

ANÁLISE TERMODINÂMICA DO ESPECTRO DE ESPALHAMENTO
QUASE-ELÁSTICO DE LUZ POR CRISTAIS

Armando Fernandes da Silva Moreira

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
BIBLIOTECA

Abril 1977

ÍNDICE

CITAÇÕES	i
DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I: Noções Sobre a Termoplasticidade de Cristais	
I.1 - O Tensor de Deformação	14
I.2 - O Tensor de Tensão	22
I.3 - Termodinâmica do Equilíbrio em Cristais	26
I.4 - Termodinâmica de Processos Irreversíveis em Cristais	
a. As Duas Hipóteses Fundamentais	40
b. Processos Irreversíveis e Dissipação de Energia	42
c. Condução de Calor	50
d. Fricção Interna	53
e. Relaxação Térmica	57
I.5 - Flutuações Termodinâmicas em Cristais	
a. Flutuações Termodinâmicas e a Variação de Entropia	70
b. A Distribuição Gaussiana de Flutuações Termodinâmicas	72
c. Flutuações Termodinâmicas em Sólidos Cristalinos	75
I.6 - A Notação de Seis Índices	82
CAPÍTULO II: Formulação Quântica do Espalhamento de Luz	
a. A Interação	85
b. Tratamento Perturbativo da Interação	89
c. A Aproximação de Longo Comprimento de Onda	91
d. O Espectro da Luz Espalhada	96

CAPÍTULO III: Análise Termodinâmica do Espectro de Espalhamento Quase-Elástico de Luz por Cristais: Aplicação ao KH_2PO_4

III.1- Formulação do Problema	104
III.2- Escolha da Geometria de Espalhamento	112
III.3- Espalhamento de Luz por Flutuações de Deformação e Temperatura no Material KH_2PO_4	
a. O Espectro	123
b. A Intensidade Integrada	154
III.4- Relaxação Térmica e o Espectro de Espalhamento Quase-Elástico de Luz por KH_2PO_4	169

CAPÍTULO IV: Considerações Finais 193

REFERÊNCIAS: 197

FIGURAS:	
Figura 1 - "Pico central" no espectro de espalhamento quase-elástico de luz pelo KDP	2
Figura 2 - Relações geométricas entre pontos no interior de um sólido deformado	17
Figura 3 - Análise termodinâmica do espectro de espalhamento quase-elástico de luz por cristais	110
Figura 4 - Representação qualitativa do espectro de espalhamento quase-elástico de luz pelo KDP	153
Figura 5 - Influência da relaxação térmica sobre a linha Rayleigh	192

"A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different kinds of things it relates, and the more extended is its area of applicability. Therefore the deep impression that classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, within the framework of applicability of its basic concepts, it will never be overthrown."

(Albert Einstein (1949), citado por
C. Kittel em "Thermal Physics")

"Now when we say that a theory of mathematical physics is correct, all we mean is that the various mathematical consequences we can extract from its equations call for the existence of physical phenomena which experiment has succeeded in verifying. On the other hand, if your mathematical anticipations do not tally with experimental verification, we must recognise that our theory is incorrect. This does not mean that it is incorrect from a purely mathematical point of view, for in any case it exemplifies a possible rational world; but it is incorrect in that it does not exemplify our real world. We must then assume that our initial equations were in all probability bad translation of the physical phenomena they were supposed to represent."

(A.D'Abrom "The Evolution of Scientific Thought from Newton to Einstein")

"The things with which we concern ourselves in science appear in myriad forms, and with a multitude of attributes. For example, if we stand on the shore and look at the sea, we see the water, the waves breaking, the foam, the sloshing motion of the water, the sound, the air, the winds and the clouds, the sun and the blue sky and light; there is sand and there are rocks of various hardness and permanence, color and texture. There are animals and seaweed, hunger and disease, and the observer on the beach; there may be even happiness and thought. Any other spot in nature has a similar variety of things and influences. It is always as complicated as that, no matter where it is. Curiosity demands that we ask questions, that we try to put things together and try to understand this multitude of aspects as perhaps resulting from the action of a relatively small number of elemental things and forces acting in an infinite variety of combinations."

(R.P. Feynman "The Feynman Lectures on Physics")

DEDICATÓRIA

À minha esposa Vera Sílvia,

Pela compreensão e amor com que se adaptou ao ingrato papel de esposa de estudante;

Pelos fins-de-semana dedicados ao trabalho e não, como de direito, ao lazer;

Pela aceitação paciente de estados de espírito que oscilavam abruptamente entre uma confiança ilimitada e uma frustração total;

Pela comunicação negada em consequência de um diálogo que com frequência eu mantinha comigo mesmo;

Pelas decepções (muitas) e alegrias (também muitas) compartilhadas;

Por esses dois tesouros que são nossas filhas Patrícia e Érica, raios de sol mesmo no meio de tempestades emocionais;

Por tudo isso e por outras razões que eu porventura já tenha esquecido,

Eu dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, que por seu exemplo despertou em mim interesse e respeito pela busca de riqueza intelectual;

À minha mãe, que durante a minha infância e adolescência proporcionou a tranquilidade indispensável a essa busca;

À minha avó Elvira, que com suas histórias sobre os antepassados de que ela se orgulhava (e dos quais eu também me orgulho) me indicou exemplos de procedimento moral e de aspirações que ainda hoje influenciam o meu próprio procedimento e as minhas aspirações;

À tia Sílvia, pela mão que nos estendeu em horas de necessidade;

Ao Prof. Paulo Roberto de Paula e Silva, amigo acima de tudo, por ter aguentado todas as minhas manifestações de "insubordinação intelectual" e sem cujas grandeza de caráter e integridade ética o presente trabalho não teria vindo à luz;

Ao Prof. Sérgio Pereira da Silva Porto, pela amizade nas ocasiões importantes e, em particular, por um conselho certo na hora certa;

Ao Prof. Pedro da Rocha Andrade (in memoriam) por ter sido o portador deste conselho;

À Júlia, ao Moisés e ao André, que sempre satisfizeram com presteza a minha "sede" insaciável por cópias xerográficas;

À Rosa e Maria Inês, pela atraente composição gráfica da apresentação desta tese;

À Marta, pela exímia confecção das figuras da presente tese;

À minha esposa, pelo perfeito trabalho de datilografia,

Os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Uma metodologia é proposta que permite a análise sistemática do espectro de espalhamento quase-elástico de luz por cristais. Especificadas a geometria de espalhamento e a simetria do cristal, a metodologia leva à determinação do número de componentes espectrais e das formas, larguras e intensidades relativas das mesmas em termos de um certo número de parâmetros termodinâmicos.

A metodologia envolve:

1. a obtenção de equações para as variáveis termodinâmicas do cristal levando em conta processos irreversíveis de dissipação de energia;
2. a solução das mesmas para o vetor de espalhamento escolhido e a dada simetria cristalina;
3. a determinação do espectro através da hipótese de Onsager, que relaciona as soluções obtidas com as funções de correlação das mesmas variáveis.

A título de ilustração, a metodologia foi aplicada ao material KH_2PO_4 (KDP), destacando-se os seguintes resultados (válidos para a geometria de espalhamento escolhida): 1. a linha de Rayleigh é lorentziana e as de Brillouin têm a forma de linhas de ressonância; 2. as larguras das linhas são proporcionais à difusividade térmica (Rayleigh) e a um coeficiente de viscosidade (Brillouin).

Para o mesmo material, foi também levado em conta um possível processo de relaxação térmica, caracterizado fenomenologicamente por um calor específico interno e um tempo de relaxação. Esse processo conduz ao aparecimento de uma nova linha (lorentziana) e pode levar a um aumento substancial na intensidade da linha Rayleigh (comportamento típico de um "pico central").

INTRODUÇÃO

Desde 1971, o estudo de transições de fase estruturais em cristais tem-se caracterizado por uma atividade intensa, tanto teórica como experimental, no contexto da componente espectral conhecida na literatura especializada como um "pico central".

Verificou-se experimentalmente num certo número de materiais que exibem transições de fase de segunda ordem que a intensidade integrada da componente central do espectro característico da "resposta" do material a "influências" dinâmicas externas (tais como neutrons, raios-X ou luz) é uma função muito sensível da temperatura à medida que essa se aproxima da temperatura de transição de fase.

Uma componente central dependente da temperatura é o que se chama de pico central (cf. Figura ()).

Acredita-se que picos centrais devam ser comuns a todas transições de fase estruturais de segunda ordem. Em outras palavras, o consenso é de que o estudo de picos centrais diz respeito a uma propriedade fundamental de tais transições, ao invés de um fenômeno peculiar a um material específico ou a uma classe particular de materiais.

Contudo, uma análise da volumosa literatura já produzida sobre o assunto indica que, até agora, o problema tem sempre sido alvo de uma abordagem microscópica, uma abordagem que parte da hipótese de que um modelo microscópico particular

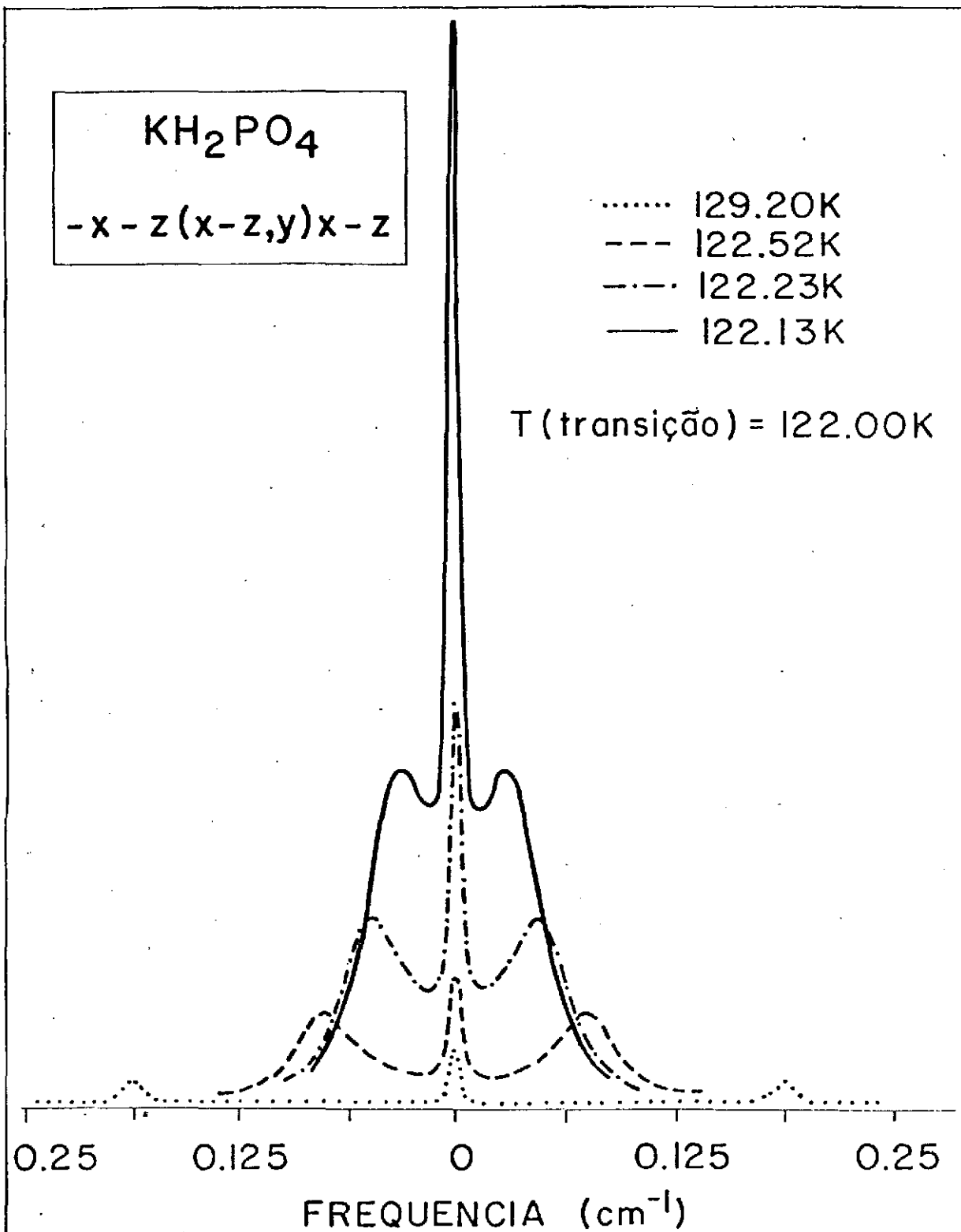


FIG.1 "Pico central" no espectro de espalhamento quase-elástico de luz pelo KDP (N.Lagakos e H.Z.Cummins - Phys.Rev.B 10,1063 (1974).

descreve adequadamente a física do problema.

Via de regra, a abordagem microscópica usual tem envolvido inúmeras "versões" do conceito de modos acoplados, versões essas que, embora engenhosas, até agora falharam em suas tentativas de propiciar uma descrição satisfatória, mesmo nos casos em que dados experimentais eram disponíveis, de características importantes do pico central, tais como a sua largura de linha e o seu pêso espectral relativo.

Além disso, o pico central é apenas um dos componentes (ainda que no momento seja o componente "da moda") do espectro quase-elástico de um dado material.

(Convém relembrar que o espectro quase-elástico pode ser definido como sendo aquela porção do espectro total de resposta de um dado material a "influências" dinâmicas aplicadas ao mesmo que consiste das componentes espectrais compreendidas entre a origem das frequências e uma "distância" igual a não mais que algumas larguras de linha da componente central.)

Por conseguinte, o estudo de picos centrais deveria, a rigor, envolver a análise do espectro quase-elástico como um todo, pois na maioria dos casos é difícil justificar o tratamento do pico central como uma componente espectral independente, uma componente que não "interage" com as outras.

A presente tese tem por finalidade exatamente apresentar uma metodologia que propicia uma descrição detalhada de todo o espectro de espalhamento quase-elástico de luz por cris-
tais incluindo, em princípio, possíveis picos centrais (obser

vados pela primeira vez por Lagakos e Cummins (1974), Fig. 1)

É demonstrado na presente tese que a termodinâmica de processos irreversíveis permite a obtenção de expressões analíticas explícitas para as larguras de linha, formas de linha e pesos relativos das várias componentes espectrais de que é composto o espectro da luz espalhada quase-elasticamente por cristais em termos de um certo número de parâmetros termodinâmicos .

Equações são obtidas que descrevem certos processos irreversíveis de dissipação de energia em cristais (condução de calor, fricção interna, transferência de energia para graus de liberdade "internos") e a metodologia envolve a solução de tais equações (algébricas) dadas duas informações:

1. a simetria cristalina;
2. a geometria de espalhamento

A metodologia é completamente geral, o volume de manipulações algébricas dependendo da simetria do cristal em consideração, da escolha da geometria de espalhamento e do número de processos irreversíveis que se deseja levar em conta.

Até, a presente tese, relações ainda não haviam sido estabelecidas entre as formas de linha e as larguras de linha das componentes espectrais envolvidas no espalhamento quase-elástico de luz e os parâmetros termodinâmicos do cristal, como já foi feito para líquidos (Mountain 1966).

Com efeito, até agora a pesquisa experimental sobre o espalhamento quase-elástico de luz por cristais tem quase que exclusivamente se restringido ao espalhamento Brillouin pelos modos acústicos do cristal, permitindo tais experiências tão somente a determinação dos coeficientes elásticos e fotoelásticos do cristal (estas a partir da intensidade integrada de espalhamento, aquelas a partir das posições das linhas Brillouin; cf. Cummins e Schoen 1972).

Quanto à componente central do espectro (a assim chamada linha Rayleigh), pode-se dizer que só muito recentemente, desde a descoberta de picos centrais, é que maior atenção teórica e experimental tem sido dedicada à mesma, a falta de atenção e motivação anteriores provavelmente sendo consequência de problemas de resolução instrumental. Com efeito, foi só no ano passado (Lyons e Fleury 1976) que a linha Rayleigh num cristal foi pela primeira vez resolvida (constatando-se um comportamento "tipo pico central" da mesma).

Por analogia com os trabalhos sobre líquidos, é de se esperar alguma relação entre as larguras e formas de linha das componentes espectrais e os processos dissipativos relevantes a cristais.

Contudo, a anisotropia intrínseca aos cristais, em contraposição à isotropia que caracteriza pelos menos os líquidos mais simples, é, na opinião do presente autor, a razão pela qual tal relação não foi estabelecida, nem por conseguinte analisada de maneira sistemática.

A metodologia apresentada na presente tese constitui um "algoritmo" que permite tal análise sistemática para cristais de qualquer simetria.

Um exemplo ilustrativo da utilização da metodologia (para um cristal tetragonal) indica claramente, por um lado, que as manipulações algébricas envolvidas no tratamento de um cristal não são necessariamente mais complicadas, como em geral se presume, do que aquelas envolvidas no tratamento de um líquido isotrópico, desde que a geometria de espalhamento seja criteriosamente escolhida.

Por outro lado, o exemplo também demonstra que afirmações de natureza geral feitas sobre as características dos espectros de cristais baseadas em analogias com as características correspondentes dos espectros de líquidos são em princípio inadequadas e em geral inexatas.

O material KDP (KH_2PO_4 , fosfato di-hidrogenado de potássio) foi escolhido como exemplo por ser um material de interesse atual e um para o qual a maioria dos parâmetros termodinâmicos relevantes é conhecida e facilmente acessível.

Escolheu-se uma geometria de espalhamento em ângulo reto que permite uma caracterização quantitativa das consequências de se levar em conta a dependência como função da temperatura da polarizabilidade ótica do cristal (que se manifesta macroscopicamente através de um índice de refração dependente da temperatura).

Incluindo somente os processos irreversíveis de con

dução de calor e fricção interna, a aplicação de metodologia ao KDP para a dada geometria de espalhamento conduz aos seguintes resultados:

1. O espectro consiste de tres componentes: duas linhas Brillouin, uma em cada lado da origem e a distâncias iguais desta, e uma linha Rayleigh centrada na origem (ainda que se pense que tal resultado representa a constatação do óbvio, os dois exemplos discutidos na presente tese indicam claramente que o número de "componentes" no espectro quase-elástico só é limitado, a rigor, pelo número de processos de dissipação de energia que se deseja, ou se é forçado, a levar em conta);

2. A linha Rayleigh tem forma de linha lorentziana;

3. As linhas Brillouin não são lorentzianas e têm a forma de linhas de ressonância;

4. As larguras das tres linhas (cf. Figura) são proporcionais a K^2 , onde K é o módulo do vetor de espalhamento. Os coeficientes de proporcionalidade são um coeficiente de viscosidade (linhas Brillouin) e um coeficiente de difusividade térmica (linha Rayleigh);

5. Nas formulações usuais (e.g. Benedek e Fritsch 1966, Griffin 1968, Cummins e Schoen 1972), somente o espalhamento de luz resultante da variação do índice de refração em função da deformação é levado em conta. Devido à variação do índice de refração em função da temperatura, verificou-se

que a intensidade integrada "na" componente Rayleigh a 300 K (temperatura para a qual todos os dados experimentais necessários são conhecidos) é 25% maior do que a intensidade prevista pela formulação usual. A 130 K (o KDP exhibe uma transição de fase estrutural a 122 K) estimou-se que a intensidade poderia ser até tres vezes maior que a prevista.

No contexto de processos irreversíveis em cristais, investigou-se também na presente tese a possibilidade de que energia poderia ser transferida para certos graus de liberdade "internos" (não especificados). Foi suposto que tais graus de liberdade poderiam ser caracterizados por uma temperatura interna (por hipótese independente da deformação) e poderiam ser levados em conta fenomenologicamente através da introdução de um calor específico interno e um tempo de relaxação (o tempo necessário para que a temperatura interna atinja a temperatura "total" do cristal).

O efeito de uma relaxação térmica desse tipo sobre o espectro de espalhamento quase-elástico de luz por cristais foi investigado postulando-se que o KDP, para a mesma geometria de espalhamento anterior, exhibe tal processo de relaxação.

A solução das equações da termodinâmica irreversível, incluindo agora relaxação térmica, leva aos seguintes resultados para o caso em discussão:

1. Para um tempo de relaxação arbitrário, o espec-

tro consiste de quatro componentes: como antes, duas linhas Brillouin equidistantes da origem, uma linha Rayleigh centrada na origem, e uma nova componente, uma linha de relaxação também centrada na origem;

2. A linha Rayleigh tem forma lorentziana;

3. A linha de relaxação também tem forma lorentziana;

4. Em geral as linhas Brillouin não terão nem formas lorentzianas nem de ressonância (expressões explícitas são contudo apresentadas para as formas das linhas Brillouin);

5. A largura da linha Rayleigh é, como antes, proporcional a K^2 e à difusividade térmica;

6. Para frequências de relaxação mais altas do que ou da ordem da frequência Brillouin, a largura da linha de relaxação é proporcional à frequência de relaxação e independente do vetor de espalhamento. O coeficiente de proporcionalidade depende da razão entre o calor específico "interno" e o calor específico total. Contudo, se a frequência de relaxação é da ordem da largura da linha Rayleigh, a largura da linha de relaxação depende não somente da frequência de relaxação mas também de K^2 e da difusividade térmica;

7. Se a frequência de relaxação é muito mais alta que a frequência Brillouin (equilíbrio atingido "instantaneamente"), a linha de relaxação não aparece no espectro;

8. Se a frequência de relaxação é da ordem de ou mais baixa do que a frequência Brillouin, energia é "transferi

da" das linhas Brillouin para as linhas Rayleigh e de relaxação, ambas as quais se tornam por conseguinte mais intensas. Por exemplo, para uma frequência de relaxação duas ordens de grandeza mais baixa que a frequência Brillouin, a linha Rayleigh tem a sua intensidade aumentada de um fator de quatro (cf. Figura 5) .

No Capítulo I considera-se a termoelasticidade de cristais.

O tensor de deformação e o tensor de tensão são introzuidos nas Seções I.1 e I.2, respectivamente. Discute-se também nessas seções a motivação para a introdução de tais tensores.

A termodinâmica do equilíbrio em cristais é considerada na Seção I.3. A formulação de Wallace (1972) é seguida e coletam-se nesta seção definições e resultados frequentemente utilizados na presente tese.

Na Seção I.4, equações são obtidas que descrevem tres processos irreversíveis de dissipação de energia em cristais: condução de calor, fricção interna (viscosidade) e relaxação térmica.

A equação que descreve relaxação térmica em cristais, (I.4.39), é nova. As equações que descrevem condução de calor, (I.4.5), e fricção interna (I.4.9), provavelmente não são novas, embora o presente autor não tenha encontrado referência às mesmas nas fontes convencionais (e.g. Landau

e Lifshitz (1967) e de Groot e Mazur (1962)].

A descrição de relaxação térmica em cristais é inspirada na formulação do processo análogo em líquidos devida a Mountain (1968).

Uma característica importante desta Seção I.4 é a argumentação física que acompanha a introdução de conceitos novos. Um exemplo é a argumentação que leva à utilização de variáveis termodinâmicas "internas" no estudo de processos irreversíveis. Outro é a identificação de "mecanismos" de dissipação de energia através de uma expressão fenomenológica (termodinâmica) para a energia total de um volume "infinitesimal" no interior do sistema físico.

Na Seção I.5 considera-se o problema de flutuações nas variáveis termodinâmicas adequadas a cristais, a saber, temperatura e deformação ou tensão e entropia.

O método sugerido por Einstein (1910) é descrito e aplicado a cristais (a conhecida obra de Landau e Lifshitz (1953) considera somente fluidos). Os resultados relevantes estão resumidos nas equações (I. 5.11) - (I. 5.13) e (I. 5.14) - (I. 5.16).

Na Seção I.6, por uma questão de completeza, apresenta-se a notação de seis índices.

No Capítulo II, expressões são obtidas para a distribuição de frequência e a intensidade integrada (intensidade \equiv potência/unidade de área) da luz espalhada por um sistema

arbitrário de muitas partículas em termos de funções de correlação da suscetibilidade dielétrica e de fatores geométricos que dependem da disposição experimental.

Embora expressões análogas já tenham sido obtidas para o espalhamento de luz por sistemas particulares (líquidos: Komarov e Fisher 1962, Pecora 1968; cristais cúbicos: Benedek e Fritsch 1966, Griffin 1968) o presente autor desconhece a existência de expressões análogas que tenham sido obtidas anteriormente e que exibam a generalidade e a conveniência das expressões obtidas no Capítulo I (cf. por exemplo, Loudon 1964, Cummins e Schoen 1972).

A generalidade é consequência do fato de que os resultados obtidos no Capítulo I dependem tão somente da hipótese de que a interação entre uma onda eletromagnética plana incidente e uma coleção arbitrária de partículas carregadas pode ser tratada utilizando-se a teoria de perturbação quântica (cap. 13 de Baym 1969).

A conveniência está na circunstância de que a dependência dos resultados em função da geometria de espalhamento e da simetria do sistema físico é obtida sem grande esforço e é exibida explicitamente.

Isto permite que seja facilmente estabelecida a relação entre uma dada situação experimental e as componentes do tensor de suscetibilidade dielétrica do material.

É possível também uma separação bem clara entre a geometria de espalhamento e os parâmetros termodinâmicos do

crystal (em se tratando de espalhamento quase-elástico). Em contraste, o procedimento usual, proposto por Benedek e Fritsch (1966), envolve a introdução de vetores unitários que "misturam" geometria de espalhamento e parâmetros termodinâmicos, o que vem a ser bastante inconveniente.

No Capítulo III, formula-se na Seção III.1 a sistemática de análise termodinâmica do espectro quase-elástico de luz por cristais, sistemática essa que está resumida na Figura 3.

Nas Seções III.2 - III.4 , aplica-se a análise proposta ao material KDP, obtendo-se os resultados já mencionados anteriormente nesta introdução.

No Capítulo IV, tecem-se comentários sobre a possível importância da presente contribuição.

CAPÍTULO I

NOÇÕES SOBRE A TERMOELASTICIDADE DE CRISTAIS

I.1 O TENSOR DE DEFORMAÇÃO

O estudo termodinâmico das propriedades de um sistema físico (e.g. Callen 1960) envolve, essencialmente, a seleção de um certo número (pequeno) de parâmetros macroscópicos mensuráveis e a especificação quantitativa das variações que os mesmos exibem ao se alterarem as condições externas (pressão, temperatura, campo elétrico, etc.) às quais o sistema está submetido. A termodinâmica, através do estabelecimento de relações entre "causas" e "efeitos" envolvendo tais parâmetros, permite que se obtenham informações sobre certas propriedades macroscópicas intrínsecas (essencialmente, a energia interna e a entropia) do sistema de muitos corpos com o qual se está lidando. A "ponte" entre estas propriedades macroscópicas e a constituição atômica do sistema é então propiciada pela física estatística.

O primeiro (e fundamental) passo na determinação do "perfil" termodinâmico de um sistema físico consiste pois

na escolha de um conjunto adequado de parâmetros microscópicos. É evidente que a escolha dos parâmetros dependerá do sistema em consideração bem como das propriedades específicas do mesmo que se deseja estudar. Os parâmetros poderiam ser, por exemplo, o volume, a polarização (e.g., ferroelétricos), a magnetização (e.g., ferromagnetos) e assim por diante.

É indubitável que o mais fundamental dentre tais parâmetros é o volume, pois todo sistema ocupa um certo volume no espaço, embora nem todo sistema seja polarizado, magnetizado, etc. Quando se fala em "volume", deve-se entender, é claro, não apenas volume no sentido matemático, mas também outros atributos pertinentes tais como forma e homogeneidade.

Para fluidos, é em geral suficiente especificar o volume matemático do sistema - experiências indicam que as propriedades de um sistema fluido são isotrópicas (pelo menos no caso de fluidos simples) e basta caracterizar a dependência "volumétrica" das propriedades do sistema através da variação das mesmas com a densidade.

Para sólidos em geral e, em particular, para cristais, tal caracterização é insuficiente em virtude da anisotropia intrínseca a tais sistemas. Por exemplo, para uma dada variação nas condições externas (digamos, um aumento de temperatura), é fato conhecido que a variação de uma propriedade típica do sistema (e.g. condutividade térmica) pode ser bem diferente ao longo de um eixo x escolhido da variação da mesma propriedade ao longo do eixo y.

Este resultado experimental indica que a especificação do "volume" de um sistema sólido deve propiciar informação quanto à disposição relativa das várias "porções" do sistema ao se alterarem as condições externas. A simples especificação do volume matemático de um cristal não levaria em conta, por exemplo, que o cristal poderia exibir, ao se aumentar a temperatura, expansões térmicas diferentes ao longo de duas direções escolhidas.

No caso mais geral possível, a caracterização dessa disposição relativa é uma tarefa complexa. Suponhamos, a título de ilustração, que a temperatura de um cubo de material sólido é levada até próximo do ponto de fusão por aquecimento rápido ou então que se aplicam pressões tão altas a faces opostas do cubo que uma fratura é criada no interior do mesmo. A relação matemática entre as configurações de "antes" e "depois" nesses dois casos, ou em quaisquer casos que envolvam um rearranjo drástico das várias porções do sistema é obviamente tudo menos trivial.

Contudo, uma situação particular de grande interesse prático, a saber, a situação em que a "transição" de uma configuração para outra é realizada de uma maneira contínua, se presta a uma formulação matemática bem simples.

Considere um sistema sólido num dado estado termodinâmico e dois pontos no seu interior, designados por A e B (Figura 2). O vetor posição de A (medido de uma origem arbitrária O) é \vec{r} e o do ponto B é $\vec{r} + d\vec{r}$, $|d\vec{r}|$ sendo

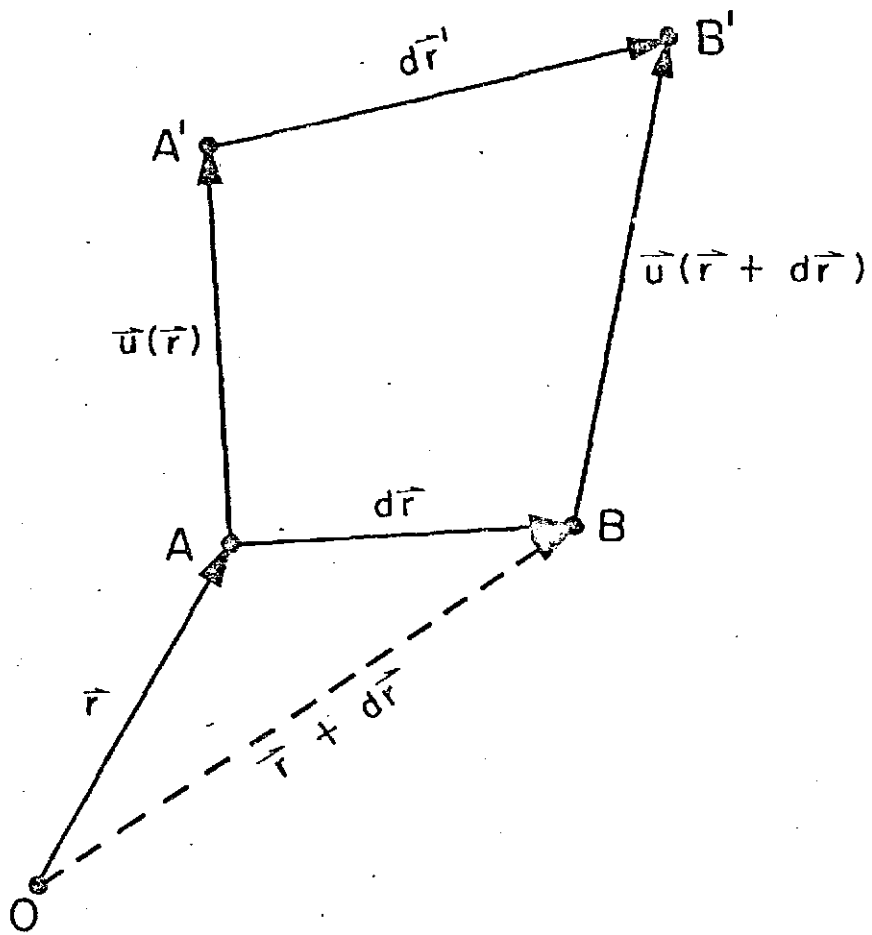


FIG.2 Relações geométricas entre pontos no interior de um sólido deformado.

portanto a distância infinitesimal [sob o ponto de vista macroscópico] entre os pontos A e B.

