, α -Fe, Cr, W, Mo, No e Ta. Calculamos ainda, para alguns destes elementos (Na, α -Fe, Cr) o fator de Debye-Waller, deslocamento quadrático médio e a temperatura característica de Debye. Os resultados são apresentados no capítulo VI.

Neste capítulo fazemos uma dedução geral para a matriz dinâmica da interação ion-ion (seção II.1), em seguida apresentamos o modelo que estamos usando que é a interação central com base no esquema de Born-von Kármán e a interação angular com base no esquema de de Launay, ambos até a segunda camada de vizinhos (seção II.2). Os elementos da matriz dinâmica referentes ao modelo são deduzidos na seção II.3.

II.1. E Q U A Ç Õ E S D E M O V I M E N T O

Estamos interessados em obter as equações de movimento de uma partícula de massa M devido às interações com N partículas vizinhas também de massa M.

Nós sabemos que os átomos em um sólido executam pequenas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio. Denotemos por $\vec{u}(\ell)$ o deslocamento instantâneo do ℓ -ésimo átomo de sua posição de equilíbrio e suas componentes serão denotadas por $u_i(\ell)$ ($i=1,2,3$). Assim, a energia cinética total da rede será dada por

$$E_c = (M/2) \sum_{\ell} \sum_i (\dot{u}_i(\ell))^2 \quad (II.1)$$

onde a soma sobre ℓ implica uma soma tripla sobre ℓ_1, ℓ_2 e ℓ_3 que são números inteiros e servem para descrever a posição de equilíbrio de cada átomo em relação a uma origem arbitrária ($\vec{r}(\ell) = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 + \ell_3 \vec{a}_3$, onde $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ são os vetores primitivos da rede).

A energia potencial da rede, V, pode ser expandida em série de Taylor em potências do deslocamento atômico $\vec{u}(\ell)$. Assim

$$V = V_0 + \sum_{\ell} \sum_i V_i(\ell) u_i(\ell) + \frac{1}{2} \sum_{\ell \ell'} \sum_{ij} V_{ij}(\ell \ell') u_i(\ell) u_j(\ell') + \dots \quad (II.2)$$

onde V_0 é a energia potencial da rede correspondendo à configuração de equilíbrio dos átomos, que pode ser tomada zero sem perda de generalidade e

$$V_i(\ell) = \left. \frac{\partial V}{\partial u_i(\ell)} \right|_0 ; \quad V_{ij}(\ell\ell') = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_i(\ell) \partial u_j(\ell')} \right|_0 = V_{ji}(\ell\ell') \quad (\text{II.3})$$

onde o subscrito zero indica que as derivadas são calculadas na posição de equilíbrio. Sabemos que o gradiente negativo de um potencial representa uma força, então $V_i(\ell)$ dará a componente i negativa da força sobre o átomo situado em $\vec{r}(\ell)$. Devido à definição de equilíbrio, entretanto, a força atuando em cada átomo em sua posição de equilíbrio deve se anular. Assim $V_i(\ell) = 0$.

Desta maneira a equação (II.2) se transforma

$$V = \sum_{\ell} \sum_{i} \sum_{\ell'} \sum_{j} V_{ij}(\ell\ell') u_i(\ell) u_j(\ell') \quad (\text{II.4})$$

Para escrever (II.4) nós negligenciamos termos de ordem maiores que dois no deslocamento. Esse fato constitui a aproximação harmônica. Os termos de ordem mais alta dão origem a alguns efeitos tais como: expansão térmica, interação fonon-fonon (19).

Tomando-se a lagrangiana do sistema na aproximação harmônica a equação de movimento fica

$$M \ddot{u}_i(\ell) = - \sum_{\ell'} \sum_j V_{ij}(\ell\ell') u_j(\ell') \quad (\text{II.5})$$

Nesta equação $-V_{ij}(\ell\ell') u_j(\ell')$ representa a força exercida na direção i no átomo ℓ -ésimo (que está deslocado de $\vec{u}(\ell)$) devido ao deslocamento $u_j(\ell')$ do átomo ℓ' -ésimo na direção j . Assim

$$\ddot{M}_i(\ell) = \sum_{\ell' i} F_i(\ell') \quad (\text{II.6})$$

Como a força restaurada entre dois átomos depende so mente da separação relativa e não das suas posições atuais na re de, $V_{ij}(\ell\ell')$ não depende de ℓ e ℓ' separadamente mas de $\ell - \ell'$. Don de escrevemos

$$V_{ij}(\ell\ell') = V_{ij}(\ell - \ell') \quad (\text{II.7})$$

Com isso as equações (II.5) formam um conjunto infini to de equações diferenciais acopladas descrevendo o movimento dos átomos

II.2. F O R Ç A N Ã O - C E N T R A L

O tipo de força para a interação ion-ion que vamos usar em nosso modelo é uma combinação de dois tipos de força: força cen tral (Born-von Kármán) e força angular (de Launay). A força resul tante dessa combinação é chamada força não central.

A força central é aquela que atua ao longo da linha que une as duas partículas.

Na figura II.1., os dois vetores $\vec{u}(\ell)$ e $\vec{u}(\ell')$ represen tam os deslocamentos das partículas em A e em B, a partir de suas posições de equilíbrio e são admitidos serem muito menores do que a distância interatômica.

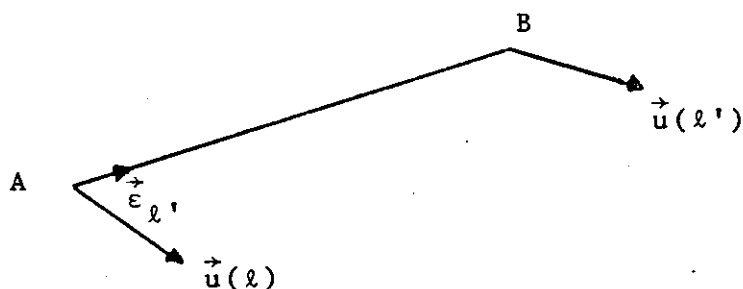


Fig. II.1.

A variação na distância entre as duas partículas, ao longo de $\vec{\epsilon}_{\ell'}$, é $\vec{\epsilon}_{\ell'} \cdot (\vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell'))$. Em consequência a força restauradora, atuando em A devido a B é

$$\vec{F}_i(\ell') = -\alpha (\vec{\epsilon}_{\ell'} \cdot (\vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell'))) \vec{\epsilon}_{\ell'} \quad (\text{II.8})$$

onde α é a constante de força central.

A força angular é aquela que depende somente do ângulo que a linha que une as duas partículas em movimento, faz com sua posição de equilíbrio. Neste caso vamos encontrar a componente da força perpendicular à linha que une as duas partículas.

A componente de $\vec{u}(\ell)$ perpendicular à linha que une as posições de equilíbrio, é $(\vec{\epsilon}_{\ell'} \times \vec{u}(\ell)) \times \vec{\epsilon}_{\ell'}$, e de $\vec{u}(\ell')$ é $(\vec{\epsilon}_{\ell'} \times \vec{u}(\ell')) \times \vec{\epsilon}_{\ell'}$. Assim a variação na distância será $(\vec{\epsilon}_{\ell'} \times (\vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell'))) \times \vec{\epsilon}_{\ell'}$. A força restauradora é

$$\vec{F}_i(\ell') = -\gamma (\vec{\epsilon}_{\ell'} \times (\vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell'))) \times \vec{\epsilon}_{\ell'} \quad (\text{II.9})$$

e a variação de energia potencial é $V_\gamma = \frac{1}{2} \gamma (\vec{\epsilon}_{\ell'} \times (\vec{u}(\ell) - \vec{u}(\ell')))^2$ onde γ é a constante de força angular.

A equação geral para as componentes da força não central é

$$\vec{F}_i(\ell') = -\gamma (u_i(\ell) - u_i(\ell')) - (\alpha - \gamma) \lambda_i(\ell') \sum_{j=1}^3 \lambda_j(\ell') (u_j(\ell) - u_j(\ell')) \quad (\text{II.10})$$

onde $\lambda_i(\ell')$ são os cossenos diretores de $\vec{\epsilon}_{\ell'}$, (tabela II.1).

II.3. EQUAÇÃO SECULAR

As equações (II.10) juntamente com as equações (II.6) são usadas para o cálculo das relações de dispersão.

| átomo | constantes de força | | coordenadas dos átomos | | | cossenos diretores | | |
|-------|---------------------|------------|------------------------|--------|--------|--------------------|---------------|---------------|
| | Central | Angular | x | y | z | λ_1 | λ_2 | λ_3 |
| 1 | α | γ_1 | $a/2$ | $a/2$ | $a/2$ | $1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$ |
| 2 | α | γ_1 | $-a/2$ | $-a/2$ | $-a/2$ | $-1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ |
| 3 | α | γ_1 | $-a/2$ | $-a/2$ | $a/2$ | $-1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$ |
| 4 | α | γ_1 | $a/2$ | $a/2$ | $-a/2$ | $1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ |
| 5 | α | γ_1 | $a/2$ | $-a/2$ | $a/2$ | $1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$ |
| 6 | α | γ_1 | $-a/2$ | $a/2$ | $-a/2$ | $-1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ |
| 7 | α | γ_1 | $-a/2$ | $a/2$ | $a/2$ | $-1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$ | $1/\sqrt{3}$ |
| 8 | α | γ_1 | $a/2$ | $-a/2$ | $-a/2$ | $1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ | $-1/\sqrt{3}$ |
| 9 | β | γ_2 | a | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 10 | β | γ_2 | $-a$ | 0 | 0 | -1 | 0 | 0 |
| 11 | β | γ_2 | 0 | a | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 12 | β | γ_2 | 0 | $-a$ | 0 | 0 | -1 | 0 |
| 13 | β | γ_2 | 0 | 0 | a | 0 | 0 | 1 |
| 14 | β | γ_2 | 0 | 0 | $-a$ | 0 | 0 | -1 |

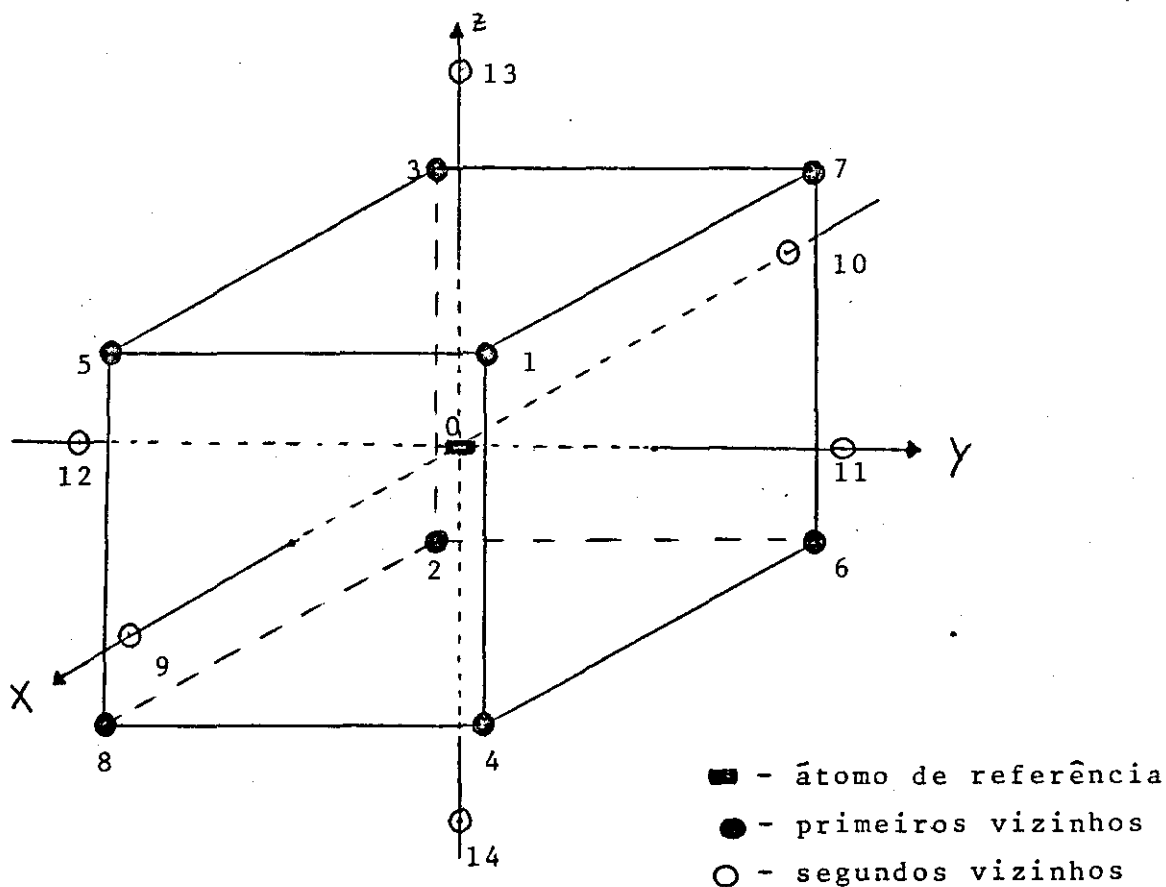


Fig. II.2.

Devido à periodicidade da rede nós escolhemos uma solução da forma:

$$u_i(\ell) = A_i \exp(-i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r}(\ell))) \quad (\text{II.11})$$

onde A_i representa a amplitude da onda e é independente de ℓ ; ω é a frequência de fonons e \vec{q} é o vetor de onda do fonon. A equação (II.11) é essencialmente uma onda plana se propagando através da rede na direção representada pelo vetor de onda \vec{q} . Substituindo -se (II.11) em (II.5) nós obtemos:

$$M\omega^2 A_i = \sum_{j=1}^3 D_{ij}(\vec{q}) A_j \quad (\text{II.12})$$

$$\text{onde } D_{ij}(\vec{q}) = \sum_{\ell'} V_{ij}(\ell - \ell') \exp(+i\vec{q} \cdot (\vec{r}(\ell') - \vec{r}(\ell))) \quad (\text{II.13})$$

Como a soma em (II.13) é sobre todos os valores de ℓ' , $D_{ij}(\vec{q})$ deve ser independente de ℓ . Daí

$$D_{ij}(\vec{q}) = \sum_{\ell'} V_{ij}(\ell') \exp(+i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell')) \quad (\text{II.14})$$

Comparando-se (II.12) com (II.5) vemos que o problema fica reduzido a resolver um conjunto de três equações lineares homogêneas em termos de A_i . Essa simplificação drástica é possível somente porque estamos considerando uma rede periódica infinita.

Nós podemos reescrever (II.12) como

$$\sum_j (D_{ij}(\vec{q}) - M\omega^2 \delta_{ij}) A_j = 0 \quad (\text{II.15})$$

Para soluções não triviais o determinante dos coeficientes deve se anular, ou seja,

$$|D_{ij}(\vec{q}) - M\omega^2 \delta_{ij}| = 0 \quad (\text{II.16})$$

Esse determinante 3x3 quando expandido dará uma equação cúbica em ω^2 . Para um dado valor de \vec{q} existem três soluções. Estes são os três ramos acústicos da relação de dispersão, e o determinante (II.16) é conhecido como EQUAÇÃO SECULAR.

Para uma rede com base, esse determinante seria de ordem $3s$, se existem s -átomos por célula unitária. A expansão do determinante dará uma equação de ordem $3s$ em ω^2 . Com isso obtemos $3s$ ramos, sendo que três dos quais serão acústicos e os demais serão ópticos.

Substituindo-se a solução (II.11) nas equações (II.10) nós obtemos os elementos $D_{ij}(\vec{q})$, da equação (II.12) para o caso de força não central

$$D_{ii}(\vec{q}) = \frac{8}{3}(\alpha + 2\gamma_1)(1 - C_i C_j C_k) + 4\beta S_i^2 + 2\gamma_2(2 - C_{2j} - C_{2k}) \quad (\text{II.17})$$

$$D_{ij}(\vec{q}) = \frac{8}{3} S_i S_j C_k (\alpha - \gamma_1) \quad i \neq j \quad (\text{II.18})$$

Em nosso modelo estendemos as interações até a segunda camada de vizinhos mais próximos. Assim, α e β são as constantes de força central para os primeiros e segundos vizinhos respectivamente; γ_1 e γ_2 são as constantes de força angular para os primeiros e segundos vizinhos respectivamente e S_i , C_i , C_{2i} são respectivamente $\text{sen}(q_i a/2)$, $\text{cos}(q_i a/2)$ e $\text{cos}(q_i a)$.

A primeira interpretação satisfatória, com base em um tratamento eletrônico, para a falha da relação de Cauchy foi proposta por FUCHS (20). Ele atribuiu essa falha à falta de se considerar os elétrons de condução nos metais. Fuchs dividiu a interação total presente nos metais em duas partes: uma delas representada por uma interação central entre os íons e a outra, uma interação dependente do volume entre os íons e elétrons de condução. Seus cálculos mostraram que um gás ideal de elétrons contribui para a combinação das constantes elásticas que são envolvidas na variação de volume mas não para aquelas envolvidas em deformação de cisalhamento. Assim o gás de elétrons não afetaria a velocidade do som de uma onda puramente transversal. Sejam C_{11} , C_{12} e C_{44} as constantes elásticas medidas e C'_{11} , C'_{12} e C'_{44} as correspondentes para a rede com força central negligenciando o efeito dos elétrons.

A teoria de propagação de ondas elásticas em cristais (21) nos fornece as equações para a velocidade do som de ondas puramente longitudinais e puramente transversais.

Assim Fuchs obteve as seguintes relações invariantes:

$$C_{44} = C'_{44} \quad \text{e} \quad C_{11} - C_{12} = C'_{11} - C'_{12} \quad (\text{III.1})$$

Essas relações são conhecidas como relações de Fuchs. Elas têm tido uma influência muito grande em todos os cálculos subsequentes do espectro de vibração e propriedades térmicas dos cristais.

Dedicamos este capítulo para apresentarmos alguns modelos de gás de elétrons já existentes (seção III.1) e apresentamos na seção III.2. algumas das várias funções de blindagem existentes na literatura.

III.1. M O D E L O S D E: DE LAUNAY, BHATIA, SHARMA E
JOSHI E LAX E KREBS

O primeiro modelo baseado nas relações de Fuchs foi proposto por de Launay (10) que considerou o cristal como sendo uma rede puntual imersa em um gás de eletrons. Os ions interagem através de forças descritas no modelo de Born-von Kármán e de Launay limitou essa interação até a segunda camada de vizinhos, esse fato lhe permitiu lidar apenas com duas constantes e reservando o terceiro parâmetro independente, determinável pelas constantes elásticas, à descrição da interação eletrôn-ion.

O gás eletrônico, como no caso de Fuchs, ele o considerou como sendo um contínuo compressível com módulo volumétrico de rigidez ("bulk modulus") K_e , mas sem módulo de rigidez de cisalhamento ("shear modulus"). Para um gás de Sommerfeld K_e é da mesma ordem de grandeza das constantes elásticas.

Quando a combinação rede + gás eletrônico acha-se sujeita a uma propagação elástica, o gás deve acompanhar aproximadamente o movimento dos ions, de modo que não ocorra grandes valores de carga localizada. Isso exige que o gás de eletrons sofra as mesmas mudanças de volume que o ion da rede experimenta.

Para levar em conta a contribuição do gás eletrônico, de Launay dividiu a amplitude de uma onda qualquer em uma componente quase longitudinal e em uma quase transversal, corrigindo então a quase longitudinal.

Nas expressões de Born-von Kármán para as componentes do deslocamento u , v e w , as mesmas são substituídas pelas somas $u_L + u_T$, $v_L + v_T$, $w_L + w_T$, as constantes α e γ são mantidas como coeficiente das componentes transversais e para as longitudinais, de Launay, tomou α' e γ' para levar em conta o gás de eletrons. A matriz dinâmica é então obtida por introdução das soluções u , v e w . A condição de que a matriz dinâmica não se modifique para $\vec{q} \rightarrow 0$, impõe que

$$2\alpha' - 3\gamma' = 2\alpha - 3\gamma \quad (\text{III.2})$$

restringindo assim o número de parâmetros independentes. Para metais bcc, de Launay obteve:

$$\alpha = \frac{3a}{2}C_{44} ; \gamma = \frac{a}{2}(C_{11} - C_{12}) ; \alpha' = \frac{a}{2}(C_{12} + 2C_{44}) \quad (\text{III.3})$$

De (III.3) segue-se imediatamente que $C_{11} - C_{12}$ e C_{44} independem do gás eletrônico. Assim, as relações de Fuchs foram mantidas por de Launay. Neste caso

$$C_{12} - C_{44} = 2(\alpha' - \alpha)/a \quad (\text{III.4})$$

Comparando com a teoria da elasticidade ele mostrou que a discrepância na relação de Cauchy é justamente o módulo volumétrico de rigidez do gás eletrônico, isto é,

$$K_e = 2(\alpha' - \alpha)/a = C_{12} - C_{44} \quad (\text{III.5})$$

De Launay obteve bons resultados para as propriedades térmicas dos metais, mas sua teoria não foi capaz de fornecer uma concordância satisfatória com os resultados experimentais para as curvas de dispersão em direções de simetria. Seu modelo também não satisfaz os requisitos de simetria.

Um modelo mais apropriado foi desenvolvido por SHUKLA e CAVALHEIRO (22) que estenderam o modelo de de Launay até a quarta camada de vizinhos.

III.1.2. M O D E L O D E B H A T I A

Um segundo modelo nesse mesmo esquema foi proposto por Bhatia (11) que admitiu serem as forças em um ion originadas por (a) uma interação central $W(r)$ entre os ions que é significativa entre os primeiros vizinhos somente, (b) certas energias que dependem do volume atômico somente e que são originadas pela presença dos elétrons livres e por suas interações com os ions.

Para calcular o efeito de (b) nas vibrações iônicas Bhatia admitiu, seguindo o modelo de Sommerfeld, que na ausência de movimento térmico a densidade de carga iônica e a de carga eletrônica são iguais e constantes em cada ponto do metal e o potencial eletros-

tático ϕ do sistema é uma constante ϕ_0 . Quando uma onda elástica passa através do metal, as densidades de carga variam de ponto para ponto. Esse fato origina uma variação em ϕ que passa a depender das coordenadas do espaço e do tempo.

Bhatia considerou $\phi = \phi_0 + \phi_1(r)$ e que para pequenas amplitudes das ondas elásticas $\phi_1(r) \ll \phi_0$, que é a condição para validade do método de Thomas-Fermi. A concentração eletrônica e o potencial ϕ estão relacionados por (23):

$$n(\vec{r}) = (8\pi/3h^3) (2me)^{3/2} (\phi(r))^{3/2} \quad (\text{III.6})$$

Bhatia supôs variações do tipo $\exp(i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t))$ tanto para o deslocamento $\vec{u}(\vec{r})$ dos ions como para $\phi_1(r)$ e obteve as seguintes expressões para $\phi_1(r)$ e para a força no ion, após calcular as variações nas densidades

$$\phi_1(\vec{r}) = \frac{-i4\pi e N_0 (\vec{e}\cdot\vec{q})}{q^2 + 4\pi\eta'e} A \exp(i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)) \quad (\text{III.7})$$

$$\vec{F}(\vec{r}) = -e\nabla\phi_1(\vec{r}) = -\frac{\vec{q}}{q} \frac{4\pi e^2 N_0 (\vec{e}\cdot\vec{q})}{q^2 + 4\pi\eta'e} A \exp(i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)) \quad (\text{III.8})$$

onde N_0 é a densidade iônica no equilíbrio, \vec{e} é o vetor unitário na direção do deslocamento, \vec{q} é o vetor de onda e η' é dado por

$$\eta' = (4\pi me/h^2) (3/\pi)^{1/3} n_0^{1/3} \quad (\text{III.9})$$

$\vec{F}(\vec{r})$ é a força que deu origem ao deslocamento $\vec{u}(\vec{r})$ e surgiu de um potencial que expressava a interação dos ions com os eletrons de condução.

A interação de troca entre os eletrons é incluída pela modificação de DIRAC (24) ao método de Thomas-Fermi e seu efeito corresponde a trocar η' por η , onde

$$(n)^{-1} = (n')^{-1} - 0.33e(n_0)^{-2/3} \quad (\text{III.10})$$

onde n_0 é a densidade média eletrônica no equilíbrio ($n_0 = N_0$).

A matriz dinâmica obtida por Bhatia, para a interação e letron-ion é dada por:

$$D_{ij}^{i-e} = \frac{4 \pi e^2 N_0 q_i q_j}{q^2 + 4 \pi e \eta} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{III.11})$$

O efeito do gás eletrônico ficou restrito ao parâmetro $4 \pi e \eta$.

A matriz dinâmica total obtida por Bhatia contém três parâmetros β, δ e κ a serem determinados pelas constantes elásticas e onde β e δ acham-se relacionadas às derivadas de primeira e segunda ordem da energia potencial na expansão em série de Taylor da mesma κ está relacionada com o gás eletrônico por $\kappa = e n_0^2 \eta^{-1}$.

No limite de ondas longas Bhatia mostrou que as constantes de força satisfazem:

$$\beta = \frac{3}{16}(C_{11} - C_{12}); \quad \gamma = 9(C_{12} + 2C_{44} - C_{11}) \quad \text{e} \quad \kappa = C_{12} - C_{44} \quad (\text{III.12})$$

Assim, também o resultado de Bhatia manteve as relações de Fuchs, pois C_{44} e $C_{11} - C_{12}$ independem de κ ficando completamente determinadas pelo potencial $W(\vec{r})$. Por outro lado, se a interação de troca é desprezada ($\eta = \eta^*$)

$$\kappa = K_e = (h^2/4\pi m) (\pi/3)^{1/3} n_0^{5/3} \quad (\text{III.13})$$

e, como em de Launay, a terceira constante é justamente o módulo volumétrico de rigidez do gás eletrônico.

Os resultados obtidos por Bhatia foram apenas satisfatórios. A falha principal no seu modelo é não satisfazer os requisitos de simetria. Recentemente SHUKLA e CAMARGO (25) apontaram um erro no cálculo de η daí no parâmetro de blindagem. Esses autores

calcularam o valor de tal parâmetro através das constantes elásticas para vários metais e encontraram que esse parâmetro é imaginário para o cobre e o níquel. Para evitar isso eles calcularam o parâmetro através da teoria de Thomas-Fermi. Somente no limite de ondas longas ($\vec{q} \rightarrow 0$) é que os cálculos de Bhatia seriam corretos.

III.1.3. M O D E L O D E S H A R M A E J O S H I

Um outro modelo, também no esquema de Fuchs, foi proposto por Sharma e Joshi (12) que admitiram que as forças em um ion são originadas por: a) uma interação central entre ions que é limitada à primeira e à segunda camada de vizinhos, b) certas energias que são originadas pela compressibilidade dos eletrons de condução e suas interações com os ions.

Eles consideraram que a energia potencial do cristal podia ser expandida em termos do deslocamento na aproximação harmônica e acrescentando-se a energia potencial devido aos eletrons:

$$\Phi_e = \frac{K_e}{2} \int_V \chi^2(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.14})$$

onde K_e é a compressibilidade isotérmica do gás de eletrons e $\chi(\vec{r}) = -\text{div } \vec{u}(\vec{r})$ é a tensão compressiva no ponto \vec{r} . A integral em (III.13) é calculada sobre todo o volume cristalino.

Sharma e Joshi substituíram o poliedro atômico pela esfera de Wigner-Seitz e encontraram o seguinte valor para o valor médio de $\chi^m(\vec{r})$:

$$\langle \chi^m(\vec{r}) \rangle = -i(\vec{e} \cdot \vec{q}) A \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{R}^m - \omega t)) G(qr_0) \quad (\text{III.15})$$

$$\text{onde } G(x) = 3((\text{sen } x - x \cos x)/x^3) \quad (\text{III.16})$$

e \vec{R}^m é o centro da esfera de Wigner-Seitz, r_0 é o raio da esfera.

Substituindo-se (III.15) em (III.14) e tomando a média

no tempo, a energia potencial dependente do volume do cristal devido aos eletrons de condução é

$$\phi_e = \frac{1}{4}(\vec{e} \cdot \vec{q})^2 A^2 G^2 (q r_0) K_e V \quad (\text{III.17})$$

A força sobre os ions, devido à compressibilidade dos eletrons é ao longo da tensão compressiva e portanto ao longo de \vec{q} . A amplitude do movimento iônico ao longo do vetor de onda é $A(\vec{e} \cdot \vec{q})/q$. Assim a parte da força sobre o m-ésimo ion devido aos eletrons é

$$\vec{F}^m = -CA\vec{q}(\vec{e} \cdot \vec{q}/q^2) \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{R}^m - \omega t)) \quad (\text{III.18})$$

O fator $\vec{e} \cdot \vec{q}$ diz-nos que, realmente, as ondas transversais não são afetadas pela presença dos eletrons.

A partir disso a matriz dinâmica é obtida de forma usual e contém três parâmetros α , α' e K_e . A primeira e a segunda estão relacionadas com a interação ion-ion e a terceira com a interação eletrón-ion.

No limite de $\vec{q} \rightarrow 0$, os valores encontrados por Sharma e Joshi foram:

$$K_e = C_{12} - C_{44}, \quad \alpha = -aC_{44}, \quad \alpha' = -a(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III.19})$$

Este trabalho acrescentou pouca coisa aos anteriores .

III.1.4. MODELO DE LAX E KREBS

Entre os modelos fenomenológicos o mais bem sucedido foi proposto por Krebs (26), (14), tendo como base o resultado de Lax (27) para a interação eletrón-ion. Para Lax os modelos fenomenológicos anteriores (III.1.1., III.1.2., III.1.3.) violavam as condições de simetria no espaço recíproco, pois como se sabe, as

frequências calculadas para a rede de ions puntiformes são periódicas no espaço recíproco, mas essa periodicidade é porém destruída pela inclusão de um contínuo eletrônico, ao qual correspondem deslocamentos diferentes para vetores de onda \vec{q} e $\vec{q} + \vec{K}$ (\vec{K} = vetor da rede recíproca). Lax demonstrou que essa dificuldade podia ser superada ao se considerar os processos de "unklapp" na dedução da matriz dinâmica. No desenvolvimento de Lax os ions metálicos interagem via um potencial Coulombiano blindado. O deslocamento \vec{u}_n do ion n, de carga $Z_n e$, de sua posição de equilíbrio, provoca no ion m, de carga $Z_m e$, uma força

$$\vec{F}_{m,n} = Z_m Z_n e^2 \nabla \nabla \phi(\vec{r}) \vec{u}_n \quad (\text{III.20})$$

onde $Z_n e \phi(\vec{r})$ é o potencial eletrostático na separação de equilíbrio. Fica assim definida uma matriz de constantes de força K_{mn} tal que

$$\vec{F}_{mn} = -K_{mn} \vec{u}_n \quad (\text{III.21})$$

Para uma carga blindada o potencial toma a forma

$$\phi(\vec{r}) = \frac{1}{r} \exp(-k_c r) \quad (\text{III.22})$$

onde k_c é o parâmetro de blindagem. Tomando-se a transformada de Fourier da matriz K_{mn} obtemos a matriz dinâmica, assim

$$D_{ij}^{i-e}(\vec{q}) = \sum_n K_{mn} \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (\text{III.23})$$

Como vamos trabalhar com parâmetros de blindagem mais gerais, vamos substituir k_c^2 por $\lambda(\vec{k})$ e vamos agora tomar a transformada de Fourier de $\phi(\vec{r})$

$$\phi(\vec{r}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int \frac{\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r})}{k^2 + \lambda(\vec{k})} d\vec{k} \quad (\text{III.24})$$

onde a integral se estende sobre os possíveis vetores de onda \vec{k} do gás de eletrons que envolve os ions.

A matriz dinâmica D_{ij}^{i-e} se torna

$$D_{ij}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{Z_n Z_m 4\pi e^2}{(2\pi)^3} \int \frac{k_i k_j}{k^2 + \lambda(\vec{k})} d\vec{k} \sum_n \exp(i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{r}) \quad (\text{III.25})$$

Vamos usar agora a conhecida relação

$$\sum_n \exp(i(\vec{q}-\vec{k})\cdot\vec{r}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_{\vec{K}} \delta(\vec{q}-\vec{k}+\vec{K}) \quad (\text{III.26})$$

onde \vec{K} é um vetor da rede recíproca e Ω é o volume da célula unitária.

Substituindo (III.26) em (III.25) temos

$$D_{ij}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2 Z_n Z_m}{\Omega} \sum_{\vec{K}} \frac{(q_i + K_i)(q_j + K_j)}{|\vec{q} + \vec{K}|^2 + \lambda(\vec{q} + \vec{K})} + C \quad (\text{III.27})$$

onde C é determinado de forma a satisfazer a condição de invariância translacional da rede para deslocamentos infinitesimais, ou seja $D_{ij}^{i-e}(0) = 0$. Com isso a expressão final para os elementos da matriz dinâmica para a interação eletrôn-ion é

$$D_{ij}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2 Z_n Z_m}{\Omega} \sum_{\vec{K}} \left[\frac{(q_i + K_i)(q_j + K_j)}{|\vec{q} + \vec{K}|^2 + \lambda(\vec{q} + \vec{K})} - \frac{K_i K_j}{|\vec{K}|^2 + \lambda(\vec{q} + \vec{K})} \right] \quad (\text{III.28})$$

Lax usou $\lambda(\vec{q} + \vec{K})$ como sendo o parâmetro de blindagem de Thomas-Fermi ao quadrado, que é valido só para pequenos vetores de onda, assim

$$\lambda(\vec{q} + \vec{K}) = k_{TF}^2 = (4k_F / \pi a_0) = 0.662 (r_0 / a_0) k_F^2 \quad (\text{III.29})$$

onde $r_0 = (3/4\pi n_e)^{1/3}$ é o espaçamento intereletrônico; n_e = densidade eletrônica; $a_0 = \hbar^2/me^2$ = raio de Bohr, k_F é o raio de Fermi $(3\pi^2 Z/\Omega)^{1/3}$.

Krebs introduziu no resultado de Lax duas modificações em bases empíricas. A primeira refere-se ao parâmetro de blindagem, que Langer e Vosko (28) demonstraram depender do vetor de onda \vec{k} num gás de elétrons de grande densidade; Krebs substituiu k_{TF}^2 pela expressão proposta por aqueles autores

$$k_c^2(LV) = k_{TF}^2 f(t) \quad \text{com} \quad f(t) = \frac{1}{2} + \frac{1-t^2}{4t} \ln \left| \frac{1+t}{1-t} \right| \quad (\text{III.30})$$

$$\text{com } t = \frac{|\vec{q} + \vec{k}|}{2k_F}$$

A aproximação de TF não foi melhorada para grandes comprimentos de onda com a inclusão da função $f(t)$ e por isso PINES (29) mostrou que um melhor parâmetro seria obtido usando-se

$$k_c(P) = 0.353(r_0/a_0)^{1/2} k_F$$

$$\text{Assim} \quad \lambda(\vec{q} + \vec{k}) = k_c^2(P) f(t) = k_c'^2 \quad (\text{III.31})$$

A segunda modificação proposta por Krebs, ao modelo de Lax, foi multiplicar os resultados pela função

$$G^2(x) = (3(\text{sen}(x) - x \text{cos}(x))/x^3)^2 \quad \text{com} \quad x = r_0 |\vec{q} + \vec{k}| \quad (\text{III.32})$$

que torna o potencial efetivo suficientemente pequeno para grandes valores de \vec{k} , correspondentes às regiões próximas ao caroço iônico. Segundo WOLL e KOHN (30), o aparecimento de G^2 é a modificação essencial introduzida nos resultados para elétrons livres ao assumir

-se que as funções de onda eletrônicas são do tipo de Bloch.

A forma final da matriz dinâmica de Krebs para a contribuição eletrônica é

$$D_{1j}^{i-e}(\vec{q}) = A \sum_{\vec{K}} \left[\frac{(q_i + K_i)(q_j + K_j)}{|\vec{q} + \vec{K}|^2 + k_c^2(P)f(t_1)} G^2(r_0|\vec{q} + \vec{K}|) - \frac{K_i K_j}{|\vec{K}|^2 + k_c^2(P)f(t_2)} G^2(r_0|\vec{K}|) \right] \quad (\text{III.33})$$

sendo $t_1 = |\vec{q} + \vec{K}| / 2k_f$ $t_2 = K / 2k_F$

onde a constante A é um parâmetro determinável no limite de ondas longas. Como Krebs considerou as interações ion-ion com base no modelo de Born-von Kármán até a segunda camada de vizinhos, ele ficou com três constantes a serem determinadas a partir das constantes elásticas. O resultado obtido foi o seguinte:

$$A = \frac{a}{2}(C_{12} - C_{44})a^2 k_c^2, \quad \alpha_1 = \frac{3}{2}aC_{44}, \quad \alpha_2 = \frac{a}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III.34})$$

Com esse resultado volta-se a atribuir a discrepância na relação de Cauchy ao gás de eletrons.

O ponto fundamental do modelo de Krebs foi introduzir os termos de "unklapp" e com isso introduzir a periodicidade da rede recíproca aos vetores de onda eletrônico, mas foi insatisfatório por simplificar as interações iônicas tratando-as no esquema de Born-von Kármán.

III.2. F U N Ç Õ E S D E B L I N D A G E M

Uma formulação natural e muito útil da teoria de blindagem em um gás de eletrons é baseada na introdução da função dielétrica dependente do vetor de onda e da frequência. Essa função surge em um grande número de cálculos para metais que têm eletrons livres.

O modelo usual é o de um gás de elétrons em seu estado fundamental, estando a rede iônica, positivamente carregada, imersa no mesmo, tal que todo o sistema seja neutro. Ao se colocar uma carga fixa nesse sistema, devido ao campo elétrico dessa carga, os elétrons redistribuem-se no sentido de blindar a carga a longas distâncias. O principal requisito físico que precisa ser satisfeito é que a carga seja completamente blindada. Para uma blindagem perfeita requer-se que o potencial produzido pela carga caia muito mais rapidamente que $1/r$ para r grande. Pela aplicação da lei de Gauss vê-se que isto é satisfeito quando a carga eletrônica total deslocada é igual em grandeza à carga puntual.

A primeira teoria que surgiu baseada nesses aspectos gerais foi a de Thomas-Fermi. Eles encontraram para o potencial total (31)

$$\phi(\vec{r}) = (e/r) \exp(-k_{TF}r) \quad (\text{III.35})$$

onde $k_{TF} = (6\pi n e^2 / \epsilon_F)^{1/2}$ é o vetor de onda de blindagem de Thomas-Fermi.

A função dielétrica obtida é

$$\epsilon_{TF}(\vec{q}, 0) = 1 + (k_{TF}/q)^2 \quad (\text{III.36})$$

Esse resultado mostra que $\epsilon \rightarrow \infty$ quando $q \rightarrow 0$, ou seja, um campo externo de longo comprimento de onda é blindado, quase totalmente, pelo fluxo de elétrons.

A constante dielétrica obtida na aproximação de Thomas-Fermi é válida somente para pequenos \vec{q} (grandes distâncias). Para o estudo da blindagem a pequenas distâncias surgiu a expressão de Lindhard.

Lindhard (15) foi quem primeiro deduziu uma expressão para a função dielétrica dependente do vetor de onda e da frequência, para tanto, utilizou teoria de perturbação. Nesta aproximação, os elétrons respondem como partículas livres à influência do potencial de HARTREE. A função dielétrica obtida é:

$$\epsilon_L(\vec{q}) = 1 + Q_0(\vec{q}) \quad (\text{III.37})$$

$$\text{onde } Q_0(\vec{q}) = (k_{TF}/q)^2 f(t) = \frac{k_F^2}{q^2} \quad (\text{III.38})$$

onde $f(t)$ é dado em (III.30) e k_F é o raio de Fermi.

Se $q \rightarrow 0$ em (III.37), $\epsilon_L(\vec{q}, 0)$ tende para ϵ_{TF} e recaímos no resultado de THOMAS -FERMI.

Neste caso a blindagem é finita na origem e oscila para grandes valores de r .

Até aqui cada elétron foi tratado como uma partícula independente se movendo em um potencial bem definido e as interações entre os elétrons de condução foram ignoradas. Mas nós sabemos que essas interações são fortes e de longo alcance e são a força de Coulomb entre as cargas e a chamada força de troca ("exchange") associada com a antissimetria das funções de onda.

Hubbard (16) modificou essa expressão para a função dielétrica ao levar em conta os efeitos de troca ("exchange") entre os elétrons cujos spins são paralelos. A expressão obtida por ele é ;

$$\epsilon_H(\vec{q}) = 1 + Q(\vec{q}) \quad (\text{III.39})$$

$$\text{onde } Q(\vec{q}) = Q_0(\vec{q}) / (1 - f(\vec{q}) Q_0(\vec{q})) \quad (\text{III.40})$$

O fator $f(\vec{q})$, que é realmente o ponto central da teoria de blindagem, é dado neste caso por:

$$f(\vec{q}) = (q^2 / (q^2 + k_F^2 + k_{TF}^2)) / 2 \quad (\text{III.41})$$

Embora a função dielétrica de Hubbard inclua adequadamente efeitos de troca ("exchange"), esta forma juntamente com a de Lindhard, não satisfaz a regra de soma da compressibilidade por causa da exclusão das correlações coulombianas de curto alcance. Geldart e Vosko (17) modificaram a expressão de Hubbard através da

introdução de um parâmetro ξ de tal forma que o limite para longos comprimentos de onda ($q \rightarrow 0$) da função dielétrica leve a uma expressão correta para a compressibilidade. Assim (III-41) foi substituída por

$$f(\vec{q}) = (q^2 / (q^2 + \xi k_F^2)) / 2 \quad (\text{III.42})$$

No esquema de interpolação de NOZIERES e PINES (31), ξ é dado por

$$\xi = 2 / (1 + 0,026 \mu r_0) \quad (\text{III.43})$$

onde r_0 é um parâmetro definindo a distância intereletrônica,.....
 $\mu = m_{ef} / m$, Ω = volume da célula unitária.