Suponha agora que o estado do sistema é alterado (variando-se certas condições externas) e como consequência os pontos A e B se deslocam para as posições A' e B', separadas pelo vetor $d\vec{r}'$ (cf. Figura 2).

Introduzamos agora uma função vetorial dependente da posição, $\vec{u}(\vec{r})$ (e.g. Callen 1960) que caracteriza analiticamente o deslocamento sofrido por qualquer ponto no interior do sólido quando o estado termodinâmico deste é alterado.

Da Figura 2 depreende-se que o deslocamento do ponto A é $\vec{u}(\vec{r})$, o do ponto B é $\vec{u}(\vec{r} + d\vec{r})$ sendo que

$$\vec{u}(\vec{r}) + d\vec{r}' = d\vec{r} + \vec{u}(\vec{r} + d\vec{r}) \quad (I.1.1)$$

ou seja

$$d\vec{r}' - d\vec{r} = \vec{u}(\vec{r} + d\vec{r}) - \vec{u}(\vec{r})$$

A equação (I.1.1) é uma identidade geométrica e possibilita a determinação de $d\vec{r}'$ se $d\vec{r}$ é dado e se a função $\vec{u}(\vec{r})$ é conhecida.

Fazendo a hipótese de que $\vec{u}(\vec{r})$ varia lentamente, é lícito interromper uma expansão em série de $\vec{u}(\vec{r} + d\vec{r})$ no termo linear em $d\vec{r}$, isto é,

$$\vec{u}(\vec{r} + d\vec{r}) \approx \vec{u}(\vec{r}) + \vec{\nabla} \vec{u}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

portanto a distância infinitesimal (sob o ponto de vista macroscópico) entre os pontos A e B.

Suponha agora que o estado do sistema é alterado (variando-se certas condições externas) e como consequência os pontos A e B se deslocam para as posições A' e B', separadas pelo vetor $d\vec{r}'$ (cf. Figura 2).

Introduzamos agora uma função vetorial dependente da posição, $\vec{u}(\vec{r})$ (e.g. Callen 1960) que caracteriza analiticamente o deslocamento sofrido por qualquer ponto no interior do sólido quando o estado termodinâmico deste é alterado.

Da Figura 1 depreende-se que o deslocamento do ponto A é $\vec{u}(\vec{r})$, o do ponto B é $\vec{u}(\vec{r} + d\vec{r})$ sendo que

$$\vec{u}(\vec{r}) + d\vec{r}' = d\vec{r} + \vec{u}(\vec{r} + d\vec{r}) \quad (I.1.1)$$

ou seja

$$d\vec{r}' - d\vec{r} = \vec{u}(\vec{r} + d\vec{r}) - \vec{u}(\vec{r})$$

A equação (I.1.1) é uma identidade geométrica e possibilita a determinação de $d\vec{r}'$ se $d\vec{r}$ é dado e se a função $\vec{u}(\vec{r})$ é conhecida.

Fazendo a hipótese de que $\vec{u}(\vec{r})$ varia lentamente, é lícito interromper uma expansão em série de $\vec{u}(\vec{r} + d\vec{r})$ no termo linear em $d\vec{r}$, isto é,

$$\vec{u}(\vec{r} + d\vec{r}) \approx \vec{u}(\vec{r}) + \vec{\nabla} \vec{u}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

onde o ponto (.) significa produto tensorial.

Segue-se daí que

$$d\vec{r}' - d\vec{r} = \vec{\nabla} \vec{u}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

ou, mais concisamente,

$$d\rho(\vec{r}) \equiv d\vec{r}' - d\vec{r} = \vec{D}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (I.1.2)$$

onde

$$\vec{D}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x(\vec{r})}{\partial x} & \frac{\partial u_x(\vec{r})}{\partial y} & \frac{\partial u_x(\vec{r})}{\partial z} \\ \frac{\partial u_y(\vec{r})}{\partial x} & \frac{\partial u_y(\vec{r})}{\partial y} & \frac{\partial u_y(\vec{r})}{\partial z} \\ \frac{\partial u_z(\vec{r})}{\partial x} & \frac{\partial u_z(\vec{r})}{\partial y} & \frac{\partial u_z(\vec{r})}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (I.1.3)$$

$\vec{D}(\vec{r})$ é conhecido como o tensor de deslocamento (e.g. Butkov 1968).

O que a expressão (I.1.2) nos diz é que a variação na disposição relativa de quaisquer dois pontos do sólido é determinável a partir do conhecimento de $d\vec{r}$ e do tensor de deslocamento ($\vec{D}(\vec{r})$) como função de posição.

Ora, fisicamente deve-se exigir que a descrição matemática da deformação de um sólido não se modifique se o sólido como um todo for submetido a uma translação ou a uma rotação. Uma vez que o tensor de deslocamento definido logo acima

não se anula quando o sistema de coordenadas a que ele se refere (qualquer que seja ele) é submetido a uma rotação, é necessário definir um tensor correlato que exiba as propriedades de transformação desejadas.

O tensor apropriado pode ser facilmente determinado utilizando uma identidade válida para qualquer matriz M , viz.

$$M = \frac{1}{2} (M + M^t) + \frac{1}{2} (M - M^t)$$

onde M^t é a matriz transposta de M e o fato (e.g. Goldstein 1950) de que toda matriz antisimétrica (no caso, $M - M^t$) descreve uma rotação infinitesimal própria.

A parte antisimétrica do tensor de deslocamento $\vec{D}(\vec{r})$ deve pois ser eliminada adotando-se um sistema de coordenadas apropriado. Neste novo sistema de coordenadas, a parte simétrica de $\vec{D}(\vec{r})$ define o tensor de deformação $\vec{\eta}(\vec{r})$.

Portanto:

$$\vec{\eta}(\vec{r}) = \text{tensor de deformação} = \frac{1}{2} (\vec{D}(\vec{r}) + \vec{D}^t(\vec{r}))$$

Em coordenadas cartesianas, a componente (ij) do tensor de deformação ($\vec{\eta}(\vec{r})$) é igual a:

$$\eta_{ij}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i(\vec{r})}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j(\vec{r})}{\partial x_i} \right) \quad (I.1.4)$$

É demonstrado em Callen (1960) que as componentes do tensor de deformação possuem um significado geométrico muito simples.

Com efeito, para um " elemento de volume" centrado em \vec{r} , Callen (1960) demonstra que:

1. η_{ii} é a mudança fracionária no comprimento da "aresta" do elemento de volume inicialmente paralela à direção i ;
2. $\eta_{ij} (i \neq j)$ é igual a metade da variação no ângulo entre duas "arestas" inicialmente paralelas aos eixos i e j ;
3. $\eta_{xx} + \eta_{yy} + \eta_{zz}$ é a mudança fracionária no volume do elemento considerado.

Esta interpretação tem pouco valor prático se a deformação varia com posição. Entretanto, se a deformação é homogênea através do sólido, a interpretação sugere, de imediato, as medidas que devem ser efetuadas a fim de determinar o tensor de deformação.

I.2 O TENSOR DE TENSÃO

Na formulação da termodinâmica, o conceito de trabalho mecânico desempenha um papel fundamental, uma vez que a diferença de energia interna entre quaisquer dois estados (de equilíbrio) do sistema pode ser determinada empregando-se paredes adiabáticas e medindo-se somente trabalho mecânico (e.g. Callen 1960).

Este é um resultado de grande importância, pois o mesmo indica como, através de medidas macroscópicas, acesso é propiciado a um dos mais importantes atributos de um sistema de muitos corpos, a saber, a sua energia térmica média.

Em se falando de trabalho mecânico, tem-se em mente, é claro, a aplicação de forças e os efeitos destas sobre um sistema físico. É natural pois que o estudo da termodinâmica de um sistema sólido leve à consideração das forças que lhe são relevantes.

Para tal, imagine um elemento de volume infinitesimal de forma arbitrária no interior de um sólido num dado estado termodinâmico e perguntemo-nos que forças agem sobre o mesmo.

Se nos damos conta que o sólido é composto de um número enorme de átomos interagindo de maneiras variadas, chega-se à conclusão inevitável que a região em questão (com efeito, qualquer região do sólido) está sob a influência incessante de forças que, numa escala microscópica, variam rapidamente

tanto no tempo como no espaço.

Deixado à sua própria sorte, o melhor que podemos fazer é supor, como o fizemos, que tais forças internas existem no sólido. A fim de medi-las, é necessário "acoplar" alguma influência externa ao sólido.

No processo, perde-se a maior parte dos detalhes pertinentes às forças. Com efeito, uma vez que os intervalos de tempo característicos das medidas macroscópicas de interesse termodinâmico são ordens de grandeza mais longos que as escalas de tempo dos processos atômicos, só é possível "vislumbrar" uma média da dependência temporal de tais forças microscópicas, média essa que varia muito mais lentamente com o tempo.

De maneira análoga, a dependência espacial de tais forças é também "mascarada" pelo processo de medição, manifestando-se tão somente, uma média espacial das forças, média essa que varia lentamente de ponto para ponto no interior no sólido.

Deixando de lado a sua dependência temporal, concentremos a nossa atenção numa "fotografia" das forças macroscópicas no interior do sólido, mais especificamente, aquelas que agem sobre o elemento de volume escolhido.

O estudo dinâmico do meio sólido exige que seja calculada a força total agindo sobre cada elemento de volume. Tal tarefa é simplificada sobremaneira utilizando-se o fato de que, em última análise, interessa-nos na verdade prever o comportamento dinâmico de qualquer "ponto matemático" no in

terior do sólido, isto é, o elemento de volume representa apenas um artifício conveniente, o elemento vindo a ser eventualmente "reduzido" a um ponto.

Tendo esse fato em mente, escrevamos a força (média) total \vec{F}_{total} agindo sobre o dado elemento de volume como

$$\vec{F}_{total} = \vec{F}_{volume} + \vec{F}_{superfície} ,$$

o significado dos subscritos "volume" e "superfície" sendo óbvio, e façamos a hipótese razoável de que \vec{F}_{volume} é proporcional ao volume do elemento e $\vec{F}_{superfície}$ à área do mesmo (afinal de contas foi mencionado anteriormente que tais forças variam lentamente com a posição). É então fácil demonstrar (considere um cubo ou uma esfera) que quando o elemento de volume é reduzido a um ponto, a razão $|\vec{F}_{volume}| / |\vec{F}_{superfície}|$ tende para zero, i.e.

$$\lim_{V \rightarrow 0} |\vec{F}_{total}| \approx |\vec{F}_{superfície}|$$

Em outras palavras: passando ao limite - elemento infinitesimal de volume \rightarrow ponto matemático - a contribuição dominante à força total agindo sobre o elemento provém das forças que agem sobre a superfície do mesmo.

É pois suficiente especificar as forças por unidade de área agindo sobre qualquer elemento de área localizado no sólido. Para tal finalidade, introduz-se (e.g. Callen 1960)

um tensor de tensão $\vec{\tau}(\vec{F})$, cuja componente (\underline{ij}) é definida da seguinte maneira:

$\tau_{ij}(\vec{F}) \equiv$ componente (\underline{ij}) do tensor de tensão na posição \vec{r} = força por unidade de área agindo ao longo da direção \underline{i} sobre um elemento de área localizado em \vec{r} cuja normal aponta, da superfície para fora, ao longo da direção \underline{j} .

I.3 TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO EM CRISTAIS

Foi mencionado na seção anterior que a realização de trabalho mecânico sobre um sistema físico permite (e.g. Callen 1960) que seja medida a diferença de energia interna entre quaisquer dois estados de equilíbrio do sistema.

Ora, sabemos da mecânica que trabalho pode ser calculado desde que as fôrças envolvidas sejam especificadas e a relação geométrica entre quaisquer dois "pontos" adjacentes no "percurso de integração" (no "espaço de coordenadas" relevante) seja conhecida.

Estamos prontos pois para calcular trabalho mecânico no caso de sólidos, visto que nas duas seções precedentes tensores foram introduzidos que descrevem a relação geométrica entre diferentes estados de um sólido (o tensor de deformação) e as fôrças que atuam sobre o mesmo (o tensor de tensão).

Para maior generalidade, levamos em conta na seção I.2 a possibilidade de tensão variar com a posição. Contudo, os métodos experimentais de maior utilização no estudo da elasticidade envolvem a aplicação de fôrças externas que resultam em tensões homogêneas (isto é, independentes de posição) e por conseguinte concentraremos nossa atenção nesse caso especial de grande relevância.

Callen (1960) e Wallace (1972) demonstram que o trabalho mecânico feito por um sólido de volume V contra uma tensão aplicada (representada pelo tensor $\{\tau_{ij}\}$)

é dado, em primeira ordem na deformação que dela resulta, pela seguinte expressão:

$$dW = -V \sum_{ij} \tau_{ij} d\eta_{ij} \quad (I.3.1)$$

Combinando a primeira e segunda leis da termodinâmica, a variação na energia interna (U) de um sólido pode ser expressa como

$$dU = TdS + V \sum_{ij} \tau_{ij} d\eta_{ij} \quad (I.3.2)$$

Por outro lado, a variação na energia livre de Helmholtz F ($U - TS$) é dada por:

$$dF = -SdT + V \sum_{ij} \tau_{ij} d\eta_{ij} \quad (I.3.3)$$

Os resultados ($I.3.2$) e ($I.3.3$) descrevem (em primeira ordem) as variações nas energias interna e livre de um sólido quando a sua configuração é alterada em virtude de tensões aplicadas.

Utilizando uma notação análoga à de Wallace (1972) designaremos por:

$\vec{X}_0 \equiv$ configuração inicial do sólido

$\vec{X} \equiv$ configuração final do sólido

A "transição" entre a configuração inicial e a final é efetuada através de um tensor de deformação $\vec{\eta}$ apropriado, i.e.

$$\vec{X}_0 \xrightarrow{\vec{\eta}} \vec{X}$$

Para uma configuração final arbitrária, podemos pois escrever as seguintes dependências funcionais:

$$U = U(\vec{X}, S)$$
$$F = F(\vec{X}, T)$$

(Para fluidos, convém lembrar (e.g. Callen 1960) que U e F eram, respectivamente, funções de V e S e V e T).

Uma inspeção de (I.3.2) e (I.3.3) indica que as variáveis dependentes são; por um lado, temperatura e tensão (U) e, por outro, entropia e tensão (F).

Com efeito, (I.3.2) leva-nos a obter:

$$\tau_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{S, \eta'} \quad (I.3.4)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\eta} \quad (I.3.5)$$

(O subscripto η indica que a derivada é calculada para configuração constante, ao passo que η' significa que todas as outras componentes da deformação são mantidas constantes ao se diferenciar em relação a η_{ij}).

De maneira análoga, (I.3.3) implica em:

$$\tau_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right)_{T, \eta'} \quad (\text{I.3.6})$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\eta} \quad (\text{I.3.7})$$

As expressões (I.3.4) e (I.3.6) são de grande valia no estabelecimento de uma relação entre as propriedades termodinâmicas de diferentes configurações de um sólido. Por exemplo, é interessante indagar da relação entre $U(\vec{X}_0, S)$ e $U(\vec{X}, S)$.

Supondo que a energia interna U é uma função con-
tínua da configuração e da entropia (o que significa que tran-
sições de fase de primeira ordem (e.g. Callen 1960) estão
automaticamente excluídas do formalismo que se segue), pode-
se expandir a mesma em termos dos parâmetros que descrevem a
"passagem" de \vec{X}_0 para \vec{X} , a saber, as componentes η_{ij} da
deformação, medidas a partir de \vec{X}_0 :

$$U(\vec{X}, S) = U(\vec{X}_0, S) + \sum_{ij} \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_0 \eta_{ij} + \frac{1}{2!} \sum_{ijkl} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_0 \eta_{ij} \eta_{kl} + \dots$$

(a entropia é mantida constante e as derivadas são calculadas na configuração inicial \vec{X}_0).

Definindo (e.g. Wallace 1972)

$$\begin{aligned} C_{ijkl}^S &\equiv \text{constante elástica adiabática (ijkl)} \\ &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_{S, \eta'} \end{aligned} \quad (I.3.8)$$

onde agora η' significa que todos os componentes da deformação que não η_{ij} e η_{kl} são mantidas constantes e utilizando (I.3.4), $U(\vec{X}, S)$ assume a forma:

$$U(\vec{X}, S) = U(\vec{X}_0, S) + V \sum_{ij} \tau_{ij} \eta_{ij} + \frac{1}{2} V \sum_{ijkl} C_{ijkl}^S \eta_{ij} \eta_{kl} + \dots$$

Uma expansão para a energia livre $F(\vec{X}, T)$ pode também ser obtida sem grande dificuldade:

$$F(\vec{X}, T) = \vec{F}(\vec{X}_0, T) + V \sum_{ij} \tau_{ij} \eta_{ij} + \frac{1}{2} V \sum_{ijkl} C_{ijkl}^T \eta_{ij} \eta_{kl} + \dots$$

onde agora

$$C_{ijkl}^T \equiv \text{constante elástica isotérmica } (ijkl) \\ = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_{T, \eta'} \quad (I.3.9)$$

As constantes elásticas (I.3.8) e (I.3.9) estão também envolvidas no estabelecimento de uma relação entre tensões e deformações que inclui a conhecida lei de Hooke (e.g. Nye 1961), sendo contudo mais geral do que ela.

O fato de que deve haver alguma relação entre tensões e deformações pode ser facilmente entendido se nos dermos conta de que qualquer mudança nas condições externas às quais o sólido está submetido (por exemplo, um aumento de temperatura) ocasiona um rearranjo dos átomos do sólido, isto é, induz uma deformação. Por sua vez, isso significa que as forças agindo sobre qualquer elemento de volume do sólido, sendo que essas dependem da disposição relativa dos átomos, são também alteradas - isto é, uma tensão é induzida.

Wallace (1972) demonstra que, em primeira ordem nas deformações, as tensões variam da seguinte maneira:

$$\tau_{ij}(\vec{X}, S) = \tau_{ij}(\vec{X}_0, S) + \sum_{kl} B_{ijkl}^S \eta_{kl} + \dots \quad (I.3.10)$$

$$\tau_{ij}(\vec{X}, T) = \tau_{ij}(\vec{X}_0, T) + \sum_{kl} B_{ijkl}^T \eta_{kl} + \dots \quad (I.3.11)$$

onde

$B_{ijkl}^S \equiv$ coeficiente adiabático ($ijkl$) de rigidez elástica =

$$= \frac{1}{2} (\tau_{il} \delta_{jk} + \tau_{jl} \delta_{ik} + \tau_{ik} \delta_{jl} + \tau_{jk} \delta_{il} - 2\tau_{ij} \delta_{kl}) + C_{ijkl}^S$$

(I.3.12)

$B_{ijkl}^T \equiv$ coeficiente isotérmico ($ijkl$) de rigidez elástica =

$$= \frac{1}{2} (\tau_{il} \delta_{jk} + \tau_{jl} \delta_{ik} + \tau_{ik} \delta_{jl} + \tau_{jk} \delta_{il} - 2\tau_{ij} \delta_{kl}) + C_{ijkl}^T$$

(I.3.13)

(Os vários parâmetros que aparecem nas definições (I.3.12) e (I.3.13) acima referem-se, é claro, à configuração inicial \vec{X}_0).

Utilizando (I.3.10) e (I.3.11) obtêm-se as derivadas de tensão-deformação:

$$\left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{S\eta'} = B_{ijkl}^S \quad (I.3.14)$$

$$\left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{T\eta'} = B_{ijkl}^T \quad (I.3.15)$$

O inverso do tensor de rigidez elástica é chamado de tensor de elástica e é definido (Wallace 1972) da seguinte maneira:

$$\sum_{kl} B_{ijkl} S_{klmn} = \sum_{kl} S_{ijkl} B_{klmn} = \frac{1}{2} (\delta_{im} \delta_{jn} + \delta_{in} \delta_{jm}) \quad (I.3.16)$$

Invertendo-se as derivadas (I.3.14) e (I.3.15) obtém-se pois:

$$\left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial \tau_{kl}} \right)_{S\tau'} = S_{ijkl}^S \quad (I.3.17)$$

$$\left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial \tau_{kl}} \right)_{T\tau'} = S_{ijkl}^T \quad (I.3.18)$$

Duas derivadas de grande importância dos tensores de deformação e tensão são as seguintes:

$$\begin{aligned} \beta_{ij} &\equiv \text{componente } (ij) \text{ do tensor de } \underline{\text{deformação térmica}} = \\ &= \left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial T} \right)_{\tau} \quad (I.3.19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_{ij} &\equiv \text{componente } (ij) \text{ do tensor de } \underline{\text{tensão térmica}} = \\ &= \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{\eta} \quad (I.3.20) \end{aligned}$$

Estas derivadas podem ser relacionadas se escrever-

mos $\tau_{ij} = \tau_{ij}(\eta_{ij}, T)$ - daí:

$$d\tau_{ij} = \sum_{kl} \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{T, \eta'} d\eta_{kl} + \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{\eta} dT \quad (\text{I.3.21})$$

Para tensão constante, esta relação se simplifica:

$$0 = \sum_{kl} \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{T, \eta'} \left(\frac{\partial \eta_{kl}}{\partial T} \right)_{\tau} + \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{\eta}$$

Em vista de (I.3.15), (I.3.19) e (I.3.20),

segue-se que:

$$b_{ij} = - \sum_{kl} B_{ijkl}^T \beta_{kl} \quad (\text{I.3.22})$$

Utilizando (I.3.16), obtém-se o resultado equivalente:

$$\beta_{ij} = - \sum_{kl} S_{ijkl}^T b_{kl} \quad (\text{I.3.23})$$

Duas relações de Maxwell (Wallace 1972) são de grande valia:

$$\left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial S} \right)_{\eta} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial \eta_{ij}} \right)_{S, \eta'} \quad (\text{I.3.24})$$

$$\left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{\eta} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \eta_{ij}} \right)_{T, \eta'} \quad (\text{I.3.25})$$

Se W é uma função termodinâmica qualquer, as deri

vadas dessa função em relação às componentes de tensão e de-
formação podem ser ligadas escrevendo-se

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \eta_{ij}}\right)_{T, \eta'} = \sum_{kl} \left(\frac{\partial W}{\partial \tau_{kl}}\right)_{T, \tau'} \left(\frac{\partial \tau_{kl}}{\partial \eta_{ij}}\right)_{T, \eta'}$$

e utilizando a definição (I.3.15) dos coeficientes de rigi-
dez elástica. Obtém-se:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \eta_{ij}}\right)_{T, \eta'} = \sum_{kl} B_{klij}^T \left(\frac{\partial W}{\partial \tau_{kl}}\right)_{T, \tau'}$$

Se W é uma função de temperatura e tensão,

$$dW = \sum_{ij} \left(\frac{\partial W}{\partial \tau_{ij}}\right)_{T, \eta'} d\tau_{ij} + \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_{\tau} dT$$

Por conseguinte (conferir (I.3.20)):

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_{\eta} - \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_{\tau} = \sum_{ij} b_{ij} \left(\frac{\partial W}{\partial \tau_{ij}}\right)_{T, \tau'} \quad (I.3.26)$$

Capacidades caloríficas podem também ser definidas
para sólidos. As duas mais importantes são:

$c_{\eta} \equiv$ capacidade calorífica a configuração constante =

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\eta} \quad (I.3.27)$$

$C_\tau \equiv$ Capacidade calorífica a tensão constante =

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\tau \quad (I.3.28)$$

Para fluidos, é sabido que as capacidades caloríficas análogas (C_V e C_P) são diferentes. Para sólidos, verifica-se também que

$$C_\eta \neq C_\tau$$

A diferença pode ser calculada (Wallace 1972) escrevendo-se:

$$S = S(\eta_{ij}, T)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\eta dT + \sum_{ij} \left(\frac{\partial S}{\partial \eta_{ij}} \right)_{T\eta'} d\eta_{ij}$$

Das definições (I.3.19), (I.3.20), (I.3.27) e (I.3.28) e de relação de Maxwell (I.3.25), resulta que:

$$C_\tau - C_\eta = -TV \sum_{ij} b_{ij} \beta_{ij}$$

ou então (cf. (I.3.22)):

$$C_{\tau} - C_{\eta} = TV \sum_{ijkl} B_{ijkl}^T \beta_{ij} \beta_{kl}$$

A diferença entre as constantes elásticas adiabáticas e isotérmicas pode também ser determinada sem grande dificuldade (e.g. Wallace 1972).

Com efeito, dividindo-se (I.3.21) por $d\eta_{kl}$ a S e η' constantes, obtêm-se

$$\left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{S\eta'} = \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{T\eta'} + \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{\eta} \left(\frac{\partial T}{\partial \eta_{kl}} \right)_{S\eta'}$$

Portanto (cf. (I.3.14), (I.3.15) e (I.3.20)):

$$B_{ijkl}^S - B_{ijkl}^T = b_{ij} \left(\frac{\partial T}{\partial \eta_{kl}} \right)_{S\eta'}$$

Por outro lado, da relação de Maxwell (I.3.24) e da definição (I.3.27), segue-se que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \eta_{kl}} \right)_{S\eta'} = \left(\frac{VT}{C_{\eta}} \right) b_{kl}$$

Tendo em vista as definições (I.3.12) e (I.3.13), finalmente chega-se ao resultado:

$$C_{ijkl}^S - C_{ijkl}^T = \left(\frac{TV}{C_\eta} \right) b_{ij} b_{kl}$$

ou então (cf. (I.3.22)):

$$C_{ijkl}^S - C_{ijkl}^T = \left(\frac{TV}{C_\eta} \right) \sum_{mnpq} (B_{ijmn}^T \beta_{mn}) (B_{klpq}^T \beta_{pq})$$

Esta última expressão pode ser simplificada introduzindo o tensor de Grüneisen de um sólido (Wallace (1972)), definido por analogia com o parâmetro de Grüneisen de um fluido, a saber (e.g. Wallace 1972):

$$\gamma \equiv \text{parâmetro de Grüneisen (fluidos)} = \left(\frac{V}{C_V} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Por conseguinte:

$$\gamma_{ij} \equiv \text{componente (ij) do tensor de Grüneisen} =$$

$$= \frac{1}{C_\eta} \left(\frac{\partial S}{\partial \eta_{ij}} \right)_{T, \eta'}$$

A relação de Maxwell (I.3.25) e a definição (I.3.20) mostram que γ_{ij} e b_{ij} são proporcionais um ao outro, isto é (cf. também (I.3.22)):

$$\delta_{ij} = - \left(\frac{V}{C_{\eta}} \right) b_{ij} = \frac{V}{C_{\eta}} \sum_{kl} B_{ijkl}^T \beta_{kl}$$

Finalmente:

$$C_{ijkl}^S - C_{ijkl}^T = \left(\frac{TC_{\eta}}{V} \right) \delta_{ij} \delta_{kl}$$

I.4 TERMODINÂMICA DE PROCESSOS IRREVERSÍVEIS EM CRISTAIS

a. As Duas Hipóteses Fundamentais

Até agora, tem ficado implícita a hipótese de que os processos termodinâmicos descritos pelas relações coletados na Seção I.3 são reversíveis. Contudo, a verdade é que processos estritamente reversíveis constituem nada mais que idealizações, pois todos os processos na natureza são, em maior ou menor grau, irreversíveis. Para sermos mais específicos, as palavras respeitadas de Sommerfeld (p. 19 de Sommerfeld 1955) vêm a calhar:

" We shall begin by emphasizing the difference between reversible and irreversible processes.

Reversible processes are not, in fact, processes at all, they are sequences of states of equilibrium. The processes which we encounter in real life are always irreversible processes, processes during which disturbed equilibria are being equalized. Instead of using the term "reversible process" we can also speak of infinitely slow, quasi-static processes during which system's capacity for performing work is fully utilized and no energy is dissipated. In spite of their not being real, reversible processes are most important in thermodynamics because definite equations can be obtained only by considering reversible changes; irreversible changes can only be described with the aid of inequalities when equilibrium thermodynamics is used".

Dedicaremos pois a nossa atenção agora à termodinâmica de processos irreversíveis em cristais.

Nas discussões usuais da termodinâmica de processos irreversíveis (e.g. de Groot e Mazur 1962), a primeira e fundamental hipótese é que tais processos podem ser descritos pelas mesmas variáveis termodinâmicas que são adequadas à descrição de processos de equilíbrio - isto é, parte-se da hipótese de que continua a fazer sentido falar em temperatura, com ponentes de tensão e deformação, etc.

Aceitando-se esta hipótese, a própria natureza dos processos irreversíveis (imagine, por exemplo, condução de calor) exige que as variáveis de equilíbrio selecionadas sejam funções tanto da posição como do tempo, isto é, que se λ é uma variável termodinâmica qualquer, $\lambda = \lambda(\vec{r}, t)$.

A utilização de variáveis termodinâmicas de equilíbrio dependentes da posição e do tempo representa por conseguinte o primeiro passo na formulação da termodinâmica irreversível.

A segunda hipótese é que as relações termodinâmicas pertinentes ao sistema em equilíbrio são também válidas, quando expressas em termos das variáveis dependentes da posição e do tempo escolhidas, para qualquer volume "infinitesimal" no interior do sistema, onde por volume "infinitesimal" deve-se entender (p.22 de de Groot e Mazur 1962) uma região que é macroscopicamente pequena, encerrando contudo um número grande de átomos.

A validade destas duas hipóteses, como a de qual - quer hipótese, só pode ser verificada a posteriori, comparando-se as previsões que delas decorrem com a realidade experimental. A experiência indica (de Groot e Mazur 1962) que uma numerosa classe de fenômenos irreversíveis, fenômenos envolvendo um pequeno desvio de uma situação de equilíbrio termodinâmico, pode ser adequadamente descrita no contexto das referidas hipóteses e é dentro deste contexto que consideraremos a termodinâmica de processos irreversíveis em cristais.

b. Processos Irreversíveis e Dissipação de Energia

As palavras de Sommerfeld citadas anteriormente chamam atenção para o fato, bem conhecido da observação diária, que o restabelecimento de equilíbrio é um processo irreversível, ou seja, que dada uma situação fora do equilíbrio, os fenômenos físicos ocorrem em " mão única" no sentido de restabelecimento do equilíbrio. Além disso, a mesma citação também indica que a idéia de irreversibilidade está intimamente ligada à idéia de dissipação de energia, que consiste na transformação de uma forma de energia em outra.

O estudo de processos irreversíveis deve pois envolver a consideração de processos de restabelecimento de equilíbrio e os "mecanismos" de dissipação de energia associados aos mesmos. Não resta dúvida que este é um problema extremamente complexo, um problema, na verdade, que vem ocupando cientistas

de formações profissionais diversas desde o tempo de Boltzmann. Contudo, sob o ponto de vista da termodinâmica, o problema se presta a uma formulação fenomenológica bastante simples, como veremos a seguir.

Basicamente, a termodinâmica de processos irreversíveis deve responder a duas perguntas:

1. Quais são os mecanismos de dissipação de energia envolvidos no restabelecimento de equilíbrio termodinâmico?
2. Quão rapidamente o equilíbrio é restabelecido?

É óbvio que as duas perguntas estão relacionadas, pois fisicamente é de se esperar que quanto mais numerosos sejam os mecanismos de dissipação de energia, mais rapidamente o equilíbrio seja restabelecido. No entanto, por uma questão de simplicidade, consideraremos na presente subseção apenas os mecanismos de dissipação de energia (cf. a subseção e para uma indicação do tipo de resposta que a termodinâmica propicia à questão 2 acima).

A pergunta que nos devemos fazer é pois a seguinte: Dado um sistema físico qualquer e, no seu interior, um volume "infinitesimal" caracterizado por variáveis termodinâmicas cujos valores são diferentes daqueles que caracterizam o equilíbrio total do sistema (ou seja, o volume "infinitesimal" está fóra do equilíbrio), que "mecanismos" resultariam na variação de sua energia total com o tempo, condição sine qua non para

que o equilíbrio seja restabelecido?

Em conformidade com o enfoque termodinâmico escolhi do para a análise de processos irreversíveis, podemos escrever a seguinte relação formal ($E \equiv$ energia)

$$E_{\text{total}} = E_{\text{mecânica}} + E_{\text{térmica}}$$

sendo portanto suficiente responder a mesma pergunta, separadamente, para $E_{\text{mecânica}}$ e $E_{\text{térmica}}$.

Um mecanismo que leva à variação com o tempo da energia térmica de um dado volume "infinitesimal" é facilmente identificável - referimo-nos, é claro, à condução de calor, ou seja, o transporte de calor de um ponto para outro em "resposta" a um gradiente de temperatura.