A função dielétrica de Geldart e Vosko satisfaz a regra de soma da compressibilidade, mas apresenta um comportamento não satisfatório de outras formas para grandes valores de q , nos quais a função correlação de pares dá valor negativo, um resultado fisicamente impossível. Singwi et al. (18) deduziram uma teoria de blindagem auto-consistente, a qual é satisfatória em ambos os limites. O método consiste essencialmente em assumir uma certa função correlação de pares, com isso deduzir correções do campo local para efeitos coulombianos e de troca ("exchange") expressadas por uma função $f(q)$ em (III.40), e relacionando a função dielétrica na maneira usual com o fator de estrutura e então voltamos à função correlação de pares; este ciclo de equações é resolvido iterativamente através de computador até que a forma auto-consistente seja obtida.

Singwi et al. publicaram dois artigos, o primeiro apresentou bons resultados para grandes vetores de onda e para a função correlação de pares e o segundo apresenta bons resultados para pequenos vetores de onda e para a regra de soma da compressibilidade. Eles apresentaram uma interpolação $f(\vec{q})$ entre o primeiro e o segundo com o propósito de obter bons resultados em ambos os limites, que é

$$f(\vec{q}) = A \exp (-B(q/k_F)^2) \quad (\text{III.44})$$

onde A e B são dependentes de r_0 e acham-se tabelados em (18).

CAPÍTULO IV - F O R M U L A Ç Ã O G E R A L D O
M O D E L O P R O P O S T O

O metal simples em estudo é representado por uma rede cúbica de corpo centrado (bcc), composta por ions puntiformes Ze i imersa num gás de eletrons de condução. Os ions interagem elasticamente através da força central com base no trabalho de Born-von Kármán e da força angular segundo de Launay. O alcance dessa interação foi limitado até a segunda camada de vizinhos, pois a contribuição dos outros vizinhos é pequena. A interação eletrôn-ion está sendo considerada com base no trabalho de Lax e modificado por Krebs. Com esse modelo estamos fazendo um teste com as várias funções de blindagem apresentadas no capítulo anterior.

A matriz dinâmica do sistema é a soma de duas parcelas $D^{i-i} + D^{i-e}$. Os elementos D^{i-i}

$$D_{ii}^{i-i}(\vec{q}) = \frac{8}{3}(\alpha + 2\gamma_1)(1 - C_i C_j C_k) + 4\beta S_i^2 + 2\gamma_2(2 - C_{2j} - C_{2k}) \quad (IV.1)$$

$$D_{ij}^{i-i}(\vec{q}) = \frac{8}{3}(\alpha - \gamma_1) S_i S_j C_k \quad i \neq j \quad (IV.2)$$

dão conta das interações interiônicas e foram desenvolvidos no capítulo II. Os elementos D^{i-e}

$$D_{ij}^{i-e} = \frac{a^3 k^2 K_e}{2} \sum_{\vec{K}} \left[\frac{(q_i + K_i)(q_j + K_j)}{|\vec{q} + \vec{K}|^2 + \lambda(\vec{q} + \vec{K})} G^2(u_1) - \frac{K_i K_j}{K^2 + \lambda(\vec{K})} G^2(u_2) \right] \quad (IV.3)$$

representam a influência eletrônica na interação.

Para a função de blindagem de Lindhard, $\lambda(\vec{q} + \vec{K})$ assume o valor dado em (III.31), o qual foi usado por Krebs.

No caso de Hubbard a função $\lambda(\vec{q} + \vec{K})$, de acordo com (III.40) assumirá a seguinte expressão

$$\lambda_{HB}(\vec{q} + \vec{K}) = k^2 / (1 - f(\vec{q}) Q_0(\vec{q})) \quad (IV.4)$$

com $f(\vec{q})$ dado por (III.41)

Para se obter o $\lambda(\vec{q}+\vec{K})$ correspondente ao tratamento de Geldart e Vosko e Singwi et al. substitui-se $f(\vec{q})$ dado em (III.41) pelas expressões (III.42) e (III.44) respectivamente.

O parâmetro K_e em (IV.3), de acordo com os resultados de Krebs onde o parâmetro A (III.34) está relacionado com o módulo volumétrico de rigidez do gás eletrônico, fica estabelecido como parâmetro ajustável numericamente. A determinação de K_e envolve as constantes elásticas e as frequências experimentais.

O somatório em D^{i-e} é sobre os vetores da rede recíproca da rede bcc. Essa soma deve ser de alguma forma limitada e esse limite é estabelecido pelo fator G^2 que tende a zero com o aumento de $K = |\vec{K}|$

CAPÍTULO IV - F O R M U L A Ç Ã O G E R A L D O
M O D E L O P R O P O S T O

O metal simples em estudo é representado por uma rede cúbica de corpo centrado (bcc), composta por ions puntiformes $Z e_i$ imersa num gás de eletrons de condução. Os ions interagem elasticamente através da força central com base no trabalho de Born-von Kármán e da força angular segundo de Launay. O alcance dessa interação foi limitado até a segunda camada de vizinhos, pois a contribuição dos outros vizinhos é pequena. A interação eletrôn-ion está sendo considerada com base no trabalho de Lax e modificado por Krebs. Com esse modelo estamos fazendo um teste com as várias funções de blindagem apresentadas no capítulo anterior.

A matriz dinâmica do sistema é a soma de duas parcelas $D^{i-i} + D^{i-e}$. Os elementos D^{i-i}

$$D_{ii}^{i-i}(\vec{q}) = \frac{8}{3}(\alpha + 2\gamma_1)(1 - C_i C_j C_k) + 4\beta S_i^2 + 2\gamma_2(2 - C_{2j} - C_{2k}) \quad (IV.1)$$

$$D_{ij}^{i-i}(\vec{q}) = \frac{8}{3}(\alpha - \gamma_1) S_i S_j C_k \quad i \neq j \quad (IV.2)$$

dão conta das interações interiônicas e foram desenvolvidos no capítulo II. Os elementos D^{i-e}

$$D_{ij}^{i-e} = \frac{a^3 k_c'^2 K_e}{2} \sum_{\vec{k}} \left[\frac{(q_i + K_i)(q_j + K_j)}{|\vec{q} + \vec{k}|^2 + \lambda(\vec{q} + \vec{k})} G^2(u_1) - \frac{K_i K_j}{K^2 + \lambda(\vec{k})} G^2(u_2) \right] \quad (IV.3)$$

representam a influência eletrônica na interação.

Para a função de blindagem de Lindhard, $\lambda(\vec{q} + \vec{k})$ assume o valor dado em (III.31), o qual foi usado por Krebs.

No caso de Hubbard a função $\lambda(\vec{q} + \vec{k})$, de acordo com (III.40) assumirá a seguinte expressão

$$\lambda_{HB}(\vec{q} + \vec{k}) = k_c'^2 / (1 - f(\vec{q}) Q_0(\vec{q})) \quad (IV.4)$$

com $f(\vec{q})$ dado por (III.41)

Para se obter o $\lambda(\vec{q}+\vec{K})$ correspondente ao tratamento de Geldart e Vosko e Singwi et al. substitui-se $f(\vec{q})$ dado em (III.41) pelas expressões (III.42) e (III.44) respectivamente.

O parâmetro K_e em (IV.3), de acordo com os resultados de Krebs onde o parâmetro A (III.34) está relacionado com o módulo volumétrico de rigidez do gás eletrônico, fica estabelecido como parâmetro ajustável numericamente. A determinação de K_e envolve as constantes elásticas e as frequências experimentais.

O somatório em D^{i-e} é sobre os vetores da rede recíproca da rede bcc. Essa soma deve ser de alguma forma limitada e esse limite é estabelecido pelo fator G^2 que tende a zero com o aumento de $K = |\vec{K}|$

V.1. CÁLCULO DAS CONSTANTES DE FORÇA E K_e

Para resolvermos a equação secular precisamos conhecer a matriz dinâmica $D(\vec{q})$ referente ao modelo e à estrutura que estamos considerando. As equações (IV.1), (IV.2) e (IV.3) nos dão a matriz dinâmica que deve ser utilizada, mas para conhecermos o seu valor numérico, para cada vetor de onda \vec{q} , precisamos conhecer as constantes de força envolvidas e mais o parâmetro K_e .

As quatro constantes de força e K_e são determinados:

- a) mediante relações obtidas quando tomamos o limite da equação secular para $\vec{q} \rightarrow 0$ e comparamos esse resultado com o resultado da teoria da elasticidade; assim obtemos três relações entre as constantes elásticas C_{11}, C_{12} e C_{44} , as constantes de força e K_e
- b) através de frequências das curvas de dispersão determinadas experimentalmente para direções de simetria, com elas fazendo coincidir os valores obtidos pela solução da equação secular, assim obtemos as duas relações adicionais necessárias.

As três primeiras relações asseguram que as curvas de dispersão obtidas teoricamente tenham a inclinação certa para $\vec{q} \rightarrow 0$, as restantes podem ser escolhidas de forma a se obter uma boa reprodução das curvas experimentais.

A matriz dinâmica no limite para $\vec{q} \rightarrow 0$ é então

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D(\vec{q}) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D^{i-i}(\vec{q}) + \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D^{i-e}(\vec{q})$$

Os elementos $D^{i-i}(\vec{q})$ foram apresentados em (IV.1) e (IV.2) e os elementos $D^{i-e}(\vec{q})$ o foram em (IV.3).

As funções seno e cosseno em $D^{i-i}(\vec{q})$ são expandidas em série de Taylor e desprezam-se os termos de ordem superior a dois. Com isso obtemos:

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ii}^{i-i}(\vec{q}) = \frac{a^2}{3}(\alpha + 2\gamma_1)q^2 + a^2\beta q_i^2 + a^2\gamma_2(q_j^2 + q_k^2) \quad (V.2)$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} D_{ij}^{i-i}(\vec{q}) = (2a^2/3) (\alpha - \gamma_1) q_i q_j \quad (V.3.)$$

Nesse limite $M = \rho(a^3/2)$ para metais bcc e (II.16) se transforma em $\left| \lim_{q \rightarrow 0} (2/a^3) D_{ij}(\vec{q}) - \rho \omega^2 \delta_{ij} \right| = 0$

Por outro lado para $q \rightarrow 0$ o gás eletrônico passa a se comportar como um meio isotrópico para todas as funções de blindagem que estamos usando.

$$\lim_{q \rightarrow 0} D_{ii}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{a^3 K_e}{2} q_i^2 \quad (V.4)$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} D_{ij}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{a^3 K_e}{2} q_i q_j \quad (V.5)$$

Nesse limite, a matriz dinâmica deve corresponder aos resultados para propagações acústicas num cristal cúbico (21), isto é, $\left| \lim_{q \rightarrow 0} D(\vec{q}) - \omega^2 \rho I \right| = 0$, onde

$$\lim_{q \rightarrow 0} D_{ii}(\vec{q}) = (C_{11} - C_{44}) q_i^2 + C_{44} q^2 \quad (V.6)$$

$$\lim_{q \rightarrow 0} D_{ij}(\vec{q}) = (C_{12} + C_{44}) q_i q_j \quad (V.7)$$

Obtemos assim as seguintes relações:

$$aC_{11} = (2\alpha/3) + 2B + (4\gamma_1/3) + aK_e \quad (V.8)$$

$$aC_{12} = (2\alpha/3) - (8\gamma_1/3) - 2\gamma_2 + aK_e \quad (V.9)$$

$$aC_{44} = (2\alpha/3) + (4\gamma_1/3) + 2\gamma_2 \quad (V.10)$$

Para resolver o nosso problema, falta-nos ainda duas relações, pois temos cinco parâmetros a determinar. Essas duas relações são obtidas através do uso de frequências experimentais nas direções de simetria, pois sabemos que a diagonalização de $D(\vec{q})$ é simples para essas direções de simetria.

Para o nosso caso, vamos tomar as direções $(\zeta, 0, 0)$ e (ζ, ζ, ζ) nas quais o vetor de onda tem componentes $(q, 0, 0)$ e $(q/\sqrt{3}, q/\sqrt{3}, q/\sqrt{3})$. Nessas direções vamos tomar a frequência longitudinal em $(1, 0, 0)$ e a transversal $(.5, .5, .5)$. Usando as relações (IV.1), (IV.2) e (IV.3) obtemos

direção $(\zeta, 0, 0)$ - ponto $(1, 0, 0)$

$$M\omega_L^2 = (16\alpha/3) + (32\gamma_1/3) + D_{11}^{i-e} \quad (V.11)$$

direção (ζ, ζ, ζ) - ponto $(.5, .5, .5)$

$$M\omega_T^2 = (8\alpha/3) + 4\beta + (16\gamma_1/3) + 8\gamma_2 + D_{11}^{i-e} - D_{12}^{i-e} \quad (V.12)$$

As equações (V.11) e (V.12) foram escritas para \vec{q} na primeira zona de Brillouin

$$0 \leq \frac{a}{2\pi} q' \leq 1$$

onde $q' = q$ para a direção $(1, 0, 0)$ e $q' = \frac{q}{\sqrt{3}}$ para a direção $(1, 1, 1)$

Através de (V.11) e (V.12) vemos que o gás eletrônico, modifica não somente as componentes longitudinais das amplitudes de propagação.

Os dados numéricos de entrada acham-se listados na tabela (V.1). As constantes elásticas e as frequências experimentais foram tomadas, sempre que possível à mesma temperatura.

V.2. CURVAS DE DISPERSÃO

Tabela V.1 - DADOS DE ENTRADA PARA O CÁLCULO DAS CONSTANTES DE FORÇA

| ELEMENTO | MASSA (10^{-22} g) | PARÂMETRO DE REDE (10^{-8} cm) | CONSTANTES ELÁSTICAS (10^{12} din/cm ²) | | | REF. | FREQUÊNCIAS EXPERIMENTAIS | | REF. |
|-------------|--------------------------|--------------------------------------|--|----------|----------|------|---------------------------|---------------------------|------|
| | | | C_{11} | C_{12} | C_{44} | | $\nu_L(100) 10^{12}$ Hz | $\nu_T(.5.5.5)10^{12}$ Hz | |
| SÓDIO | 0,3817 | 4,24 | 0,08080 | 0,06641 | 0,05862 | 39 | 3,58 | 2,88 | 35 |
| LÍTIO | 0,1152 | 3,491 | 0,14346 | 0,12052 | 0,10751 | 40 | 8,82 | 6,81 | 36 |
| RUBÍDIO | 1,419 | 5,62 | 0,03121 | 0,02621 | 0,01861 | 42 | 1,32 | 1,10 | 38 |
| POTÁSSIO | 0,64925 | 5,225 | 0,04171 | 0,03412 | 0,02862 | 41 | 2,21 | 1,78 | 37 |
| CROMO | 0,8631 | 2,884 | 3,51001 | 0,67821 | 1,00812 | 50 | 7,82 | 8,70 | 49 |
| TÂNTALO | 3,0045 | 3,3 | 2,60901 | 1,57421 | 0,81820 | 44 | 4,96 | 3,72 | 43 |
| ALFA-FERRO | 0,92706 | 2,8665 | 2,35410 | 1,35442 | 1,19120 | 48 | 8,62 | 7,23 | 47 |
| MOLIBIDÊNIO | 1,5926 | 3,1473 | 4,45181 | 1,72432 | 1,21651 | 44 | 6,61 | 6,63 | 51 |
| TUNGSTÊNIO | 3,0527 | 3,1647 | 5,28121 | 2,04531 | 1,60701 | 44 | 5,75 | 5,60 | 52 |
| NIÓBIO | 1,5426 | 3,3 | 2,46122 | 1,34210 | 0,28702 | 45 | 6,41 | 5,04 | 46 |

A relação entre os auto-valores da matriz dinâmica e o vetor de onda \vec{q} é conhecida como curva de dispersão. Foram determinadas curvas de dispersão ao longo das principais direções de simetria $(\zeta, 0, 0)$, $(\zeta, \zeta, 0)$, (ζ, ζ, ζ) . Tomamos essas direções, pois nelas as ondas são puramente transversais ou puramente longitudinais. Para os metais alcalinos também calculamos as curvas de dispersão para as direções $(.5, .5, \zeta)$ e $(\zeta, \zeta, 1)$.

As constantes obtidas no ítem anterior, cujos valores estão na tabela (V.2), são substituídas nas equações para os elementos $D_{ij}(\vec{q})$ para se computar numericamente as frequências para os vetores de onda nas direções de simetria.

V.3. ESPECTRO DE FREQUÊNCIA

O espectro de frequência para cada metal foi calculado pelo método da amostragem introduzido por Blackman (32) em 1934. O grau de precisão do cálculo de $g(\nu)$ depende do número de pontos selecionados na primeira zona de Brillouin. Neste trabalho ela foi dividida em 8.000 pontos dando um total de 24.000 frequências utilizadas na determinação do espectro.

A simetria espacial da rede recíproca permite reduzir esses 8.000 pontos a 256 para o caso da rede bcc. Os demais pontos são considerados através dos pesos estatísticos com que cada um comparece na primeira zona de Brillouin. Esses pesos nos dão conta do número de posições equivalentes e são fornecidos pela "International Tables for X-Ray Crystallography".

O espectro foi calculado enumerando intervalos de frequência de 10^{10} Hz e associando-lhes acumuladores $n(\nu_m)$, onde ν_m é o valor médio da frequência no intervalo, aos quais são adicionados os pesos dos vetores \vec{q} para os quais ν cai dentro dos respectivos intervalos. Para efeito de representação gráfica, valores médios podem ser computados para $g(\nu)$ em intervalos maiores. Os gráficos de $g(\nu)$ não são apresentados nesse trabalho, pois não se dispõe de bons dados experimentais para comparação.

V.4. CALOR ESPECÍFICO

A partir do espectro de frequência foi então computada

TABELA V.2 - CONSTANTES DE FORÇA CALCULADAS COM AS VÁRIAS FUNÇÕES DE BLINDAGEM

| ELEMENTO | FUNÇÕES DE BLINDAGEM | CONSTANTES CALCULADAS (10^4 din/cm) | | | | | | ak _e |
|------------|----------------------|--|----------|----------------|----------------|-----------|--|-----------------|
| | | a | B | Y ₁ | Y ₂ | | | |
| SODIO | Lindhard | 0,404785 | 0,067998 | -0,020081 | 0,002692 | -0,036483 | | |
| | Hubbard | 0,404600 | 0,067860 | -0,020024 | 0,002716 | -0,036161 | | |
| | Geldart e Vosko | 0,404513 | 0,067794 | -0,019996 | 0,002727 | -0,036007 | | |
| | Singwi et al. | 0,406083 | 0,069074 | -0,020363 | 0,002581 | -0,038856 | | |
| LITIO | Lindhard | 0,780882 | 0,179087 | -0,049851 | -0,039349 | -0,311469 | | |
| | Hubbard | 0,779690 | 0,178196 | -0,049481 | -0,039199 | -0,309388 | | |
| | Geldart e Vosko | 0,779286 | 0,177886 | -0,049349 | -0,039152 | -0,308670 | | |
| | Singwi et al. | 0,788025 | 0,185069 | -0,052352 | -0,039930 | -0,324594 | | |
| RUBÍDIO | Lindhard | 0,247560 | 0,080676 | -0,027280 | -0,012066 | -0,114674 | | |
| | Hubbard | 0,247304 | 0,080480 | -0,027197 | -0,012036 | -0,114222 | | |
| | Geldart e Vosko | 0,247012 | 0,079631 | -0,027048 | -0,01202 | -0,114013 | | |
| | Singwi et al. | 0,255558 | 0,087191 | -0,030166 | -0,012808 | -0,129187 | | |
| POTÁSSIO | Lindhard | 0,278962 | 0,063799 | -0,019257 | -0,005431 | -0,070014 | | |
| | Hubbard | 0,278485 | 0,063449 | -0,019113 | -0,005367 | -0,069187 | | |
| | Geldart e Vosko | 0,278180 | 0,063221 | -0,019018 | -0,005329 | -0,068653 | | |
| | Singwi et al. | 0,281093 | 0,065407 | -0,019929 | -0,005693 | -0,073752 | | |
| CROMO | Lindhard | 3,113270 | 3,192670 | 0,345647 | 0,185358 | 1,172298 | | |
| | Hubbard | 3,438602 | 3,482650 | 0,209943 | 0,167385 | 0,557592 | | |
| | Singwi et al. | 4,989132 | 4,567920 | -0,216828 | -0,064939 | -2,078790 | | |
| | Lindhard | 4,908946 | 1,284622 | 0,059089 | 0,029875 | 0,827113 | | |
| ALFA-FERRO | Hubbard | 4,910250 | 1,285557 | 0,058715 | 0,028690 | 0,824874 | | |
| | Singwi et al. | 4,868237 | 1,250480 | 0,074018 | 0,034159 | 0,903962 | | |
| | Lindhard | 4,882350 | 3,060690 | -0,046105 | -1,124480 | -1,119944 | | |
| | Hubbard | 4,902879 | 3,079181 | -0,052841 | -1,125499 | -1,123860 | | |
| NIÓBIO | Singwi et al. | 4,969074 | 3,129308 | -0,073887 | -1,133533 | -1,354780 | | |
| | Lindhard | 5,807170 | 3,854618 | 0,492272 | 0,279268 | 4,472612 | | |
| | Hubbard | 5,816283 | 3,861114 | 0,489677 | 0,277981 | 4,457002 | | |
| | Singwi et al. | 6,044000 | 3,961595 | 0,471545 | 0,274144 | 4,428407 | | |
| TUNGSTÊNIO | Lindhard | 2,646270 | 2,061190 | 0,899009 | 0,432925 | 6,925925 | | |
| | Hubbard | 3,038452 | 2,382844 | 0,737417 | 0,389298 | 6,186628 | | |
| | Singwi et al. | 3,360130 | 2,655673 | 0,631609 | 0,373240 | 5,617592 | | |
| | Lindhard | 4,106182 | 1,038125 | 0,530090 | -0,375083 | 3,125500 | | |
| MOLIBDÊNIO | Hubbard | 4,440660 | 1,849104 | 0,516866 | -0,375083 | 3,061926 | | |
| | Singwi et al. | 3,911517 | 0,868344 | 0,593000 | -0,350890 | 3,471820 | | |

a curva do calor específico com base na generalização da expressão de Einstein para C_v

$$C_v = (3R/N) \int_0^{v_{\max}} g(v) x^2 \frac{\exp(x)}{(\exp(x)-1)^2} dv \quad (V.13)$$

onde $x = hv/K_B T$, N é o número total de modos vibracionais considerados, R é a constante dos gases perfeitos, h é a constante de Planck, $v = \omega/2\pi$, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta medida em Kelvin e $g(v)$ é a função distribuição de frequência.

Como estamos considerando o espectro como discreto, a expressão acima se torna:

$$C_v \approx (3R/N) \sum_{i=1}^{N_0} n(n_i) \frac{x_i^2 \exp(x_i)}{(\exp(x_i)-1)^2} \quad (V.14)$$

onde $x_i = hv_i/K_B T$

O intervalo de frequência $0 \rightarrow v_{\max}$ foi dividido em N_0 intervalos fechados à esquerda, de comprimentos iguais 10^{10} Hz, com o valor v_i tomado no ponto médio do i -ésimo intervalo.

Os resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais após subtraída destes a contribuição eletrônica γT .

V.5. TEMPERATURA DE DEBYE

De $C_v(T)$ obteve-se a temperatura de Debye $\Theta(T)$ em

$$C_v(T) = \frac{\partial}{\partial T} \left[\int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{hv \, dv}{\exp(x)-1} \right] \quad (V.15)$$

para valores discretos da temperatura.

Para tanto, foram utilizados os valores tabulados por

Pitzer e Brewer (33) para Θ/T em função de $C_v/3R$. O $\Theta(C_v)$ foi obtido por interpolação numérica. Para pequenos valores de C_v ($C_v/3R < 0.01902$), Θ foi calculada pela aproximação ali indicada,

$$\Theta = T \left[\frac{77,927 \times 3R}{C_v} \right]^{1/3} \quad (V.16)$$

O mesmo procedimento foi usado para calcular $\Theta(T)$ a partir de $C_v(\text{exp}) - \gamma T$, para comparação com os valores teóricos.

V.6. FATOR DE DEBYE-WALLER, DESLOCAMENTO QUADRÁTICO MÉDIO E TEMPERATURA CARACTERÍSTICAS DE DEBYE

O fator de Debye-Waller $\exp(-2W)$ expressa o efeito do movimento térmico na intensidade da onda de raio X espalhada e nos resultados das experiências do efeito Mössbauer. A quantidade $2W$ (chamada exponencial de Debye-Waller) está diretamente relacionada com o deslocamento quadrático médio dos átomos no cristal. Ela tem sido correlacionada com alguns fenômenos da física do estado sólido tal como espalhamento de neutrons, condutividade elétrica e ponto de fusão de cristais.

O expoente de Debye-Waller tem sido usualmente calculado aplicando-se o modelo de Debye às vibrações da rede cristalina, e é expresso como uma função conhecida da temperatura característica Θ . Este método tem se mostrado bastante inadequado ao se comparar os seus resultados com os dados experimentais. Este resultado não é surpreendente já que o espectro vibracional de um sólido está muito longe de ser do tipo proposto por Debye. É então de interesse calcular o fator de Debye-Waller usando um modelo mais realista que o de Debye como é o modelo que propomos neste trabalho.

Na aproximação harmônica o expoente de Debye-Waller está relacionado com o deslocamento quadrático médio dos átomos e é dado por (34)

$$2W = \left\langle \left| \vec{k} \cdot \vec{u}(n) \right|^2 \right\rangle \quad (V.17)$$

onde $\vec{u}(n)$ é o deslocamento do n-ésimo átomo e \vec{k} é a diferença entre os vetores inicial e final da onda.

O fator de Debye-Waller segundo a aproximação de Debye, para um cristal cúbico monoatômico no qual o vetor polarização $(\vec{k} \cdot \vec{e}_{q,j})^2$ pode ser substituído por seu valor médio fora da somatória, é (34)

$$2W = \frac{8\pi^2 h}{3MN} \left(\frac{\text{sen } \theta}{\lambda} \right)^2 \int_0^{\omega_m} \frac{G(\omega)}{\omega} \text{cotgh} \left[\frac{\hbar \omega}{2K_B T} \right] d\omega \quad (\text{V.18})$$

Da equação (V.17) obtém-se o deslocamento quadrático médio dos deslocamentos do átomo de sua posição de equilíbrio:

$$\langle u^2 \rangle = (2/16\pi^2) (\lambda/\text{sen } \theta)^2 (2W) \quad (\text{V.19})$$

Para o modelo de Debye de um sólido, a dependência com a temperatura do expoente de Debye-Waller pode ser escrito como (34)

$$2W = (12h^2/MK_B \Theta_M) \left(\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right) \left(\frac{\text{sen } \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (\text{V.20})$$

onde $\Phi(x)$ é a função integral de Debye e $x = \Theta_M/T$

Conhecendo-se o espectro de frequência $G(\omega)$, podemos determinar $2W$ através de (V.18) e a partir disso determinamos $\langle u^2 \rangle$ com (V.19) e determinamos Θ_M usando (V.20).

A comparação entre teoria e experiência, para o fator $2W$, é feita em termos de um parâmetro dado por:

$$Y = \log_{10} e \cdot (\lambda/\text{sen } \theta)^2 (2W_{T_0} - 2W_T) \quad (\text{V.22})$$

Essa quantidade é independente de λ e θ , e é diretamente acessível a partir das intensidades medidas da reflexão de Bragg nos experimentos de difração em raios-X.

Com base no modelo exposto no capítulo IV nós calculamos as curvas de dispersão, o calor específico, a temperatura de Debye para os seguintes elementos bcc: sódio(Na), potássio(K), Lítio(Li), Rubídio(Rb), Tântalo(Ta), Cromo(Cr), Alfa-Ferro(α -Fe), Molibdênio(Mo), Nióbio(Nb) e Tungstênio(W).

O fator de Debye-Waller, o deslocamento quadrático médio e a temperatura característica de Debye foram calculadas para três elementos somente: sódio, α -ferro e cromo, isto por acharmos que estes 3 elementos seriam suficientes como amostragem da capacidade do modelo.

Todas essas propriedades foram calculadas, usando-se as quatro funções de blindagem (III.3), somente para os metais alcalinos (Na, Li, Rb, K), pois para os metais de transição tivemos dificuldades em obter dados para a massa efetiva a qual é necessária na função de blindagem de Geldart e Vosko e por isso não fizemos cálculos com a mesma para os metais de transição.

Um estudo das tabelas V.1 e V.2 nos mostra que as constantes de forças atômicas dos elementos variam muito pouco com as diferentes funções dielétricas de blindagem.

Todo o espectro de fonons desses elementos não diferem de um para outro mais que 1,5% quando frequências individuais são comparadas para as diferentes funções de blindagem. Essa espécie de resultado é um pouco surpreendente quando comparado com resultados dos modelos de primeiros princípios (72) onde as diferentes funções dielétricas de blindagem tem uma influência muito grande nas frequências de fonons computadas para metais simples.

Um estudo comparativo dos resultados obtidos para as curvas de dispersão de cada metal com as funções de blindagem mostraram que há alguns pontos na primeira zona de Brillouin onde as diferenças são maiores. Esses pontos situam-se geralmente nas proximidades da zona de Brillouin e as diferenças maiores são observadas nos ramos longitudinais principalmente nas direções $(\zeta, 0, 0)$ e $(\zeta, \zeta, 0)$.

Quanto às outras propriedades, como são cálculos basicamente estatísticos que são feitos tomando-se uma média sobre todo o espectro de fonons, as diferenças foram ainda menores.

Como os resultados obtidos com as várias funções de blindagem são bem semelhantes para todos os elementos, nós apresen

tamos neste trabalho os resultados obtidos com a função de blindagem de Singwi et al., pois ela é teoricamente mais consistente .

Passamos em seguida a apresentar comentários específicos para cada metal e os respectivos gráficos obtidos para as várias propriedades. Nos gráficos as linhas cheias representam os nossos resultados; a linha interrompida, para o caso dos alcalinos, representa o resultado em primeiros princípios de Price et al. (72). Os outros símbolos representam dados experimentais. O vetor de onda reduzido é definido como sendo o vetor adimensional $(a/2\pi)\vec{q}$, onde \vec{q} é o vetor de onda do fonon. As componentes de $(a/2\pi)q$ são denotadas por ζ .

Uma outra observação de caráter geral que deve ser feita é quanto aos gráfico (C_v-T) . Devido ao problema de escala não se pode representar graficamente com inteira fidelidade os dados teóricos e experimentais a baixas temperaturas.

A. LÍTIO

As frequências de fonons para o Lítio foram medidas à temperatura de 98°K por Smith et al. (36). Devido à falta de dados experimentais com relação às constantes elásticas do Lítio a esta temperatura, fizemos uma interpolação nos dados apresentados por Slotwinski et al. [40] para obtermos as constantes elásticas a 98°K .

Os resultados são apresentados nas figuras VI.1, VI.2 e VI.3. Para o Lítio fazemos uma comparação de nossos resultados com os de Price et al. (72) obtidos em primeiros princípios. Pela simplicidade de nosso modelo, ele apresenta resultados muito bons. Apesar disso ele não foi capaz de predizer o cruzamento dos ramos longitudinal e transversal na direção $(\zeta, 0, 0)$ apresentado pela curva de dispersão experimental.

Os máximos desvios são apresentados nos pontos $(.7, 0, 0)$, $(.7, .7, .7)$ e $(.5, .5, 0)$, chegando a ser da ordem de 8%.

Os valores do calor específico C_v e temperatura de Debye θ experimentais foram medidos por Simon e Swain (56), Martin (57) e Filby e Martin (54). O valor do coeficiente do calor específico eletrônico foi tomado do trabalho de Martín (66).

Os resultados de C_v e θ obtidos teoricamente apresentam

uma excelente concordância com os valores experimentais dos trabalhos citados acima, exceto para temperaturas abaixo de 78^0K , na qual o Lítio sofre uma transformação martensítica. Pois de acordo com Martin (57) um estudo térmico da transformação martensítica mostrou uma grande anomalia no calor específico na região de 78^0K e que o calor específico acima de 78^0K é dependente da história térmica na região de dupla fase (bcc+hcp). O calor específico nessa região depende da proporção das duas fases presentes. Como o calor específico da fase hcp é menor que o da fase bcc isso vai introduzir um aumento na temperatura de Debye abaixo de 78^0K , explicando assim a discrepância entre os resultados experimentais e teóricos.

B. POTÁSSIO

As frequências de fonons experimentais usadas para comparação com os valores obtidos teoricamente foram medidas por Cowley et al. (37) a 9^0K enquanto os valores das constantes elásticas foram medidas por Marquardt e Trivisonno (41) a $4,2^0\text{K}$.

Os resultados são mostrados nas figuras VI.4, VI.5. e VI.6. Também para o Potássio fazemos uma comparação de nossos resultados com os de Price et al. (72). Sem dúvida para esse elemento o nosso modelo apresentou excelentes resultados sendo que o desvio maior é da ordem de 4% na região de cruzamento dos ramos longitudinal e transversal na direção $(\zeta, 0, 0)$ que nosso modelo não prevê.

Os calores específicos C_v experimentais que usamos para comparação com nossos resultados foram obtidos por Filby e Martin (58) e por Krier et al. (59). O coeficiente do calor específico eletrônico foi obtido do trabalho de Filby e Martin (58).

Os valores experimentais da temperatura de Debye foram obtidos por Simon e Zeidler (53), Krier et al. (59), Lien e Phyllips (62), Filby e Martin (54) e Roberts (60).

Tanto a curva $(C_v - T)$ como a curva $(\theta - T)$ estão em excelente acordo com os dados experimentais em todo o intervalo considerado, principalmente na região de baixas temperaturas. Isso pode ser devido ao fato de nós termos usado os valores das constantes elásticas e das frequências experimentais a baixas temperaturas e também devido ao fato de o Potássio não apresentar anomalias como o Lítio e o Sódio.

C. RUBÍDIO

As frequências de fonon para o Rubídio foram medidas a 120°K por Copley et al. (38) enquanto que as constantes elásticas foram avaliadas experimentalmente por Gutmann e Trivisonno (42) no intervalo de 78°K a 170°K .

Como pode ser visto nas figuras VI.7, VI.8 e VI.9 os nossos resultados apresentam poucos desvios em relação aos experimentais, chegando a ser melhores que os de Price et al. (72) em determinadas direções. O desvio máximo encontrado foi da ordem de 4%.

Os valores de C_v para o Rubídio foram determinados por Filby e Martin (58), enquanto que os de θ foram determinados por Lien e Phyllips (62), Manchester (63), McCollum e Silsbee (64) e Filby e Martin (54). O coeficiente do calor específico eletrônico teve seu valor dado por (58).

A curva teórica para C_v reproduz muito bem a curva experimental até, aproximadamente, a temperatura de 200°K , além da qual os valores teóricos tendem a se manter constantes enquanto que os valores experimentais tendem a crescer.

Quanto à curva $(\theta-T)$, os resultados teóricos, também, são muito bons sendo que o maior desvio é da ordem de 4%.

D. SÓDIO

Para o sódio houve uma ligeira dificuldade de encontrar os valores das constantes elásticas medidas na mesma temperatura das frequências de fonons, pois a curva de dispersão foi obtida a 90°K por Woods et al. (35) e as constantes elásticas foram medidas por Martinson (39) em um intervalo de 80°K a 300°K com algumas temperaturas intermediárias. Para obtermos as constantes elásticas a 90°K fizemos uma interpolação.

A concordância entre os resultados teóricos e os experimentais é excelente e as discrepâncias que há entre os resultados são, em geral, da ordem de 3%. A comparação com o resultado de Price et al. (72) mostra que para esse elemento o cálculo fenomenológico é tão bom quanto o feito em primeiros princípios.

Os dados experimentais para o calor específico são de Simom e Zeidler (53), Filby e Martin (54) e Martin (55); e para a temperatura de Debye são de Roberts (60), Parkinson e Quarington (61) e Simon e Zeidler (53). O valor do coeficiente de calor específico eletrônico foi obtido do trabalho de Martin (65).

O sódio sofre transformação martensítica em torno de 40°K , sendo que abaixo dessa temperatura parte do cristal se transforma em hcp, dependendo da pureza e da história térmica da amostra. O calor específico abaixo de 40°K é dado pela soma das contribuições das frações bcc e hcp. Sabe-se que o calor específico da fase bcc é maior que o da hcp (73) e portanto o calor específico da mistura é menor que o calor específico do cristal se esse fosse todo bcc. Calor específico menor implica temperatura de Debye maior explicando assim a discrepância na figura ($\Theta-T$), abaixo de 40°K .

O maior desvio acima de 40°K para Θ é de ordem de 4%. A curva (C_v-T) teórica esta de acordo com resultados experimentais até a temperatura de 200°K , quando os valores teóricos se estabilizam e os experimentais tendem a subir.

Como o nosso trabalho é baseado na aproximação harmônica, os resultados teóricos obtidos para os parâmetros γ , $\overline{u^2}$ e Θ_M são bons apenas para temperaturas afastadas do ponto de fusão (sódio p. f. 386 K), onde predominam os efeitos harmônicos. A comparação de nossos resultados com os experimentais de Dawton (74) é feita na figura VI.13. Os outros resultados estão representados nas figuras VI.10, VI.11, VI.12 e VI.14.

E. MOLIBDÊNIO

Os valores experimentais das frequências de fonons, usados para comparação com os resultados teóricos, foram obtidos do trabalho de Woods e Chen (51), os quais fizeram as medidas à temperatura ambiente. As constantes elásticas que usamos foram medidas por Featherston e Neighbours (44) desde 0°K até 300°K .

O fato mais marcante da curva de dispersão deste elemento ocorre no ponto H(1,0,0) da zona de Brillouin onde o valor de v é muito baixo. No ramo (ζ, ζ, ζ) longitudinal no intervalo de $0.60 < \zeta < 0.95$ nós temos o valor de $6.2 \pm 0.1 \cdot 10^{12} \text{Hz}$ que cai rapidamente a $5,51 \pm 0,08 \cdot 10^{12} \text{Hz}$ no ponto H. Devido a esse fato, nós usamos a fre

quência $6,61 \cdot 10^{12}$ Hz no ponto (1,0,0) numa tentativa de obter uma boa concordância com os dados experimentais até (.9,0,0), pois o nosso modelo não prevê o mesmo. O nosso modelo também não prevê a queda brusca em (.37,.37,0) que há no ramo T_1 de $(\zeta, \zeta, 0)$.

Na região de pequenos vetores de onda, ou seja, longe dos pontos críticos a concordância dos resultados teóricos com os experimentais é boa. Nas regiões críticas os desvios maiores foram da ordem de 12%.

Quanto aos valores experimentais do calor específico C_v e da temperatura de Debye θ do Molibdênio, estes foram obtidos do trabalho de Clusius e Franzosini (70), o qual já fornece o calor específico da rede somente, ou seja, subtrai do calor específico total o calor específico eletrônico. Tal trabalho também nos fornece $\theta(C_v - C_e)$. O desvio máximo na curva $(C_v - T)$ é da ordem de 6%, o mesmo ocorrendo na curva $(\theta - T)$. A descrição geral qualitativa das curvas foi muito boa.

Os nossos resultados juntamente com os experimentais se acham representados nas figuras VI.15, VI.16 e VI.17.

F. TUNGSTÊNIO

As frequências de fonons para o Tungstênio foram determinadas experimentalmente por Chen e Brockhouse (52) à temperatura ambiente; como valores experimentais das constantes elásticas usamos os fornecidos por Featherston e Neighbours (44) também na temperatura ambiente.

Para este elemento os dois ramos transversais na direção $(\zeta, \zeta, 0)$ são quase degenerados e se cruzam no ponto $\zeta=0.45$. A concordância geral das curvas de dispersão para o Tungstênio foi uma das melhores entre os elementos de transição. O desvio máximo foi no ponto (.4,0,0)L e foi da ordem de 7%. Os dados experimentais fornecidos pela referência (57) apresentam alguma incerteza com relação às frequências longitudinais $(\zeta, \zeta, 0)$ e (ζ, ζ, ζ) .

Os valores de C_v da rede e também de θ , para este metal, foram obtidos experimentalmente por Clusius e Franzosini (70) no intervalo de 10^0 K a $273,16^0$ K. Os resultados teóricos estão de acordo com os experimentais dentro de um desvio máximo de 5% nas cur

vas (C_v-T) e ($\Theta-T$).

Representamos nas figuras VI.18, VI.19 e VI.20 os resultados teóricos e experimentais.

G. NIÓBIO

Os valores experimentais das frequências de fonons para o Nióbio foram obtidos do trabalho de Nakagawa e Woods (46) a 296^0K . As constantes elásticas foram medidas por Bolef(50) à temperatura ambiente.

Como revela a figura VI.21, há duas anomalias marcantes nos dados experimentais das curvas de dispersão. Os ramos transversais em $(\zeta, \zeta, 0)$ se cruzam e no ramo longitudinal em $(\zeta, 0, 0)$ há um inesperado mínimo em torno de $(.7, 0, 0)$. A direção $(\zeta, \zeta, 0)$ é toda ela anômala, havendo concordância boa somente para pequenos vetores de onda. No ponto $(.5, .5, 0)$ o desvio é da ordem de 30%. No ponto $(.7, 0, 0)$ o desvio é de 15%. Esse é o elemento de transição que apresenta mais anomalias em sua curva de dispersão, quase não havendo nem possibilidade de comparação.

Os valores experimentais de C_v da rede e de Θ foram obtidos do trabalho de Clusius et al.(69). A concordância na curva (C_v-T) entre os valores calculados e os experimentais é muito boa (fig.VI.22). Quanto à curva ($\Theta-T$) o desvio máximo é da ordem de 4% (fig.VI.23). Esses resultados de C_v e Θ mostram que maus resultados para a curva de dispersão ainda pode dar bons resultados para os mesmos, pois esses cálculos são estatísticos.