Quanto à variação da energia mecânica com o tempo, faz-se necessária uma reflexão mais cuidadosa. Afinal de contas, o estudo da mecânica nos ensina que energia mecânica pode ser dissipada devido a causas as mais variadas. Fenomenologicamente, podemos contudo atribuir esta dissipação de energia mecânica à existência de "fricção interna", termo esse ao mesmo tempo tão vago e tão geral, que só adquire um significado prático a partir do momento em que se associa ao mesmo uma formulação analítica adequada ao problema em questão.

Do ponto de vista termodinâmico, a condução de calor e a fricção interna (também conhecida como viscosidade, cf. Landau e Lifshitz (1959, 1967)) constituem pois os mais sim-

ples mecanismos de dissipação de energia associados a processos irreversíveis. Convém observar que fricção só aparece quando o volume "infinitesimal" é forçado a se movimentar, ao passo que condução de calor ocorre mesmo na ausência de movimento. Em outras palavras, fricção interna e condução de calor dizem respeito a situações físicas basicamente diferentes, ainda que o produto final de qualquer processo dissipativo se ja calor. Isto significa, por exemplo, que na passagem de uma onda através de um meio, em princípio é necessário levar em conta (pelo menos) os dois processos.

A natureza geral da argumentação apresentada logo acima indica que ela se aplica tanto a líquidos quanto a sólidos, a diferença entre estes dois estados da matéria no que diz respeito aos referidos processos de dissipação estando não nos "mecanismos" dos processos e sim tão somente na formulação analítica dos mesmos.

É demonstrado na presente seção (subseções c e d) que os processos dissipativos de condução de calor e fricção interna podem ser formulados analiticamente utilizando-se variáveis termodinâmicas usuais - por exemplo, componentes de deformação e temperatura (dependentes, é lógico, de posição e tempo). Contudo, é lícito indagar se porventura existem outros processos de dissipação de energia que não se prestam a tal formulação.

A complexidade inerente a qualquer sistema de muitos corpos (tal como um cristal) e o fato de que a termodinâ

mica "ignora", por assim dizer, a constituição microscópica do sistema que ela se propõe a descrever, leva à conclusão inevitável de que uma descrição termodinâmica é, sem dúvida alguma, incompleta. Em outras palavras, certamente existem processos de dissipação de energia que exigirão uma formulação que vá além da formulação "superficial" propiciada pela termodinâmica.

Pode-se dizer, de maneira concisa, que tais processos envolvem a transferência de energia para graus de liberdade internos (pp. 226-234 de de Groot e Mazur 1962), o termo "interno" indicando que os graus de liberdade em questão não são levados em conta por uma análise termodinâmica convencional. Em geral (e.g. capítulos X e XII de de Groot e Mazur 1962) tais graus de liberdade internos são considerados graus de liberdade relaxantes e o estudo dos mesmos envolve pois o conceito de relaxação.

Relaxação, convém recordar, é a "resposta" retardada de um sistema físico a um "estímulo" aplicado (p. xii de Daniel 1967). Como nenhuma "resposta" na natureza é instantânea, a relação entre "resposta" e "estímulo" pode sempre ser descrita através de um processo de relaxação adequado (pelo menos na aproximação de que resposta e estímulo são simplesmente proporcionais um ao outro (Kubo 1957)).

O caráter geral desta definição exige por conseguinte que uma especificação mais precisa seja feita do que se deve entender, numa situação qualquer, como relaxação. No nosso

caso, será suficiente estabelecer, no contexto da termodinâmica de processos irreversíveis em cristais, o que vem a ser um processo de relaxação .

Se porventura deparados com resultados experimentais que indiquem a insuficiência de uma descrição termodinâmica convencional, cabe-nos indagar qual procedimento deve ser adotado. Um procedimento possível, é claro, consiste na introdução de novas variáveis. Em princípio, tais variáveis adicionais poderiam não exibir qualquer relação com as variáveis originalmente escolhidas - somente uma análise cuidadosa tanto do sistema como do processo em questão poderia determinar se qualquer relação deveria de fato existir. Mesmo assim, seria desejável poder descrever tal situação aproveitando a simplicidade que advém da utilização de variáveis de equilíbrio para descrever sistemas fora do equilíbrio. A questão é saber se isto é factível.

A resposta é que, fenomenologicamente, isto pode ser feito. Se isto deve ou não ser feito numa dada situação é um outro problema, um problema que quiçá deva ser resolvido a posteriori, comparando-se as consequências da mais simples modificação do formalismo usual com dados experimentais já disponíveis ou potencialmente acessíveis.

A idéia básica desta mais simples modificação do formalismo usual (provavelmente utilizada pela primeira vez por Herzfeld e Rice (1928)) em estudos de absorção de som por gases, de acordo com a resenha de Markham, Beyer e Lindsay

(1951)) é a introdução de fac-símiles "internos" das variáveis termodinâmicas convencionais. Em outras palavras, a descrição de processos irreversíveis envolveria agora, por exemplo, uma temperatura "interna" e uma deformação "interna" no caso de sólidos.

O conceito de relaxação é então utilizado ao se fazer a hipótese de que a variável "interna" (ou variáveis) relaxa para o valor de equilíbrio local (convém lembrar que as variáveis dependem da posição) da variável "externa" correspondente num tempo característico, o assim chamado tempo de relaxação.

Medindo-se a "influência" de uma dada variável termodinâmica através da derivada segunda do potencial termodinâmico adequado em relação à variável em questão (por exemplo,

$$dP = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T dV \quad , \quad dS = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V dT$$

onde F é a energia livre de Helmholtz, o que significa que as derivadas segundas constituem, por assim dizer, "constantes de proporcionalidade"), a influência relativa da variável "interna" pode ser caracterizada pela razão entre as derivadas segundas correspondentes. No caso de uma temperatura "interna", por exemplo, a razão relevante seria a razão entre os calores específicos "interno" e "externo" (total).

A variável "interna" é pois eliminada e o seu efeito levado em conta, fenomenologicamente, através de um tempo de re

laxação e um parâmetro de "influência relativa".

Em termos do conceito de estímulo-resposta, pode-se dizer que o estímulo excita, além dos graus de liberdade "externos", responsáveis pela maior parte da resposta observada e caracterizados por um certo tempo de relaxação, graus de liberdade internos análogos, cuja resposta contudo é "atrasada" em relação à dos graus de liberdade externos correspondentes.

Esta formulação fenomenológica envolvendo a utilização, na descrição de processos irreversíveis, de variáveis termodinâmicas "internas", é o que se deve entender, no contexto da presente tese, como uma formulação que inclui processos de relaxação.

Do que foi dito anteriormente, é claro que é lícito falar na relaxação de uma variável que não está relacionada com qualquer variável termodinâmica. Com efeito, situações há verã em que isto não só será lícito como essencial.

Contudo, só nos casos em que se pode definir uma "dupla" externa-interna de variáveis termodinâmicas é que a variável adicional poderá ser parametrizada através de um tempo de relaxação e uma razão de derivadas termodinâmicas per tinentes.

Creemos ser razoável a afirmação de que este é o ponto de partida mais simples para uma análise mais "sofisticada" de processos irreversíveis. Na presente tese, foi este o ponto de partida adotado.

Em resumo: tres "mecanismos" de dissipação de energ

gia foram identificados em cristais, a saber condução de calor, fricção interna (viscosidade) e relaxação (no contexto discutido acima). Estes tres processos são formulados analiticamente no que se segue.

c. Condução de calor

Seguindo a sugestão feita na p. 186 de Landau e Lifshitz (1967), começaremos escrevendo uma "equação de continuidade" para a densidade de calor $Q(\vec{r}, t)$, a saber:

$$\frac{\partial}{\partial t} Q(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_Q(\vec{r}, t) = 0 \quad (I.4.1)$$

onde

$$\vec{J}_Q(\vec{r}, t) \equiv \text{fluxo de calor (calor/area-seg)}$$

(convém observar que embora (I.4.1) seja o ponto de partida de Landau e Lifshitz (1967), estes autores só consideraram o caso de sólidos isotrôpicos).

Fenomenologicamente, a temperatura e as componentes da deformação dependentes da posição e do tempo, a saber, respectivamente $T(\vec{r}, t)$ e $\{\eta_{ij}(\vec{r}, t)\}$, podem ser escritas da seguinte maneira:

$$T(\vec{r}, t) = T + \Delta T(\vec{r}, t) \quad (I.4.2)$$

$$\eta_{ij}(\vec{r}, t) = \eta_{ij} + \Delta\eta_{ij}(\vec{r}, t) \quad (I.4.3)$$

onde T e η_{ij} são os valores de equilíbrio total da temperatura e das componentes de deformação, sendo que $\Delta T(\vec{r}, t)$ e $\{\Delta\eta_{ij}(\vec{r}, t)\}$ representam, por hipótese, pequenos desvios em relação a estes valores.

Supondo, além disso, que o volume "infinitesimal" centrado em \vec{r} só pode trocar calor com a vizinhança, então

$$\Delta Q(\vec{r}, t) = T(\vec{r}, t) \Delta\sigma(\vec{r}, t)$$

onde $\sigma(\vec{r}, t)$ é a densidade de entropia (esta relação corresponderia à segunda lei da termodinâmica do equilíbrio).

Em termos de $T(\vec{r}, t)$ e $\{\eta_{ij}(\vec{r}, t)\}$, pode-se escrever:

$$\Delta\sigma(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{\eta} \Delta T(\vec{r}, t) + \sum_{ij} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\eta_{ij}}\right)_{T\eta'} \Delta\eta_{ij}(\vec{r}, t)$$

as derivadas referindo-se à situação de equilíbrio.

Antes de prosseguir, convém ressaltar que em vista de estarmos lidando com uma densidade de entropia, a utiliza-

ção dos resultados da Seção I.3 deve ser precedida da divisão por V , o volume do sistema.

Tendo essa observação em mente, obtêm-se por exemplo (cf. (I.3.27))

$$T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\eta} = \rho c_{\eta}$$

onde ρ é a densidade e c_{η} é o calor específico a configuração constante .

Além disso (cf. (I.3.25), (I.3.20) e (I.3.22))

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \eta_{ij}} \right)_{T, \eta'} = - \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial T} \right)_{\eta} = - b_{ij} = \sum_{ijkl} C_{ijkl}^T \beta_{kl}$$

Em outras palavras:

$$\Delta \sigma(\vec{r}, t) = \left(\frac{\rho c_{\eta}}{T} \right) \Delta T(\vec{r}, t) + \sum_{ijkl} C_{ijkl}^T \beta_{kl} \Delta \eta_{ij}(\vec{r}, t) . \quad (I.4.4)$$

Desprezando termos da ordem $(\Delta T)^2$, $(\Delta T)(\Delta \eta_{ij})$,

obtem-se pois:

$$T(\vec{r}, t) \Delta \sigma(\vec{r}, t) = \rho c_{\eta} \Delta T(\vec{r}, t) + T \sum_{ijkl} C_{ijkl}^T \beta_{kl} \Delta \eta_{ij}(\vec{r}, t)$$

e a equação de continuidade para a densidade de calor, equação (I.4.1), passa a ser escrita como

$$\rho c_{\eta} \Delta \dot{T}(\vec{r}, t) + T \sum_{ijkl} c_{ijkl}^T \beta_{kl} \Delta \dot{\eta}_{ij}(\vec{r}, t) = - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_q(\vec{r}, t) \quad (I.4.5)$$

Em geral se supõe (e.g. de Groot e Mazur 1962) que o vetor de fluxo de calor, $\vec{J}_q(\vec{r}, t)$ é especificado pela lei de Fourier (pp. 152-157 de Sommerfeld 1955), que reze:

$$\left(\vec{J}_q(\vec{r}, t) \right)_i = - \sum_j \lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial r_j} (\Delta T(\vec{r}, t)) \quad (I.4.6)$$

onde λ_{ij} é a componente (ij) do tensor de condutividade térmica.

A equação (I.4.5), suplementada pela hipótese (I.4.6), constitui a formulação analítica do processo irreversível de condução de calor em cristais (cf. equação (32.2) de Landau e Lifshitz (1967), a equação análoga no caso de sólidos isotrópicos). É importante observar que a mesma envolve temperatura e componentes de deformação.

d. Fricção interna (viscosidade)

Como observamos anteriormente, atribuir a dissipação de energia mecânica à presença de "fricção interna", ainda que

lícito fenomenologicamente, carece de significado prático até que este mecanismo de dissipação seja formulado analiticamente. No contexto de uma primeira análise, o que nos devemos perguntar é qual seria a mais simples formulação analítica do mecanismo de fricção interna.

A resposta pode ser encontrada em qualquer texto de mecânica (e.g. Goldstein 1950) e consiste em supor que a fricção interna dá origem a uma fôrça, que se opõe ao movimento e leva por conseguinte à dissipação de energia, que é proporcional à velocidade. É fato conhecido que o fenômeno da fricção é complexo e que, a rigor, não há qualquer razão para se esperar que tal hipótese possa descrever uma situação real - uma força proporcional à velocidade representa tão somente a força de expressão analítica mais simples que leva à dissipação de energia mecânica.

No caso específico que estamos considerando, a velocidade em questão seria a velocidade do "centro de massa" do volume "infinitesimal". Designando por $\vec{u}(\vec{r}, t)$ o deslocamento deste centro de massa, a força de fricção interna seria pois proporcional a $\vec{u}(\vec{r}, t)$.

Contudo, esta expressão analítica não corresponderia ao resultado físico de que se o sistema, como um todo, fosse submetido a um deslocamento ou a uma rotação uniforme, não deveria haver dissipação de energia mecânica. Em outras palavras, que se, para um dado t , $\vec{u}(\vec{r}) = \text{constante}$ ou $\vec{u}(\vec{r}) = \vec{\Omega} \times \vec{r}$, o termo dissipativo deve se anular.

A mais simples função da velocidade que se anula para as duas situações acima é (p.191 de Landau e Lifshitz 1967):

$$F_{ij}(\vec{u}(\vec{r},t)) = \frac{\partial u_i(\vec{r},t)}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j(\vec{r},t)}{\partial x_i}$$

Recordando a definição (I.1.4) do tensor de deformação.

$$\eta_{ij}(\vec{r},t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i(\vec{r},t)}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j(\vec{r},t)}{\partial x_i} \right)$$

resulta que a mais simples expressão analítica para a força de fricção interna num sólido deve envolver produtos da forma

$$v_{ijkl} \dot{\eta}_{ij}(\vec{r},t)$$

onde

$v_{ijkl} \equiv$ componente $(ijkl)$ do tensor de viscosidade

A componente i da força de fricção interna agindo sobre um elemento de área cuja normal aponta (de dentro para fora) na direção j , designada por τ_{ij}' , seria pois

$$\tau_{ij}' = \sum_{kl} v_{ijkl} \dot{\eta}_{kl} \quad (I.4.7)$$

(compare com a relação análoga, eq. 34.8 de Landau e Lifshitz (1967), para sólidos isotrópicos).

A relação (I. 4. 7) envolve componentes de deformação. Por uma questão de consistência, devemos por conseguinte obter uma expressão para o tensor de tensão que também envolva componentes de deformação.

Utilizando as hipóteses (I. 4. 2) e (I. 4. 3), podemos escrever,

$$\Delta \tau_{ij}(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{\eta} \Delta T(\vec{r}, t) + \sum_{kl} \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{T, \eta'} \Delta \eta_{kl}(\vec{r}, t)$$

Partindo dos resultados (I. 3. 20) e (I. 3. 22) e (I. 3. 15) obtém-se:

$$\Delta \tau_{ij}(\vec{r}, t) = \sum_{kl} C_{ijkl}^T \Delta \eta_{kl}(\vec{r}, t) - \sum_{kl} C_{ijkl}^T \beta_{kl} \Delta T(\vec{r}, t) \tag{I. 4. 8}$$

Adicionando-se a (I. 4. 8) o termo dissipativo (I. 4. 7), resulta finalmente a seguinte expressão para o tensor de tensão:

$$\Delta \tau_{ij}(\vec{r}, t) = \sum_{kl} \left\{ C_{ijkl}^T (\Delta \eta_{kl}(\vec{r}, t) - \beta_{kl} \Delta T(\vec{r}, t)) + v_{ijkl} \Delta \dot{\eta}_{kl}(\vec{r}, t) \right\} \tag{I. 4. 9}$$

A relação (I. 4. 9) especifica a componente (ij) do tensor de tensão (força / unidade de área) como função

tanto da posição como do tempo. A especificação de τ_{ij} é suficiente para que se determine a equação de movimento do deslocamento $\vec{u}(\vec{r}, t)$ do "centro de massa" do volume "infinitesimal" centrado em \vec{r} . O resultado é (e.g. página 138 de Kittel, 1971)

$$\rho \ddot{u}_i(\vec{r}, t) = \sum_j \frac{\partial}{\partial r_j} (\Delta \tau_{ij}(\vec{r}, t)) \quad (\text{I.4.10})$$

onde ρ é a densidade de massa do sólido.

A equação (I.4.10) é basicamente uma equação "mecânica" (lei de Newton), ao passo que (I.4.5) é basicamente uma equação "térmica". É essencial ressaltar, contudo que ambas envolvem temperatura e componentes de deformação. Em outras palavras, a rigor não é adequado considerar a elasticidade e a termodinâmica separadamente - em princípio é sempre necessário considerar a disciplina "híbrida" da termoelasticidade.

e. Relaxação Térmica

A discussão apresentada anteriormente estabeleceu o que se deve entender, no contexto da presente tese, como um processo de relaxação. Seremos agora mais específicos e consideraremos o caso em que os graus de liberdade "internos" do cristal podem ser caracterizados termodinamicamente por uma temperatu-

ra interna $T'(\vec{r}, t)$, o processo através do qual esta atinge a temperatura de equilíbrio local $T(\vec{r}, t)$ sendo denominado pois de relaxação térmica (para líquidos, cf. Mountain 1968).

É útil fazermos uma pequena digressão para que fique mais clara a física do processo em questão.

O emprego de variáveis termodinâmicas de equilíbrio que são funções de posição e tempo implica na idéia de equilíbrio termodinâmico local, ou seja, que é lícito caracterizar o volume "infinitesimal" centrado em \vec{r} por certos valores das variáveis de equilíbrio usuais, valores esses que podem contudo ser diferentes daqueles que caracterizam o volume "infinitesimal" centrado em \vec{r}' . Eventualmente, se deixado à sua própria sorte, o sistema atingirá o estado de equilíbrio termodinâmico total, caracterizado por valores de temperatura, pressão, etc., que não mais dependem de posição ou tempo.

Esta discussão sugere, de imediato, a idéia de que o estabelecimento de equilíbrio termodinâmico envolve pelo me nos duas escalas de tempo: um tempo ("curto") que caracteriza o estabelecimento de equilíbrio termodinâmico no "interior" de uma dada "região" (equilíbrio local) e um outro tempo ("longo") que caracteriza o estabelecimento de equilíbrio entre as várias "regiões" do sistema e por conseguinte o equilíbrio termodinâmico total (Mori 1956, 1958, 1959).

Admitida a existência de graus de liberdade "inter-nos", faz-se necessária a introdução de um terceiro tempo característico, o tempo necessário para que esses graus de liberda-

de atinjam a condição de equilíbrio termodinâmico local, ou seja o tempo de relaxação. Tendo em vista o conceito de relaxação como sendo uma resposta "retardada", este seria um tempo intermediário entre os tempos característicos do estabelecimento de equilíbrio local e total. Isto é, escrevendo (cf. (I. 4. 2))

$$T(\vec{r}, t) = T + \Delta T(\vec{r}, t)$$

$$T'(\vec{r}, t) = T + \Delta T'(\vec{r}, t)$$

onde T é a temperatura de equilíbrio total, a idéia de relaxação significaria que a dependência temporal de $\Delta T'(\vec{r}, t)$, seria mais lenta do que a de $\Delta T(\vec{r}, t)$.

Enquanto a temperatura interna ainda não atingiu o valor da temperatura local (i.e., enquanto a temperatura interna ainda está "relaxando"), o estado termodinâmico do volume "infinitesimal" centrado em r depende da temperatura interna, obviamente deixando de depender quando o equilíbrio entre as duas temperaturas é atingido (só existe então uma temperatura, a temperatura local).

Feita esta digressão, podemos passar à formulação analítica do processo de relaxação térmica.

A primeira hipótese em que essa formulação é baseada é a de que $F(r, t)$, a densidade de energia livre como função de posição e tempo é não só uma função das componentes

$\{\eta_{ij}(\vec{r}, t)\}$ de deformação local e da temperatura local

$T(\vec{r}, t)$, como também da temperatura interna local $T'(\vec{r}, t)$, isto é, que

$$F(\vec{r}, t) = F(\{\eta_{ij}(\vec{r}, t)\}, T(\vec{r}, t), T'(\vec{r}, t))$$

Isto significa que em primeira ordem podemos escrever (omitindo, por simplicidade, as variáveis \vec{r}, t):

$$\Delta F = \sum_{ij} \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right)_{TT'\eta} \Delta \eta_{ij} + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{T'\eta} \Delta T + \left(\frac{\partial F}{\partial T'} \right)_{T\eta} \Delta T' \quad (\text{I.4.11})$$

Podemos obter relações de Maxwell a partir da expressão acima para ΔF se nos recordamos que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right)_{TT'\eta} = \tau_{ij} \quad (\text{I.3.6})$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{T'\eta} = -\sigma \quad (\text{I.3.7})$$

e definirmos

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T'} \right)_{T\eta} \equiv -\sigma' \quad (\text{I.4.12})$$

(σ' seria pois a densidade de entropia interna).

Com efeito, diferenciando (I.3.6) em relação a T e (I.3.7) em relação a η_{ij} obtemos

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \eta_{ij}} \right) = - \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{T', \eta'} \quad (I.4.13)$$

Diferenciando (I.3.6) em relação a T' e (I.4.12) em relação a η_{ij} obtém-se

$$\left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T'} \right)_{T, \eta} = - \left(\frac{\partial \sigma'}{\partial \eta_{ij}} \right)_{T, T', \eta'} \quad (I.4.14)$$

Finalmente, diferenciando (I.3.7) em relação a T' e (I.4.12) em relação a T , resulta:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T'} \right)_{T, \eta} = \left(\frac{\partial \sigma'}{\partial T} \right)_{T', \eta} \quad (I.4.15)$$

Quando a temperatura interna local T' entra em equilíbrio com a temperatura local T , argumentamos na digressão que o estado termodinâmico do volume "infinitesimal" não deve depender da temperatura interna, o que implica na relação

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T'} \right)_{T, \eta} = 0$$

Por conseguinte,

$$\Delta \left(\frac{\partial F}{\partial T'} \right)_{T, \eta} = \Delta \sigma' = \sum_{ij} F_{T', \eta_{ij}} \Delta \eta_{ij} + F_{T', T} \Delta T + F_{T', T'} \Delta T' = 0$$

onde definimos

$$F_{T'T} \equiv \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T' \partial T} \right)_{\eta} \quad (I.4.16)$$

$$F_{T'\eta_{ij}} \equiv \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T' \partial \eta_{ij}} \right)_{T\eta'} \quad (I.4.17)$$

$$F_{T'T'} \equiv \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T'^2} \right)_{T\eta} \quad (I.4.18)$$

Resulta pois que

$$F_{T'T} = - F_{T'T'} \left(\frac{\partial T'}{\partial T} \right)_{\eta} \quad (I.4.19)$$

$$F_{T'\eta_{ij}} = - F_{T'T'} \left(\frac{\partial T'}{\partial \eta_{ij}} \right)_{T\eta'} \quad (I.4.20)$$

Escrevendo

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}(T, \eta_{ij}, T')$$

$$\sigma = \sigma(T, \eta_{ij}, T')$$

então:

$$\Delta \tau_{ij} = \sum_{kl} \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{TT'\eta'} \Delta \eta_{kl} + \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{T'\eta} \Delta T + \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T'} \right)_{T\eta} \Delta T' \quad (I.4.21)$$

$$\Delta \sigma = \sum_{kl} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \eta_{kl}} \right)_{TT'\eta'} \Delta \eta_{kl} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{T'\eta} \Delta T + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T'} \right)_{T\eta} \Delta T' \quad (I.4.22)$$

Portanto (cf. (I.4.21))

$$\left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{T\eta'} = \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{TT'\eta'} + \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T'} \right)_{T\eta'} \left(\frac{\partial T'}{\partial \eta_{kl}} \right)_{T\eta'}$$

Utilização da relação de Maxwell (I.4.14) e de (I.4.12), (I.4.17) e (I.4.20) produz

$$\left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{TT'\eta'} = \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{T\eta'} + F_{T'T'} \left[\left(\frac{\partial T'}{\partial \eta_{kl}} \right)_{T\eta'} \right]^2 \quad (I.4.23)$$

Também

$$\left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{T'\eta} = \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{\eta} + F_{T'T'} \left(\frac{\partial T'}{\partial \eta_{ij}} \right)_{T\eta'} \left(\frac{\partial T'}{\partial T} \right)_{\eta} \quad (I.4.24)$$

Manipulações análogas aplicadas a (I.4.22) resultam em:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \eta_{ij}}\right)_{TT'\eta'} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \eta_{ij}}\right)_{T\eta'} - F_{T'T'} \left(\frac{\partial T'}{\partial \eta_{ij}}\right)_{T\eta'} \left(\frac{\partial T'}{\partial T}\right)_{\eta} \quad (I.4.25)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{T'\eta} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{\eta} - F_{T'T'} \left[\left(\frac{\partial T'}{\partial T}\right)_{\eta}\right]^2 \quad (I.4.26)$$

Os resultados (I.4.23)-(I.4.26) estabelecem as ligações necessárias entre as derivadas termodinâmicas de equilíbrio total, que envolvem somente os valores de equilíbrio T e $\{\eta_{ij}\}$ e as derivadas que envolvem a temperatura interna T' , derivadas essas que, é lógico, só fazem sentido enquanto a temperatura interna está relaxando.

Na presente tese, consideraremos somente a situação em que por hipótese a temperatura interna T' correspondente aos graus de liberdade "internos" do cristal não depende do seu estado de deformação, isto é,

$$\left(\frac{\partial T'}{\partial \eta_{ij}}\right)_{T\eta'} = 0 \quad (I.4.27)$$

(Físicamente, tal hipótese corresponderia a graus de liberdade "localizados" - e.g., numa célula unitária - ao invés de graus de liberdade "coletivos". É de se esperar pois que ela seja mais fácil de justificar em cristais moleculares do que, por exemplo, em cristais iônicos.)

Utilizando esta hipótese e as relações (I.3.15)

(I.3.20), (I.3.22) e (I.3.25); resulta:

$$\left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{TT'\eta'} = \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{T\eta'} = C_{ijkl}^T \quad (I.4.28)$$

$$\left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{T'\eta} = \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_{\eta} = b_{ij} = - \sum_{kl} C_{ijkl}^T \beta_{kl} \quad (I.4.29)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \eta_{ij}} \right)_{TT'\eta'} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \eta_{ij}} \right)_{T\eta'} = \sum_{kl} C_{ijkl}^T \beta_{kl} \quad (I.4.30)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{T'\eta} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\eta} - F_{T'T'} \left[\left(\frac{\partial T'}{\partial T} \right)_{\eta} \right]^2 = \frac{\rho}{T} (c_{\eta} - c'_{\eta})$$

(I.4.31)

onde (cf. Mountain 1968)

$$c'_{\eta} \equiv T \left\{ F_{T'T'} \left[\left(\frac{\partial T'}{\partial T} \right)_{\eta} \right]^2 \right\} \quad (I.4.32)$$

(convém recordar que $c_{\eta} \equiv T (\partial^2 F / \partial T^2)_{\eta}$).

Escrevendo relações análogas a (I.4.11) para $\Delta \tau_{ij}$ e $\Delta \sigma$ e utilizando (I.4.28) - (I.4.31)

bem como (I.4.12), (I.4.14), (I.4.15), as definições (I.4.16) e (I.4.17), as relações (I.4.19) e (I.4.20) e finalmente a hipótese (I.4.27), obtém-se os seguintes resultados:

$$\Delta \tau_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl}^T (\Delta \eta_{kl} - \beta_{kl} \Delta T) \quad (I.4.33)$$

$$\Delta \sigma = \sum_{ijkl} c_{ijkl}^T \beta_{kl} \Delta \eta_{ij} + \frac{\rho}{T} (c_\eta - c'_\eta) \Delta T + \left[F_{T'T'} \left(\frac{\partial T'}{\partial T} \right)_\eta \right] \Delta T' \quad (I.4.34)$$

Comparando (I.4.33) e (I.4.8), verifica-se que as mesmas são idênticas, isto é, a introdução de uma temperatura "interna" que satisfaz a hipótese (I.4.27), não afeta o tensor de tensão. Por outro lado, se a hipótese (I.4.27) não é satisfeita, é fácil de ver, efetuando manipulações análogas, que deverá ser incluído em (I.4.33) mais um termo, proporcional a $\Delta T'$.

Uma vez que o tensor de tensão não é afetado pelo processo de relaxação considerado, concentraremos nossa atenção na relação (I.4.34) para a variação de entropia.

A característica mais evidente da relação (I.4.34) é que ela envolve a temperatura interna T' . Esta pode contudo ser eliminada, como veremos em seguida.

A eliminação é efetuada observando-se que a influência de temperatura interna sobre a termodinâmica do sistema é, de acôrdo com a relação (I. 4. 11), caracterizada pela "constante de proporcionalidade" $(\partial F / \partial T')_{T\eta}$. Mencionamos anteriormente que após T' e T entrarem em equilíbrio (local), a energia livre não mais depende de T' , ou seja, que $(\partial F / \partial T')_{T\eta} = 0$.

Por outro lado, durante o processo de relaxação, é claro que $(\partial F / \partial T')_{T\eta} \neq 0$. Em outras palavras, a "constante de proporcionalidade" varia com o tempo.

Vai daí que as variações de T' e de $(\partial F / \partial T')_{T\eta}$ com o tempo devem guardar entre si alguma relação. A mais simples relação é uma relação de proporcionalidade, ou seja (Mandelshtam e Leontovich (1937), de acordo com Markham, Beyer e Lindsay (1951)),

$$\frac{\partial (\Delta T')}{\partial t} = -L \left(\frac{\partial F}{\partial T'} \right)_{T\eta} \quad (I.4.35)$$

onde

$L \equiv$ coeficiente cinético

é a constante de proporcionalidade.

Relações análogas a (I. 4. 35) e envolvendo variáveis termodinâmicas diferentes e potenciais termodinâmicos variados representam um ingrediente importante na maioria das

discussões sobre a termodinâmica de processos irreversíveis (Callen 1960; de Groot e Mazur 1962, Kawasaki 1970).

Expandindo $(\partial F / \partial T')_{T, \eta}$, obtém-se (cf. (I.4.16) - (I.4.18)):

$$\frac{\partial (\Delta T')}{\partial t} = -L \left\{ \sum_{ij} F_{T', \eta_{ij}} \Delta \eta_{ij} + F_{T', T} \Delta T + F_{T', T'} \Delta T' \right\}$$

Utilizando (I.4.19), (I.4.20) e a hipótese (I.4.27) resulta:

$$\frac{\partial (\Delta T')}{\partial t} = \left[L F_{T', T'} \left(\frac{\partial T'}{\partial T} \right)_{\eta} \right] \Delta T - \left[L F_{T', T'} \right] \Delta T'$$

(I.4.36)

Recordamos agora a hipótese que tem ficado implícita, a saber, que T' "relaxa" para T num tempo característico. Em vista dessa hipótese, a estrutura da equação (I.4.36) sugere a definição (por exemplo, pp. 201-202 de de Groot e Mazur (1962))

$$(L F_{T', T'})^{-1} \equiv \tau = \text{tempo de relaxação} \quad (I.4.37)$$

A equação (I.4.36) pode portanto ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{\partial (\Delta T')}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \left[\left(\frac{\partial T'}{\partial T} \right)_{\eta} \Delta T - \Delta T' \right] \quad (I.4.38)$$

Diferenciando (I.4.34) em relação ao tempo, usando (I.4.38), a definição (I.4.37) e a expressão para $\Delta T'$ que resulta de (I.4.34), chega-se finalmente ao resultado desejado:

$$\Delta \sigma + \tau \Delta \dot{\sigma} = \sum_{ijkl} c_{ijkl}^T \beta_{kl} (\Delta \eta_{ij} + \tau \Delta \dot{\eta}_{ij}) + \left(\frac{\rho c_T}{T} \right) \Delta T + \frac{\rho}{T} (c_{\eta} - c'_{\eta}) \tau \Delta \dot{T} \quad (I.4.39)$$

Esta equação para a densidade de entropia leva em conta, através de dois parâmetros fenomenológicos, c'_{η} e τ , a temperatura interna (suposta independente da deformação) que por hipótese é adequada na descrição de processos irreversíveis em cristais.