H. TÂNTALO

As frequências de fonons para o Tântalo foram medidas a 296^0K por Woods (43). As constantes elásticas foram medidas por Featherston e Neighbours (44) à temperatura de 300^0K .

Este elemento também apresenta algumas anomalias em sua curva de dispersão experimental. Apresenta cruzamento na direção $(\zeta, 0, 0)$ no ponto $(.65, 0, 0)$. A direção Σ ou $(\zeta, \zeta, 0)$ se apresenta com

pletamente anômala como pode ser visto na figura VI.24. Nas outras duas direções o comportamento qualitativo é bom, sendo que os desvios são da ordem de 4%.

Comparamos os valores teóricos para C_v e θ com os valores experimentais de Clusius e Losa (67), que estudaram a variação dos mesmos com a temperatura entre 10^0K e $273,2^0\text{K}$. Os resultados para C_v (fig.VI.25) são bons e todo intervalo de temperatura. O desvio máximo apresentado pela curva ($\theta-T$) (fig. VI.26) é de 8%, sendo que o desvio médio não excede a 4%.

I. ALFA-FERRO

Os valores experimentais das frequências de fonons para o Alfa-Ferro foram obtidos do trabalho de Brockhouse et al. (47), medidos à temperatura ambiente. As constantes elásticas foram medidas por Rayne e Chandrasekhar (48) no intervalo de 4,2 K a 300^0K .

Dos elementos de transição estudados, este é o que menos anomalias apresenta e é para esse elemento que os nossos resultados são melhores. As curvas de dispersão teóricas e experimentais estão representados na fig.VI.21. O desvio máximo ocorreu no ponto (.5,.5,0) no ramo T_1 e foi da ordem de 7%, mas o desvio médio geral não chega a 3%.

Os valores experimentais de C_v e θ foram obtidos do trabalho de Kelly (71). A concordância da curva (C_v-T) é melhor para temperaturas em torno de 180^0K . Quanto à curva ($\theta-T$) o desvio máximo é da ordem de 8% e ocorre para temperatura em torno de 30^0K . Esses resultados estão representados nas figuras VI.28 e VI.29.

Para temperaturas próximas ao ponto de fusão há predominância dos efeitos anarmônicos, daí o fato de os nossos resultados não serem bons a essas temperaturas. Onde vale a aproximação harmônica os resultados teóricos e experimentais apresentam boa concordância (fig. VI.30). Pode se ver nessa figura que os resultados experimentais são bastante discordantes.

As frequências de fonons experimentais usadas para com paração com os valores teóricos foram medidas por Shaw e Muhlestein (49) à temperatura ambiente, enquanto que as constantes elásticas foram medidas a 300^0K por Bolef e Klerk (50).

Os resultados teóricos para a curva de dispersão deste elemento foram apenas regulares, pois o mesmo apresenta um série de anomalias na curva de dispersão experimental. Há uma depressão perto do ponto N de simetria no ramo T_1 da direção $(\zeta, \zeta, 0)$, o mesmo ocorre perto do ponto H de simetria no ramo transversal da direção $(\zeta, 0, 0)$. Devido à essa anomalia nós usamos, para nossos cálculos, a frequência no ponto H como sendo $7,82 \text{ E}12$ em vez de $7,58 \text{ E}12$ como foi mostrado na referência (49).

O desvio máximo foi de 11% no ponto $(.7, .7, .7)$ do ramo longitudinal da direção (ζ, ζ, ζ) . A concordância foi boa para pequenos vetores de onda somente.

Os valores experimentais de C_v e θ em função da temperatura foram medidos por Clusius e Franzosini (68). Neste trabalho encontramos os valores de C_v da rede e de $\theta(C_v - C_e)$ no intervalo de 10 a $273,2^0\text{K}$. Os resultados teóricos de C_v e θ para o Cromo, são os piores resultados obtidos dentre os 10 elementos em estudo. Os desvios na curva $(C_v - T)$ são maiores para baixas temperaturas chegando a ser de 15%. O desvio máximo na curva $(\theta - T)$ é de 10%.

Voltando-se à tabela V.2, vemos que os valores encontrados para as constantes de força deste elemento, para as várias funções de blindagem, são bastante diferentes, o que não ocorre com os outros elementos.

Uma outra discordância entre os resultados teóricos e experimentais ocorre para o deslocamento quadrático médio, onde os valores teóricos são maiores que os experimentais de Wilson et al. (75). Não temos nenhuma explicação para isso, mesmo porque os resultados para γ e θ_M estão dentro do esperado.

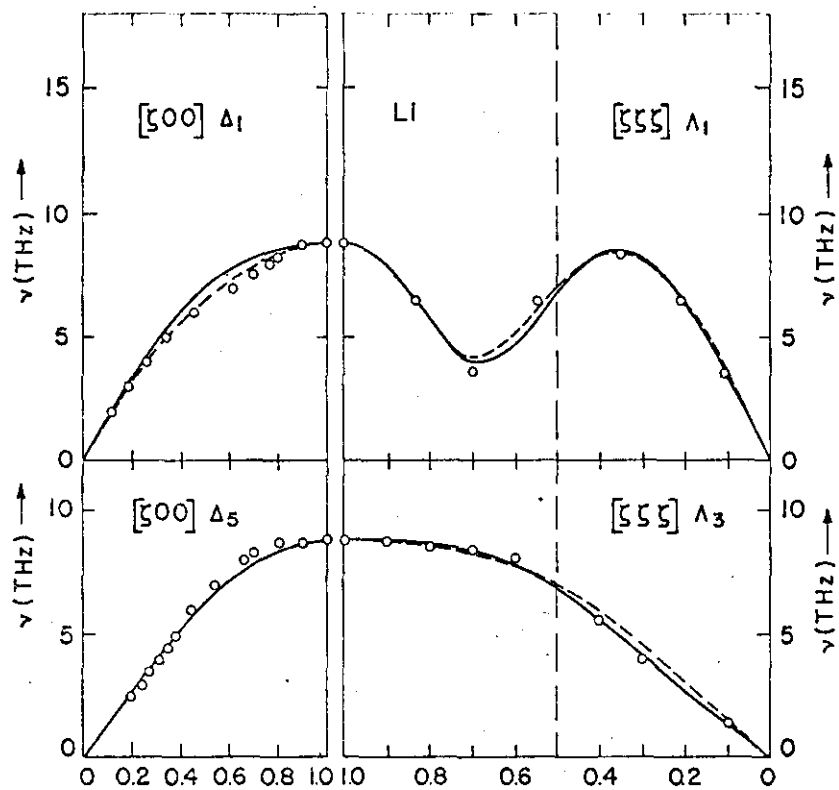


Fig. VI.1 - Curvas de dispersão do Lítio
 (— calculada), (--- ref.72)
 e (o ref. 36)

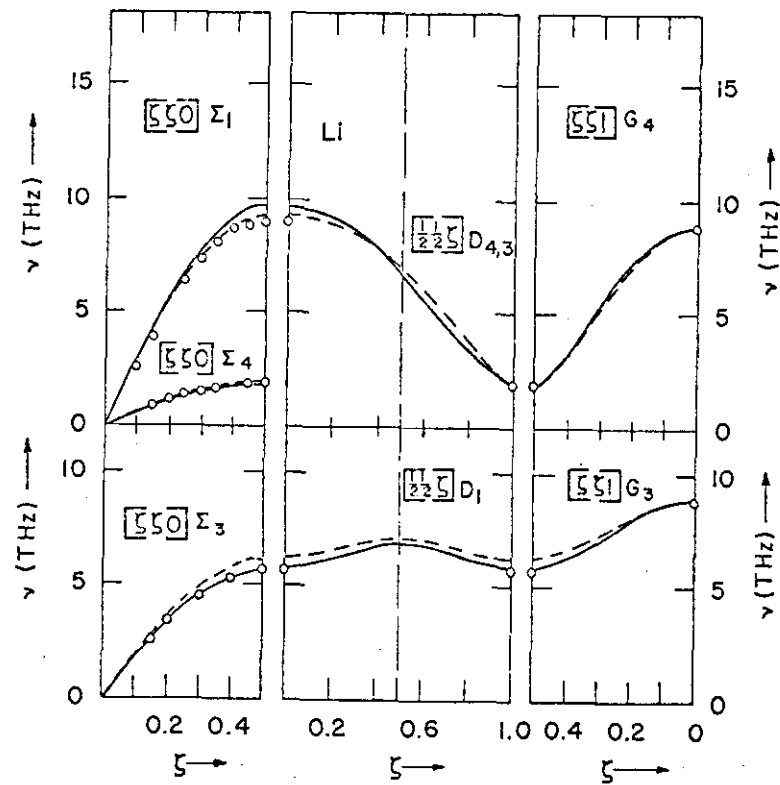


Fig. VI.2 - Curvas de dispersão do Lítio
 (— calculada), (--- ref.72)
 e (o ref. 36)

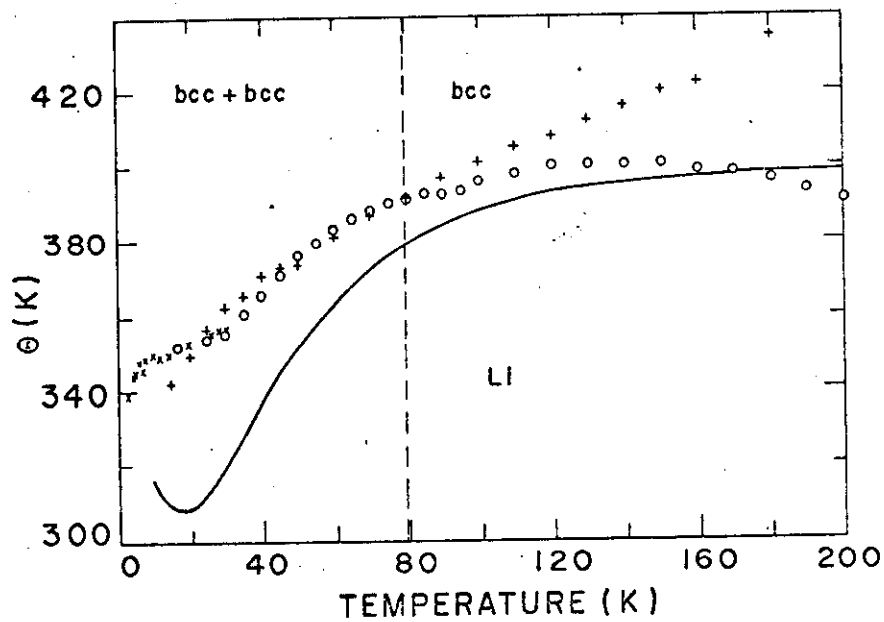
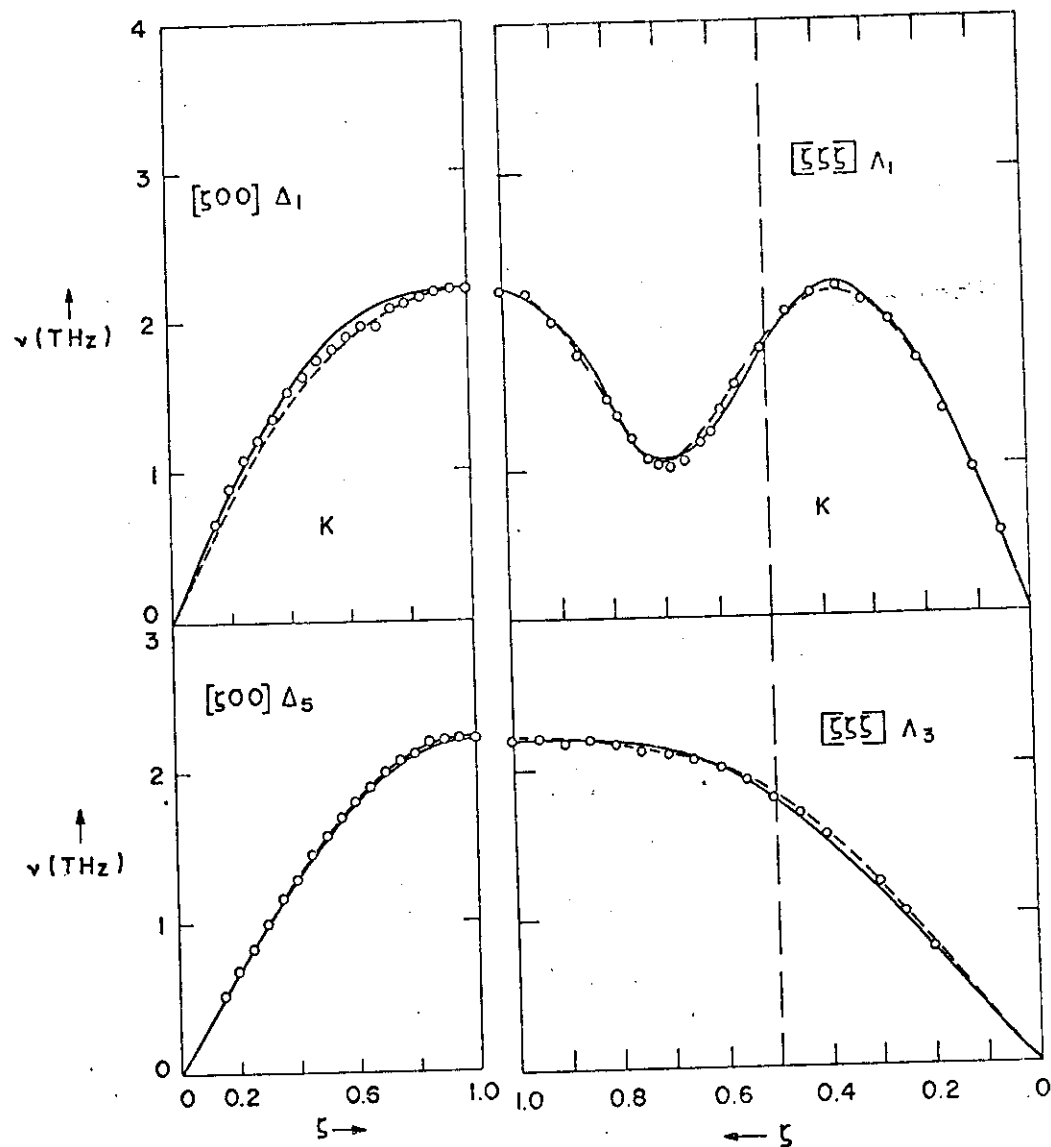


Fig. VI.3.- Curva $(\Theta-T)$ do Lítio (— calculada),
(o ref.57), (+ ref.56) e (x ref.54).

Fig. VI.4 - Curvas de dispersão do Potássio
(— calculada), (--- ref.72) e
(o ref. 37)



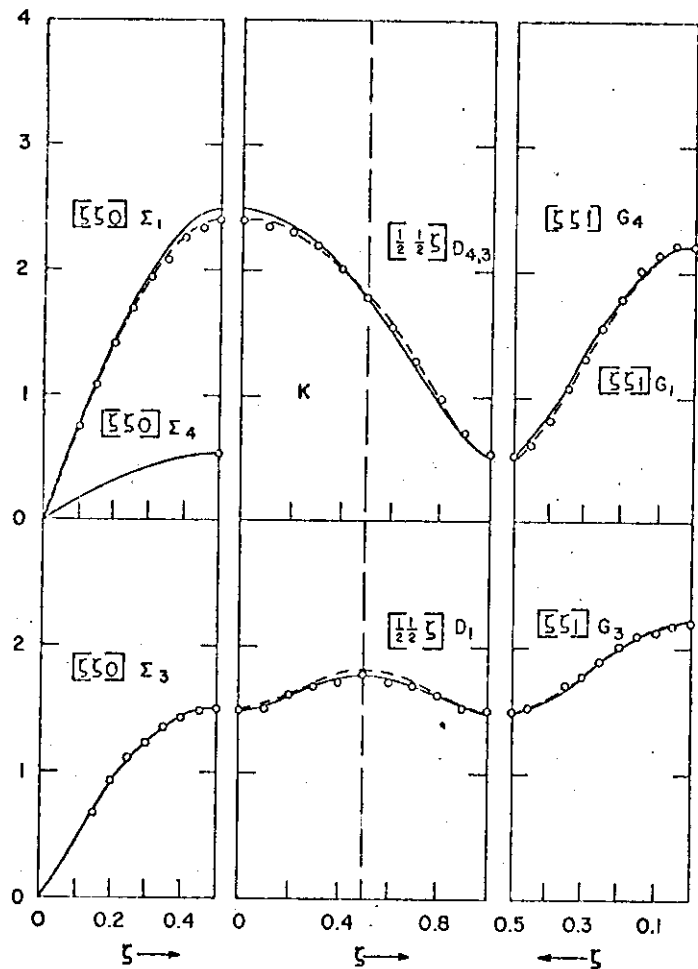


Fig. VI.5 - Curva de dispersão do Potássio (— calculada), (--- ref.72) e (o ref.37).

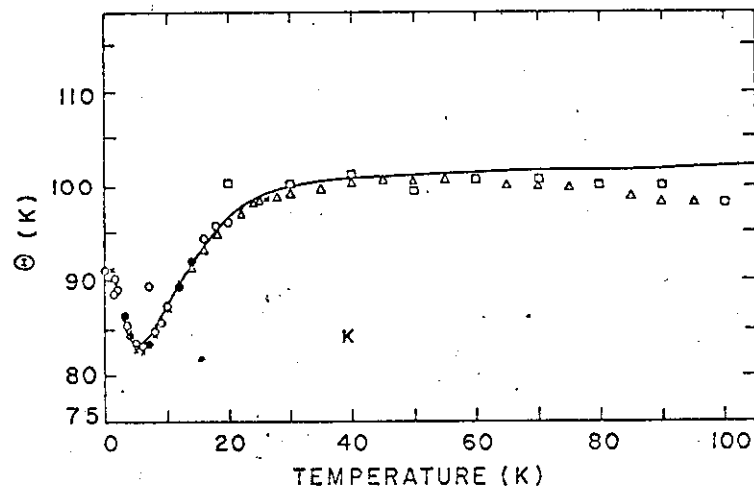


Fig. VI.6 - Curva (Θ -T) do Potássio (— calculada), (\square ref.53), (Δ ref.59), (\bullet ref.62), (\times ref.54) e (o ref.60)

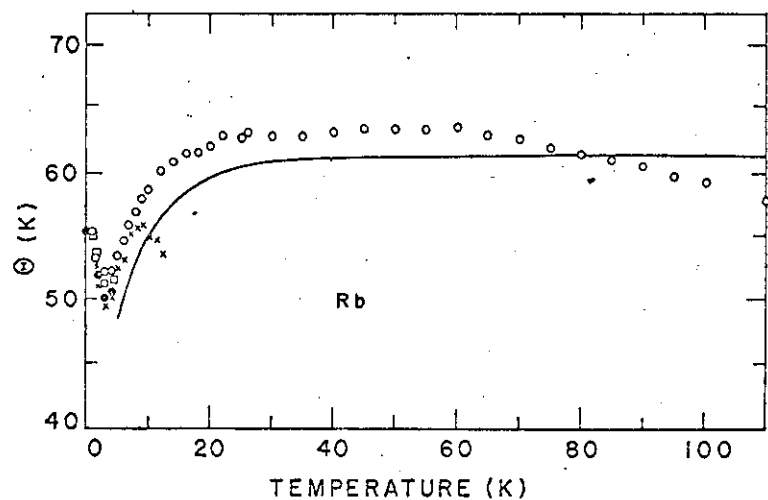


Fig. VI.9 - Curva (Θ -T) do Rubídio (— calculada), (\bullet ref.62), (\square ref.63), (\times ref.64) e (o ref.54).

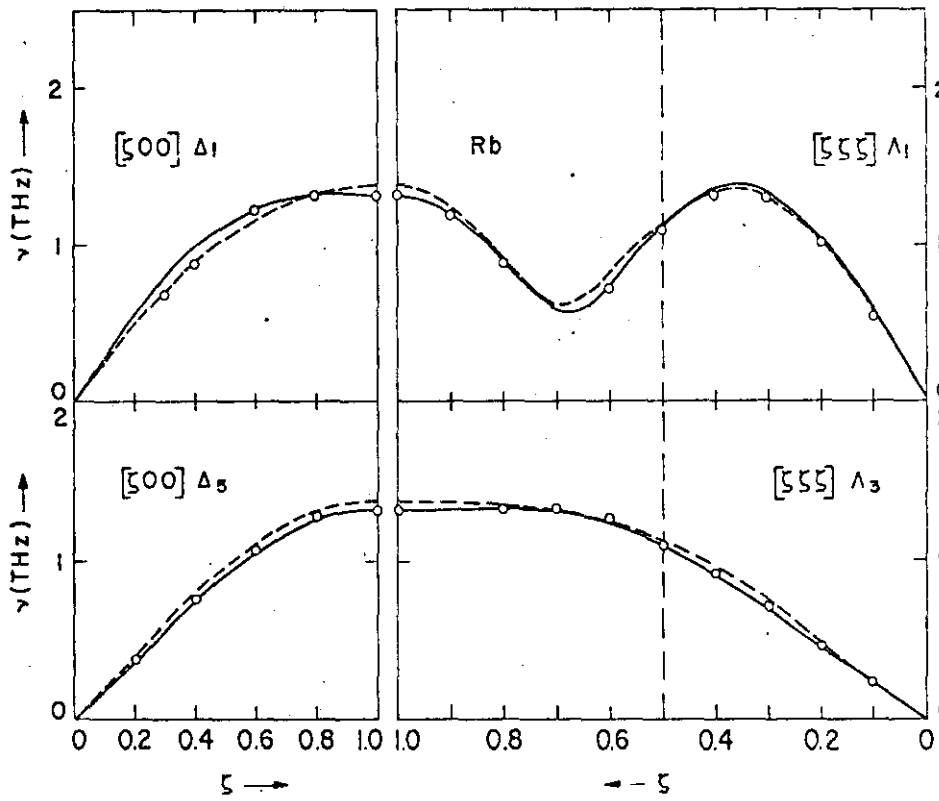


Fig. VI.7 - Curvas de dispersão do Rubídio (— calculada), (--- ref. 72) e (o ref. 38).