Convém observar que se $\tau = 0$ (relaxação instantânea - não faz sentido falar numa temperatura "interna"), a equação (I.4.39) se reduz a (I.4.4), como era de se esperar.

I.5 FLUTUAÇÕES TERMODINÂMICAS EM CRISTAIS

a. Flutuações Termodinâmicas e a Variação de Entropia

No cálculo das flutuações nas variáveis termodinâmicas apropriadas à descrição de cristais, utilizaremos o método originalmente proposto por Einstein em 1910 (Landau e Lifshitz 1958; para uma visão histórica, cf. Mehra 1975).

Por uma questão de simplicidade, consideraremos em primeiro lugar um sistema fluido. Inicialmente, o sistema está em equilíbrio termodinâmico total, podendo ser caracterizado por uma entropia S (que é função de certos parâmetros termodinâmicos extensivos), por uma pressão P e por uma temperatura T . Suponhamos agora que uma pequena porção do sistema sofre uma flutuação espontânea, e como consequência os parâmetros extensivos escolhidos para uma descrição termodinâmica do sistema (por exemplo, no nosso caso, U, S e V) assumem, em tal porção do sistema, valores diferentes daqueles que caracterizam o equilíbrio total. Deseja-se calcular a variação na entropia do sistema que resulta dessa flutuação.

Ora, se estamos interessados em somente uma pequena porção do sistema todo, o resto do sistema pode ser considerado um reservatório. Mais especificamente, um reservatório é caracterizado pela mesma pressão P e temperatura T que caracterizavam a situação de equilíbrio termodinâmico total (alterações nas condições operantes na pequena porção que nos interessa sem dúvida alguma alterarão P e T ; contudo, é típico

de discussões envolvendo reservatórios supor que tais mudanças em P e T são desprezíveis). Essa divisão artificial do sistema numa "pequena porção" e num "reservatório" é o ponto de partida para uma discussão de flutuações termodinâmicas.

A variação total de entropia, designada por ΔS_t pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\Delta S_t = \Delta S + \Delta S'$$

onde ΔS refere-se ao subsistema (a "pequena porção") e $\Delta S'$ ao resto do sistema (o " reservatório").

Se o subsistema absorve uma quantidade Q de calor proveniente do reservatório, então

$$\Delta S' = - \frac{Q}{T}$$

Aplicando a primeira lei da termodinâmica ao subsistema, obtém-se:

$$Q = \Delta U + P \Delta V$$

onde $P \Delta V$ é o trabalho feito pelo sistema contra a pressão constante P .

Por conseguinte

$$\Delta S_t = \Delta S - \frac{1}{T} (\Delta U + P \Delta V) = - \frac{1}{T} (\Delta U - T \Delta S + P \Delta V)$$

Em resumo: a variação de entropia ΔS_t num sistema caracterizado por uma temperatura de equilíbrio T e por uma pressão de equilíbrio P em consequência de variações $\Delta U, \Delta S, \Delta V$ numa pequena porção do sistema é dada por:

$$\Delta S_t = -\frac{1}{T}(\Delta U - T\Delta S + P\Delta V) \quad (I.5.1)$$

b. A Distribuição Gaussiana de Flutuações Termodinâmicas

A relação (I.5.1) resolve apenas metade do problema em questão, pois ela não contém qualquer informação quanto à probabilidade de ocorrência das variações nos parâmetros extensivos U, S e V . Foi a outra metade do problema que Einstein (1910) resolveu, utilizando o postulado fundamental da mecânica estatística do equilíbrio, a saber, o postulado de probabilidades a priori iguais para todos os estados acessíveis de um sistema (pp. 59ff e pp. 349 ff de Tolman (1938)).

Imagine um sistema caracterizado por um certo número de observáveis macroscópicas y_1, y_2, \dots, y_n . Se designarmos por

$$\Omega = \Omega(y_1, y_2, \dots, y_n)$$

o número de estados acessíveis ao sistema (i.e., estados con-
sistentes com o vínculo de que as observáveis macroscópicas
assumam os valores y_1, y_2, \dots, y_n), a entropia do sistema é
(e.g., página 23 de Landau e Lifshitz (1958)) -

$$S(y_1, y_2, \dots, y_n) = k \ln \Omega(y_1, y_2, \dots, y_n)$$

Em outras palavras,

$$\Omega(y_1, y_2, \dots, y_n) = \exp \left\{ \frac{1}{k} S(y_1, y_2, \dots, y_n) \right\}$$

Ora, se numa situação de equilíbrio termodinâmico,
todos os estados acessíveis são igualmente prováveis de acôrdo
com o postulado fundamental, segue-se que a probabilidade
 $P(y_1, y_2, \dots, y_n)$ de que certas observáveis macroscópicas
relevantes assumam os valores y_1, y_2, \dots, y_n será simplesmente
proporcional a $\Omega(y_1, y_2, \dots, y_n)$, isto é,

$$P(y_1, y_2, \dots, y_n) = C \exp \left\{ \frac{1}{k} S(y_1, y_2, \dots, y_n) \right\} \quad (I. 5.2)$$

onde C é uma constante determinada pela relação

$$\iint \dots \int P(y_1, y_2, \dots, y_n) dy_1 dy_2 \dots dy_n = 1$$

Estritamente falando, a relação (I. 5.2) é vá-
lida somente em equilíbrio. Entretanto, Einstein raciocinou

que para pequenos desvios de uma situação de equilíbrio, seria lícito fazer uma expansão da entropia $S(y_1, y_2, \dots, y_n)$ em torno dos valores $\langle y_1 \rangle, \langle y_2 \rangle, \dots, \langle y_n \rangle$ que maximizam a entropia de equilíbrio.

A fim de simplificar a discussão, consideraremos se mente um parâmetro y . O que Einstein fez foi escrever

$$S(y) = S(\langle y \rangle) + \left. \frac{\partial S}{\partial y} \right|_{y=\langle y \rangle} (y - \langle y \rangle) + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right|_{y=\langle y \rangle} (y - \langle y \rangle)^2 + \dots$$

interrompendo a expansão no termo de segunda ordem.

Numa situação de equilíbrio termodinâmico, a entropia é máxima - daí:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial y} \right|_{y=\langle y \rangle} = 0 \qquad \alpha \equiv \left. \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right|_{y=\langle y \rangle} < 0$$

e por conseguinte

$$S(y) \approx S(\langle y \rangle) - \frac{\alpha}{2} (y - \langle y \rangle)^2 \qquad (I.5.3)$$

Redefinindo $\Delta y \equiv y - \langle y \rangle$ e substituindo (I.5.3) em (I.5.2) obtém-se que

$$P(y) = A \exp\left(-\frac{\alpha}{2k} (\Delta y)^2\right)$$

Uma vez que devemos ter

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(y) dy = 1 \quad ,$$

a constante A é facilmente calculada e

$$P(y) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi k}} \exp\left[-\frac{\alpha}{2k} (\Delta y)^2\right]$$

A flutuação quadrática média, $\langle (\Delta y)^2 \rangle$, é igual a

$$\langle (\Delta y)^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi k}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta y)^2 \exp\left[-\frac{\alpha}{2k} (\Delta y)^2\right] dy = \frac{k}{\alpha}$$

Finalmente,

$$P(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle (\Delta y)^2 \rangle}} \exp\left\{-\frac{(\Delta y)^2}{2 \langle (\Delta y)^2 \rangle}\right\} \quad (I.5.4)$$

Comparando-se (I.5.2) e (I.5.4) fica claro que uma expansão de ΔS_t (eq. (I.5.1)) em potências de Δy permite a determinação imediata da flutuação quadrática média de y .

c. Flutuações Termodinâmicas em Sólidos Cristalinos

Em sólidos cristalinos, a medida essencial no cálculo de flutuações termodinâmicas consiste em substituir o termo $P\Delta V$ (o trabalho feito pelo subsistema contra a pressão

aplicada P) na relação (I. 5. 1) pelo termo que corresponde ao trabalho feito pelo subsistema contra uma tensão aplicada, a saber

$$d'W = -V \sum_{ij} \tau_{ij} \Delta \eta_{ij} \quad (I. 3. 1)$$

Assim sendo, a variação de entropia ΔS_t no caso de sólidos cristalinos é dada por

$$\Delta S_t = -\frac{1}{T} (\Delta U - T \Delta S - V \sum_{ij} \tau_{ij} \Delta \eta_{ij}) \quad (I. 5. 5)$$

Escrevendo-se $U = U(S, \eta_{ij})$, até segunda ordem em ΔS e $\Delta \eta_{ij}$ obtém-se o seguinte resultado:

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\eta} \Delta S + \sum_{ij} \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{S, \eta'} \Delta \eta_{ij} + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{\eta} (\Delta S)^2 + 2 \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial \eta_{ij}} \right) \Delta S \Delta \eta_{ij} + \sum_{ijkl} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right) \Delta \eta_{ij} \Delta \eta_{kl} \right]$$

(as duas últimas derivadas parciais são calculadas mantendo-se fixa uma das variáveis enquanto se diferencia em relação à outra, diferenciando-se em seguida em relação à segunda variável).

Uma vez que (cf. (I. 3. 5) e (I. 3. 4))

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\eta} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{S, \eta'} = V \tau_{ij}$$

obtem-se

$$\Delta S_t = -\frac{1}{2T} \left\{ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_\eta (\Delta S)^2 + 2 \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial \eta_{ij}} \right) \Delta S \Delta \eta_{ij} + \sum_{ijkl} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right) \Delta \eta_{ij} \Delta \eta_{kl} \right\} \quad (I.5.6)$$

Pode-se verificar sem grande esforço (basta escolher S e η_{ij} como variáveis independentes) que a equação (I.5.6) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \Delta S_t &= -\frac{1}{2T} \left\{ \Delta S \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_\eta + \sum_{ij} \Delta \eta_{ij} \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{S, \eta'} \right\} = \\ &= -\frac{1}{2T} \left\{ \Delta S \Delta T + V \sum_{ij} \Delta \tau_{ij} \Delta \eta_{ij} \right\} \quad (I.5.7) \end{aligned}$$

Em toda nossa apresentação da termodinâmica de cristais temos utilizado a temperatura T e as componentes da deformação $\{\eta_{ij}\}$ como variáveis independentes. Manteremos tal escolha e na relação (I.5.7) escreveremos $S = S(\eta_{ij}, T)$ e $U = U(\eta_{ij}, T)$: daí

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\eta \Delta T + \sum_{ij} \left(\frac{\partial S}{\partial \eta_{ij}} \right)_{T, \eta'} \Delta \eta_{ij}$$

$$\Delta \tau_{ij} = \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T} \right)_\eta \Delta T + \sum_{kl} \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right) \Delta \eta_{kl}$$

Contudo, sabemos que (cf. (I.3.15), (I.3.20)

(I. 3. 25) e (I. 3. 27)):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\eta = \frac{c_\eta}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \eta_{ij}}\right)_{T, \eta'} = -V b_{ij}, \quad \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial T}\right)_\eta = b_{ij}, \quad \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}}\right)_{T, \eta'} = B_{ijkl}^T$$

Finalmente:

$$\Delta S_t = -\frac{1}{2T} \left\{ \left(\frac{c_\eta}{T}\right) (\Delta T)^2 + V \sum_{ijkl} B_{ijkl}^T \Delta \eta_{ij} \Delta \eta_{kl} \right\} \quad (I. 5. 8)$$

Comparando (I. 5. 8) com (I. 5. 2) e (I. 5. 4) obtém-se imediatamente:

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{c_\eta}$$

Para calcular as flutuações na deformação, é necessário atentar para o fato de que ao interromper a expansão da entropia como função de parâmetros extensivos apropriados nos termos de segunda ordem, Einstein estava deixando implícito que, nessa aproximação, a variação de entropia pode sempre ser escrita como uma forma quadrática, isto é:

$$\Delta S_t = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} \Delta y_i \Delta y_j \quad (I. 5. 9)$$

Está demonstrado nas pp. 346-348 de Landau e Lifshitz (1958) que se existem n parâmetros termodinâmicos y_i , essa observação conduz à seguinte distribuição de probabilidade

$$P(y_1, y_2, \dots, y_n) = \frac{\sqrt{\alpha}}{(2\pi k)^{n/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2k} \sum_{ij} \alpha_{ij} \Delta y_i \Delta y_j \right\}$$

onde

$\alpha \equiv$ determinante de $\{\alpha_{ij}\}$ a matriz $n \times n$ definida por
(I. 5. 9)

Landau e Lifshitz (1958) também demonstram que

$$\langle y_i y_j \rangle = k (\alpha^{-1})_{ij} \quad (I. 5. 10)$$

onde

$(\alpha^{-1})_{ij} \equiv$ componente (ij) do inverso da matriz $\{\alpha_{ij}\}$

Supondo que $\langle y_i \rangle = \langle y_j \rangle = 0$, a relação (I. 5. 10)
determina $\langle \Delta y_i \Delta y_j \rangle$, visto que

$$\langle \Delta y_i \Delta y_j \rangle = \langle (y_i - \langle y_i \rangle) (y_j - \langle y_j \rangle) \rangle = \langle y_i y_j \rangle - \langle y_i \rangle \langle y_j \rangle$$

No nosso caso, comparando (I. 5. 9) com
(I. 5. 8) , conclue-se que

$$\frac{1}{k} \alpha_{ijkl} \rightarrow \frac{V}{kT} B_{ijkl}^T$$

e também que

$$k (\alpha^{-1})_{ijkl} \rightarrow \frac{kT}{V} (B^T)^{-1}_{ijkl}$$

Por conseguinte

$$\langle \Delta \eta_{ij} \Delta \eta_{kl} \rangle = \frac{kT}{V} (B^T)^{-1}_{ijkl}$$

supondo que

Além disso, o fato de que a expressão (I. 5. 8) para ΔS_t não contém termos cruzados do tipo $\Delta T \Delta \eta_{ij}$ conduz ao resultado

$$\langle \Delta T \Delta \eta_{ij} \rangle = 0$$

Em resumo

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_\eta} \quad (\text{I. 5. 11})$$

$$\langle \Delta T \Delta \eta_{ij} \rangle = 0 \quad (\text{I. 5. 12})$$

$$\langle \Delta \eta_{ij} \Delta \eta_{kl} \rangle = \frac{kT}{V} (B^T)^{-1}_{ijkl} \quad (\text{I. 5. 13})$$

Escolhendo tensão e entropia como nossas variáveis termodinâmicas, podemos escrever:

$$\Delta T(\tau_{ij}, S) = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\tau} \Delta S + \sum_{ij} \left(\frac{\partial T}{\partial \tau_{ij}} \right)_{S\tau'} \Delta \tau_{ij}$$

$$\Delta \eta_{ij}(\tau_{ij}, S) = \left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial S} \right)_{\tau} \Delta S + \sum_{kl} \left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial \tau_{kl}} \right)_{S\tau'} \Delta \tau_{kl}$$

Como [cf. (I.3.17), (I.3.19), () e (I.3.28)]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\tau} = \frac{T}{C_{\tau}}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \tau_{ij}} \right)_{S\tau'} = -\frac{VT}{C_{\tau}} \beta_{ij}, \quad \left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial S} \right)_{\tau} = \frac{T}{C_{\tau}} \beta_{ij}, \quad \left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial \tau_{kl}} \right)_{S\tau'} = S_{ijkl}^S$$

obtêm-se a seguinte expressão para ΔS_t (eq. (I.5.7)):

$$\Delta S_t = -\frac{1}{2T} \left\{ \frac{T}{C_{\tau}} (\Delta S)^2 + V \sum_{ijkl} S_{ijkl}^S (\Delta \tau_{ij} \Delta \tau_{kl}) \right\}$$

Comparando a expressão acima para ΔS_t com (I.5.4) e (I.5.10) e levando em conta que as matrizes $\{B_{ijkl}^S\}$ e $\{S_{ijkl}^S\}$ são inversas uma da outra, resulta que:

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = k C_{\tau} \quad (I.5.14)$$

$$\langle \Delta S \Delta \tau_{ij} \rangle = 0 \quad (I.5.15)$$

$$\langle \Delta \tau_{ij} \Delta \tau_{kl} \rangle = \left(\frac{kT}{V} \right) B_{ijkl}^S \quad (I.5.16)$$

I.6 A NOTAÇÃO DE SEIS ÍNDICES

Comparada à termodinâmica de fluidos, a termodinâmica de cristais é caracterizada por uma complicação inevitável, a saber, uma abundância de índices. Felizmente, alguma simplificação é possível se nos reportamos à definição (I.1.4) da componente ($i j$) do tensor de deformação:

$$\eta_{ij}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i(\vec{r})}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j(\vec{r})}{\partial x_i} \right) \quad (I.1.4)$$

A simplificação é consequência do fato de que as componentes do tensor de deformação são simétricas perante uma permutação dos índices i e j , isto é (cf. (I.1.4)),

$$\eta_{ij} = \eta_{ji}$$

Em vista deste resultado, é conveniente introduzir a notação de seis índices (e.g. Callen 1960; Kittel 1971):

$$1 \equiv xx$$

$$2 \equiv yy$$

$$3 \equiv zz$$

$$4 \equiv yz$$

$$5 \equiv zx$$

$$6 \equiv xy$$

Das definições (I.3.4) ou (I.3.6) do ten-

tensor de tensão $\vec{\tau}$, resulta que também ele é simétrico, viz.

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}$$

Basta especificar, portanto, seis componentes dos tensores de deformação e tensão,

$$\{\eta_{ij}\} = (\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4, \eta_5, \eta_6)$$

$$\{\tau_{ij}\} = (\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5, \tau_6)$$

Em "taquigrafia", a relação (I.3.10), por exemplo, poderia pois ser escrita em forma matricial da seguinte maneira (supondo que $\vec{\tau}(\vec{X}_0, S) = 0$):

$$\begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_{11}^S & B_{12}^S & B_{13}^S & B_{14}^S & B_{15}^S & B_{16}^S \\ B_{21}^S & B_{22}^S & B_{23}^S & B_{24}^S & B_{25}^S & B_{26}^S \\ B_{31}^S & B_{32}^S & B_{33}^S & B_{34}^S & B_{35}^S & B_{36}^S \\ B_{41}^S & B_{42}^S & B_{43}^S & B_{44}^S & B_{45}^S & B_{46}^S \\ B_{51}^S & B_{52}^S & B_{53}^S & B_{54}^S & B_{55}^S & B_{56}^S \\ B_{61}^S & B_{62}^S & B_{63}^S & B_{64}^S & B_{65}^S & B_{66}^S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \\ \eta_3 \\ \eta_4 \\ \eta_5 \\ \eta_6 \end{pmatrix} \quad (I.6.1)$$

Das relações (I.3.8), (I.3.9), (I.3.12) e (I.3.13), vê-se também que os coeficientes de rigidez elástica, B_{ij} (na notação de seis índices) e os seus inversos,

S_{ij} , são simétricos perante a permutação dos índices i

e j ($i, j = 1$ até 6), em outras palavras,

$$B_{ij}^{S,T} = B_{ji}^{S,T}$$

$$S_{ij}^{S,T} = S_{ji}^{S,T}$$

Com esta restrição, os 36 elementos da matriz (I. 6. 1) se reduzem a 21 elementos independentes, como pode ser facilmente demonstrado. Começamos com o índice 1: ele pode combinar com 6 outros índices. O índice 2, contudo, só pode combinar com 5 outros índices, pois 12 e 21 são equivalentes. Raciocinando analogamente, o número total de elementos independentes é pois $6 + 5 + 4 + 3 + 2 + 1 = 21$.

Em resumo: uma vez que as componentes do tensor de deformação obedecem a relação $\eta_{ij} = \eta_{ji}$, qualquer parâmetro termodinâmico obtido a partir de tais componentes e que seja descrito por dois índices é caracterizado por apenas seis elementos independentes e os descritos por quatro índices apenas vinte e um elementos independentes. A simetria cristalina reduz ainda mais o número de elementos independentes (e.g. Nye 1961) e por conseguinte a termodinâmica de pelo menos os cristais de simetria mais simples pode ser tratada sem maiores dificuldades.

CAPÍTULO II

FORMULAÇÃO QUÂNTICA DO ESPALHAMENTO DE LUZ

a. A Interação

Consideremos uma coleção de N partículas interagentes, a i -ésima partícula tendo massa m_i e carga elétrica e_i . Designemos por U a energia potencial de interação.

Na presença de potenciais eletromagnéticos $\vec{A}(\vec{r}, t)$ e $\phi(\vec{r}, t)$ a hamiltoniana do sistema é dada por (e.g. Goldstein 1950):

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left(\vec{p}_i - \frac{e_i}{c} \vec{A}(\vec{r}_i, t) \right)^2 + \sum_{i=1}^N e_i \phi(\vec{r}_i, t) + U$$

Podemos reescrever H como:

$$H = H_0 + H_{int}$$

onde

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U$$

$$H_{int} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{(-e_i)}{2m_i c} (\vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) + \vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{p}_i) + \frac{e_i^2}{2m_i c^2} A^2(\vec{r}_i, t) + e_i \phi(r_i, t) \right\} \quad (II.1)$$

Interessa-nos a situação em que $\vec{A}(\vec{r}, t)$ e $\phi(\vec{r}, t)$ se referem a uma onda eletromagnética plana que atravessa o espaço livre e eventualmente incide sobre um sistema físico arbitrário caracterizado pela hamiltoniana .

(Uma vez que massa (próton) \approx 2.000 massa (elêtron) vê-se que a contribuição predominante à expressão (II.1) provém dos N_e elétrons no sistema físico. Em palavras, esse fato pode ser interpretado como indicando que uma onda eletromagnética interage sobretudo com a densidade de carga eletrônica no material).

Utilizando o calibre de Coulomb ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0, \phi = 0$) e introduzindo os operadores

$$\lambda(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

$$\vec{j}(\vec{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} (\vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \vec{p}_i)$$

segue-se que H_{int} pode ser reescrito da seguinte maneira ($e \equiv$ carga eletrônica):

$$H_{int} = \int \left[-\frac{e}{c} \vec{j}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{e^2}{2c^2} \lambda(\vec{r}) A^2(\vec{r}, t) \right] d^3r$$

No calibre de Coulomb, o potencial vetorial $\vec{A}(\vec{r}, t)$ obedece a equação de onda (velocidade c) e por conseguinte pode ser representado como uma superposição de ondas planas harmônicas que satisfazem (por uma questão de conveniência) condições de contorno periódicas numa caixa de volume V , isto é, (e.g. Baym 1969),

$$\vec{A}(\vec{r}, t) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}\lambda} \left\{ A_{\vec{k}\lambda} \hat{e}(\vec{k}\lambda) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)] + A_{\vec{k}\lambda}^* \hat{e}^*(\vec{k}\lambda) \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)] \right\}$$

onde $A_{\vec{k}\lambda}$ é a amplitude da onda $(\vec{k}\lambda)$ e

$$\bullet \omega_k = kc$$

$$\bullet \lambda = 1, 2$$

(índice de polarização)

$$\bullet \vec{k} \cdot \hat{e}(\vec{k}\lambda) = 0$$

$$\bullet \hat{e}(\vec{k}\lambda) \cdot \hat{e}(\vec{k}\lambda') = \delta_{\lambda\lambda'}$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{V^{1/3}} (m, n, p) \quad , \quad \text{onde } m, n \text{ e } p \text{ são números inteiros arbitrários}$$

Quando se quantiza o campo eletromagnético (e.g. Schiff 1968, Heitler 1954), o potencial vetorial pode ser representado em termos de operadores de criação e destruição dos vários modos ($\vec{k}\lambda$) do campo, viz.

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}\lambda} \left\{ \hat{e}(\vec{k}\lambda) a_{\vec{k}\lambda} \exp[i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_k t)] + \hat{e}^*(\vec{k}\lambda) a_{\vec{k}\lambda}^+ \exp[-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_k t)] \right\}$$

onde

$a_{\vec{k}\lambda}$ \equiv operador de destruição do modo eletromagnético ($\vec{k}\lambda$)

$a_{\vec{k}\lambda}^+$ \equiv operador de criação do modo eletromagnético ($\vec{k}\lambda$)

Sob o ponto de vista quântico, o campo é caracterizado por um vetor de estado

$$|n_{\vec{k}_1\lambda_1} n_{\vec{k}_2\lambda_2} \dots n_{\vec{k}_m\lambda_m} \dots\rangle$$

que especifica o número de fótons, $n_{\vec{k}_i\lambda_i}$, em cada modo ($\vec{k}_i\lambda_i$).

Operando sobre o vetor de estado, $a_{\vec{k}\lambda}$ e $a_{\vec{k}\lambda}^+$

produzem:

$$a_{\vec{k}\lambda} | \dots n_{\vec{k}\lambda} \dots \rangle = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\vec{k}}}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}} | \dots (n_{\vec{k}\lambda} - 1) \dots \rangle$$

$$a_{\vec{k}\lambda}^{\dagger} | \dots n_{\vec{k}\lambda} \dots \rangle = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\vec{k}}}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda} + 1} | \dots (n_{\vec{k}\lambda} + 1) \dots \rangle$$

b. Tratamento Perturbativo da Interação

Para campos de intensidade usual, pode-se considerar H_{int} como um pequeno termo perturbativo superposto à hamiltoniana H_0 do sistema físico. No estudo da interação entre luz e matéria, é natural pois que se utilize o "ferramental" da teoria de perturbações dependentes do tempo.

O tratamento perturbativo envolve a hipótese de que o estado quântico do sistema combinado (matéria + campo) pode ser escrito como

$$| \text{matéria} + \text{campo} \rangle = | \text{matéria} \rangle | \text{campo} \rangle$$

e procura descrever o que acontece com os estados, inicialmente independentes, da matéria e do campo, em virtude do acopl

mento entre os mesmos através de H_{int} .

É sabido que a consequência principal de uma perturbação dependente do tempo é causar transições entre os estados estacionários do sistema não-perturbado (descrito por H_0). No nosso caso, interessa-nos determinar a probabilidade da transição

$$| \text{matéria (inicial) ; } \dots n_{\vec{k}\lambda} \dots n_{\vec{k}'\lambda'} = 0 \rangle \xrightarrow{\text{interação}}$$

$$| \text{matéria (final) ; } \dots (n_{\vec{k}\lambda} - 1) \dots n_{\vec{k}'\lambda'} = 1 \dots \rangle$$

ou, em palavras, a probabilidade do espalhamento de um fóton $(\vec{k}\lambda) \rightarrow (\vec{k}'\lambda')$, tal processo sendo acompanhado por uma mudança no estado da matéria.

O cálculo dessa probabilidade de transição exige (e.g. Schiff 1968, Baym 1969) a determinação dos seguintes elementos de matriz:

$$A =$$

$$= -\frac{e}{c} \int \langle \text{final} ; \dots (n_{\vec{k}\lambda} - 1) \dots n_{\vec{k}'\lambda'} = 1 \dots | \vec{j}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) | \text{inicial} ; \dots n_{\vec{k}\lambda} \dots n_{\vec{k}'\lambda'} = 0 \dots \rangle d^3r$$

$$B =$$

$$= \frac{e^2}{2c^2} \int \langle \text{final} ; \dots (n_{\vec{k}\lambda} - 1) \dots n_{\vec{k}'\lambda'} = 1 \dots | \lambda(\vec{r}) A^2(\vec{r}) | \text{inicial} ; \dots n_{\vec{k}\lambda} \dots n_{\vec{k}'\lambda'} = 0 \dots \rangle d^3r$$

Esta determinação é feita em detalhe por Baym (1969) e nos limitaremos pois a citar os seus resultados (equações (13.129) e (13.142); convém notar contudo que Baym (1969) su

põe que todas as partículas do sistema possuem a mesma massa- daí a pequena diferença entre sua equação (13-142) e a expressão para B dada logo abaixo):

$$A = \left(\frac{\sqrt{n_{k\lambda}}}{V} \right) \frac{2\pi\hbar e^2}{\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}} \sum_n \left[\frac{\langle f | \vec{f}_{\vec{k}'} \cdot \hat{e}^*(\vec{k}\lambda) | n \rangle \langle n | \vec{f}_{-\vec{k}} \cdot \hat{e}(\vec{k}\lambda) | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_k + i\eta} + \frac{\langle f | \vec{f}_{-\vec{k}} \cdot \hat{e}(\vec{k}\lambda) | n \rangle \langle n | \vec{f}_{\vec{k}'} \cdot \hat{e}^*(\vec{k}'\lambda') | i \rangle}{E_i - E_n - \hbar\omega_{k'} + i\eta} \right] \quad (II.2)$$

$$B = \left(\frac{\sqrt{n_{k\lambda}}}{V} \right) \frac{e^2}{c^2} \frac{2\pi\hbar c^2}{\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}} \langle f | \lambda_{\vec{k}' - \vec{k}} | i \rangle \hat{e}(\vec{k}\lambda) \cdot \hat{e}^*(\vec{k}'\lambda') \quad (II.3)$$

onde

$$\lambda_{\vec{k}} \equiv \int \lambda(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (II.4)$$

$$\vec{f}_{\vec{k}} \equiv \int \vec{f}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (II.5)$$

a notação i (inicial), f (final) e n indica autoestados não-perturbados do sistema físico e o limite $\eta \rightarrow 0$ está implícito na expressão para A.

c. A Aproximação de Longo Comprimento de Onda

No contexto da teoria de perturbação, os resultados

(II.2) e (II.3) são exatos até segunda ordem na interação. Um contato pode ser estabelecido entre esses resultados e a formulação da interação entre luz e matéria apresentada na obra clássica de Born e Huang (1954) se o fato é levado em conta de que, sendo o comprimento de onda da luz muitas ordens de grandeza maior que dimensões atômicas relevantes, as exponenciais em (II.4) e (II.5) podem ser substituídas por 1, isto é:

Aproximação de longo comprimento de onda: $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rightarrow 1$

Neste limite:

$$\lambda_{\vec{k}}(\vec{k} \rightarrow 0) = \int \lambda(\vec{r}) d^3r = \frac{N}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p} \right) \approx \frac{N}{2m_e} \quad (\text{II.6})$$

onde m_e é a massa do elétron, m_p é a massa do próton e a hipótese foi feita de que o sistema consiste de números iguais de prótons e elétrons.

Por outro lado,

$$\vec{f}_{\vec{k}}(\vec{k} \rightarrow 0) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i$$

Uma vez que (e.g. Schiff 1968)

$$i\hbar \vec{r}_i = [\vec{r}_i, H_0]$$

segue-se que:

$$\vec{p}_i = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}_i, H_0]$$

Portanto:

$$\vec{f}_{\vec{k}} (\vec{k} \rightarrow 0) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i, H_0] \quad (\text{II.7})$$

Definindo

$$\underline{M} \equiv \text{momento de dipolo elétrico do sistema} = \sum_i e \vec{r}_i \quad (\text{II.8})$$

utilização de (II.7) e (II.8) na expressão (II.2) para A resulta em (compare com (13-151) em Baym (1969):

$$A(\vec{k} \rightarrow 0) = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}} \left(\frac{\sqrt{n k' \lambda}}{V} \right) \left\{ -\frac{Ne^2}{2m_e} [\hat{e}(\vec{k}\lambda) \cdot \hat{e}^*(\vec{k}'\lambda')] \langle f | i \rangle + \right. \\ \left. + \omega_k \omega_{k'} \sum_n \left[\frac{\langle f | \vec{M} \cdot \hat{e}^*(\vec{k}'\lambda') | n \rangle \langle n | \vec{M} \cdot \hat{e}(\vec{k}\lambda) | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_k + i\eta} + \frac{\langle f | \vec{M} \cdot \hat{e}(\vec{k}\lambda) | n \rangle \langle n | \vec{M} \cdot \hat{e}^*(\vec{k}'\lambda') | i \rangle}{E_i - E_n - \hbar\omega_{k'} + i\eta} \right] \right\} \quad (\text{II.9})$$

Por outro lado (cf. (II.3) e (II.6)),

$$B(\vec{k} \rightarrow 0) = \left(\frac{\sqrt{n_{\vec{k}\lambda}}}{V} \right) \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{\omega_k \omega_{k'}}} \left\{ \frac{Ne^2}{2m_e} [\hat{e}(\vec{k}\lambda) \cdot \hat{e}^*(\vec{k}'\lambda')] \langle f | i \rangle \right\} \quad (\text{II.10})$$

A amplitude total para o processo ($|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ + + espalhamento de um fóton) é a soma de (II.9) e (II.10), a saber:

$$\left(\frac{\sqrt{n_{\vec{k}\lambda}}}{V} \right) 2\pi\hbar \sqrt{\omega_k \omega_{k'}} \sum_n \left\{ \frac{\langle f | \vec{M} \cdot \hat{e}^*(\vec{k}'\lambda') | n \rangle \langle n | \vec{M} \cdot \hat{e}(\vec{k}\lambda) | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_k + i\eta} + \frac{\langle f | \vec{M} \cdot \hat{e}(\vec{k}\lambda) | n \rangle \langle n | \vec{M} \cdot \hat{e}^*(\vec{k}'\lambda') | i \rangle}{E_i - E_n - \hbar\omega_{k'} + i\eta} \right\}$$

Por analogia com a formulação de Born e Huang (1954) pode-se definir um tensor de polarizabilidade de transição (do estado i para o estado f) cuja componente ($\alpha\beta$) é dada por:

$$P_{\alpha\beta}(\vec{k}i; \vec{k}'f) \equiv \text{componente } (\alpha\beta) \text{ do tensor de } \underline{\text{polarizabilidade}}$$

de de transição $\vec{P}(\vec{k}_i; \vec{k}_f)$

$$= \frac{1}{\hbar} \sum_n \left\{ \frac{\langle f | M_\alpha | n \rangle \langle n | M_\beta | i \rangle}{\omega_{in} + \omega_k + i\epsilon} + \frac{\langle f | M_\beta | n \rangle \langle n | M_\alpha | i \rangle}{\omega_{in} - \omega_{k'} + i\epsilon} \right\} \quad (\text{II.11})$$

onde abreviamos $\omega_{in} \equiv (E_i - E_n)/\hbar$, $\epsilon \equiv \eta/\hbar$.

Convém ressaltar que incluindo-se o fator ϵ na definição do tensor de polarizabilidade de transição, utilização da identidade formal

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\epsilon} = \mathcal{P} \left(\frac{1}{x} \right) \mp i\pi \delta(x)$$

leva em conta, automaticamente o tensor antihermitiano

$R_{\alpha\beta}^{lm}(\omega)$ que Born e Huang (1954) demonstram (Seção 18) ser necessário adicionar ao tensor hermitiano $P_{\alpha\beta}^{lm}(\omega)$ a fim de que o seu formalismo descreva absorção de energia pelo sistema.

Em termos do tensor de polarizabilidade de transição, a amplitude de transição pode ser concisamente representada da seguinte maneira:

Amplitude ($|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ + espalhamento de fóton) =

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\sqrt{n\hbar\lambda}}{V} 2\pi\hbar \sqrt{\omega_k \omega_{k'}} \left[\hat{e}^*(\vec{k}'\lambda') \cdot \vec{P}(\vec{k}i; \vec{k}'f) \cdot \hat{e}(\vec{k}\lambda) \right] = \\
 &= \frac{\sqrt{n\hbar\lambda}}{V} 2\pi\hbar \sqrt{\omega_k \omega_{k'}} \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}(\vec{k}i; \vec{k}'f) e_{\alpha}^*(\vec{k}'\lambda') e_{\beta}(\vec{k}\lambda)
 \end{aligned}$$

(II.12)

d. O Espectro da Luz Espalhada

De acordo com a regra de ouro (e.g. Schiff 1968) a razão de transição w_{if} (transições / unidade de tempo) para o processo em estudo é igual a

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\omega_{k'}) |Amplitude|^2 \delta(E_f + \hbar\omega_{k'} - E_i - \hbar\omega_k) \quad (II.13)$$

onde $\rho(\omega_{k'})$ é a densidade de estados finais (de fótons), a saber (e.g. Merzbacher 1970).

$$\rho(\omega_{k'}) d\omega_{k'} = \frac{V}{8\pi^3} \frac{\omega_{k'}^2}{\hbar c^3} d\omega_{k'} \quad (II.14)$$

a amplitude é dada por (II.12) e a função delta expressa a condição de conservação de energia.

Embora se conheçam os estados inicial e final do campo eletromagnético, o mesmo não ocorre com os estados inicial e final da matéria. O máximo que se pode dizer é que selecionando experimentalmente $(\vec{k}\lambda)$ e $(\vec{k}'\lambda')$ tem-se acesso a

todos os estados da matéria que satisfazem o princípio da conservação de energia, viz.

$$E_f + \hbar\omega_{k'} = E_i + \hbar\omega_k \quad (\text{II.15})$$

Isto significa que em qualquer situação real temos que somar sobre os estados iniciais e finais consistentes com o vínculo (II.15). E isso não é tudo. Até aqui, a temperatura tem sido excluída das discussões mas nesse ponto somos obrigados a levá-la em conta, pois os estados iniciais não são igualmente prováveis, obedecendo na verdade a distribuição canônica

$$p_i = Z^{-1} e^{-\beta E_i}$$

onde

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

e E_j é a energia do j -ésimo estado da matéria.

A razão de transição relevante é portanto

$$w = \sum_{if} p_i w_{if} \quad (\text{II.16})$$

Se a razão de transição é conhecida, a potência espalhada num intervalo de frequência $d\omega_{k'}$ em torno de $\omega_{k'}$, designada por

$$P(\omega_{k'}) d\omega_{k'} \quad (\text{II.17})$$

pode ser determinada multiplicando-se a razão (II.16) pela energia $\hbar\omega_{k'}$ do fóton espalhado. Em (II.17), a função $P(\omega_{k'})$ é usualmente denominada (e.g. Griffin 1968)

$P(\omega_{k'}) \equiv$ densidade espectral de potência

Utilizando-se os resultados (II.12),

(II.13), (II.14) e (II.16) chega-se ao resultado:

$$P(\omega_{k'}) = \frac{n_{\vec{k}\lambda}(\hbar\omega_{k'})}{V} \left(\frac{\omega_{k'}^4}{c^3} \right) \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\alpha}^*(\vec{k}'\lambda') e_{\gamma}(\vec{k}'\lambda') e_{\beta}(\vec{k}\lambda) e_{\delta}^*(\vec{k}\lambda) R_{\alpha\beta\gamma\delta}$$

onde

$$R_{\alpha\beta\gamma\delta} \equiv \sum_{if} P_i P_{\alpha\beta}(\vec{k}_i; \vec{k}'_f) P_{\gamma\delta}^*(\vec{k}_i; \vec{k}'_f) \delta(E_f + \hbar\omega_{k'} - E_i - \hbar\omega_k)$$

(II.18)

e

$\frac{n_{\vec{k}\lambda}(\hbar\omega_{\vec{k}})}{V} \equiv$ densidade de energia eletromagnética incidente

O tensor $R_{\alpha\beta\gamma\delta}$ (o assim chamado tensor Ra-
man (Loudon 1964)) pode ser escrito de uma maneira mais conve-
niente utilizando-se uma expressão analítica bem conhecida (e.
g. p.58 de Maradudin et al. 1971) para a função delta em
(II.18). A expressão é:

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} dt \quad (\text{II.19})$$

Especificamente (lembrando que $\delta(\alpha x) = \alpha^{-1} \delta(x)$)

$$\delta(E_f + \hbar\omega_{k_1} - E_i - \hbar\omega_k) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} E_f t} e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t} e^{i(\omega_{k_1} - \omega_k)t} dt$$

Na definição (II.11), considere o produto

$$\langle f | M_{\alpha} | n \rangle \langle n | M_{\beta} | i \rangle e^{\frac{i}{\hbar} E_f t} e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$$

que obviamente pode ser reescrito da seguinte maneira:

$$\langle f | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} M_{\alpha} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} | n \rangle \langle n | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} M_{\beta} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} | i \rangle \quad (\text{II.20})$$

Recordando a definição de um operador $A(t)$ na representação de Heisenberg (e.g. Schiff, 1968),

$$A(t) \equiv e^{\frac{i}{\hbar} H t} A e^{-\frac{i}{\hbar} H t}$$

pode-se reescrever (II.20) da seguinte maneira

$$\langle f | M_\alpha(t) | n \rangle \langle n | M_\beta(t) | i \rangle$$

Abreviando (compare com (II.11))

$$P_{\alpha\beta}(\vec{k}i; \vec{k}'f|t)$$

$$\equiv \sum_n \left\{ \frac{\langle f | M_\alpha(t) | n \rangle \langle n | M_\beta(t) | i \rangle}{\omega_{in} + \omega_k + i\epsilon} + \frac{\langle f | M_\beta(t) | n \rangle \langle n | M_\alpha(t) | i \rangle}{\omega_{in} - \omega_{k'} + i\epsilon} \right\} \quad (\text{II.21})$$

o tensor Raman passa a ser expresso como:

$$R_{\alpha\beta\gamma\delta}(\vec{k}, \vec{k}'; \Omega) =$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_{if} P_i P_{\alpha\beta}(\vec{k}i; \vec{k}'f|t) P_{\gamma\delta}^\dagger(\vec{k}i; \vec{k}'f|0) \right] e^{i\Omega t} dt \quad (\text{II.22})$$

onde

$$\Omega \equiv \omega_{k'} - \omega_k$$

Demonstra-se (e.g. Benedek 1968) que o tensor Raman não depende de \vec{k} e \vec{k}' separadamente mas é tão somente uma função de

$$\vec{K} \equiv \vec{k}' - \vec{k}$$

\vec{K} é o chamado vetor de espalhamento.

Pode-se por conseguinte escrever a densidade espectral de potência $P(\omega_{k'})$ como:

$$P(\omega_{k'}) = \frac{n\vec{k}\lambda(k\omega_{k'})}{V} \frac{\omega_{k'}^4}{c^3} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\alpha}^*(\vec{k}'\lambda') e_{\gamma}(\vec{k}'\lambda') e_{\beta}(\vec{K}\lambda) e_{\delta}^*(\vec{K}\lambda) \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle P_{\alpha\beta}(\vec{K},t) P_{\gamma\delta}^+(\vec{K},0) \rangle e^{i\Omega t} dt \right] \quad (\text{II.23})$$

onde a notação $\langle \dots \rangle$ representa a média térmica em (II.22).

A intensidade integrada (i.e., a potência espalhada total) é igual a

$$P_{\text{TOTAL}} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega_{k'}) d\omega_{k'} \quad (\text{II.24})$$

Tanto a expressão (II.21) como a (II.23) contém a variável $\omega_{k'}$. Ora, a diferença $\omega_{k'} - \omega_k$ é (e.g. Benedek 1968) no máximo duas ou três ordens de grandeza mais baixa que a frequência da luz visível, o que significa que em (II.21) podemos aproximar $\omega_{k'} \approx \omega_k$ e em (II.23), $\omega_{k'}^4 \approx \omega_k^4$.

Fazendo estas aproximações e usando (II.23),
(II.24) e (II.19), obtêm-se:

$$P_{TOTAL} = \frac{n_{\vec{k}\lambda}(\hbar\omega_{\vec{k}})}{V} \frac{\omega_{\vec{k}}^4}{c^3} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\alpha}^*(\vec{k}'\lambda') e_{\gamma}(\vec{k}'\lambda') e_{\beta}(\vec{k}\lambda) e_{\delta}^*(\vec{k}\lambda) \left[\langle P_{\alpha\beta}(\vec{k},0) P_{\gamma\delta}^+(\vec{k},0) \rangle \right] \quad (II.25)$$

Os resultados (II.23) e (II.25) pode ser expressos de uma maneira mais conveniente definindo-se (e.g. Griffin 1968)

Densidade espectral de potencia normalizada $\equiv S(\vec{k},\Omega) = \frac{P(\vec{k},\Omega)}{P_{TOTAL}(\vec{k})}$

(foram introduzidos os argumentos (\vec{k},Ω) em (II.23) e \vec{k} em (II.25) a fim de enfatizar as dependências funcionais dessas duas expressões):

Por conseguinte:

$$S(\vec{k},\Omega) = \frac{\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\alpha}^*(\vec{k}'\lambda') e_{\gamma}(\vec{k}'\lambda') e_{\beta}(\vec{k}\lambda) e_{\delta}^*(\vec{k}\lambda) \int_{-\infty}^{\infty} \langle P_{\alpha\beta}(\vec{k},t) P_{\gamma\delta}^+(\vec{k},0) \rangle e^{i\Omega t} dt}{\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\alpha}^*(\vec{k}'\lambda') e_{\gamma}(\vec{k}'\lambda') e_{\beta}(\vec{k}\lambda) e_{\delta}^*(\vec{k}\lambda) \langle P_{\alpha\beta}(\vec{k},0) P_{\gamma\delta}^+(\vec{k},0) \rangle} \quad (II.26)$$

A relação (II.26) logo acima resume o principal resultado desse capítulo.

É sabido, desde o tempo de Rayleigh, que um meio perfeitamente homogêneo só espalha luz na direção de propagação da luz incidente, isto é, para $\vec{K} = 0$ (cf. Benedek 1968). O fato de que espalhamento de luz ocorre em todas as direções foi pela primeira vez justificado por von Smoluchowski (1903) que descreveu o espalhamento como resultando de flutuações nas propriedades dielétricas do meio ao nível microscópico, embora o meio pareça ser homogêneo (como é o caso, por exemplo, de um líquido transparente).

Isto significa que se escrevermos a relação formal

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{(0)} + \Delta P_{\alpha\beta}$$

onde $P_{\alpha\beta}^{(0)}$ seria o "valor homogêneo" da componente ($\alpha\beta$) do tensor de polarizabilidade e $\Delta P_{\alpha\beta}$ a "flutuação" em torno desse valor, o espalhamento para $\vec{K} \neq 0$ envolveria a função de correlação (cf. (II, 23))

$$\langle \Delta P_{\alpha\beta}(\vec{K}, t) \Delta P_{\gamma\delta}^+(\vec{K}, 0) \rangle$$

CAPÍTULO III

ANÁLISE TERMODINÂMICA DO ESPECTRO DE ESPALHAMENTO QUASE-ELÁSTICO DE LUZ POR CRISTAIS: APLICAÇÃO AO KH_2PO_4

III.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

No Capítulo II foi demonstrado que o tratamento perturbativo do espalhamento de luz por um sistema arbitrário conduz a expressões para as características mensuráveis de tal processo, a saber, a distribuição de frequência e a intensidade integrada da luz espalhada, em termos de funções de correlação do tensor de polarizabilidade de transição.

Por conseguinte, um problema de espalhamento de luz envolve basicamente duas etapas:

- a. especificação do tensor de polarizabilidade de transição;
- b. cálculo das funções de correlação relevantes.

Em geral, o item a requer conhecimentos microscópicos detalhados sobre o sistema em questão e o item b a utilização de técnicas matemáticas variadas (e.g. Fetter e Walecka 1971).

Suponhamos contudo que o vetor de onda \vec{K} e a fre

quência Ω da flutuação "vista" pela luz são tais que $Kd \ll 1$ e $\Omega\tau \ll 1$, onde d é um comprimento característico e τ um tempo característico do sistema (uma especificação mais precisa de tais parâmetros característicos exigiria conhecimentos adicionais sobre o sistema em questão e não é apropriada no momento). Estas duas condições "definem", por assim dizer, o que se deve entender por espalhamento quase-elástico. Em palavras, pode-se dizer que uma experiência de espalhamento quase-elástico de luz "deteta" flutuações na suscetibilidade dielétrica do material que têm longo comprimento de onda e baixa frequência - o que implica no fato de que os detalhes microscópicos do sistema permanecem "ocultos" da nossa visão.

Uma vez que o espalhamento quase-elástico de luz é incapaz de perceber os detalhes microscópicos do sistema, é razoável supor que seja possível analisar os resultados experimentais em termos dos parâmetros macroscópicos do sistema (parâmetros tais como índice de refração, compressibilidade, constantes elásticas, etc.). Ou, mais concisamente, que uma análise termodinâmica de tais resultados seja adequada.

A abordagem termodinâmica do problema de espalhamento quase-elástico de luz, e a aplicação do mesmo ao espalhamento de luz por líquidos, teve como pioneiros von Smoluchowski (1908) e Einstein (1910), tendo sido posteriormente desenvolvida por Brillouin (1914, 1922) e Landau e Placzek (1934). Mais recentemente (de novo no caso de líquidos),

contribuições importantes dentro deste contexto foram feitas por Mountain (1966, 1968).

A presente tese tem por finalidade introduzir a abordagem termodinâmica na análise do espectro de espalhamento quase-elástico de luz por cristais.

Qualquer análise termodinâmica exige, como primeira providência, a escolha de um certo número de variáveis termodinâmicas. Para cristais, o conjunto mais simples de variáveis is consiste de temperatura e componentes de deformação ou então entropia e componentes de tensão (cf. Capítulo I).

Escolhamos temperatura e componentes de deformação como nossas variáveis termodinâmicas e consideremos em primeiro lugar a intensidade integrada.

De acordo com (II.25), a intensidade integrada é proporcional à soma

$$\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\alpha}^{*}(\vec{k}'\lambda') e_{\gamma}(\vec{k}'\lambda') e_{\beta}(\vec{k}\lambda) e_{\delta}^{*}(\vec{k}\lambda) \langle \Delta P_{\alpha\beta}(\vec{k},0) \Delta P_{\gamma\delta}^{\dagger}(\vec{k},0) \rangle$$

Por uma questão de simplicidade, suponhamos que os vetores de polarização da onda de luz incidente ($\hat{e}(\vec{k}\lambda)$) e espalhada ($\hat{e}(\vec{k}'\lambda')$) são tais que a soma acima se reduz a uma única média térmica, digamos

$$\langle \Delta P_{\alpha\beta}(\vec{k},0) \Delta P_{\gamma\delta}^{\dagger}(\vec{k},0) \rangle \quad (\text{III.1.1})$$

onde para luz visível, $\Delta P_{\alpha\beta}(\vec{k},0)$, por exemplo, representa a

flutuação de vetor de onda \vec{k} na componente ($\alpha\beta$) do tensor de polarizabilidade ótica.

Faz-se em seguida uma expansão das flutuações $\Delta P_{\alpha\beta}(\vec{k},0)$ e $\Delta P_{\gamma\delta}^+(\vec{k},0)$ em termos das flutuações nas variáveis termodinâmicas escolhidas - no nosso caso temperatura e deformação. Utilizando o formalismo de flutuações termodinâmicas desenvolvido por Einstein (1910) e aplicado na Seção I.5 a cristais, a média térmica (III.1.1) pode ser expressa em termos de parâmetros macroscópicos do cristal (índice de refração, coeficientes elásticos e fotoelásticos, calor específico e coeficiente de expansão térmica).

Passemos agora à densidade espectral de potência (potência espalhada por unidade de frequência), que envolve uma integral da função de correlação (cf. Capítulo II)

$$\langle \Delta P_{\alpha\beta}(\vec{k},t) \Delta P_{\gamma\delta}^+(\vec{k},0) \rangle \quad (III.1.2)$$

Fazendo de novo a expansão das componentes do tensor de polarizabilidade ótica em termos de flutuações de deformação e temperatura, vê-se que (III.1.2) exige a determinação das seguintes funções de correlação:

$$\langle \Delta \eta_{\alpha\beta}(\vec{k},t) \Delta \eta_{\gamma\delta}^+(\vec{k},0) \rangle, \quad \langle \Delta \eta_{\alpha\beta}(\vec{k},t) \Delta T(\vec{k},0) \rangle, \quad \langle \Delta T(\vec{k},t) \Delta T^+(\vec{k},0) \rangle$$

onde $\Delta \eta_{\alpha\beta}$ representa a flutuação na componente ($\alpha\beta$) do tensor de deformação.

Ora, enquanto o problema do cálculo de médias térmicas independentes do tempo de variáveis termodinâmicas flutuantes foi resolvido por Einstein em 1910, o problema análogo dependente do tempo só foi solucionado muitos anos depois por Onsager (1931).

Em linguagem simples (Onsager baseou a sua hipótese na teoria de processos estocásticos), Onsager raciocinou que se um sistema físico não está em equilíbrio, o sistema "não sabe" se tal circunstância é consequência de uma flutuação espontânea ou resulta da imposição de alguma "influência" externa. Uma vez que a imposição de uma "influência" externa (e.g., um gradiente de temperatura) perturba o sistema e o retorno deste a um estado de equilíbrio ao ser removida a "influência" é regido pelas equações da hidrodinâmica (usando a terminologia de Kadanoff e Martin 1963) no caso da mesma ser caracterizada por um comprimento de onda "longo" e uma frequência "baixa", segue-se, de acordo com Onsager, que o "decaimento" de flutuações espontâneas com as mesmas características de comprimento de onda e frequência deve obedecer as mesmas equações hidrodinâmicas (para maiores detalhes, cf. Kadanoff e Martin (1963) e Benadek (1968)).

Na prática, a hipótese de Onsager significa que, resolvidas as equações hidrodinâmicas de um dado sistema e determinada portanto a dependência temporal de variáveis hidrodinâmicas relevantes, digamos $\Delta A(\vec{K}, t)$ e $\Delta B(\vec{K}, t)$, o produto

$$\Delta A(\vec{K}, t) \Delta B(\vec{K}, 0)$$

e a função de correlação

$$\langle \Delta A(\vec{k}, t) \Delta B(\vec{k}, 0) \rangle$$

exibem a mesma dependência temporal.

Na Seção I.4 obtivemos as equações hidrodinâmicas para um crystal de simetria arbitrária, levando em conta os processos irreversíveis de condução de calor, fricção interna (viscosidade) e relaxação térmica. Na Seção I.5 aplicamos o método de Einstein (1910) no cálculo das flutuações termodinâmicas em cristais, especificamente, flutuações em temperatura, deformação, entropia e tensão. Estamos pois preparados para empreender a análise termodinâmica do espalhamento quase-elástico de luz por qualquer crystal.

A Figura 3 resume, num diagrama de fluxo, a essência da metodologia a ser utilizada numa análise desse tipo.

Para ilustrar a metodologia, escolhemos um crystal de grande interesse tanto teórico como experimental, o KH_2PO_4 (o fosfato di-hidrogenado de potássio), usualmente designado na literatura especializada no KDP.

As propriedades do KDP relevantes à nossa análise estão coletadas na Tabela I para duas temperaturas, $T = 300 \text{ K}$ e $T = 130 \text{ K}$. Neste intervalo de temperatura, o KDP tem simetria tetragonal (classe cristalina 42 m). À temperatura $T = 122.00 \text{ K}$ (Brody e Cummins 1974) ele exhibe uma transição de fase estrutural, passando a ter simetria ortorrômbica.

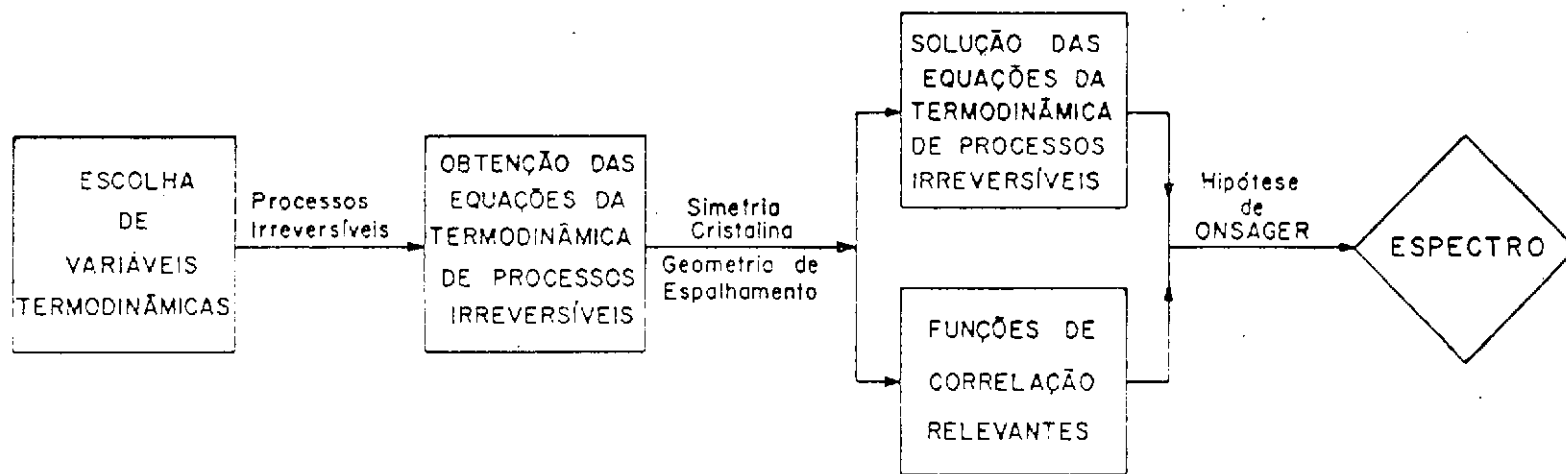


FIG.3

Análise Termodinâmica do Espectro de Espalhamento Quase-elástico de luz por Cristais.

TABELA I. Parâmetros termodinâmicos do KH_2PO_4 relevantes ao Capítulo III para $T = 300 \text{ K}$ (LB: Landolt-Börnstein 1969; RN: Rao e Narasimhamurty 1975)

c_{11}	$7,0 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$	LB (p. 427)
c_{12}	-0,6	
c_{13}	1,2	
c_{33}	5,6	
s_{11}	$17,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$	LB (p. 427)
s_{12}	-4,0	
s_{13}	-7,5	
p_{11}	0,287	RN (p. 1020)
p_{12}	0,282	
p_{13}	0,174	
β_1	$26,5 \times 10^{-6} / \text{K}$ (22.0 para $T = 130 \text{ K}$)	LB (p. 419)
β_3	44,4 (39.2 para $T = 130 \text{ K}$)	
ρ	2.338 kg/m^3	LB (p. 134)
c_p	117,0 J/K-mol	LB (p. 425)
λ_1	1,9 W/K-m	LB (p. 426)

III. 2 ESCOLHA DA GEOMETRIA DE ESPALHAMENTO

É sabido que as propriedades dielétricas de um cristal podem ser caracterizadas por um tensor, o tensor dielétrico $\vec{\epsilon}$, que para um cristal tetragonal, como é o caso do KDP, tem a seguinte representação matricial quando referido aos eixos principais do mesmo

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III. 2.1})$$

Modificações nas propriedades dielétricas do cristal se manifestam como modificações na matriz (III. 2.1). Imagine, por exemplo, que o cristal é submetido a pressão por uma prensa apropriada, deformando-se em consequência disso. Isto fará com que a matriz (III. 2.1), que era diagonal, passe a ter (em princípio) todos os seus elementos diferentes de zero, pois mudaram os eixos principais do cristal.

Fenomenologicamente, podemos sempre pensar no tensor dielétrico como sendo uma função de inúmeras variáveis, atribuindo eventuais mudanças no mesmo a mudanças em tais variáveis, isto é,

$$\vec{\epsilon} = \vec{\epsilon}(x_1, x_2, \dots)$$

$$\Delta \vec{\epsilon} = \left(\frac{\partial \vec{\epsilon}}{\partial x_1} \right) \Delta x_1 + \left(\frac{\partial \vec{\epsilon}}{\partial x_2} \right) \Delta x_2 + \dots$$

No contexto da termodinâmica, as variáveis x_1, x_2, \dots corresponderiam a parâmetros mensuráveis e é lícito perguntar quais poderiam ser tais parâmetros em se tratando de cristais.

A rigor, o conjunto mínimo de variáveis a ser utilizado na descrição termodinâmica de qualquer propriedade de um cristal, deveria ser constituído de componentes de deformação (variáveis "mecânicas") a temperatura (variável "térmica") embora no caso específico de espalhamento de luz esta última em geral não tem sido levada em conta como uma variável independente (e.g. Benedek e Fritsch 1966, Griffin 1968, Cummins e Schoen 1972; cf., contudo, Wehner e Klein 1972).

No que se segue, consideraremos os dois "tipos" de variáveis, escrevendo portanto

$$\delta \vec{\epsilon} = (\delta \vec{\epsilon})_{\text{deformação}} + (\delta \vec{\epsilon})_{\text{temperatura}}$$

Como a temperatura é um escalar, podemos imediatamente escrever:

$$(\delta \vec{\epsilon})_{\text{temperatura}} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_{\eta} \Delta T & 0 \\ 0 & \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_{\eta} \Delta T \\ 0 & 0 & \left(\frac{\partial \epsilon_3}{\partial T} \right)_{\eta} \Delta T \end{pmatrix}$$

(III.2.2)

A variação devida à deformação pode ser determinada (e.g. Born e Huang 1954) a partir da identidade:

$$(\vec{\epsilon})(\vec{\epsilon})^{-1} = \mathbb{1}$$

Portanto

$$(\vec{\epsilon})[\Delta(\vec{\epsilon})^{-1}] + [\Delta(\vec{\epsilon})](\vec{\epsilon})^{-1} = 0$$

Resulta daí que

$$\Delta(\vec{\epsilon}) = - \vec{\epsilon} [\Delta(\vec{\epsilon})^{-1}] \vec{\epsilon}$$

ou, em componentes:

$$\Delta \epsilon_{ij} = - (\epsilon_{ii})(\epsilon_{jj}) \Delta B_{ij} \quad (\text{III.2.3})$$

onde $\Delta \epsilon_{ij}$ é uma notação simplificada para $(\Delta \vec{\epsilon})_{ij}$
e

$$\Delta B_{ij} \equiv [\Delta(\vec{\epsilon})^{-1}]_{ij}$$

Experimentalmente, verifica-se que a variação em $(\vec{\epsilon})^{-1}$ é proporcional à deformação, i.e.,

$$\Delta B_{ij} = \sum_{kl} p_{ijkl} \eta_{kl} \quad (i,j=1,2,3)$$

ou na notação simplificada de 6 índices (e.g. Nye 1961)

$$\Delta B_i = \sum_j p_{ij} \eta_j \quad (\text{III.2.4})$$

onde i e j vão de 1 até 6.

A relação (III.2.4) define o tensor fotoelástico $\{p_{ijkl}\}$ que para um cristal tetragonal pertencente a uma das classes cristalinas 4mm, $\bar{4}2m$, 422 ou 4/mmm é igual a (e.g. Nye 1961)

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & 0 & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{11} & p_{13} & 0 & 0 & 0 \\ p_{31} & p_{31} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & p_{66} \end{pmatrix}$$

(Note que a matriz não é simétrica.)

Desta matriz para \vec{p} e da relação (III.2.4) obtêm-se pois:

$$\Delta B_1 \equiv \Delta B_{11} = p_{11} \eta_1 + p_{12} \eta_2 + p_{13} \eta_3 \quad (\text{III.2.5})$$

$$\Delta B_2 \equiv \Delta B_{22} = p_{12} \eta_1 + p_{11} \eta_2 + p_{13} \eta_3 \quad (\text{III.2.6})$$

$$\Delta B_3 \equiv \Delta B_{33} = p_{31} (\eta_1 + \eta_2) + p_{33} \eta_3 \quad (\text{III.2.7})$$

$$\Delta B_4 \equiv \Delta B_{23} = p_{44} \eta_4 \quad (\text{III.2.8})$$

$$\Delta B_5 \equiv \Delta B_{13} = p_{44} \eta_5 \quad (\text{III.2.9})$$

$$\Delta B_6 \equiv \Delta B_{12} = p_{66} \eta_6 \quad (\text{III.2.10})$$

Utilizando (III.2.5) - (III.2.10) e (III.2.3) fica determinado como $\vec{\epsilon}$ varia com deformação:

$$(\delta \vec{\epsilon})_{\text{deformação}} =$$

$$= - \begin{pmatrix} \epsilon_1^2 (p_{11} \eta_1 + p_{12} \eta_2 + p_{13} \eta_3) & \epsilon_1^2 (p_{66} \eta_6) & \epsilon_1 \epsilon_3 (p_{44} \eta_5) \\ \epsilon_1^2 (p_{66} \eta_6) & \epsilon_1^2 (p_{12} \eta_1 + p_{11} \eta_2 + p_{13} \eta_3) & \epsilon_1 \epsilon_3 (p_{44} \eta_4) \\ \epsilon_1 \epsilon_3 (p_{44} \eta_5) & \epsilon_1 \epsilon_3 (p_{44} \eta_4) & \epsilon_3^2 (p_{31} (\eta_1 + \eta_2) + p_{33} \eta_3) \end{pmatrix} \quad (\text{III.2.11})$$

Determinadas as matrizes (III.2.2) e (III.2.11) que especificam como o tensor dielétrico varia em função da temperatura e da deformação, respectivamente, consideramos agora a escolha da geometria de espalhamento.