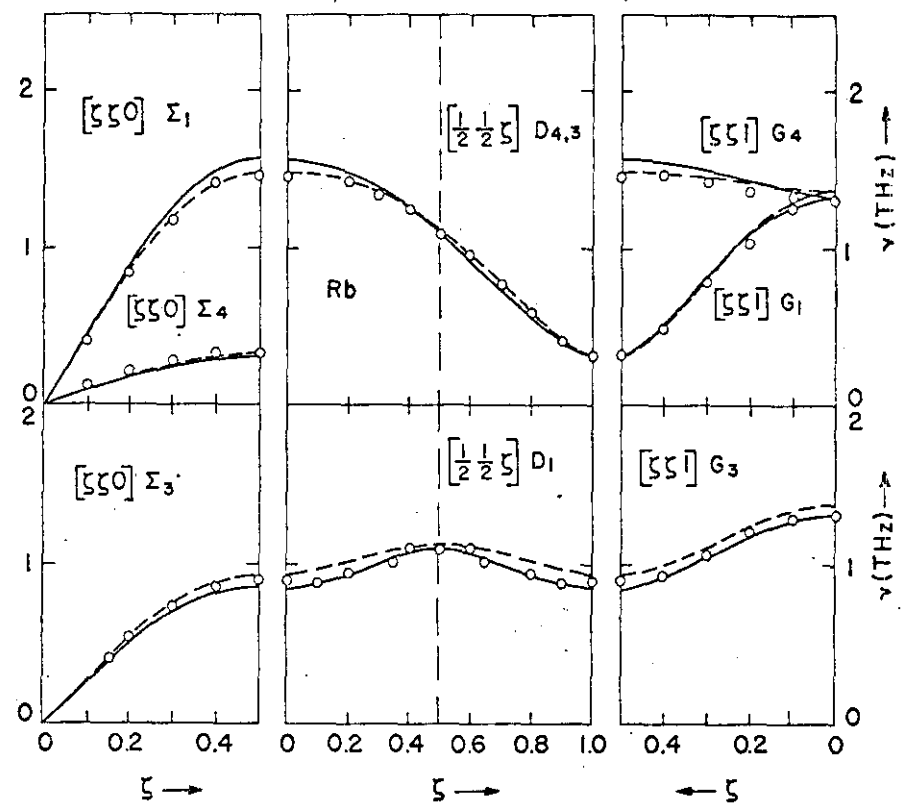


Fig. VI.8 - Curvas de dispersão do Rubídio (— calculada), (--- ref. 72) e (o ref. 38).

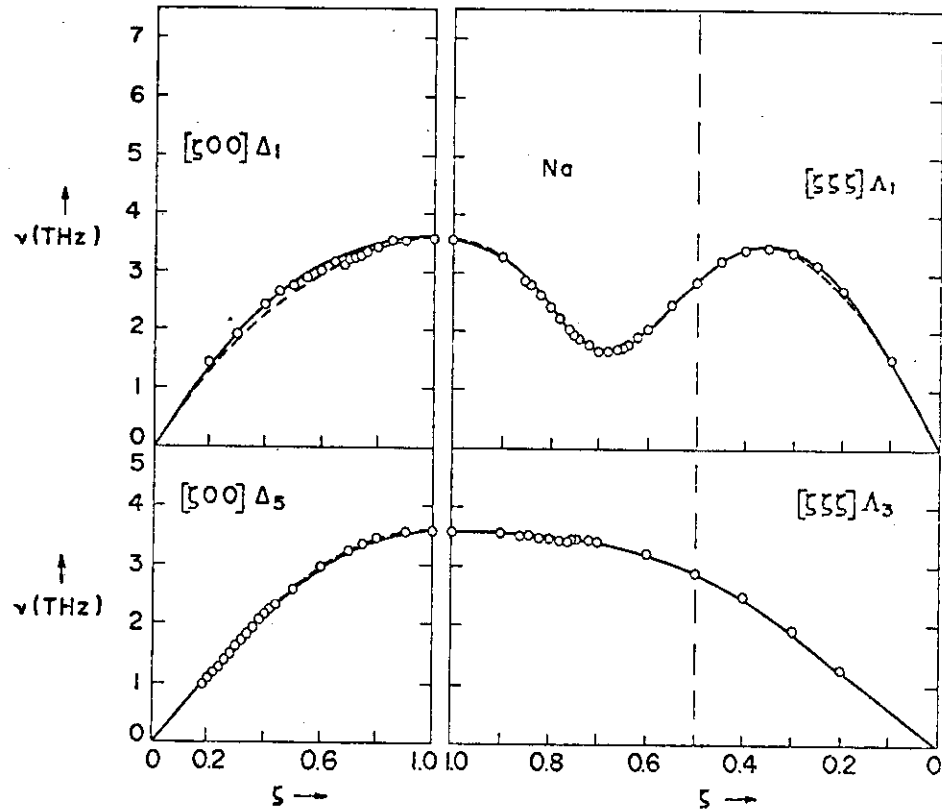


Fig. VI.10 - Curva de dispersão para o Sódio (— calculada), (--- ref. 72) e (o ref. 35)

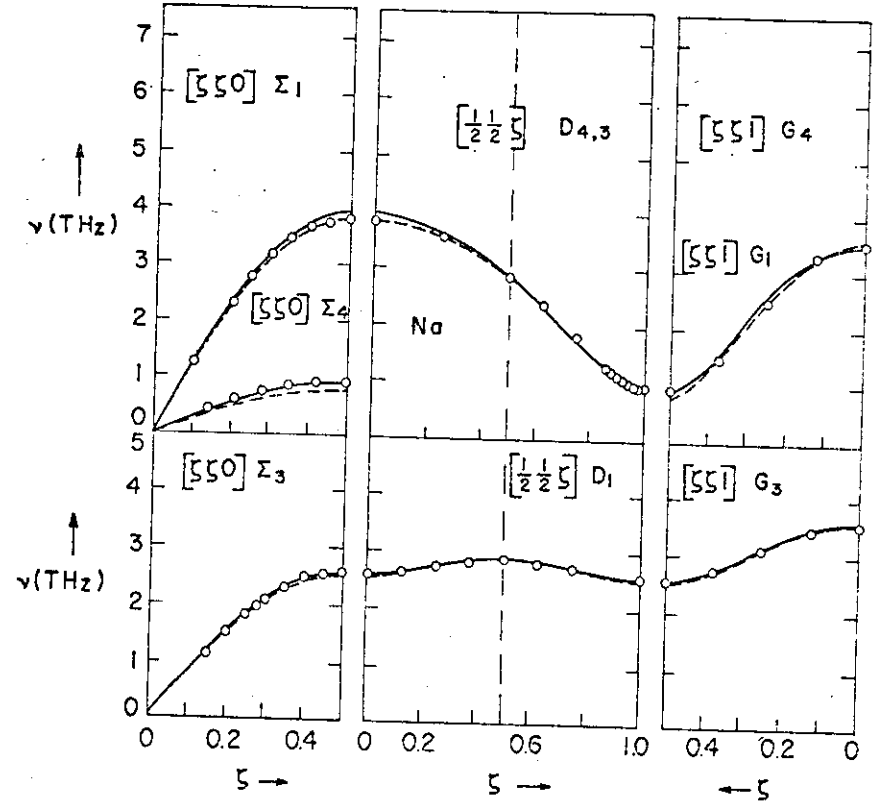


Fig. VI.11 - Curva de dispersão para o Sódio (— calculada), (--- ref. 72) e (o ref. 35)

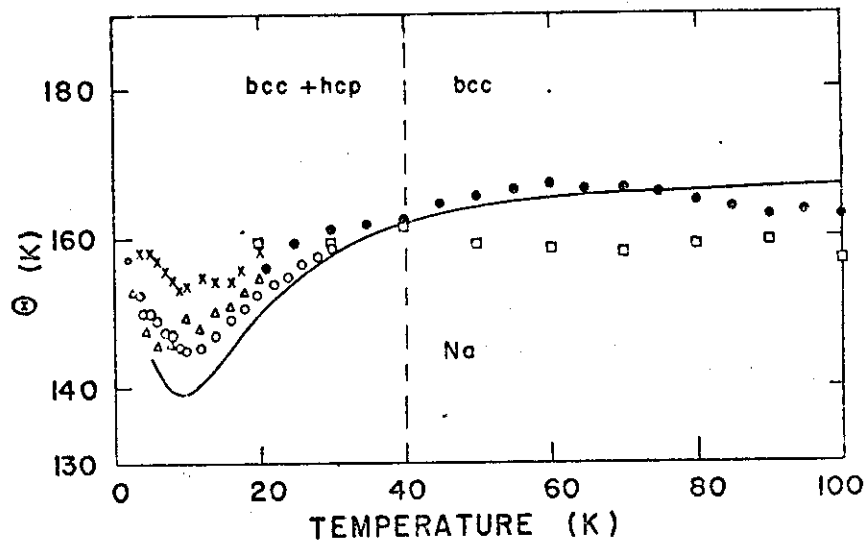


Fig.VI.12 - Curva $(\theta-T)$ para o Sódio (— calculada), (x ref.60), (Δ ref.61) (\square ref.53), (\bullet ref.55) e (\circ ref.54)

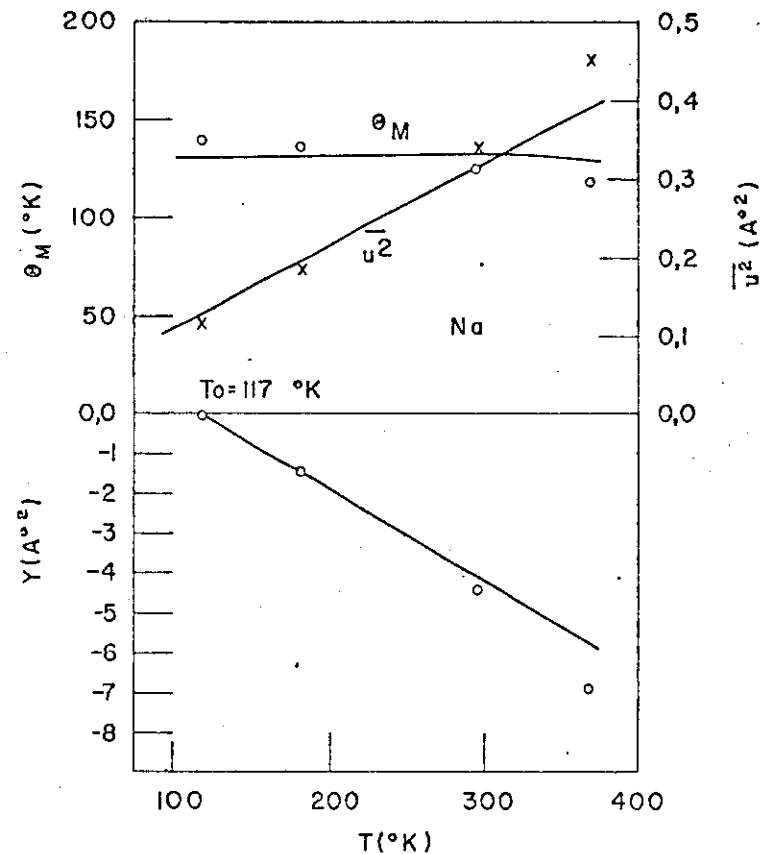


Fig. VI.13 - Dependência com a temperatura de Y , $\overline{u^2}$ e θ_M para o Sódio (— calculada), (\circ , x ref. 74)

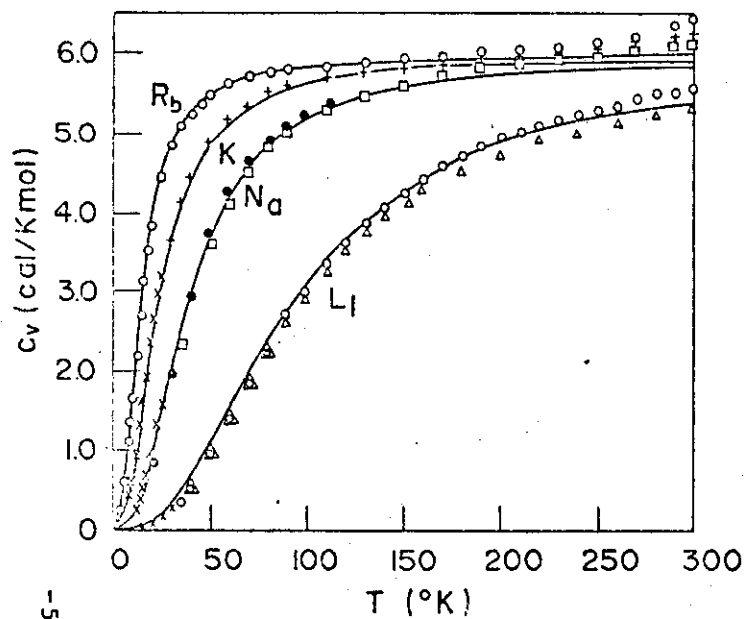


Fig.VI.14 - Curvas (C_v-T) (— calculadas) (Sódio (\bullet ref.53), (x ref.54) e (\square ref.55)), (Lítio (Δ ref.56), (\circ ref.57) e (x ref.54)), (Rubídio (\circ ref.58)), (Potássio (x ref.58) e (+ ref. 59)).

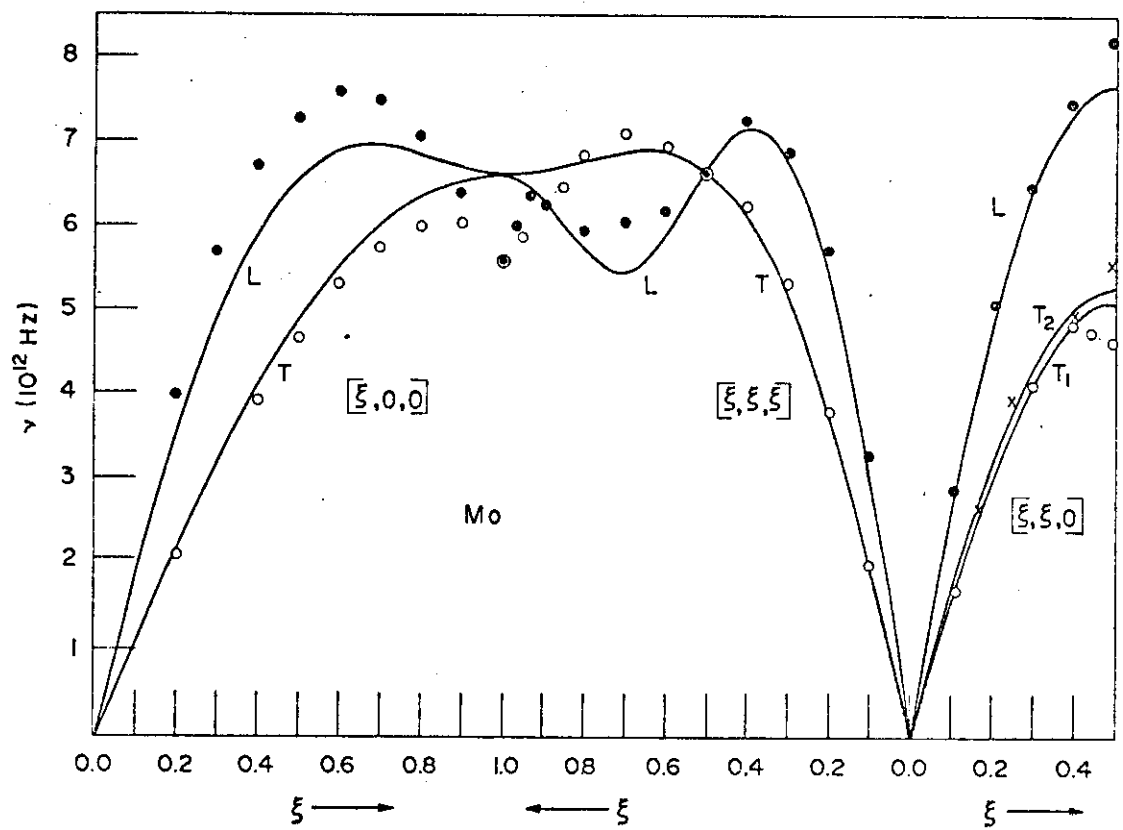


Fig. VI.15 - Curva de dispersão para o Molibdênio (—calculada) e (●,○,x ref.51)

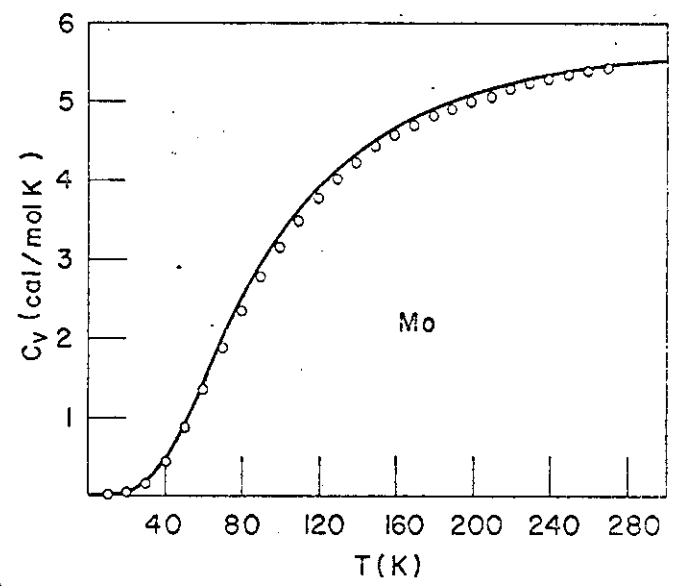
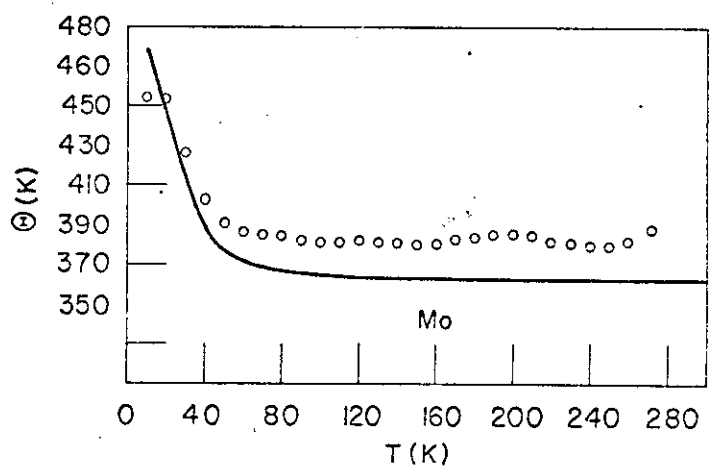


Fig.VI.16 - Curva (C_v -T) para o Molibdênio (—calculada) e (○^v ref.70)

Fig. VI.17 -Curva (Θ -T) para o Molibdênio(—calcu
lada) e (○ ref.70)



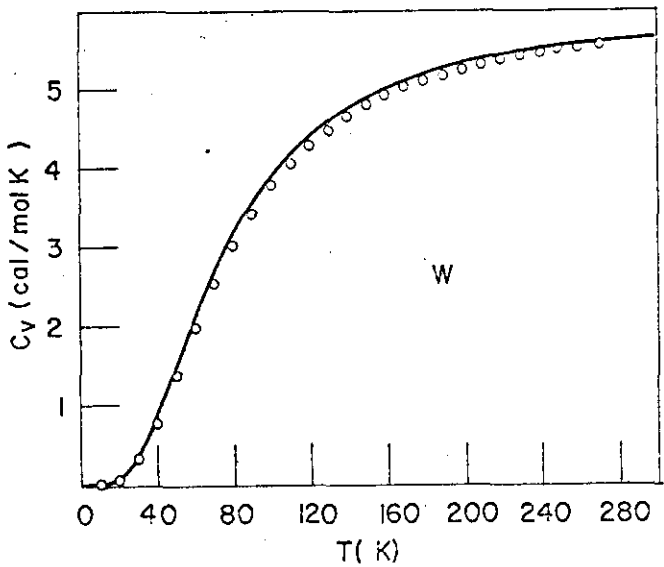


Fig.VI.19 - Curva (C_v -T) para o Tungstênio (— calculada) e (o ref. 70)

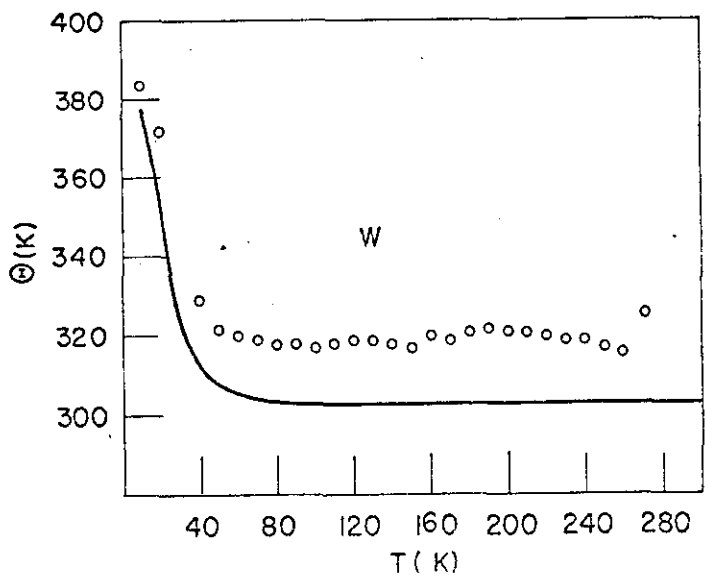


Fig. VI.20 - Curva (Θ -T) para o Tungstênio (— calculada) e (o ref. 70)

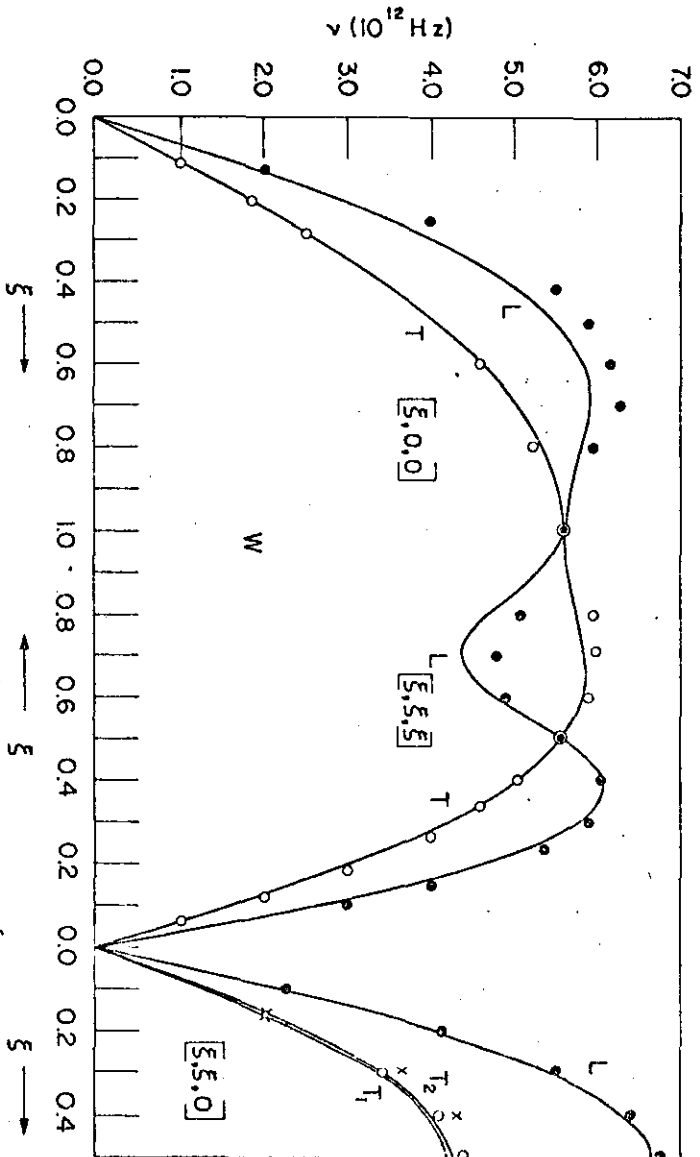


Fig. VI.18 - Curva de dispersão para o Tungstênio (— calculada) e (●, o, x ref. 52)

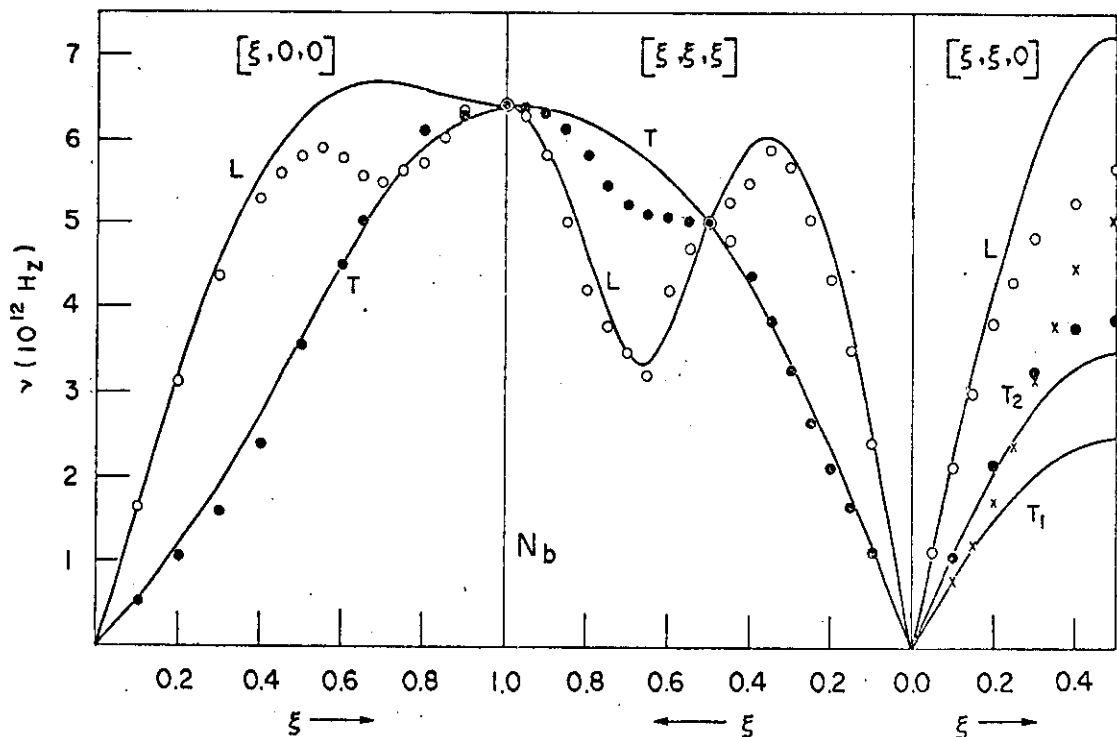


Fig. VI.21 - Curva de dispersão para o Nióbio (— calculada) e (●, o, x ref. 46)

Fig. VI.23 - Curva (θ -T) para o Nióbio (— calculada) e (o ref. 69)

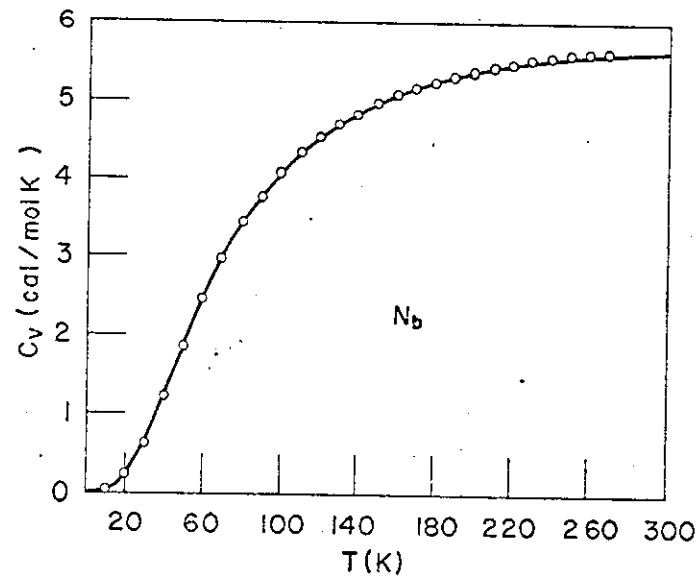
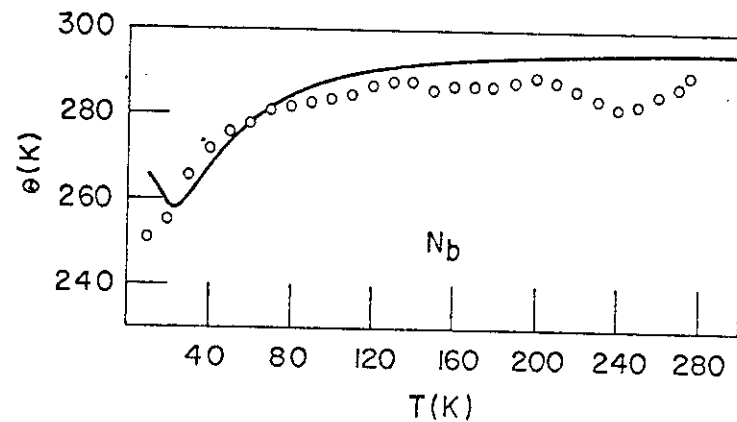


Fig. VI.22 - Curva (C_v -T) para o Nióbio (— calculada) e (o ref. 69)



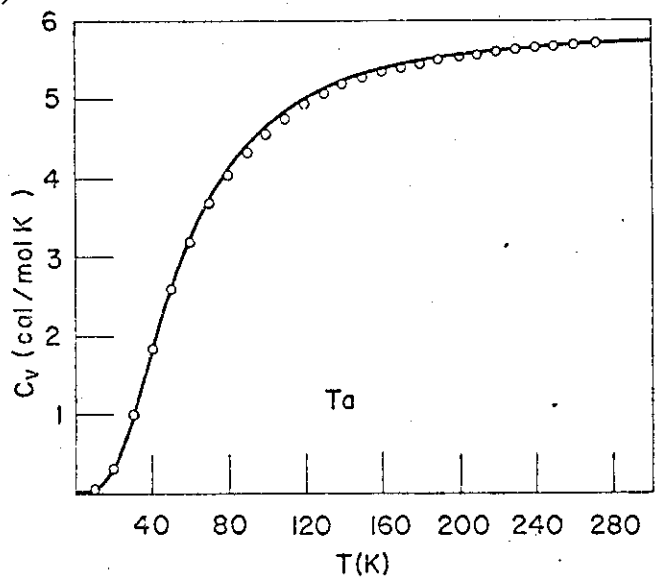


Fig.VI.25-Curva (C_v -T) para o Tântalo (— calculada) e (o ref. 67)

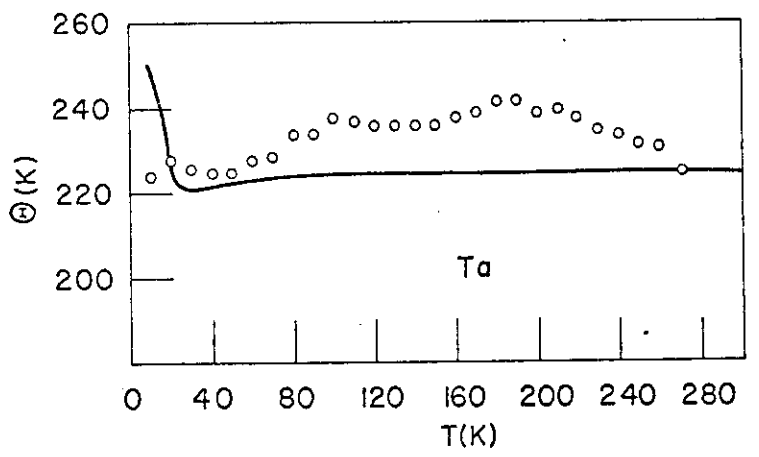


Fig.VI.26 - Curva (Θ -T) para o Tântalo (— calculada) e (o ref. 67)

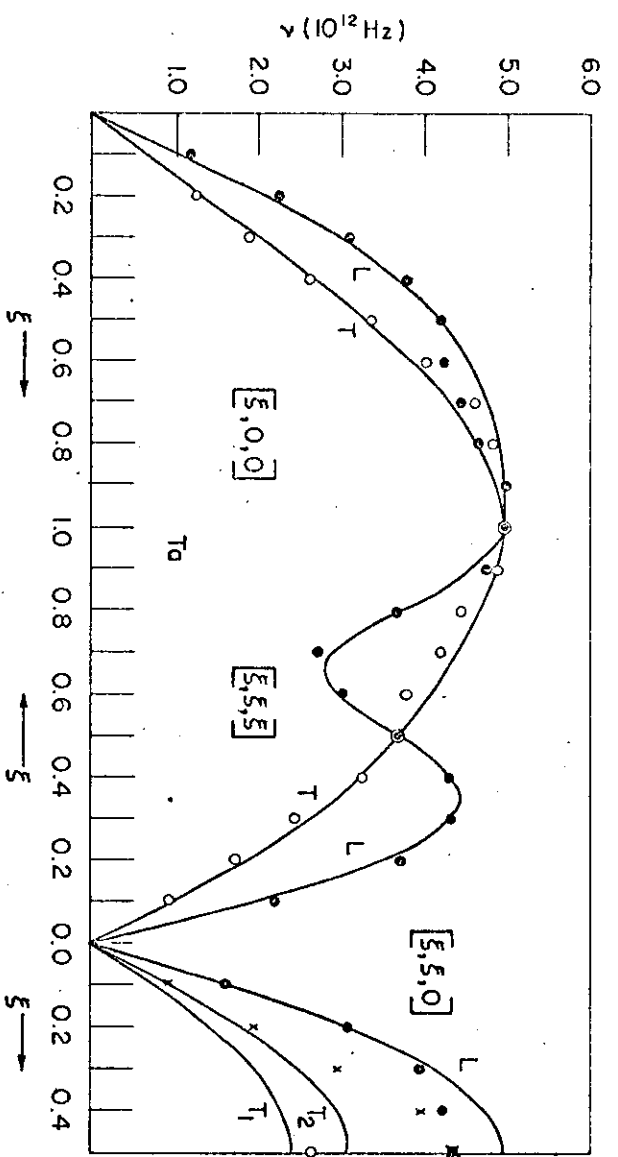


Fig. VI.24 - Curva de dispersão para o Tântalo (— calculada) e (●, ○, x ref. 43)

Fig. VI.27 - Curva de dispersão para o α -Ferro (— calculada) e (●, ○, x ref. 47)

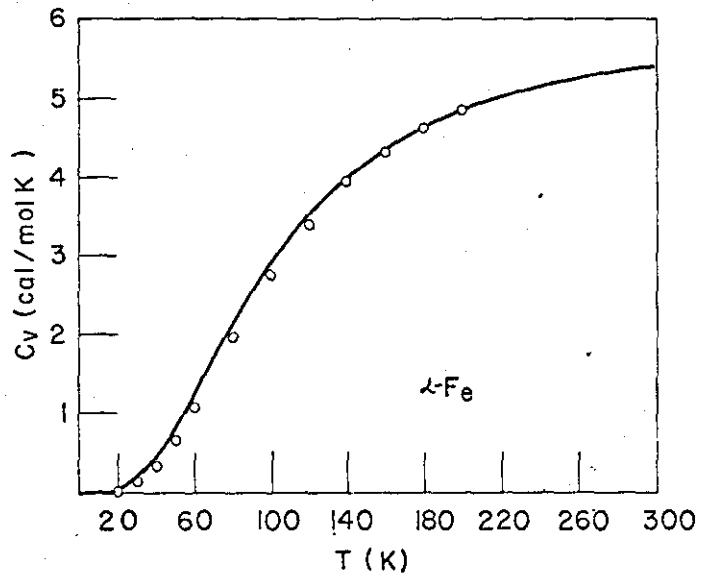
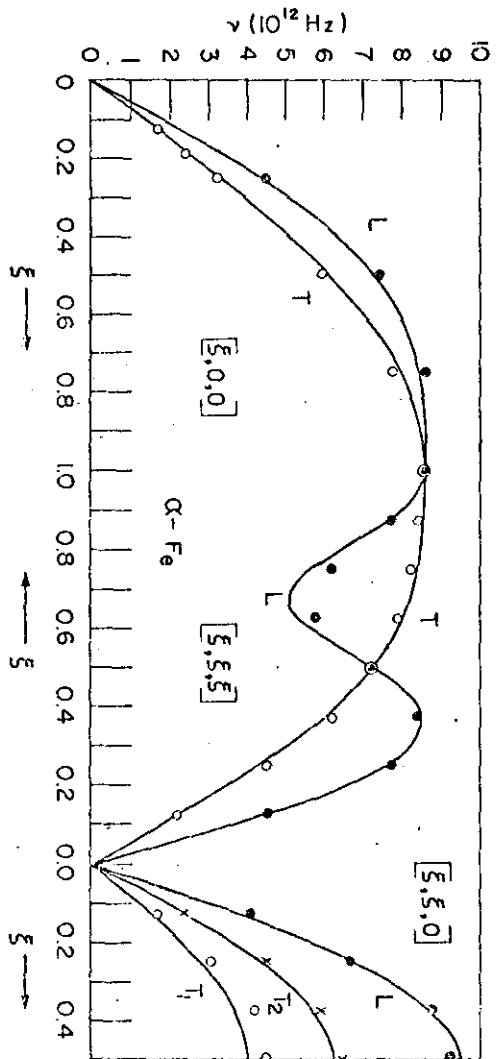


Fig.VI.28 - Curva (C_v -T) para o α -Ferro (— C_v calculada) e (o ref. 71)

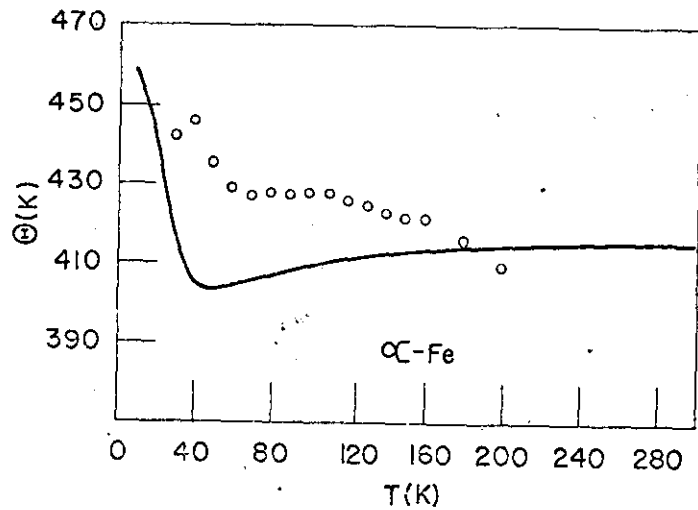


Fig. VI.29 - Curva (θ -T) para o α -Ferro (— θ calculada) e (o ref.71)

Fig.VI.31 - Curva de dispersão para o Cromo (—calculada) e (●,○,x ref. 49)

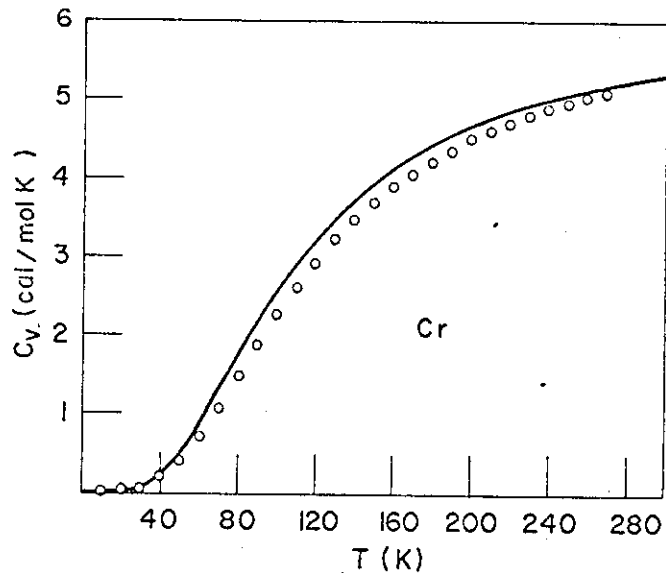
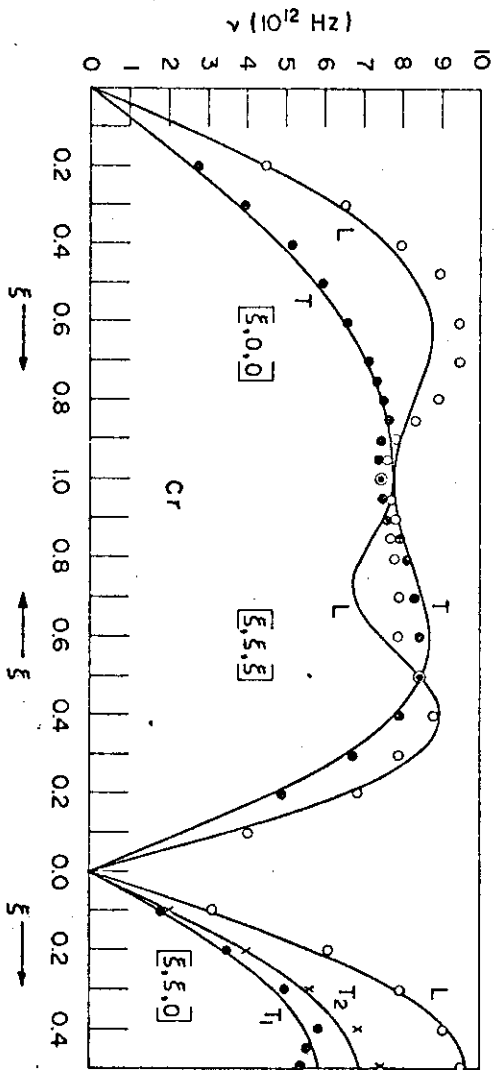