É claro que essa escolha vai depender do que se deseja investigar através do espalhamento quase-elástico de luz. Na presente tese, interessa-nos estudar em detalhe, utilizando como exemplo um cristal de simetria não-cúbica (co

mo é o caso do KDP), uma contribuição para o espalhamento quase-elástico de luz que tem sido sempre desprezada (exceto por Wehner e Klein (1972), que consideram cristais cúbicos) - referimo-nos à contribuição devida a flutuações de temperatura, que leva à variação (III.2.2) no tensor dielétrico .

Devemos pois escolher geometrias de espalhamento que "selecionem" termos diagonais das matrizes (III.2.2) e (III.2.11).

A primeira providência é a seleção do vetor de espalhamento. Se \vec{k}_o e \vec{k}_s são os vetores de onda das ondas de luz incidente e espalhada respectivamente, o vetor de onda da flutuação na suscetibilidade dielétrica "vista" pela luz, o chamado vetor de espalhamento, é dado por (e.g. Benedek 1968)

$$\vec{K} \equiv \text{vetor de espalhamento} = \vec{k}_o - \vec{k}_s$$

Num cristal tetragonal, os eixos x e y são equivalentes e o eixo z é inequivalente. Escolheremos pois, como ilustração, \vec{K} ao longo do eixo x e também ao longo do eixo z, isto é,

$$\vec{K} = (K_x, 0, 0)$$

$$\vec{K} = (0, 0, K_z)$$

Escolhido o vetor de espalhamento, os deslocamentos

e por conseguinte as componentes da deformação associadas aos tres modos acústicos caracterizados por tal vetor de onda podem ser facilmente determinados.

Com efeito, uma vez que

$$f(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int f(\vec{k}, t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3k$$

e também

$$\int e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3r = (2\pi)^3 \delta(\vec{k} - \vec{k}')$$

resulta da definição (I . 1 . 4) que

$$\eta_{ij}(\vec{k}) = \frac{1}{2} [K_j u_i(\vec{k}) + K_i u_j(\vec{k})] \quad (\text{III.2.12})$$

Consideremos, por exemplo, $\vec{k} = (k_x, 0, 0)$. Da relação (III.2.12) conclue-se que as componentes da deformação associadas a este \vec{k} , $\eta_{ij}(\vec{k})$, são η_1, η_5, η_6 (recordando que $\eta_{11} = 1, \eta_{22} = 5, \eta_{33} = 6$). Além disso, um possível (o mais simples) conjunto de vetores de deslocamento mutuamente ortogonais, $\{\hat{u}(\vec{k})\}$, é constituído por $\hat{u}_1 = (1, 0, 0)$, $\hat{u}_2 = (0, 1, 0)$ e $\hat{u}_3 = (0, 0, 1)$.

Este procedimento leva portanto à seguinte tabela:

2. Modo z acústico longitudinal (AL)

$$\delta \vec{E} = \begin{pmatrix} -\epsilon_1^2 p_{13} \eta_3 + \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right) \Delta T & 0 & 0 \\ 0 & -\epsilon_1^2 p_{13} \eta_3 + \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right) \Delta T & 0 \\ 0 & 0 & -\epsilon_3^2 p_{33} \eta_3 + \left(\frac{\partial \epsilon_3}{\partial T} \right) \Delta T \end{pmatrix}$$

Feita a escolha dos vetores de espalhamento, resta apenas especificar a geometria de espalhamento, isto é, as direções de propagação e polarização das ondas de luz incidente e espalhada. Seguindo a prática usual, escolheremos uma geometria de ângulo reto, ou seja, uma geometria caracterizada por direções de propagação das ondas incidente e espalhada que formam entre si um ângulo de noventa graus.

Para o modo x AL, duas possíveis escolhas para as direções de propagação seriam:

$$a) \quad \hat{k}_0 = (1, 0, 1)/\sqrt{2} \\ \hat{k}_s = (-1, 0, 1)/\sqrt{2}$$

$$b) \quad \hat{k}_0 = (1, 1, 0)/\sqrt{2} \\ \hat{k}_s = (-1, 1, 0)/\sqrt{2}$$

Para o modo z AL, poderiam ser escolhidos:

$$c) \hat{k}_0 = (0, 1, 1)/\sqrt{2}$$

$$\hat{k}_s = (0, 1, -1)/\sqrt{2}$$

$$d) \hat{k}_0 = (1, 0, 1)/\sqrt{2}$$

$$\hat{k}_s = (1, 0, -1)/\sqrt{2}$$

A teoria eletromagnética exige que os vetores de polarização $\hat{e}_0 (\equiv \hat{e}_0(\vec{k}\lambda))$ e $\hat{e}_s (\equiv \hat{e}_s(\vec{k}'\lambda'))$ das ondas de luz incidente e espalhada estejam em planos perpendiculares às suas respectivas direções de propagação.

Por conseguinte, para as escolhas (a)-(d) feitas acima, quatro possíveis geometrias de espalhamento em ângulo reto, na notação

$$\vec{k}_0 (\hat{e}_0 \hat{e}_s) \vec{k}_s$$

proposta por Damen, Porto e Tell (1966) seriam:

MODO	$\vec{k}_0 (\hat{e}_0 \hat{e}_s) \vec{k}_s$
Modo <u>x</u> AL	$x+z (yy) \bar{z} + z$ $x+y (zz) \bar{z} + y$
Modo <u>z</u> AL	$y+z (xx) y - z$ $x+z (yy) x - z$

Creemos ser útil recapitular as várias etapas envolvidas na tarefa de "projetar" uma experiência de espalhamento (quase-elástico) de luz por cristais. São elas:

1. especificação da simetria cristalina;
2. especificação das matrizes que descrevem a variação das propriedades dielétricas do cristal com flutuações nas variáveis termodinâmicas relevantes;
3. escolha do vetor de espalhamento tendo em vista a física que se deseja investigar;
4. escolha de geometria de espalhamento.

III.3 ESPALHAMENTO DE LUZ POR FLUTUAÇÕES DE DEFORMAÇÃO E TEM-
PERATURA NO MATERIAL KH_2PO_4

a. O Espectro

Foi demonstrado no Capítulo II que a densidade es-
pectral de potência (potência espalhada por intervalo de fre-
quência) é proporcional à soma

$$\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} e_{\alpha}^*(\vec{k}'\lambda') e_{\gamma}(\vec{k}'\lambda') e_{\beta}(\vec{k}\lambda) e_{\delta}^*(\vec{k}\lambda) \left[\int_{-\infty}^{\infty} \langle \Delta P_{\alpha\beta}(\vec{K}, t) \Delta P_{\gamma\delta}^+(\vec{K}, 0) \rangle e^{i\omega t} dt \right]$$

(II.23)

Escolheremos a geometria de espalhamento

$$x+z \quad (yy) \quad \bar{x}+z$$

escolha essa que implica num vetor de espalhamento

$$\vec{K} = (K_z, 0, 0)$$

onde $K_z = 2k_x$ e k_x é a componente x do vetor de onda da luz incidente.

A escolha feita reduz a soma (II.23) ao termo.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle \Delta P_{yy}(k_x, t) \Delta P_{yy}^+(k_x, 0) \rangle e^{i\omega t} dt \quad \text{--- (III.3.1)}$$

O elemento (yy) da matriz (III.2.13) é igual a

$$-\epsilon_1^2 p_{12} \Delta \eta_1 + \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta \Delta T$$

o que significa que as seguintes funções de correlação deverão ser calculadas:

$$\langle \Delta \eta_1(k_x, t) \Delta \eta_1^+(k_x, 0) \rangle, \langle \Delta \eta_1(k_x, t) \Delta T^+(k_x, 0) \rangle, \langle \Delta T(k_x, t) \Delta T^+(k_x, 0) \rangle$$

De acordo com a hipótese de Onsager, tais funções de correlação podem ser obtidas a partir das soluções das equações hidrodinâmicas (usando a terminologia de Kadanoff e Martin 1963) para as variáveis $\{ \Delta \eta_{ij}(\vec{r}, t) \}$ e $\Delta T(\vec{r}, t)$.

Uma vez que (cf. (I.1.4))

$$\Delta \eta_{ij}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i(\vec{r}, t)}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j(\vec{r}, t)}{\partial r_i} \right)$$

a solução das equações hidrodinâmicas acopladas (cf. Seção I.4)

$$\rho \ddot{u}_i(\vec{r}, t) = \sum_j \frac{\partial}{\partial r_j} (\Delta \tau_{ij}(\vec{r}, t)) \quad (\text{I.4.10})$$

$$\rho c_\eta \Delta \dot{T}(\vec{r}, t) + T \sum_{kl} C_{ijkl}^T \beta_{kl} \Delta \dot{\eta}(\vec{r}, t) = - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_\varphi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.4.5})$$

onde

$$\Delta \tau_{ij}(\vec{r}, t) = \sum_{kl} \left\{ C_{ijkl}^T (\Delta \eta_{kl}(\vec{r}, t) - \beta_{kl} \Delta T(\vec{r}, t)) + v_{ijkl} \Delta \dot{\eta}_{kl}(\vec{r}, t) \right\} \quad (\text{I.4.9})$$

e

$$(\vec{J}_\varphi(\vec{r}, t))_i = - \sum_j \lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial r_j} T(\vec{r}, t) \quad (\text{I.4.6})$$

(λ_{ij} é a componente (ij) do tensor de condutividade térmica) determina a dependência temporal das funções de correlação relevantes.

Como o vetor de deslocamento $\vec{u}(\vec{r}, t)$ só possui três componentes, ao passo que o tensor de deformação $\eta_{ij}(\vec{r}, t)$ possui seis, é mais fácil lidar com $\vec{u}(\vec{r}, t)$, estando $\vec{u}(\vec{r}, t)$ e $\eta_{ij}(\vec{r}, t)$ relacionados através de (I.1.4).

Além disso, uma experiência de espalhamento de luz "seleciona" uma flutuação de um dado vetor de onda- daí fazer

sentido trabalhar com $\Delta A(\vec{K}, t)$ ao invés de $\Delta A(\vec{r}, t)$, onde no nosso caso A representa tanto $\{\eta_{ij}\}$ como T .

Outrossim, o conceito de variáveis que exibem flutuações está intimamente ligado à ideia de "decaimento" a partir de um determinado valor inicial.

Do que foi dito anteriormente, depreende-se ser razoável introduzir transformadas de Fourier-Laplace de variáveis flutuantes (e.g. Kadanoff e Martin 1963, Mountain 1966). No nosso caso, as transformadas relevantes são:

$$u_i(\vec{K}, s) \equiv \iint u_i(\vec{r}, t) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} e^{-st} d^3r dt$$

$$\Delta T(\vec{K}, s) \equiv \iint \Delta T(\vec{r}, t) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} e^{-st} d^3r dt$$

Os valores iniciais são:

$$u_i(\vec{K}) \equiv \int u_i(\vec{r}, 0) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d^3r$$

$$\Delta T(\vec{K}) \equiv \int \Delta T(\vec{r}, 0) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d^3r$$

Para $\vec{K} = (K_x, 0, 0)$, aplicação das conhecidas relações

$$LT\{f(t)\} = s LT\{f(t)\} - f(0)$$

$$LT\{\ddot{f}(t)\} = s^2 LT\{f(t)\} - sf(0) - \dot{f}(0)$$

e da hipótese (e.g. Kadanoff e Martin 1963, Mountain 1966) de que $\Delta \vec{T}(\vec{r}, 0) = \vec{u}(\vec{r}, 0) = 0$ às equações (I.4.9) e (I.4.10) conduz ao seguinte resultado:

$$\rho [s^2 u_i(K_x, s) - s u_i(K_x)] =$$

$$\sum_{jkl} \left\{ c_{ijkl}^T \left[-\frac{K_x^2}{2} (u_x(K_x, s) \delta_{xj} \delta_{xl} + u_x(K_x, s) \delta_{xj} \delta_{xk}) - i K_x \beta_{kl} \Delta T(K_x, s) \delta_{xj} \right] - v_{ijkl} \left(\frac{K_x^2}{2} \right) \left[(s u_x(K_x, s) - u_x(K_x)) \delta_{xj} \delta_{xl} + (s u_x(K_x, s) - u_x(K_x)) \delta_{xj} \delta_{xk} \right] \right\}$$

Estas tres equações (pois $i = x, y, z$.) simplificam consideravelmente se a simetria do cristal é levada em conta.

Para um cristal tetragonal pertencente a uma das classes 4mm, 42 m, 422 ou 4/mmm, a matriz de coeficientes de rigidez elástica é (e.g. Nye 1961)

$$\{c_{ijkl}\} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{III.3.2})$$

Por outro lado, o tensor de deformação térmica tem a seguinte representação matricial quando referido aos eixos principais do cristal (que coincidem com os eixos cristalográficos - p.38 de Mason 1961):

$$\{\beta_{ij}\} = \begin{pmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III.3.3})$$

Além disso, o tensor de viscosidade $\{v_{ijkl}\}$ tem a mesma simetria (pp. 140 - 141 de Landau e Lifshitz 1967) que o tensor de rigidez elástica $\{c_{ijkl}\}$, para cujo tensor vale a seguinte relação (e.g. Nye 1961):

$$c_{ijkl} = c_{ijlk}$$

Recordando as abreviações (e.g. Kittel 1971)
 $xx=1, xz=5, xy=6$, obtêm-se pois as equações:

$$[\rho s^2 + s(k_x^2 v_{11}) + (k_x^2 c_{11}^T)] u_x(k_x, s) + i [k_x (c_{11}^T \beta_1 + c_{12}^T \beta_1 + c_{13}^T \beta_3)] \Delta T(k_x, s) =$$

$$(\rho s + k_x^2 v_{11}) u_x(k_x) \quad (\text{III.3.4})$$

$$[\rho s^2 + s(K_x^2 v_{66}) + (K_x^2 C_{66}^T)] u_y(K_x, s) = (\rho s + K_x^2 v_{66}) u_y(K_x)$$

(III.3.5)

$$[\rho s^2 + s(K_x^2 v_{44}) + (K_x^2 C_{44}^T)] u_z(K_x, s) = (\rho s + K_x^2 v_{44}) u_z(K_x)$$

(III.3.6)

O tensor de condutividade térmica $\{\lambda_{ij}\}$, referido aos eixos principais (cristalográficos), tem a seguinte representação matricial no caso de cristais tetragonais

$$\{\lambda_{ij}\} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III.3.7})$$

Utilizando a relação (p.140 de Nye 1961)

$$C_{ijkl} = C_{jikl}$$

e as matrizes (III.3.2) e (III.3.7) nas equações (I.4.5) e (I.4.6), obtêm-se:

$$[(\rho c_\eta) s + \lambda_1 K_x^2] \Delta T(K_x, s) + i [TK_x (C_{11}^T \beta_1 + C_{12}^T \beta_1 + C_{13}^T \beta_3)] s u_x(K_x, s) =$$

$$= [\rho c_{\eta}] \Delta T(K_x) + i [TK_x (c_{11}^T \beta_1 + c_{12}^T \beta_1 + c_{13}^T \beta_3)] u_x(K_x)$$

(III.3.8)

Para o vetor de onda escolhido ($\vec{K} = (K_x, 0, 0)$), as equações (III.3.4) - (III.3.6) e (III.3.8) constituem o conjunto de quatro equações hidrodinâmicas relevantes a um cristal tetragonal pertencente a qualquer uma das classes 4mm, 42m, 422 ou 4/mmm (supondo ser apropriado, é claro, levar em conta tão somente os processos irreversíveis de condução de calor e fricção interna.)

Pode-se dizer que (III.3.4) - (III.3.6) são basicamente equações "mecânicas", ao passo que (III.3.8) é basicamente uma equação "têrmica", embora as mesmas misturem variáveis mecânicas ($\vec{u}(\vec{r}, t)$) e têrmicas ($\Delta T(\vec{r}, t)$).

É de se notar que as equações (III.3.5) e (III.3.6) não se acoplam entre si nem às equações (III.3.4) e (III.3.8).

É possível pois resolver, sem grande dificuldade, as equações (III.3.4) e (III.3.8) e determinar $u_x(K_x, s)$ e $\Delta T(K_x, s)$ em termos de $u_x(K_x)$, $\Delta T(K_x)$.

Os resultados são:

$$u_x(K_x, s) = \frac{1}{N(s)} [D_1(s) u_x(K_x) + D_2(s) \Delta T(K_x)] \quad (\text{III.3.9})$$

$$\Delta T(K_x, s) = \frac{1}{N(s)} \left[\mathcal{D}_3(s) u_x(K_x) + \mathcal{D}_4(s) \Delta T(K_x) \right] \quad (\text{III.3.10})$$

onde

$$N(s) = s^3 + (a+d)s^2 + (b+ad+c^2e)s + bd \quad (\text{III.3.11})$$

$$\mathcal{D}_1(s) = s^2 + (a+d)s + c^2e + ad \quad (\text{III.3.12})$$

$$\mathcal{D}_2(s) = -i(c) \quad (\text{III.3.13})$$

$$\mathcal{D}_3(s) = i(ceb) \quad (\text{III.3.14})$$

$$\mathcal{D}_4(s) = s^2 + as + b \quad (\text{III.3.15})$$

e

$$a \equiv (v_{11} K_x^2) / \rho \quad (\text{III.3.16})$$

$$b \equiv (c_{11}^T K_x^2) / \rho \quad (\text{III.3.17})$$

$$c \equiv K_x (c_{11}^T \beta_1 + c_{12}^T \beta_2 + c_{13}^T \beta_3) / \rho \quad (\text{III.3.18})$$

$$d \equiv (\lambda_1 K_x^2) / \rho c \eta \quad (\text{III.3.19})$$

$$e \equiv T / c \eta \quad (\text{III.3.20})$$

A fim de determinar $u_z(K_z, t)$ e $\Delta T(K_z, t)$ a partir das suas respectivas transformadas de Laplace, equações (III.3.9) e (III.3.10), é necessário determinar as raízes de $N(s)$.

Com tal finalidade, consideremos primeiro a equação (III.3.9). Na ausência de viscosidade e de acoplamento entre deslocamento e temperatura, tal equação se reduziria a

$$u_z(K_z, s) = \frac{s}{[s^2 + (K_z^2 c_{11}^T / \rho)]} u_z(K_z)$$

As raízes do denominador são:

$$s = \pm i K_z \sqrt{c_{11}^T / \rho} \equiv \pm i \omega_0 \quad (\text{III.3.21})$$

Designaremos estas soluções de "ordem zero" por isto é

$$s_0 \equiv i \omega_0 \quad (\text{III.3.22})$$

Definindo

$$R \equiv s / s_0 \quad (\text{III.3.23})$$

a equação $N(s) = 0$ passa a ser:

$$R^3 - i \left(\frac{a}{\omega_0} + \frac{d}{\omega_0} \right) R^2 - \left(1 + \frac{ad}{\omega_0^2} + \frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) R + i \left(\frac{d}{\omega_0} \right) = 0 \quad (\text{III.3.24})$$

onde utilizamos o fato de que $b = \omega_0^2$ (cf. (III.3.17) e (III.3.21)).

Para KH_2PO_4 a 300 K, luz de $\lambda = 5145\text{\AA}$ (laser de argônio) e geometria de espalhamento

$$x + z (y y) \bar{z} + z$$

o módulo do vetor de espalhamento pode ser calculado da relação (por exemplo, eq. (13) de Benedek e Fritsch 1966)

$$|\vec{K}| = \left(\frac{2\pi n}{\lambda} \right) \sin \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

onde $n = 1.5100$ (Yamasaki e Ogawa 1966) e θ , o ângulo entre \vec{k}_0 e \vec{k}_s é igual a 90° .

Obtém-se

$$K_z = 2.6 \times 10^5 / \text{cm} \quad (\text{III.3.25})$$

Substituição dos valores coletados na Tabela I nas definições (III.3.14) e (III.3.21) produz

$$\frac{d}{\omega_0} \approx 0.004 \quad (\text{III.3.26})$$

Por outro lado, as definições (III.3.18),
(III.3.20) e (III.3.21) e a Tabela I levam ao resultado

$$\frac{c^2 e}{\omega_0^2} \approx 0.012 \quad (\text{III.3.27})$$

Resta pois considerar a razão (a/ω_0). Na ausência de acoplamento entre $u_x(K_x, s)$ e $\Delta T(K_x, s)$, a solução de (III.3.4) seria:

$$u_x(K_x, s) = \left[\frac{s+a}{s^2+as+b} \right] u_x(K_x)$$

Os zeros do denominador são (lembrando que $b = \omega_0^2$):

$$s = i\omega_0 \left(\pm \sqrt{1 - \left(\frac{a}{2\omega_0} \right)^2} - i \left(\frac{a}{2\omega_0} \right) \right)$$

Uma vez que a solução $u_x(K_x, t)$ envolve o fator e^{st} , está claro que o parâmetro a dá origem a amortecimento.

O presente autor não conseguiu encontrar valores experimentais para os coeficientes de viscosidade do KDP. Na ausência de tal informação, a razão (a/ω_0) será estimada partindo do trabalho de Lagakos e Cummins (1974) sobre esse material .

Leitura do gráfico apresentado na pg. 1068 do referido trabalho e reproduzido na presente tese (Fig.1), indi

ca que a largura total à meia altura (LTMA) das linhas de Brillouin à temperatura de 129,20 K é da ordem de 400 MHz. Esta é a "verdadeira" largura da linha, pois a resolução instrumental citada (p. 1067) é ~ 150 MHz.

À temperatura $T = 129.20$ K, a frequência Brillouin (ν'_0) pode também ser obtida do mesmo gráfico: $\nu'_0 = 0.1875 \text{ cm}^{-1} = 5625$ MHz (é útil lembrar que $1 \text{ cm}^{-1} = 3 \times 10^{10}$ Hz).

Ora, a experiência de Lagakos e Cummins seleciona $\Delta\eta_{xy}$ e para $\vec{K} = (K_x, 0, 0)$ segue-se que (cf. (III.2.12))

$$\Delta\eta_{xy}(K_x) = \frac{i}{2} K_x u_y(K_x)$$

Em outras palavras, a equação relevante é (III.3.5), cuja solução resulta num amortecimento da onda acústica, inteiramente devido à viscosidade, que é dado por

$$a' \equiv (v_{66} K_x^2) / \rho$$

e a uma frequência Brillouin

$$\omega'_0 \equiv K_x \sqrt{c_{66}^T / \rho} \quad (\text{III.3.28})$$

Na ausência de viscosidade, uma análise baseada nas equações da elasticidade (e.g. Arguello 1970, Cummins e Schoen 1972) conduziria, é lógico, à mesma expressão (III.3.28) para a frequência Brillouin, prevendo contudo

uma onda acústica que se propaga sem atenuação. No espectro Brillouin, tal onda se manifestaria como uma linha com largura igual a zero, i.e., como uma função delta centrada em ω_0' . Este resultado indica a importância de se levar em conta, pelo menos fenomenologicamente, a "fricção interna" em cristais.

Da experiência de Lagakos e Cummins (1974) obtém-se pois, a $T = 129$ K, que

$$\frac{a'}{\omega_0'} = \frac{400}{5625} \sim 0.07$$

A hipótese será feita no que se segue de que a à temperatura de 300 K é da mesma ordem que a' para $T=129.20$ K, digamos, a ~ 500 MHz.

Utilizando a Tabela I e a definição (III.3.21) de ω_0 , chega-se ao resultado

$$\nu_0 = 23 \times 10^9 \text{ Hz}$$

Daí,

$$\frac{a}{\omega_0} \sim 0.020 \tag{III.3.29}$$

Os resultados (III.3.26) e (III.3.27) e a estimativa (III.3.29) permitem que a equação (III.3.24) seja simplificada, viz.

$$R^3 - i \left(\frac{a}{\omega_0} + \frac{d}{\omega_0} \right) R^2 - \left(1 + \frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) R + i \left(\frac{d}{\omega_0} \right) = 0$$

Desprezando os termos em (ad/ω_0^2) e $(c^2 e d/\omega_0^3)$,
pode-se fatorar essa equação da seguinte maneira:

$$\left(R - i \left(\frac{d}{\omega_0} \right) \right) \left(R^2 - i \left(\frac{a}{\omega_0} \right) R - \left(1 + \frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) \right) \approx 0 \quad (\text{III.3.30})$$

Dai

$$R = i \left(\frac{d}{\omega_0} \right)$$

$$R = i \left(\frac{a}{2\omega_0} \pm i \sqrt{1 + \left(\frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) - \left(\frac{a}{2\omega_0} \right)^2} \right)$$

Em primeira ordem nos parâmetros

$$\left(\frac{a}{\omega_0} \right), \left(\frac{d}{\omega_0} \right), \left(\frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right)$$

as tres soluções da equação (III.3.30) são portanto:

$$R = i \left(\frac{d}{\omega_0} \right)$$

$$R = i \left[\frac{a}{2\omega_0} \pm i \left(1 + \frac{c^2 e}{2\omega_0^2} \right) \right]$$

As soluções (III.3.9) e (III.3.10) envolvem com

ponentes do deslocamento e temperatura. Pode-se contudo efetuar uma análise baseada em componentes da deformação e temperatura levando em conta que (cf. (III. 2.12))

$$\Delta \eta_1 = i K_x u_x$$

Em outras palavras,

$$\Delta \eta_1 (K_x, s) = \left[\frac{D_1(s)}{N(s)} \right] \Delta \eta_1 (K_x) + \left[\frac{D_2'(s)}{N(s)} \right] \Delta T (K_x) \quad (\text{III.3.31})$$

$$\Delta T (K_x, s) = \left[\frac{D_3'(s)}{N(s)} \right] \Delta \eta_1 (K_x) + \left[\frac{D_4(s)}{N(s)} \right] \Delta T (K_x) \quad (\text{III.3.32})$$

onde

$$D_2'(s) \equiv i K_x D_2(s) \quad (\text{III.3.33})$$

$$D_3'(s) \equiv \left(\frac{-i}{K_x} \right) D_3(s) \quad (\text{III.3.34})$$

Utilizando as definições (III.3.11) e (III.3.12) - (III.3.15), uma decomposição em frações parciais produz:

$$C_1(s) \equiv \frac{D_1(s)}{N(s)} =$$

$$= \left\{ \left(\frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) \frac{1}{N_1(s)} + \frac{1}{2} \left(1 + i \left(\frac{a}{2\omega_0} \right) - \left(\frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) \right) \frac{1}{N_2(s)} + \frac{1}{2} \left(1 - i \left(\frac{a}{2\omega_0} \right) - \left(\frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) \right) \frac{1}{N_3(s)} \right\}$$

$$(\text{III.3.35})$$

$$C_2(s) \equiv \frac{D_2'(s)}{N(s)} = \left\{ \left(\frac{cK_x}{\omega_0^2} \right) \frac{1}{N_1(s)} - \frac{1}{2} \left(\frac{cK_x}{\omega_0^2} \right) \frac{1}{N_2(s)} - \frac{1}{2} \left(\frac{cK_x}{\omega_0^2} \right) \frac{1}{N_3(s)} \right\}$$

(III.3.36)

$$C_3(s) \equiv \frac{D_3'(s)}{N(s)} = \left\{ - \left(\frac{ce}{K_x} \right) \frac{1}{N_1(s)} + \frac{1}{2} \left(\frac{ce}{K_x} \right) \frac{1}{N_2(s)} + \frac{1}{2} \left(\frac{ce}{K_x} \right) \frac{1}{N_3(s)} \right\}$$

(III.3.37)

$$C_4(s) \equiv \frac{D_4(s)}{N(s)} = \left\{ \left(1 - \frac{c^2e}{\omega_0^2} \right) \frac{1}{N_1(s)} + \left(\frac{c^2e}{2\omega_0^2} \right) \frac{1}{N_2(s)} + \left(\frac{c^2e}{2\omega_0^2} \right) \frac{1}{N_3(s)} \right\}$$

(III.3.38)

onde

$$N_1(s) \equiv (s+d)$$

(III.3.39)

$$N_2(s) \equiv \left(s + \frac{a}{2} + i\omega_0 \left(1 + \frac{c^2e}{2\omega_0^2} \right) \right)$$

(III.3.40)

$$N_3(s) \equiv \left(s + \frac{a}{2} - i\omega_0 \left(1 + \frac{c^2e}{2\omega_0^2} \right) \right)$$

(III.3.41)

Os novos parâmetros $\left(K_x c / \omega_0^3 \right)$ e $\left(ce / K_x \right)$ podem ser calculados a partir das definições (III.3.18).

(III.3.20), (III.3.21) e da Tabela I, sendo que K_x é dado por (III.3.25). Obtém-se:

$$\left(\frac{c K_x}{\omega_0^2} \right) = 3.3 \times 10^{-5} / K$$

$$\left(\frac{c e}{K_x} \right) = 3.6 \times 10^{-12} K$$

As relações (III.3.31) e (III.3.32), suplementadas pelas definições (III.3.35) - (III.3.41), constituem a solução parcial do problema típico (embora no caso particular do KH_2PO_4) da " hidrodinâmica " de cristais, visto que as mesmas permitem a determinação imediata (invertendo-se as transformadas de Laplace) da dependência temporal (para o K escolhido) de $\Delta\eta_1$ e ΔT , duas das variáveis termodinâmicas relevantes ao cristal. Para o mesmo K, a determinação das outras componentes do tensor de deformação (somente $\Delta\eta_5$ e $\Delta\eta_6$ são diferentes de zero - cf. (III.2.12)) envolveria a solução das equações (III.3.5) e (III.3.6), solução essa que é trivial, pois tais equações são independentes.

É útil observar que somando-se as tres raízes já determinadas às quatro que resultam da solução de (III.3.5) e (III.3.6), obtém-se um total de sete raízes, reflexo do fato de que as (tres) equações " mecânicas " (cf. (I.4.10)) envolvem a segunda derivada em relação ao tempo (lei de Newton), ao passo que a equação " térmica " (I.4.5) envolve a primeira derivada em relação ao tem-

po (equação de Fourier). Em outras palavras, as caracterís-
ticas algébricas das equações hidrodinâmicas obtidas para um
dado sistema levando em conta processos irreversíveis, revelam
o número de modos coletivos (usando a terminologia convencio-
nal da teoria de muitos corpos) que o sistema deve exibir, se
"excitado" da maneira apropriada. No caso em questão, veremos
em seguida que as sete raízes corresponderiam, no espectro de
espalhamento quase-elástico de luz, a seis linhas Brillouin
e uma linha Rayleigh.

Estas considerações podem também ser interpretadas
como indicando que é nas equações que supostamente descrevem
a termodinâmica de processos irreversíveis num dado sistema
que se deve procurar (pelo menos como uma primeira "providên-
cia") a explicação para o eventual aparecimento, no espectro
de resposta quase-elástica do sistema, de componentes não pre-
vistas por análises convencionais.

Feita essa digressão, retornemos ao problema que nos
interessa, a saber, a determinação do espectro de espalhamento
quase-elástico de luz pelo KDP para a dada geometria de espa-
lhamento.

Com tal finalidade, consideremos o produto

$$\Delta\eta_i(k_x, s) \Delta\eta_i^+(k_x) \equiv \int_0^{\infty} \Delta\eta_i(k_x, t) \Delta\eta_i^+(k_x, 0) e^{-st} dt$$

(III.3.42)

e a integral típica

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle \Delta \eta_i(k_x, t) \Delta \eta_i^+(k_x, 0) \rangle e^{i\omega t} dt$$

que aparece na expressão (II.23) para a densidade espectral de potência.

De acôrdo com a hipótese de Onsager, o produto

$$\Delta \eta_i(k_x, t) \Delta \eta_i^+(k_x, 0)$$

e a função de correlação

$$\langle \Delta \eta_i(k_x, t) \Delta \eta_i^+(k_x) \rangle$$

exibem a mesma dependência temporal.