Fig.VI.32 - Curva (C_v-T) para o Cromo (—calculada) e (○ ref. 68)

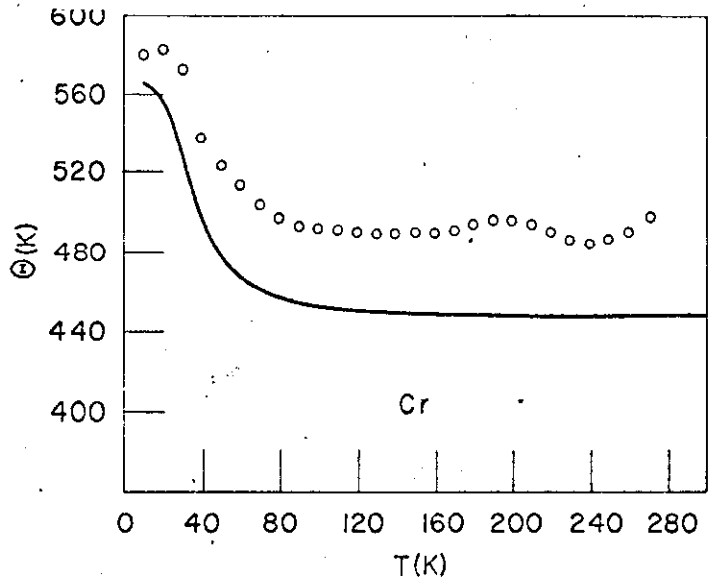


Fig.VI.33 - Curva (Θ-T) para o Cromo (—calculada) e (○ ref.68)

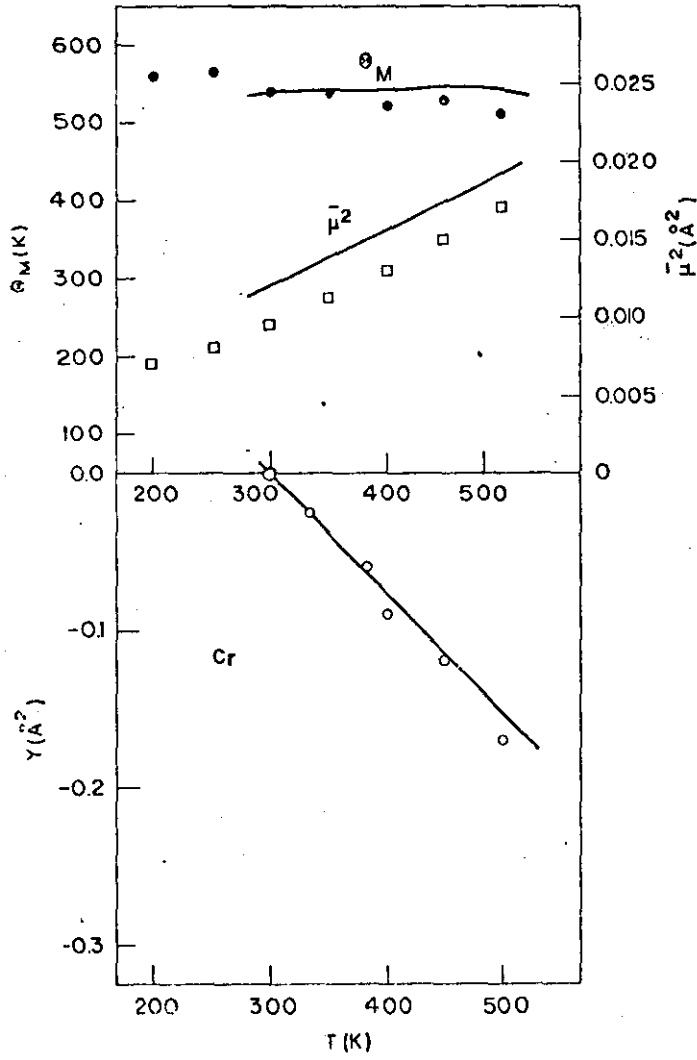


Fig. VI.34 - Dependência com a temperatura de Y , u^2 e Θ_M do Cromo (— calculada) e (o, ●, □ ref. 75)

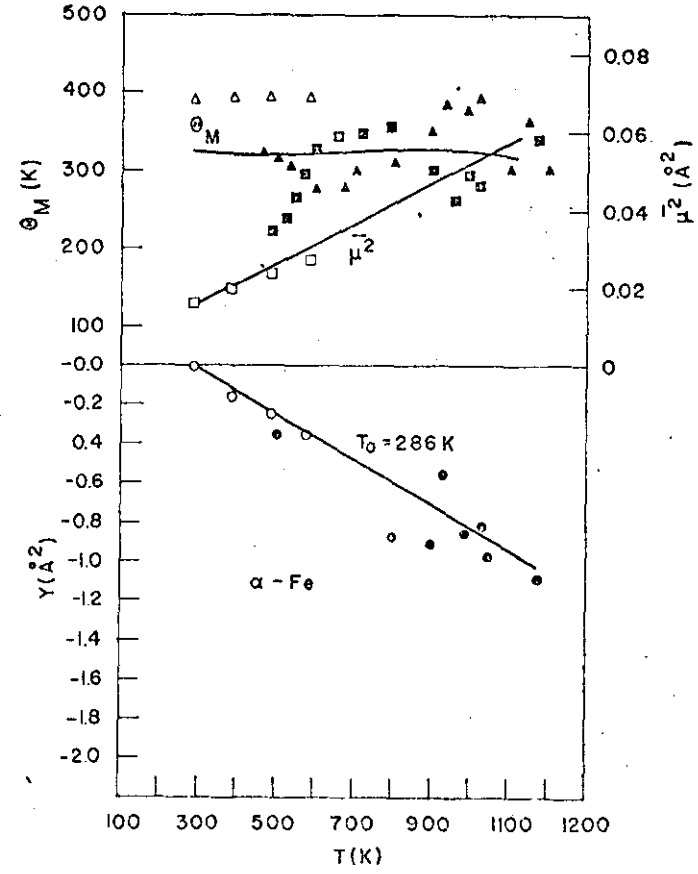


Fig. VI.30 - Dependência com a temperatura de Y , u^2 e Θ_M do α -Ferro (---- calculada) (Δ , □, o ref. 76) e (\blacksquare , \blacktriangle , \bullet ref. 78)

C O N C L U S ã O

Neste trabalho propomos um modelo fenomenológico para estudar a dinâmica de rede de metais bcc. Em nosso modelo consideramos a interação ion-ion como sendo central e angular, sendo a central com base no trabalho de Born-von Kármán e a angular com base no trabalho de de Launay. Consideramos ainda a interação elétron-ion através de um potencial coulombiano blindado segundo o modelo de Lax modificado por Krebs. Com este modelo testamos, pela primeira vez, os efeitos das funções de blindagem de Lindhard, Hubbard, Geldart e Vosko, e Singwi et al.

Nossas previsões teóricas para as curvas de dispersão estão bem próximas dos dados experimentais principalmente para os metais alcalinos; os elementos de transição em geral apresentam bastante anomalias que não são previstas por modelos fenomenológicos.

Kohn (77) foi quem primeiro mostrou que as interações entre os elétrons de condução e as vibrações da rede podem dar origem à anomalias observáveis nas relações de dispersão. Esse comportamento anômalo está relacionado com a superfície de Fermi, a qual não estamos considerando com detalhes neste trabalho.

Foi considerado também o cálculo das propriedades térmicas dos metais bcc com base no modelo apresentado para se testar a sua aplicabilidade quando se abrange todo o espectro de frequências. Entre essas propriedades encontram-se o calor específico, a temperatura de Debye e fator de Debye-Waller, o deslocamento quadrático médio e a temperatura característica de Debye. Uma análise comparativa dos resultados experimentais com as nossas previsões teóricas mostram que os resultados apresentados estão de acordo, senão quantitativamente pelo menos qualitativamente, com os experimentais. Com exceção do elemento Cromo que apresentou alguns resultados totalmente inesperados. Alguns comentários sobre o comportamento desse elemento são encontrados na ref. (49).

A teoria aqui desenvolvida pode ainda ser aplicada para algumas outras propriedades tais como parâmetro de Gruneisen, resistividade elétrica e condutividade térmica dos metais.

Nós gostaríamos de fazer comentários críticos acerca dos efeitos das várias funções dielétricas no cálculo das frequências de fonons de metais.

Deve ser notado que para se calcular as constantes de forças atômicas nós fazemos o limite da matriz dinâmica para $q \rightarrow 0$. Assim procedendo as diferentes formas das funções dielétricas dão o mesmo resultado (V.4 e V.5). Isso é devido à introdução do módulo de rigidez volumétrico do gás de elétrons (K_e) no limite de longos comprimentos de ondas o que faz com que seja impossível detectar o valor absoluto da blindagem eletrônica, nos metais, nesse limite.

Nós, então, tentamos calcular os efeitos das funções de blindagem dielétrica nas frequências de fonons calculadas nas regiões de \vec{q} grande. Foi determinado que o desvio máximo encontrado entre uma função e outra para máximo \vec{q} (zona de Brillouin) nunca excede mais do que 1,5% (um e meio por cento).

Para se distinguir o efeito da blindagem dielétrica nos fonons calculados, nós devemos encontrar os parâmetros do modelo em diferentes valores de \vec{q} mas não no limite de $\vec{q} \rightarrow 0$. Nós tentaremos desenvolver esse trabalho num futuro próximo. Mas, nós não estamos muito certos de que nós obteríamos resultados inteiramente diferentes do que aqueles encontrados presentemente. Pois, nos modelos fenomenológicos a interação elétron-ion entra como parte referente à perturbação somente.

Assim, nós pudemos encontrar somente o efeito de blindagem dielétrica para uma parte da frequência total para qualquer vetor de onda. Nós não temos meios de corrigir qualquer erro se tiver sido cometido, de alguma maneira como em nosso modelo. A melhor maneira de levar em conta adequadamente o efeito da blindagem dielétrica nos fonons é usar modelos em primeiros princípios.

R E F E R Ê N C I A S

- (1) A.Einstein - Ann.Phys. 22, 180 (1907)
- (2) P.Debye - Ann.Phys. 39, 789 (1912)
- (3) M.Born e T.von Kármán - Z.Physik 13, 297(1912);14,15(1913)
- (4) M.Blackman - Proc.Roy.Soc. A148, 365 (1935);A148,384(1935);
A149, 117 (1935)
- (5) M.Shimizu e H.Niu - J.Phys.Soc.Japan 17, 577 (1962)
- (6) M.Born e C.H.Begbie - Proc.Roy.Soc. A188, 179 (1947)
- (7) G.W.Lehman, T.Wolfram e R.E.de Wames - Phys.Rev.128, 1593
(1962)
- (8) J.de Launay - Solid State Physics 2, 220 (1956)
- (9) B.C.Clark, D.C. Gazis e R.F.Wallis - Phys.Rev.134,A1486
(1964)
- (10) J.de Launay - J.of Chem.Phys. 21,11, 1975(1953)
- (11) A.B.Bhatia - Phys.Rev. 97,2,363(1955)
- (12) P.K.Sharma e S.K.Joshi - J.of Chem.Phys.39,10,2633(1963)
- (13) T.Toya - Inelastic Scattering of Neutrons, 1,25(1965)IAEA
(Viena)
- (14) K.Krebs - Phys.Rev. 138, A143(1965)
- (15) J.Lindhard - Kgl.Danske Videnskab.Selskab.Mat-Fis.Medd.28,
8 (1954)
- (16) J.Hubbard - Proc.Roy.Soc. A240,359(1957);A243,336(1957)
- (17) D.J.W.Geldart e S.H.Vosko - Can.J.Phys. 44,2137 (1966)
- (18) K.S.Singwi,M.P.Tosi,R.H.Land e A.Sjolander - Phys.Rev.176,
589(1968);B1, 1044 (1970)
- (19) "Theory of Anharmonic Effects in Cristals" - Solid State
Phisics, vol. 12, Academic Press (1961)
- (20) K.Fuchs - Proc.Roy.Soc. A153,622(1935); A157,444(1936)
- (21) "An Introduction to Lattice Dynamics" - A.K.Ghatak e L.S.
Kothari, Addison-Wesley Publishing (1972)
- (22) Tese de Doutorado - R.Cavalheiro - I.F.G.W.(1974)UNICAMP
- (23) "The Theory of the Properties of Metals and Alloys" -N. F.
Mott e H.Jones - Dover Publications Inc. New York (1958)
- (24) P.A.M.Dirac - Proc.Cambridge Phil.Soc.26, 376 (1930)
- (25) M.M.Shukla e F.P.Camargo - Ciência e Cultura 26 (1974)
- (26) K.Krebs - Phys.Letters 10, 12 (1964)
- (27) M.Lax - Proc.Int.Conf. on Lattice Dynamics A24,Copenhagen
(1963)
- (28) J.S.Langer e S.H.Vosko-J.Phys.Chem.Sol.12,196(1969)

- (29) D.Pines - Solid State Physics 1, 367 (1955)
- (30) E.J.Woll e W.Kohn - Phys.Rev. 126,1693 (1962)
- (31) "The Theory of Quantum Liquids" - D.Pines e P.Nozieres -W.A. Benjamin Inc. - New York (1966)
- (32) M.Blackman - Handbuch der Physik (ed.S.Flügge) VII-1, 325 (1955)
- (33) Tese de Mestrado - H.Closs - I.F.G.W. (1974) UNICAMP
- (34) "The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays" -R.W. James (G.Bell and Sons, London, 1954)
- (35) A.D.B.Woods, B.N.Brockhouse, R.H.March e A.T.Stewart -Phys. Rev. 128, 1112 (1962)
- (36) H.G.Smith, G.Dolling, R.MNicklow, P.R.Vijayaraghavan e M.K. Wilkinson - Neutron Inelastic Scattering (IAEA)Viena, vol.I, 149 (1968)
- (37) R.A.Cowley, A.D.B.Woods e G.Dolling - Phys.Rev.150,487(1966)
- (38) J.R.D.Copley, B.N.Brockhouse e S.H.Chen - Neutron Inelastic Scattering (IAEA), vol.I, 209 (1968)
- (39) R.H.Martinson - Phys.Rev. 178, 902 (1969)
- (40) T.Slotwinski e J.Trivisonno - J.Phys.Chem.Solids 30, 1276 (1968)
- (41) W.R.Marquardt e J.Trivisonno - J.Phys.Chem.Solids 26, 273 (1965)
- (42) E.J.Gutman e J.Trivisonno - J.Phys.Chem.Solids 28, 805(1967)
- (43) A.D.B.Woods - Phys.Rev. 136, 3A,A781 (1964)
- (44) F.H.Featherston e J.R.Neighbours - Phys.Rev. 130, 4 (1963)
- (45) D.I.Bolef - J. Of Applied Physics 32, 1, 100 (1961)
- (46) Y.Nakagawa e A.D.B.Woods - "In Lattice Dynamics" - ed.R. F. Wallis (London) 39 (1965)
- (47) B.N.Brockhouse, H.E.Abou-Helal e E.D.Hallman - Sol.St.Comm. 5, 211 (1967)
- (48) J.A.Rayne e B.S.Chandrasekhar -Phys.Rev. 122, 6, 1714 (1961)
- (49) W.M.Shaw e L.D.Muhlestein - Phys.Rev. B, 4, 3, 969 (1971)
- (50) D.I.Bolef e J.de Klerk - Phys.Rev. 129, 3, 1063 (1963)
- (51) A.D.B.Woods e S.H.Chen - Sol.St.Comm. 2, 233 (1964)
- (52) S.H.Chen e B.N.Brockhouse - Sol.St.Comm. 2, 73 (1964)
- (53) F.Simon e W.Zeidler - Z.Physik Chem. 123, 383 (1926)
- (54) J.D.Filby e D.L.Martin - Proc.Roy.Soc.(London), A276,187 (1963)
- (55) D.L.Martin - Proc.Roy.Soc.(London), A254, 433 (1960)
- (56) F.Simon e R.C.Swain - Z.Physik Chem. B28, 189 (1935)
- (57) D.L.Martin - Proc.Roy.Soc.(London), A254, 444 (1960)
- (58) J.D.Filby e D.L.Martin - Proc.Roy.Soc.(London), A284,83(1965)

- (59) C.A.Krier, R.S.Craig e W.E.Wallace - J.Phys.Chem. 61,522 (1957)
- (60) L.M.Roberts - Proc.Soc. B70,774 (1957)
- (61) D.H.Parkinson e J.E.Quarington - Proc.Phys.Soc. A68, 762 (1955)
- (62) W.H.Lien e N.E.Phyllips - Phys.Rev. 133A,1375 (1964)
- (63) F.D.Manchester - Can.J.Phys. 37,525 (1960)
- (64) D.C.McCollum e H.B.Silsbee - Phys.Rev. 127,119 (1962)
- (65) D.L.Martin - Phys.Rev. 124,438 (1961)
- (66) D.L.Martin - Proc.Roy.Soc. (London) A263,378 (1961)
- (67) V.K.Clusius e C.G.Losa - Z.Naturforschg.10a,939 (1955)
- (68) V.K.Clusius e P.Franzosini - Z.Naturforschg. 17a, 522 (1962)
- (69) V.K.Clusius e P.Franzosini e V.Piesbergen - Z.Naturforschg. 15a,728 (1960)
- (70) V.K.Clusius e P.Franzosini - Z. Naturforschg. 14a,99 (1959)
- (71) K.K.Kelly - J.Chem.Phys. 11,16 (1943)
- (72) D.L.Price, K.S.Singwi e M.P.Tosi - Phys.Rev. B2,2983 (1970)
- (73) E.A.Stern - Phys.Rev. 121,397 (1961)
- (74) R.H.V.M.Dawton - Proc.Phys.Soc. (London), 49,294 (1937)
- (75) R.H.Wilson, E.F.Skelton e J.L.Katz - Acta Cryst. 21, 635 (1966)
- (76) C.W.Haworth - Phil.Mag. 5,1299 (1960)
- (77) W.Kohn - Phys.Rev.Letters 2,393 (1959)
- (78) P. Debrunner and R. J. Morinson , Rev. Mod. Phys. 36 , 463 (1964)

TRABALHOS BASEADOS NA PRESENTE TESE

1. "An angular force model for lattice dynamics of body centered cubic metals" .
M.M. Shukla, H.Closs and M.C.Oliveros
Acta Physica Polonica (in press)

2. "Elastic forces versus lattice vibrations in alkali metals".
M.C. Oliveros and M.M. Shukla
Physical Review (to be submitted)

3. "The lattice vibrations in B.C.C. transition metals".
M.C. Oliveros and M.M. Shukla
J. Phys. Chem. Solids (to be submitted)

E R R A T A

1. Na equação (II.3) à página 8 em vez de $u_j(1)$ leia-se $u_j(1')$
2. Na equação (II.3) à página 8 em vez de $V_{ji}(11')$ leia-se $V_{ji}(1'1)$
3. Na equação (II.8) à página 10 em vez de $F_i(1')$ leia-se $F(1')$
4. Na equação (II.9) à página 10 em vez de $F_i(1')$ leia-se $F(1')$
5. Na equação (II.10) à página 10 em vez de $F_i(1')$ leia-se $F_i(1')$
6. Na equação (III.12) à página 18 em vez de $=9(C_{12} + 2C_{44} - C_{11})$
leia-se $=(9/16)(C_{12} + 2C_{44} - C_{11})$
7. Na equação (III.12) à página 18 em vez de $K=C_{12} - C_{44}$ leia-se
 $K=C_{11} - C_{44}$
8. Na equação (III.14) à página 19 em vez de $\dots dr$ leia-se $\dots d^3 r$
9. Na equação (III.30) à página 23 em vez de $f(t)=\dots \ln \frac{1+t}{1-t}$ leia-se
 $f(t)=\dots \ln \frac{1+t}{1-t}$
10. Na fig. VI.3 à página 50 em vez de bcc+bcc leia-se bcc+hcp
11. Na equação (IV.3) à página 29 em vez de $k_c'^2$ leia-se $k_c^2(P)$