Dai poderemos reescrever (III.3.42) como

$$\int_0^{\infty} \langle \Delta \eta_i(k_x, t) \Delta \eta_i^+(k_x, 0) \rangle e^{-st} dt \quad (\text{III.3.43})$$

Fazendo a hipótese usual (e.g. de Groot e Mazur 1962) de que as funções de correlação não dependem da escolha específica feita para a origem do tempo, mas sim tão somente de intervalos de tempo ($|t-t'|$ para t, t' arbitrários), segue-se que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle \Delta \eta_1(k_x, t) \Delta \eta_1^\dagger(k_x, 0) \rangle e^{i\omega t} dt = 2 \int_0^{\infty} \langle \Delta \eta_1(k_x, t) \Delta \eta_1^\dagger(k_x, 0) \rangle e^{i\omega t} dt$$

(III.3.44)

Comparando (III.3.43) e (III.3.44) e tendo em mente que em geral tais integrais são quantidades complexas, obtêm-se:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Delta \eta_1(k_x, t) \Delta \eta_1^\dagger(k_x, 0) \rangle e^{i\omega t} dt \right\} = \\ = 2 \operatorname{Re} \left\{ \langle \Delta \eta_1(k_x, s=-i\Omega) \Delta \eta_1^\dagger(k_x) \rangle \right\} \end{aligned}$$

(III.3.45)

O que a relação (III.3.45) nos diz é que o espectro da luz espelhada está diretamente relacionado com a transformada de Fourier-Laplace das variáveis relevantes (e.g. Mountain 1966). Na verdade, a utilidade das transformadas de Fourier-Laplace transcende este caso particular, revestindo-se de uma importância fundamental em todo o contexto da teoria da resposta linear (Kubo 1957; cf. também Mori 1965 a,b).

Definindo (cf. (III.3.1))

$$F(k_x, \Omega) = \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Delta P_{yy}(k_x, t) \Delta P_{yy}^+(k_x, 0) \rangle e^{i\Omega t} dt$$

e recordando que (cf. (III. 2. 13))

$$\Delta P_{yy}(k_x, t) = -\epsilon_1^2 p_{12} \Delta \eta_1(k_x, t) + \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta \Delta T(k_x, t)$$

é fácil de concluir, por analogia com (III. 3. 45), que

$F(k_x, \Omega)$ é uma soma de quatro termos:

$$F_1(k_x, \Omega) = 2(\epsilon_1^2 p_{12})^2 \text{Re} \left[\langle \Delta \eta_1(k_x, s = -i\Omega) \Delta \eta_1^+(k_x, 0) \rangle \right]$$

$$F_2(k_x, \Omega) = -2(\epsilon_1^2 p_{12}) \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta \text{Re} \left[\langle \Delta \eta_1(k_x, s = -i\Omega) \Delta T^+(k_x, 0) \rangle \right]$$

$$F_3(k_x, \Omega) = -2(\epsilon_1^2 p_{12}) \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta \text{Re} \left[\langle \Delta T(k_x, s = -i\Omega) \Delta \eta_1^+(k_x, 0) \rangle \right]$$

$$F_4(k_x, \Omega) = 2 \left(\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta \right)^2 \operatorname{Re} \left[\langle \Delta T(k_x, s = -i\Omega) \Delta T^+(k_x, 0) \rangle \right]$$

onde $\Delta \eta_i(k_x, s)$ e $\Delta T(k_x, s)$ são dados por (III.3.31) e (III.3.32).

Foi demonstrado na Seção II.5 que

$$\langle \Delta \eta_{ij} \Delta T \rangle = 0$$

Por conseguinte

$$F_1(k_x, \Omega) = 2 (\epsilon_1^2 p_{12})^2 \langle |\Delta \eta_1(k_x)|^2 \rangle \left\{ \operatorname{Re} [C_1(s = -i\Omega)] \right\} \quad (\text{III.3.46})$$

$$F_2(k_x, \Omega) = -2 (\epsilon_1^2 p_{12}) \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta \langle |\Delta T(k_x)|^2 \rangle \left\{ \operatorname{Re} [C_2(s = -i\Omega)] \right\} \quad (\text{III.3.47})$$

$$F_3(k_x, \Omega) = -2 (\epsilon_1^2 p_{12}) \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta \langle |\Delta \eta_1(k_x)|^2 \rangle \left\{ \operatorname{Re} [C_3(s = -i\Omega)] \right\} \quad (\text{III.3.48})$$

$$F_4(k_x, \Omega) = 2 \left(\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta \right)^2 \langle |\Delta T(k_x)|^2 \rangle \left\{ \operatorname{Re} [C_4(s = -i\Omega)] \right\} \quad (\text{III.3.49})$$

Das definições (III.3.35) - (III.3.38),

obtém-se;

$$\operatorname{Re}[c_1(s=-i\Omega)] =$$

$$= \left\{ \left(\frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) \frac{d}{N_1'(\Omega)} + \left(\left(1 - \frac{c^2 e}{4\omega_0^2} \right) - \left(\frac{\Omega}{2\omega_0} \right) \right) \frac{a}{2} \frac{1}{N_2'(\Omega)} + \left(\left(1 - \frac{c^2 e}{4\omega_0^2} \right) + \left(\frac{\Omega}{2\omega_0} \right) \right) \frac{a}{2} \frac{1}{N_3'(\Omega)} \right\}$$

(III.3.50)

$$\operatorname{Re}[c_2(s=-i\Omega)] = \left(\frac{cK_x}{\omega_0^2} \right) \left[\frac{d}{N_1'(\Omega)} - \frac{1}{2} \left(\frac{a}{2} \right) \left(\frac{1}{N_2'(\Omega)} + \frac{1}{N_3'(\Omega)} \right) \right]$$

(III.3.51)

$$\operatorname{Re}[c_3(s=-i\Omega)] = - \left(\frac{ce}{K_x} \right) \left[\frac{d}{N_1'(\Omega)} - \frac{1}{2} \left(\frac{a}{2} \right) \left(\frac{1}{N_2'(\Omega)} + \frac{1}{N_3'(\Omega)} \right) \right]$$

(III.3.52)

$$\operatorname{Re}[c_4(s=-i\Omega)] = \left[\left(1 - \frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) \frac{d}{N_1'(\Omega)} + \left(\frac{c^2 e}{2\omega_0^2} \right) \left(\frac{a}{2} \right) \left(\frac{1}{N_2'(\Omega)} + \frac{1}{N_3'(\Omega)} \right) \right]$$

(III.3.53)

sendo que

$$N_1'(\Omega) = [\Omega^2 + d^2] \quad (\text{III.3.54})$$

$$N_2'(\Omega) = \left[\left(\Omega - \omega_0 \left(1 + \frac{c^2 e}{2\omega_0^2} \right) \right)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right] \quad (\text{III.3.55})$$

$$N_3'(\Omega) = \left[\left(\Omega + \omega_0 \left(1 + \frac{c^2 e}{2\omega_0^2} \right) \right)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right] \quad (\text{III.3.56})$$

(Note que $N_3'(\Omega) = N_2'(-\Omega)$).

As relações (III.3.46) - (III.3.49), com-
plementadas pelas definições (III.3.50) - (III.3.56),
constituem expressões analíticas para o espectro de espalha-
mento quase-elástico de luz em termos de um certo número de
parâmetros termodinâmicos. Ainda que particulares, pois se
referem a uma situação específica (KH_2PO_4 ; $T = 300 \text{ K}$; $x + z$
(yy) $\bar{x} + z$), elas representam a primeira determinação ex
plicita, utilizando tão somente parâmetros macroscópicos e
portanto mensuráveis, do espectro de espalhamento quase-elás-
tico de luz em cristais (determinação análoga no caso de lí-
quidos isotrópicos foi pela primeira vez realizada por Moun-
tain (1966)). Convém ressaltar que as análises usuais ou
são microscópicas (e.g. Lagakos e Cummins 1974) ou se limi-
tam (cf. Cummins e Schoen 1972) a determinar a posição das
linhas e a intensidade integrada do espectro.

A fim de interpretar o espectro descrito pelas relações (III.3.46) - (III.3.56), consideremos em primeiro lugar a função $A(\Omega)$, definida por

$$A(\Omega) \equiv \frac{d}{N_1'(\Omega)} = \frac{d}{\Omega^2 + d^2}$$

Esta função é uma lorentziana, centrada em $\Omega = 0$, cujo valor máximo (sua "altura") é igual a d^{-1} . A sua largura total a meia altura (LTMA) é obtida fazendo-se

$$\frac{d}{\Omega^2 + d^2} = \frac{1}{2d}$$

Daí (cf. a definição (III.3.20))

$$\text{LTMA (linha centrada em } \Omega = 0 \text{)} = 2d = \left(\frac{2\lambda_1}{\rho c \eta} \right) K_z^2$$

Usando-se os valores dados na Tabela I, obtém-se:

$$2d = 1.45 \text{ GHz}$$

Em palavras, este resultado significa que, na situação considerada, a largura da linha Rayleigh é proporcional à difusividade térmica (condutividade térmica / densidade X calor específico) e ao vetor de espalhamento do quadrado.

No caso de líquidos, este resultado é bem conhecido (e.g. Mountain 1966, Benedek 1968) e se reveste de um caráter mais geral se estes são supostos isotrôpicos - afinal de contas, se o líquido é isotrópico, é de se esperar que o espectro não dependa da direção do vetor de espalhamento mas tão somente do seu módulo. Por outro lado, no caso de sistemas anisotrópicos, mais especificamente, cristais, uma rápida reflexão sobre as equações fundamentais do presente formalismo, viz. (I.4.5) e (I.4.10), deverá ser suficiente para que se chegue à conclusão de que em geral a determinação da largura da linha Rayleigh (bem como das outras linhas) envolverá a solução de uma equação do sétimo grau, pois exceto para vetores de espalhamento judiciosamente escolhidos, as tres equações "mecânicas" e a equação "têrmica" estarão acopladas.

As observações acima têm por finalidade chamar atenção para o fato de que descrições de componentes espectrais em cristais baseadas em analogias com descrições válidas para líquidos (Lyons e Fleury 1976; Fleury e Lyons 1976) em princípio não são adequadas, podendo inclusive levar a conclusões errôneas (no trabalho de Lyons e Fleury (1976), o vetor de espalhamento , uma informação essencial tendo em vista as considerações feitas, não é fornecida, pois a geometria de espalhamento não é especificada - daí a nossa impossibilidade de corroborar ou refutar as conclusões mencionadas no trabalho e obtidas por analogia.)

Retornando a análise do espectro, consideremos as lo-
rentzianas que aparecem em (III.3.51) - (III.3.53),
a saber (lembrando que $c^2e/\omega_0^2 \approx 0.012$):

$$\frac{a/2}{\left[(\Omega \pm \omega_0)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right]}$$

Estas têm máximos em $\Omega = \pm \omega_0$, valores máximos iguais a
 $2/a$ e LTMA= a .

Por outro lado, consideremos agora as linhas que a-
parecem em (III.3.50) envolvendo $N_2'(\Omega)$ e $N_3'(\Omega)$, viz.
(desprezando c^2e/ω_0^2):

$$\frac{\left(1 \pm \frac{\Omega}{2\omega_0} \right) \frac{a}{2}}{\left[(\Omega \pm \omega_0)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right]}$$

Está claro que as mesmas não são lorentzianas. Com
efeito, elas têm máximos em $\Omega = \pm \omega_0$, mínimos em $\Omega = \pm 3\omega_0$,
assumem o valor zero para $\Omega = \pm 2\omega_0$ e têm valores extremos
iguais a $1/a$.

A soma dessas duas linhas, a ser designada por

$$B(\Omega) \equiv \frac{a}{2} \left[\left(1 - \frac{\Omega}{2\omega_0} \right) \frac{1}{N_2'(\Omega)} + \left(1 + \frac{\Omega}{2\omega_0} \right) \frac{1}{N_3'(\Omega)} \right]$$

é igual a

$$B(\Omega) = \frac{a \omega^2}{[(\Omega^2 - \omega^2) + a^2 \Omega^2]}$$

onde

$$\omega^2 \equiv \omega_0^2 + \frac{a^2}{4}$$

Sem dúvida será reconhecido que $B(\Omega)$ descreve duas linhas de ressonância (e.g. Symon 1960), com máximos localizados em

$$\Omega^2 = \omega_0^2 - \frac{a^2}{4} \approx \omega_0^2$$

Além disso

$$B(\pm \Omega_{max}) = \frac{1}{a}$$

$$B(\Omega = 0) = \frac{a}{\omega_0^2}$$

Resolvendo (em primeira ordem em (a/ω_0)) a equação

$$\frac{(a)\omega^2}{[(\Omega^2 - \omega^2)^2 + a^2\Omega^2]} = \frac{1}{2a}$$

obtêm-se (cf. (III. 3. 16))

LTMA (linhas centradas em $\Omega = \pm \omega_0 = a = \left(\frac{v_{II}}{\rho} \right) K_x^2$

A título de ilustração dos erros em que se pode incorrer ao se tentar inferir por analogia, convém atentar para o fato de que em líquidos a largura das linhas Brillouin, ainda que proporcional ao quadrado do vetor de espalhamento, envolve não só coeficientes de viscosidade mas também a difusividade térmica (cf. Mountain 1966, Benedek 1968).

Na figura 4 resumimos os resultados encontrados na presente subseção para as posições e larguras de linha das tres componentes do espectro. Veremos na subseção seguinte que a intensidade da linha central corresponde a $\sim 1\%$ da intensidade total espalhada - em outras palavras, a Fig.4 não está desenhada em escala no que diz respeito às intensidades relativas.

KH_2PO_4
 $x + z(y\gamma)\bar{x} + z$
 $T = 300\text{K}$

$$\omega_B = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} K_x$$

$$\Gamma_B = \left(\frac{\nu_{11}}{\rho} \right) K_x^2$$

$$\Gamma_R = 2 \left(\frac{\lambda_1}{\rho c_\eta} \right) K_x^2$$

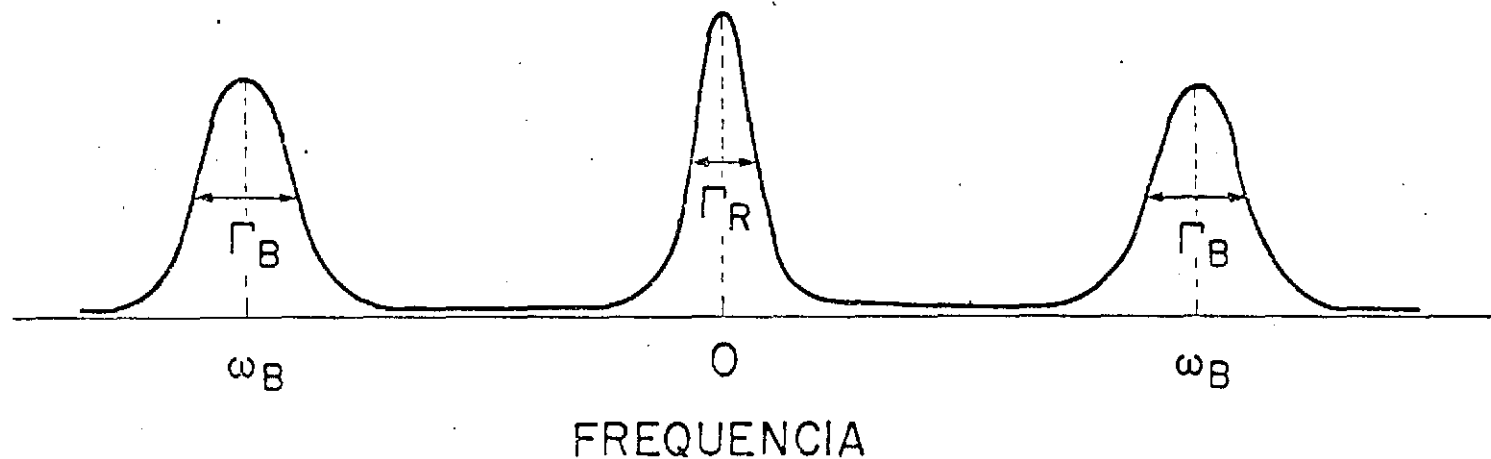


FIG. 4 Representação qualitativa do espectro de espalhamento quase-elástico de luz pelo KDP. A linha Rayleigh é na verdade bem menos intensa ($\sim 1\%$ da intensidade total) do que na figura. C_{11} é uma constante elástica, ν_{11} um coeficiente de viscosidade, λ_1 um coeficiente de condutividade térmica, ρ a densidade, c_η o calor específico a deformação constante e K_x o vetor de espalhamento.

b. A Intensidade Integrada

A intensidade integrada da luz espalhada é dada por

$$I(K_x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} F(K_x, \Omega) d\Omega$$

onde

$$F(K_x, \Omega) = F_1(K_x, \Omega) + F_2(K_x, \Omega) + F_3(K_x, \Omega) + F_4(K_x, \Omega)$$

Inspeção de (III.3.46) - (III.3.53) indica que cinco integrais deverão ser calculadas

$$A_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{N_1'(\Omega)}$$

$$A_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{N_2'(\Omega)}$$

$$A_3 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{N_3'(\Omega)}$$

$$A_4 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Omega}{N_2'(\Omega)} d\Omega$$

$$A_5 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Omega}{N_3'(\Omega)} d\Omega$$

onde as funções $N_1'(\Omega)$, $N_2'(\Omega)$ e $N_3'(\Omega)$ são definidas por (III.3.54) - (III.3.56).

A integral básica é

$$A_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{x^2 + \beta^2} = \frac{\pi}{\beta}$$

Por conseguinte

$$A_1 = \pi/d$$

$$A_2 = A_3 = 2\pi/a$$

$$A_4 = \left(\frac{2\pi}{a}\right) \omega_0 \left(1 + \frac{c^2 e}{2\omega_0^2}\right)$$

$$A_5 = -\left(\frac{2\pi}{a}\right) \omega_0 \left(1 + \frac{c^2 e}{2\omega_0^2}\right)$$

Em outras palavras,

$$\int_{-\infty}^{\infty} F_1(k_x, \Omega) d\Omega = \pi$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} F_2(k_x, \Omega) d\Omega = \int_{-\infty}^{\infty} F_3(k_x, \Omega) d\Omega = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} F_4(k_x, \Omega) d\Omega = \pi$$

resultando portanto a seguinte expressão para a intensidade integrada:

$$I(k_x) = 2\pi \left[(\epsilon_1^2 p_{12})^2 \langle |\Delta\eta_1(k_x)|^2 \rangle + \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta^2 \langle |\Delta T(k_x)|^2 \rangle \right] \quad (\text{III.3.57})$$

Esta expressão resume, por assim dizer, a física do problema: o espalhamento de luz é devido a flutuações de deformação (daí o termo $\langle |\Delta\eta_1(k_x)|^2 \rangle$) e de temperatura (o que explica a presença de $\langle |\Delta T(k_x)|^2 \rangle$) no cristal, sendo que o acoplamento da luz com tais flutuações ocorre através de coeficientes que exprimem a variação do índice de refração com a deformação ($\epsilon_1^2 p_{12}$) e com a temperatura ($(\partial \epsilon_1 / \partial T)_\eta$).

Na seção anterior foi demonstrado que o espectro de luz espalhada consiste de tres componentes, uma centrada na origem (a linha Rayleigh) e duas outras (linhas Brillouin), uma em cada lado da origem e equidistantes da mesma. A intensidade integrada acima reflete por conseguinte a contribuição dessas tres componentes. No caso de espalhamento quase-elástico de luz por líquidos, o espectro também consiste de tres linhas distribuídas da mesma maneira. (e.g. Mountain 1966, Benedek 1968) e tem sido usual (e.g. Cummins e Gammon 1966)

utilizar-se a análise termodinâmica proposta por Landau e Placzek (1934) na obtenção de um parâmetro (a assim chamada razão de Landau-Placzek) que caracteriza a distribuição relativa da intensidade entre as três linhas.

A análise de Landau e Placzek (1934) é baseada no fato de que uma onda acústica (\longrightarrow linhas Brillouin) pode ser interpretada como resultando de uma flutuação de pressão a entropia constante (supondo, como é usual, que tal processo é adiabático), ao passo que as equações da hidrodinâmica levam ao resultado (e.g. Benedek 1968) de que uma flutuação de entropia a pressão constante não se propaga (\longrightarrow linha Rayleigh). Em outras palavras, a formulação do problema de espalhamento quase-elástico de luz em termos das variáveis termodinâmicas pressão e entropia permite uma descrição qualitativa do espectro.

A fim de estabelecer contato com a formulação usual em líquidos e, o que é mais importante, ressaltar as eventuais diferenças, faremos no que se segue uma análise análoga à de Landau e Placzek para a particular situação experimental que nos interessa (para cristais cúbicos, uma análise desse tipo foi pela primeira vez feita por Wehner e Klein (1972)).

Expressando $\Delta\eta$, e ΔT em termos de entropia e componentes de tensão, obtém-se:

$$\Delta \eta_i(\tau_{ij}, S) = \sum_i \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial \tau_i} \right)_{S, \tau'} \Delta \tau_i + \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial S} \right)_{\tau} \Delta S \quad (\text{III.3.58})$$

$$\Delta T(\tau_{ij}, S) = \sum_i \left(\frac{\partial T}{\partial \tau_i} \right)_{S, \tau'} \Delta \tau_i + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{\tau} \Delta S \quad (\text{III.3.59})$$

Utilizando resultados da seção I.3, as relações

(III.3.58) e (III.3.59) se reduzem a:

$$\Delta \eta_i = \left\{ S_{11}^S \Delta \tau_1 + S_{12}^S \Delta \tau_2 + S_{13}^S \Delta \tau_3 \right\} + \left\{ \beta_1 \left(\frac{T}{C_\tau} \right) \Delta S \right\} \quad (\text{III.3.60})$$

$$\Delta T = \left\{ - \frac{VT}{C_\tau} (\beta_1 (\Delta \tau_1 + \Delta \tau_2) + \beta_3 \Delta \tau_3) \right\} + \left\{ \left(\frac{T}{C_\tau} \right) \Delta S \right\}$$

Por conseguinte (omitiremos o argumento K_x e o sobrescrito S)

$$\begin{aligned} \langle |\Delta \eta_i|^2 \rangle &= \\ &= \left\{ S_{11}^2 \langle |\Delta \tau_1|^2 \rangle + S_{12}^2 \langle |\Delta \tau_2|^2 \rangle + S_{13}^2 \langle |\Delta \tau_3|^2 \rangle + \right. \\ &+ \text{Re} \left[2 S_{11} S_{12} \langle \Delta \tau_1 \Delta \tau_2^+ \rangle + 2 S_{11} S_{13} \langle \Delta \tau_1 \Delta \tau_3^+ \rangle + 2 S_{12} S_{13} \langle \Delta \tau_2 \Delta \tau_3^+ \rangle \right] \left. \right\} + \\ &+ \left\{ \left(\frac{\beta_1 T}{C_\tau} \right) \langle |\Delta S|^2 \rangle \right\} \quad (\text{III.3.61}) \end{aligned}$$

$$\langle |\Delta T|^2 \rangle =$$

$$= \left\{ \left(\frac{VT}{C_T} \right)^2 \left[\beta_1^2 \langle |\Delta \tau_1|^2 \rangle + \langle |\Delta \tau_2|^2 \rangle + 2 \operatorname{Re} \langle \Delta \tau_1 \Delta \tau_2^* \rangle + \beta_3^2 \langle |\Delta \tau_3|^2 \rangle + \right. \right. \\ \left. \left. + 2(\beta_1 \beta_3) \operatorname{Re} \langle \Delta \tau_1 \Delta \tau_3^* \rangle + \langle \Delta \tau_2 \Delta \tau_3^* \rangle \right] \right\} + \\ + \left\{ \left(\frac{T}{C_T} \right)^2 \langle |\Delta S|^2 \rangle \right\} \quad (\text{III.3.62})$$

Na obtenção das expressões acima para $\langle |\Delta \eta_1|^2 \rangle$ e $\langle |\Delta T|^2 \rangle$ fizemos uso do resultado (cf. Seção 1.5)

$$\langle \Delta S \Delta \tau_{ij} \rangle = 0$$

Convém ressaltar que as flutuações de entropia contribuem para (III.3.61) e (III.3.62) através de somente dois termos, os restantes correspondendo a flutuações de tensão.

Uma vez que (cf. Seção I.5)

$$\langle |\Delta S|^2 \rangle = k C_T$$

$$\langle \Delta \tau_{ij} \Delta \tau_{kl} \rangle = \frac{kT}{V} C_{ijkl}^S$$

e a matriz de coeficientes elásticos para o KDP é dada por (III.3.2), é possível expressar a intensidade integrada da seguinte maneira:

$$I(K_x) = 2\pi \left(\frac{V}{8\pi^3} \right) \frac{kT}{V} (T_1 + E_1 + T_2 + E_2)$$

onde

$$T_1 = (\epsilon_1^2 p_{12})^2 \left\{ c_{11} (S_{11}^2 + S_{12}^2) + 2c_{13} S_{13} (S_{11} + S_{12}) + 2c_{12} (S_{11} S_{12}) + c_{33} (S_{13}^2) \right\} \quad (\text{III.3.63})$$

$$E_1 = (\epsilon_1^2 p_{12})^2 \left\{ \left(\frac{T}{\rho c_T} \right) \beta_1^2 \right\} \quad (\text{III.3.64})$$

$$T_2 = \left(\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta \right)^2 \left\{ \left(\frac{T}{\rho c_T} \right)^2 [2\beta_1^2 (c_{11} + c_{12}) + 4\beta_1 \beta_3 (c_{13}) + \beta_3^2 (c_{33})] \right\}$$

$$E_2 = \left(\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta \right)^2 \left\{ \frac{T}{\rho c_\eta} \right\} \quad (\text{III.3.65})$$

e o fator $(V/8\pi^3)$ resulta da passagem do espaço de coordenadas para o espaço de vetores de onda.

Para maior clareza, as letras I e E foram escolhidas para designar as contribuições devidas a flutuações de tensão e entropia, respectivamente.

Usualmente se supõe (e.g. Benedek e Fritsch 1966, Griffin 1968, Cummins e Schoen 1972) que a variação do índice de refração com a temperatura é desprezível, o que corresponderia a fazer na expressão (III.3.57) para a intensida-

de integrada $(\partial \epsilon_i / \partial T)_{\eta} = 0$. Em linguagem um pouco mais sofisticada, isto implicaria na exclusão da possibilidade de acoplamento direto da luz com as flutuações de temperatura no cristal, pois fenomenologicamente tal acoplamento é devido exatamente ao coeficiente que foi suposto igual a zero (cf. (III.3.57)). Wehner e Klein (1972) foram os primeiros a empreender uma análise sistemática das conseqüências de tal acoplamento, utilizando dados experimentais disponíveis sobre cristais cúbicos à temperatura ambiente. No que se segue, efetuaremos uma análise semelhante para a situação experimental que nos interessa, a primeira análise desse tipo para um cristal que não seja cúbico (KDP, não custa lembrar, é trigonal) .

Inicialmente, seguiremos a prática usual e admitiremos a hipótese de que $(\partial \epsilon_i / \partial T)_{\eta}$ é desprezível. Dessa hipótese resulta que T_2 e E_2 são também desprezíveis (em relação a T_1 e E_1) e por conseguinte a razão R entre a intensidade integrada devida a flutuações na entropia ($I_{entropia}$) e aquela devida a flutuações na tensão ($I_{tensão}$), isto é,

$$R \equiv \frac{I_{entropia}}{I_{tensão}}$$

será aproximadamente igual a

$$R \approx E_1 / T_1$$

(III.3.66)

onde E_1 e T_1 são definidos por (III.3.64) e (III.3.63) respectivamente.

Por analogia com trabalhos sobre líquidos (e.g. Cummins e Gammon 1966) a aproximação (III.3.66) definiria (Wehner e Klein 1972) a razão de Landau-Placzek, designada por R_{LP} , para a situação experimental considerada.

Utilizando pois a Tabela I e as definições (III.3.63) e (III.3.64), obtêm-se:

$$R_{LP} (KH_2PO_4; 300 K; x+z(yy)\bar{z}+z) = 0.007$$

Este resultado indica que para essa situação experimental as flutuações de entropia respondem por somente uma pequena fração ($\sim 1\%$) de intensidade total espalhada, fração bem menor do que em líquidos, onde a mesma é da ordem de 20% (cf. Cummins e Gammon 1966).

Além disso, a apresentação do resultado realça uma diferença essencial entre líquidos e cristais. Especificamente, enquanto para líquidos a análise termodinâmica de Landau e Plazek (1934) resulta na seguinte expressão geral para R_{LP} ,

$$R_{LP} = \frac{C_p}{C_v} - 1$$

onde C_p e C_v são respectivamente os calores específicos, a pressão constante e o volume constante, para cristais é indis

pensável especificar a geometria de espalhamento. Em outras palavras, a anisotropia dos cristais torna sem sentido falar na razão de Landau-Placzek para um dado cristal (a uma dada temperatura), exigindo, na verdade, que se fale da razão de Landau-Placzek para uma dada geometria de espalhamento.

Com efeito, para geometrias de espalhamento que selecionem as flutuações $\Delta\eta_4, \Delta\eta_5, \Delta\eta_6$ do tensor de deformação, o fato de que o tensor de deformação térmica $\{\beta_{ij}\}$ é diagonal quando referido aos eixos principais do cristal e a relação análoga a (III.3.60) para tais flutuações leva à conclusão que $I_{\text{entropia}} = 0$, ou seja que o espalhamento de luz é totalmente devido a flutuações de tensão. No espectro, tal circunstância se manifesta pela ausência da linha Rayleigh (o espectro poderá eventualmente exibir uma linha central devida a espalhamento parasítico por imperfeições, etc.). Nestes casos, é lógico que não faz o mínimo sentido falar numa razão de Landau-Placzek.

Por outro lado, uma vez que em líquidos a expansão térmica é descrita por um escalar, a relação análoga a (III.3.60) envolvendo volume (ou densidade) e pressão leva à conclusão de que o espectro sempre exibirá uma linha (central) devida a flutuações de entropia conclusão essa a que primeiro chegaram Landau e Placzek (1934).

Tal diferença essencial entre líquidos e cristais parece não ter sido levada em conta, pelo menos explicitamente, em trabalhos recentes (Wohner e Klein 1972, Lyons e Fleu

ry 1976, Fleury e Lyons 1976, Courtens 1976).

Tendo em vista o grande interesse atual no problema de "picos centrais" a que nos referimos na Introdução da presente tese, é útil investigar a possível influência sobre a linha Rayleigh da variação do índice de refração com a temperatura, ou seja, de supor que $(\partial \epsilon_i / \partial T)_\eta \neq 0$.

Comparando (III.3.64) e (III.3.65), vê-se que podemos escrever a contribuição total devida às flutuações de entropia, que é proporcional a $(E_1 + E_2)$, da seguinte maneira:

$$I_{\text{entropia}} = \text{const.} \times \left(\frac{T}{\rho c_\tau} \right) (\epsilon_i^2 \rho_{12} \beta_i)^2 [1 + r^2]$$

onde

$$r \equiv \left[\frac{1}{(\epsilon_i^2 \rho_{12}) \beta_i} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right)_\eta \right] \quad (\text{III.3.67})$$

(Wehner e Klein (1972) utilizam um parâmetro r análogo a (III.3.67) no contexto de uma aproximação, ao passo que a relação (III.3.67) é exata.)

Depreende-se de (III.3.64) e (III.3.65) que o parâmetro r propicia uma medida da contribuição à linha Rayleigh que resulta da variação do índice de refração com a temperatura, pois se $(\partial \epsilon_i / \partial T)_\eta = 0$, $r = 0$.

No cálculo de r a partir de dados experimentais, deve-se primeiro levar em conta que o mesmo envolve a varia -

ção de ϵ_1 com a temperatura à configuração constante e os dados experimentais em geral se referem a pressão constante.

Escrevendo (cf. ())

$$\Delta \epsilon_1 = - \epsilon_1^2 \Delta B_1 + \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta \Delta T$$

onde (cf. (III.2.5))

$$\Delta B_1 = p_{11} \Delta \eta_1 + p_{12} \Delta \eta_2 + p_{13} \Delta \eta_3$$

obtem-se (lembrando a definição (I.3.19) de β_{ij})

$$\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\tau = \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta - \epsilon_1^2 [(p_{11} + p_{12}) \beta_1 + (p_{13}) \beta_3]$$

Se a tensão corresponde a pressão isotrópica (como é o caso da pressão atmosférica, sob a influência da qual é feita a grande maioria de experiências), então:

$$\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_\eta = \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_p + \epsilon_1^2 [(p_{11} + p_{12}) \beta_1 + (p_{13}) \beta_3] \quad (\text{III.3.68})$$

Esta é a relação desejada entre $(\partial \epsilon_1 / \partial T)_\eta$ e $(\partial \epsilon_1 / \partial T)_p$.

Na região de frequências para a qual o cristal é transparente (e.g. capítulo 3 de Wooten (1972)),

$$\epsilon = n^2$$

e portanto

$$\left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right)_p = 2n_1 \left(\frac{\partial n_1}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.3.69})$$

A variação do índice de refração do KDP com a temperatura foi medido por Yamazaki e Ozawa (1966), que apresentam as seguintes interpolações polinomiais:

$$n_i(T) = n_i(T=300\text{ K}) + (143.3 - 0.618T + 4.81 \times 10^{-4} T^2) \times 10^{-4} \quad (\text{III.3.70})$$

$$\left(\frac{\partial n_i(T)}{\partial T} \right)_P = (-0.618 + 9.62 \times 10^{-4} T) \times 10^{-4} \quad (\text{III.3.71})$$

onde

$$n_i(T=300\text{ K}; \lambda = 5893 \text{ \AA}) = 1.5100$$

Utilizando a Tabela I, a definição (III.3.67), as relações (III.3.68) e (III.3.69) e as expressões (III.3.70) e (III.3.71), obtém-se

$$r^2(T=300\text{ K}) = (0.49)^2 = 0.24 \quad (\text{III.3.72})$$

Uma vez que os coeficientes fotoelásticos, exceto por p_{66} (Brody e Cummins 1969) só são conhecidos à temperatura ambiente (Rao e Narasimhamurty 1975), o melhor que podemos fazer é estimar o valor de r para qualquer outra temperatura.

Supondo que a variação de p_{12} é pequena e que a variação relativa de p_{11} , p_{12} e p_{13} ($\Delta p_{ij} / p_{ij}$) é a mesma, podemos estimar r (cf. (III.3.67) e (III.3.69)) pois os

outros parâmetros envolvidos na definição de r são conhecidos em função da temperatura.

Estimaremos o valor de r para $T = 130$ K, alguns graus acima da temperatura em que ocorre a transição de fase do KH_2PO_4 ($T_{\text{transição}} = 122$ K).

Da Tabela I, concluímos que

$$r^2 (T = 130 \text{ K }) = (-1.43)^2 = 2.05 \quad (\text{III.3.73})$$

Comparando (III.3.72) e (III.3.73) vê-se que a contribuição à intensidade da linha Rayleigh devida à variação do índice de refração com a temperatura é oito vezes maior a $T = 130$ K do que a $T = 300$ K.

Ainda que (III.3.73) constitua uma estimativa, esta observação é de grande importância no contexto do problema de "picos centrais".

Senão vejamos. Na literatura especializada (e.g. Scott 1974) entende-se por "pico central" uma linha Rayleigh cuja intensidade integrada como função da temperatura aumenta à medida que se aproxima a temperatura de transição de fase. Ora, qualitativamente é esse o comportamento indicado pelos resultados (III.3.72) e (III.3.73). Em outras palavras, a variação do índice de refração com a temperatura pode ter como consequência natural o aparecimento de um assim chamado "pico central". Frisamos a palavra "pode" pois é claro que a manifestação ou não desse comportamento vai depender dos va-

lores específicos dos parâmetros termodinâmicos do material para cada temperatura.

A proposição de um tal "mecanismo termodinâmico" para picos centrais foi pela primeira vez feita pelo autor da presente tese (comunicação particular, 1975). A mesma proposição aparece também em trabalhos recentes (Lyons e Fleury 1976; Fleury e Lyons 1976).

III.4 RELAXAÇÃO TÉRMICA E O ESPECTRO DE ESPALHAMENTO QUASE-ELÁSTICO DE LUZ POR KH_2PO_4

Na Seção III.3, o espectro e a intensidade integrada da luz espalhada (à temperatura ambiente) por flutuações de deformação e temperatura num cristal de KDP foram calculados para uma escolha particular de geometria de espalhamento. Foram levados em conta os processos irreversíveis de condução de calor e fricção interna (viscosidade) verificando-se que os parâmetros que caracterizam tais processos (coeficientes de condutividade térmica e de viscosidade) estão relacionados com as larguras das (tres) componentes espectrais.

Na Seção I.4, que trata da termodinâmica de processos irreversíveis em cristais, além dos dois processos acima discutimos também a possibilidade da transferência de energia para certos graus de liberdade "internos" do cristal, caracterizados fenomenologicamente por um calor específico "interno" c'_η e um tempo de relaxação τ , que é o tempo necessário para que a temperatura "interna" (T' , suposte independente do estado de deformação do cristal) atinja a temperatura T de equilíbrio (total) do cristal.

Em consonância com a finalidade primordial da presente tese, que é propor uma metodologia sistemática de análise do espectro de espalhamento quase-elástico de luz por cristais, consideraremos agora a influência, sobre o espectro, de um processo de relaxação com as características descritas acima e ao

qual nos referiremos no que se segue como um processo de relaxação térmica.

Analisaremos a mesma situação experimental (KH_2PO_4 , 300K, $x + z$ ($y y$) $\bar{x} + z$) partindo da hipótese de que a mesma propicia acesso a um tal processo de relaxação térmica. Apresso-me a dizer que não há razão a priori para se supor que na situação considerada o processo deva de fato ser observado; por outro lado, uma vez que a experiência proposta ainda não foi realizada, não é lícito excluir uma tal possibilidade. A análise que se segue deve por conseguinte ser encarada como ilustrativa dos efeitos que poderão vir a ser observados numa situação real.

Se incluirmos relaxação térmica, a transformada de Fourier-Laplace (TFL) de $\Delta\sigma(\vec{r}, t)$ é igual a (cf. I.4.39):

$$\Delta\sigma(\vec{k}, s) =$$

$$= \left(\frac{\tau}{1 + \tau s} \right) \left[\Delta\sigma(\vec{k}) - \sum_{ijkl} c_{ijkl}^T \beta_{kl} \Delta\eta_{ij}(\vec{k}) - \frac{\rho c_\eta}{T} \left(1 - \frac{c'_\eta}{c_\eta} \right) \Delta T(\vec{k}) \right] +$$

$$+ \sum_{ijkl} c_{ijkl}^T \beta_{kl} \Delta\eta_{ij}(\vec{k}, s) + \frac{\rho c_\eta}{T} \left[1 - \frac{c'_\eta}{c_\eta} \left(\frac{\tau s}{1 + \tau s} \right) \right] \Delta T(\vec{k}, s)$$

Uma vez que

$$\Delta\sigma(\vec{K}) = \sum_{ijkl} C_{ijkl}^T \beta_{kl} \Delta\eta_{ij}(\vec{K}) + \left(\frac{\rho c_\eta}{T}\right) \Delta T(\vec{K}) \quad (\text{I.4.4})$$

a equação (I.4.39) acima é simplificada

$$\begin{aligned} \Delta\sigma(\vec{K},s) &= \\ &= \sum_{ijkl} C_{ijkl}^T \beta_{kl} \Delta\eta_{ij}(\vec{K},s) + \frac{\rho c_\eta}{T} \left[1 - \frac{c'_\eta}{c_\eta} \left(\frac{\tau s}{1+\tau s} \right) \right] \Delta T(\vec{K},s) + \\ &+ \frac{\rho c_\eta}{T} \left[\frac{c'_\eta}{c_\eta} \left(\frac{\tau}{1+\tau s} \right) \right] \Delta T(\vec{K}) \end{aligned} \quad (\text{III.4.1})$$

A equação de continuidade para a densidade de calor

$Q(\vec{r},t)$ é

$$\Delta \dot{Q}(\vec{r},t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_Q(\vec{r},t) \quad (\text{I.4.1})$$

onde $\vec{J}_Q(\vec{r},t)$ é o fluxo de calor.

Vimos na Seção I.4 que

$$\Delta Q(\vec{r},t) = T(\vec{r},t) \Delta\sigma(\vec{r},t)$$

e escrevendo

$$T(\vec{r},t) = T + \Delta T(\vec{r},t) \quad (\text{I.4.2})$$

então em primeira ordem nas variações ΔT e $\Delta \sigma$, a equação de continuidade (I.4.1) se transforma em :

$$T \Delta \dot{\sigma}(\vec{r}, t) = - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_q(\vec{r}, t) \quad (\text{III.4.2})$$

A hipótese de Fourier diz que

$$(\vec{J}_q(\vec{r}, t))_i = - \sum_j \lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial r_j} (\Delta T(\vec{r}, t)) \quad (\text{I.4.6})$$

onde λ_{ij} é a componente (ij) do tensor de condutividade térmica. Se a hipótese adicional é feita (Mountain 1968) de que a introdução de uma temperatura interna não altera o postulado (I.4.6) onde ΔT se refere a variações locais na temperatura T de equilíbrio, fazendo a TFL de ambos os lados da equação (III.4.2) resulta em

$$T (s \Delta \sigma(\vec{k}, s) - \Delta \sigma(\vec{k})) = - \sum_{ij} (K_i K_j) \lambda_{ij} \Delta T(\vec{k}, s) \quad (\text{III.4.3})$$

O lado esquerdo da equação (III.4.3) é igual a (cf. (III.4.1) e (I.4.4)) :

$$\begin{aligned} & T (s \Delta \sigma(\vec{k}, s) - \Delta \sigma(\vec{k})) = \\ & = T \sum_{ijkl} C_{ijkl}^T \beta_{kl} \{s \Delta \eta_{ij}(\vec{k}, s)\} + \rho c_\gamma \left[1 - \frac{c'_\gamma}{c_\gamma} \left(\frac{\tau s}{1 + \tau s} \right) \right] \{s \Delta T(\vec{k}, s)\} - \end{aligned}$$

$$-T \sum_{ijkl} c_{ijkl}^T \beta_{kl} \{ \Delta \eta_{ij}(\vec{k}) \} - \rho c_{\eta} \left[1 - \frac{c'_{\eta}}{c_{\eta}} \left(\frac{\tau s}{1 + \tau s} \right) \right] \{ \Delta T(\vec{k}) \}$$

(III.4.4)

Uma vez que

$$\Delta \eta_{ij}(\vec{k}, s) = \frac{i}{2} [K_j u_i(\vec{k}, s) + K_i u_j(\vec{k}, s)] \quad (\text{III.2.12})$$

a escolha, como antes, de $\vec{k} = (k_x, 0, 0)$, a utilização de (III.4.3) e (III.4.4) e a consideração da simetria cristalina relevante (cf. Seção III.3) reduzem (III.4.4) a:

$$\begin{aligned} & \left\{ \rho c_{\eta} \left[\frac{s}{1 + \tau s} \left(1 + \left(1 - \frac{c'_{\eta}}{c_{\eta}} \right) \tau s \right) \right] + \lambda_1 k_x^2 \right\} \Delta T(k_x, s) + \\ & + i \left\{ T k_x \left[(c_{11}^T + c_{12}^T) \beta_1 + (c_{13}^T) \beta_3 \right] \right\} s u_x(k_x, s) = \\ & = \left\{ \rho c_{\eta} \left[\frac{1}{1 + \tau s} \left(1 + \left(1 - \frac{c'_{\eta}}{c_{\eta}} \right) \tau s \right) \right] \right\} \Delta T(k_x) + \\ & + i \left\{ T k_x \left[(c_{11}^T + c_{12}^T) \beta_1 + (c_{13}^T) \beta_3 \right] \right\} u_x(k_x) \end{aligned}$$

(se $c'_\eta = 0$, esta equação é idêntica a (III.3.8), co-
mo era de se esperar).

A outra equação pertinente é (III.3.4), a saber

$$\begin{aligned} & [\rho s^2 + s(K_x^2 v_{11}) + (K_x^2 c_{11}^T)] u_x(K_x, s) + i[K_x((c_{11}^T + c_{12}^T)\beta_1 + (c_{13}^T)\beta_3)] \Delta T(K_x, s) = \\ & = [\rho s^2 + (K_x^2 v_{11})] u_x(K_x) \end{aligned} \quad (\text{III.3.4})$$

Designando por f a razão entre o calor específico
"interno" (c'_η) e o calor específico total (c_η), ambos
referindo-se a configuração constante, isto é,

$$f \equiv \frac{c'_\eta}{c_\eta} \quad (\text{III.4.5})$$

e utilizando as definições (III.3.16) - (III.3.20),
obtem-se:

$$\begin{aligned} & [s^2 + as + b] u_x(K_x, s) + i[c] \Delta T(K_x, s) = [s + a] u_x(K_x) \\ & i[ce(1 + \tau s)] s u_x(K_x, s) + [(1-f)\tau s^2 + (1 + \tau d)s + d] \Delta T(K_x, s) = \\ & = i[ce(1 + \tau s)] u_x(K_x) + [(1-f)\tau s + 1] \Delta T(K_x) \end{aligned} \quad (\text{III.4.6})$$

A fim de inverter as transformadas de Laplace

$u_x(K_x, s)$ e $\Delta T(K_x, s)$, é necessário que sejam determinadas as raízes do polinômio do quarto grau

$$N'(s) \equiv$$

$$\equiv [(1-f)\tau]s^4 + [1 + (a(1-f) + d)\tau]s^3 + [a + d + (ad + c^2e + (1-f)b)\tau]s^2 + [b + ad + c^2e + (bd)\tau]s + [bd]$$

(III.4.7)

(como verificação, note que se $\tau = 0$ em (III.4.7), reobtem-se a equação (III.3.11)).

Dividindo (III.4.7) por $\tau(i\omega_0)^4$, onde

$$\omega_0 \equiv K_x \sqrt{c_{11}^T / \rho} \quad (\text{III.3.21})$$

e definindo, como antes,

$$R \equiv s / (i\omega_0) \quad (\text{III.3.23})$$

a equação $N'(s) = 0$ se transforma em

$$(1-f)R^4 - i \left[(1-f) \frac{a}{\omega_0} + \frac{d}{\omega_0} + \frac{1}{\omega_0 \tau} \right] R^3 -$$

$$- \left[(1-f) + \frac{c^2 e}{\omega_0^2} + \frac{ad}{\omega_0^2} + \left(\frac{a}{\omega_0} + \frac{d}{\omega_0} \right) \frac{1}{\omega_0 \tau} \right] R^2 +$$

$$+ i \left[\frac{d}{\omega_0} + \left(1 + \frac{c^2 e}{\omega_0^2} + \frac{ad}{\omega_0^2} \right) \frac{1}{\omega_0 \tau} \right] R + \left(\frac{d}{\omega_0} \right) \frac{1}{\omega_0 \tau} = 0$$

Definindo também

$$\alpha \equiv (\omega_0 \tau)^{-1} \quad (\text{III. 4. 8})$$

e desprezando (ad/ω_0^2) (cf. Seção III.3), obtêm-se finalmente

$$R^4 - i \left[\frac{a}{\omega_0} + \left(\alpha + \frac{d}{\omega_0} \right) \frac{1}{1-f} \right] R^3 + \left[1 + \frac{1}{1-f} \left(\frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) + \frac{\alpha}{1-f} \left(\frac{a}{\omega_0} + \frac{d}{\omega_0} \right) \right] R^2 +$$

$$+ i \left[\frac{1}{1-f} \left(\frac{d}{\omega_0} + \left(1 + \frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) \alpha \right) \right] R + \frac{\alpha}{1-f} \left(\frac{d}{\omega_0} \right) = 0$$

(III. 4. 9)

Em primeira ordem nos parâmetros adimensionais

(a/ω_0) , (d/ω_0) e $(c^2 e/\omega_0^2)$ a equação (III. 4. 9)

pode ser fatorada da seguinte maneira:

$$\left[R - i \left(\frac{1}{1-f} \left(\alpha + f \frac{d}{\omega_0} \right) \right) \right] \left[R - i \left(\frac{d}{\omega_0} \right) \right] \left[R^2 - i \left(\frac{a}{\omega_0} \right) R + \left(1 + \frac{c^2 e}{\omega_0^2} \right) \right] = 0$$

(III.4.10)

(Na verdade, a fatoração acima leva a um termo $(c^2 e / \omega_0^2)$ no coeficiente de R^2 , ao invés de $((c^2 e / \omega_0^2) / (1-f))$, como na equação original, (III.4.9); uma vez que $(c^2 e / \omega_0^2) \approx 0.012$, mesmo que f fosse igual a, digamos, 0.8, tal discrepância seria desprezível em comparação com o 1 que aparece no coeficiente em questão).

Comparando (III.4.10) com (III.3.30), vê-se que a inclusão de relaxação térmica, caracterizada fenomenologicamente pelos parâmetros "reduzidos" (adimensionais) α e f conduz ao aparecimento de uma nova raiz, a saber

$$R = i \left[\frac{1}{1-f} \left(\alpha + f \left(\frac{d}{\omega_0} \right) \right) \right]$$

Lembrando que $R \equiv s / i \omega_0$ e α, f e d são reais, chegar-se à conclusão de que esta raiz corresponde a uma solução que não se propaga.

As expressões para $\Delta \eta_1 (K_x, s)$ e $\Delta T (K_x, s)$ que resultam da solução simultânea de (III.3.4) e (III.4.6) são:

$$\Delta \eta_1 (K_x, s) = \left[\frac{D_5(s)}{N'(s)} \right] \Delta \eta_1 (K_x) + \left[\frac{D_6(s)}{N'(s)} \right] \Delta T (K_x) \quad (\text{III.4.11})$$

$$\Delta T (K_x, s) = \left[\frac{D_7(s)}{N'(s)} \right] \Delta \eta_1 (K_x) + \left[\frac{D_8(s)}{N'(s)} \right] \Delta T (K_x)$$

onde $N'(s)$ é dado por (III.4.7) e

$$D_5(s) \equiv$$

$$\equiv [(1-f)\tau]s^3 + [1+(d+(1-f)a)\tau]s^2 + [a+d+(c^2e+ad)\tau]s + c^2e + ad \quad (\text{III.4.12})$$

$$D_6(s) \equiv c K_x [(1-f)\tau s + 1] \quad (\text{III.4.13})$$

$$D_7(s) \equiv \frac{ce b}{K_x} [\tau s + 1] \quad (\text{III.4.14})$$

$$D_8(s) \equiv [(1-f)\tau]s^3 + [1+a(1-f)\tau]s^2 + [a+b(1-f)\tau]s + b \quad (\text{III.4.15})$$

(note que se $\tau=0$, (III.4.12) - (III.4.15) se reduzem a (III.3.12), (III.3.33), (III.3.34) e (III.3.15), respectivamente).

Verificou-se na Seção III.3 que a $T=300K$, o espalhamento de luz devido a flutuações de temperatura em KDP (geometria de espalhamento $x + z$ (yy) $\bar{x} + z$) constitui uma pequena contribuição ao espectro e à intensidade integrada, embora uma estimativa feita na mesma seção (na falta de dados experimentais) indique que tal contribuição pode ser muito grande perto da transição de fase exibida por esse cristal ($T_{\text{transição}} = 122 K$).

Contudo, com o intuito de evitar conclusões baseadas em informação experimental incompleta, consideraremos no que se segue somente o espectro à temperatura ambiente, desprezando por conseguinte a contribuição devida às flutuações de temperatura.

Isto significa (cf. (III.3.50)) que é necessário levar em conta somente o seguinte termo:

$$F_1'(k_x, \Omega) \equiv 2 (\epsilon_1^2 \mu_2)^2 \langle |\Delta \eta_1(k_x)|^2 \rangle \left\{ \text{Re} \left[\mathcal{L}_5(s = -i\Omega) \right] \right\}$$

onde (cf. (III.4.11))

$$C_s(s) \equiv \frac{D_s(s)}{N(s)}$$

Definindo

$$m \equiv \left(\frac{d}{\omega_0} \right) \quad (\text{III.4.16})$$

$$n \equiv \left(\frac{a}{2\omega_0} \right) \quad (\text{III.4.17})$$

$$p \equiv \left(\frac{c^2 e}{2\omega_0^2} \right) \quad (\text{III.4.18})$$

obtêm-se (em primeira ordem em m, n, p)

$$C_s(s) = \left\{ \frac{A(\alpha)}{N_4(s)} + \frac{B(\alpha)}{N_1(s)} + \frac{C(\alpha)}{N_2(s)} + \frac{D(\alpha)}{N_3(s)} \right\} \quad (\text{III.4.19})$$

onde $N_1(s)$, $N_2(s)$ e $N_3(s)$ são definidos por
(III.3.39) - (III.3.41)

$$N_4(s) = \left[s + \frac{\omega_0 \alpha}{1-f} \left(1 + \frac{f}{\alpha} \left(\frac{d}{\omega_0} \right) \right) \right] \quad (\text{III.4.20})$$

) =

$$\left\{ \frac{(q\alpha)[2pqf]}{(q\alpha)^3[1+7p] - (q\alpha)^2[3m-5mqf+2n] + (q\alpha)[1+9p] - [3m(1-9f)]} \right\}$$

(III.4.21)

x) =

$$\left\{ \frac{(q\alpha)^3[2p] + (q\alpha)[2p]}{(q\alpha)^3[1+7p] - (q\alpha)^2[3m-5mqf+2n] + (q\alpha)[1+9p] - [3m(1-9f)]} \right\}$$

(III.4.22)

x) =

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{(q\alpha)^3[1+in+3p] - (q\alpha)^2[2m-4mqf+2n-2ipqf] + (q\alpha)[1+in+5p-2pqf] - [2m(1-9f)]}{(q\alpha)^3[1+5p] - (q\alpha)^2[2m-4mqf+2n] + (q\alpha)[1+7p] - [2m(1-9f)]} \right\}$$

(III.4.23)

(\alpha) =

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{(q\alpha)^3[1-in+3p] - (q\alpha)^2[2m-4mqf+2n+2ipqf] + (q\alpha)[1-in+5p-2pqf] - [2m(1-9f)]}{(q\alpha)^3[1+5p] - (q\alpha)^2[2m-4mqf+2n] + (q\alpha)[1+7p] - [2m(1-9f)]} \right\}$$

(III.4.24)

sendo que

$$q \equiv (1-f)^{-1} \quad (\text{III.4.25})$$

Uma vez que $A(\alpha)$ e $B(\alpha)$ são reais e
(cf. (III.4.23) e (III.4.24))

$$D(\alpha) = C^*(\alpha)$$

a parte real de C_5 ($S = -i\Omega$) pode ser escrita como uma soma de quatro "linhas"

$$L_1 \equiv A(\alpha) \left\{ \frac{(qv_R + qfd)}{[\Omega^2 + (qv_R + qfd)^2]} \right\} \quad (\text{III.4.26})$$

$$L_2 \equiv B(\alpha) \left\{ \frac{d}{[\Omega^2 + d^2]} \right\}$$

$$L_3 \equiv C_R(\alpha) \left\{ \frac{a/2}{\left[(\Omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right]} \right\} - C_I(\alpha) \left\{ \frac{\Omega - \omega_0}{\left[(\Omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right]} \right\}$$

$$L_4 \equiv C_R(\alpha) \left\{ \frac{a/2}{\left[(\Omega + \omega_0)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right]} \right\} + C_I(\alpha) \left\{ \frac{\Omega + \omega_0}{\left[(\Omega + \omega_0)^2 + \left(\frac{a}{2} \right)^2 \right]} \right\}$$

onde

$$C_R(\alpha) \equiv \text{Re}(C(\alpha)) \quad (\text{III.4.27})$$

$$C_I(\alpha) \equiv \text{Im}(C(\alpha))$$

e

$$\nu_R \equiv \text{frequência de relaxação} = \tau^{-1}$$

É fácil de ver que as linhas L_1 e L_2 são lorentzianas, ao passo que as linhas L_3 e L_4 não constituem nem linhas loretzianas nem de ressonância, as "formas" das mesmas dependendo dos "pesos" $C_R(\alpha)$ e $C_I(\alpha)$.

A linha de relaxação, a ser designada por $L_1(\alpha, \Omega)$ é caracterizada por

$$LTMA = 2(q\nu_R + qfd)$$

$$L_1(\alpha, \Omega=0) = (q\nu_R + qfd)^{-1}$$

onde \underline{d} , \underline{f} e \underline{q} são definidos por (III.3.19), (III.4.5) e (III.4.25), respectivamente.

Relembrando que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Omega}{\Omega^2 + \beta^2} = \frac{\pi}{\beta}$$

resulta que a intensidade integrada dos componentes espectrais será proporcional a

Linha de Relaxação: $\pi A(\alpha)$

Linha Rayleigh : $\pi B(\alpha)$

Linhas Brillouin: $\pi(2C_R(\alpha))$

Referência às definições (III.4.21), (III.4.22), (III.4.23) e (III.4.27) indica que

$$A(\alpha) + B(\alpha) + 2C_R(\alpha) = 1 \quad (\text{III.4.28})$$

Comparando (III.4.19) e (III.3.50), resulta da relação (III.4.28) que a intensidade integrada total é a mesma nos dois casos, exista ou não um processo de relaxação térmica. Contudo, a mesma relação expressa o fato de que a distribuição de intensidade entre as várias linhas depende do processo de relaxação térmica, caracterizado pelo parâmetro adimensional (cf. (III.4.8) e (III.4.25))

$$q\alpha \equiv [(1-f)\omega_0\tau]^{-1}$$

Deseja-se investigar como a distribuição de intensidade varia quando α varia e por uma questão de conveniência reproduzimos em seguida as expressões analíticas para os pesos $A(\alpha)$, $B(\alpha)$ e $2C_R(\alpha)$:

$$A(\alpha) = \left\{ \frac{(q\alpha)[2pqf]}{(q\alpha)^3 [1+7p] - (q\alpha)^2 [3m-5mqf+2n] + (q\alpha)[1+9p] - [3m(1-qf)]} \right\} \quad (\text{III.4.21})$$

$$B(\alpha) = \left\{ \frac{(q\alpha)^3 [2p] + (q\alpha)[2p]}{(q\alpha)^3 [1+7p] - (q\alpha)^2 [3m-5mqf+2n] + (q\alpha)[1+9p] - [3m(1-qf)]} \right\} \quad (\text{III.4.22})$$

$$2C_R(\alpha) = \left\{ \frac{(q\alpha)^3 [1+5p] - (q\alpha)^2 [3m-5mqf+2n] + (q\alpha)[1+7p-2pqf] - [3m(1-qf)]}{(q\alpha)^3 [1+7p] - (q\alpha)^2 [3m-5mqf+2n] + (q\alpha)[1+9p] - [3m(1-qf)]} \right\} \quad (\text{III.4.23})$$

(a expressão acima para $C_R(\alpha)$ é obtida multiplicando o numerador e o denominador de $C(\alpha)$ por $[q\alpha(1+2p) - m(1-qf)]$.)

Tres casos devem ser estudados

$$1. \omega_R \gg \omega_0 \longrightarrow \alpha \gg 1$$

$$2. \omega_R \approx \omega_0 \longrightarrow \alpha \approx 1$$

$$3. \omega_R \ll \omega_0 \longrightarrow \alpha \ll 1$$

onde ω_R é a frequência de relaxação e ω_0 a frequência de Brillouin.

Como ilustração, escolheremos (cf. (III.4.5) e (III.4.25)):

$$f = 0.2 \longrightarrow q = 1.25 \longrightarrow qf = 0.25$$

Em primeira ordem nos parâmetros adimensionais (e pequenos) \underline{m} , \underline{n} e \underline{p} , os resultados são:

Caso 1: $\omega_R \gg \omega_0$ ($q\alpha \gg 1$)

Das expressões (III.4.21), (III.4.22) e (III.4.29) resulta:

$$A(\alpha) = 0 \quad (\text{III.4.30})$$

$$B(\alpha) = 2p \quad (\text{III.4.31})$$

$$2C_R(\alpha) = 1 - 2p \quad (\text{III.4.32})$$

Utilizando a definição (III.4.18) e comparando (III.4.31) e (III.4.32) com (III.3.50), conclui-se que para $\omega_R \gg \omega_0$, reproduzem-se os resultados da Seção III.3, onde o processo de relaxação térmica não foi incluído.

Caso 2: $\omega_R \approx \omega_0$ ($q\alpha \approx 1$)

Fazendo $q\alpha = 1$ nas expressões (III.4.21), (III.4.22) e (III.4.29), obtém-se

$$A(\alpha) = pqf \quad (\text{III.4.33})$$

$$B(\alpha) = 2p \quad (\text{III.4.34})$$

$$2C_R(\alpha) = (1 - 2p) - pqf \quad (\text{III.4.35})$$

Comparando (III.4.33) - (III.4.35) e (III.4.30) - (III.4.32), vê-se que a presença

de um processo de relaxação térmica com uma frequência de relaxação da mesma ordem de grandeza que a frequência Brillouin faz com que parte (pgf) da intensidade "contida" nas linhas Brillouin seja "transferida" para a linha de relaxação, a intensidade da linha Rayleigh permanecendo a mesma.

A razão entre a intensidade "na" linha Rayleigh e a intensidade "na" linha de relaxação, para a escolha feita de α é igual a

$$\frac{B(\alpha)}{A(\alpha)} = \frac{2p}{pgf} = 8$$

Caso 3: $\omega_R \ll \omega_0$ ($q\alpha \ll 1$)

Para simplificar a algebra, escolheremos $q\alpha = 3m$ (lembrando que $m=0.004$ - cf. (III.4.16) e (III.3.26.) - e por conseguinte $3m \sim 0.01$, i.e. $q\alpha \ll 1$).

Com essa escolha,

$$A(q\alpha = 3m) = \frac{2pgf}{gf + 9p}$$

$$B(q\alpha = 3m) = \frac{2p}{gf + 9p}$$

$$2 C_R(q\alpha = 3m) = 1 - 2p \left(\frac{1 + qf}{qf + 9p} \right)$$

Tendo em vista que (cf. (III.4.15') e (III.3.27))

$$p = 0.006 \quad qf = 0.250$$

podemos aproximar:

$$A(q\alpha = 3m) \approx 2p$$

$$B(q\alpha = 3m) \approx 8p$$

$$2 C_R(q\alpha = 3m) \approx 1 - 10p$$

A razão $B(\alpha) / A(\alpha)$ passa a ser

$$\frac{B(\alpha)}{A(\alpha)} \approx \frac{8p}{2p} = 4$$

Podemos resumir os resultados obtidos acima para os tres casos na seguinte tabela para as intensidades relativas das quatro componentes do espectro (relaxação, Rayleigh e Brillouin (duas)) para $f \equiv c'_\eta / c_\eta = 0.2$:

INTENSIDADES RELATIVAS ($f = 0.2$)

	$v_R \gg v_0$	$v_R = 5v_0$	$v_R = 0.05v_0$
Relaxação	0	0.25p	2p
Rayleigh	2p	2p	8p
Brillouin	1-2p	1-2.25p	1-10p

Nesta tabela, o parâmetro p é dado por (cf. (III.4.18), (III.3.18), (III.3.20), (III.3.21) e (III.3.27)).

$$p = \frac{1}{2} \left(\frac{T}{\rho c_{\eta}} \right) \left[(C_{11}^T + C_{12}^T) \beta_1 + C_{13}^T \beta_3 \right]^2 / C_{11}^T = 0.006$$

As seguintes observações devem ser feitas sobre a ta
bela:

1. A intensidade das linhas Brillouin, embora permanecendo dominante (pois $p = 0.006$), diminui com a introdução do processo de relaxação térmica considerado. Uma vez que a in
tensidade total deve ser a mesma, pode-se dizer por conseguinte que a presença de relaxação faz com que energia seja "transfe-
rida" das linhas Brillouin para as linhas Rayleigh e de relaxa-
ção ("acoplamento entre modos").

2. A intensidade da linha Rayleigh umenta com a pre
sença do processo de relaxação (comportamento típico de um "pi-
co central"). Com efeito, para o valor escolhido na terceira

coluna de $\nu_{\text{Relaxação}} = 0.05 \nu_{\text{Brillouin}}$, esta intensidade aumenta de um fator de quatro, comportamento este que está representado na Figura 5.

3. A tabela prevê um comportamento dinâmico para a intensidade da linha Rayleigh caso a frequência de relaxação varie, por exemplo, com a temperatura. Com efeito, teorias de transição de fase (e.g. Stanley 1971) envolvem a hipótese de que certos processos se tornam mais "lentos" à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição de fase (este é o fenômeno de "critical slowing-down" descrito em Stanley 1971). Em outras palavras, existe a possibilidade de, para um dado processo de relaxação, a variação de temperatura permitir a "varredura" de todo o intervalo $\nu_R \gg \nu_0 \rightarrow \nu_R \ll \nu_0$, tornando-se isso visível, por assim dizer, na linha Rayleigh.

4. No caso de cristais, o presente trabalho constitui o primeiro tratamento totalmente termodinâmico dos efeitos de relaxação sobre o espectro de resposta quase-elástica.

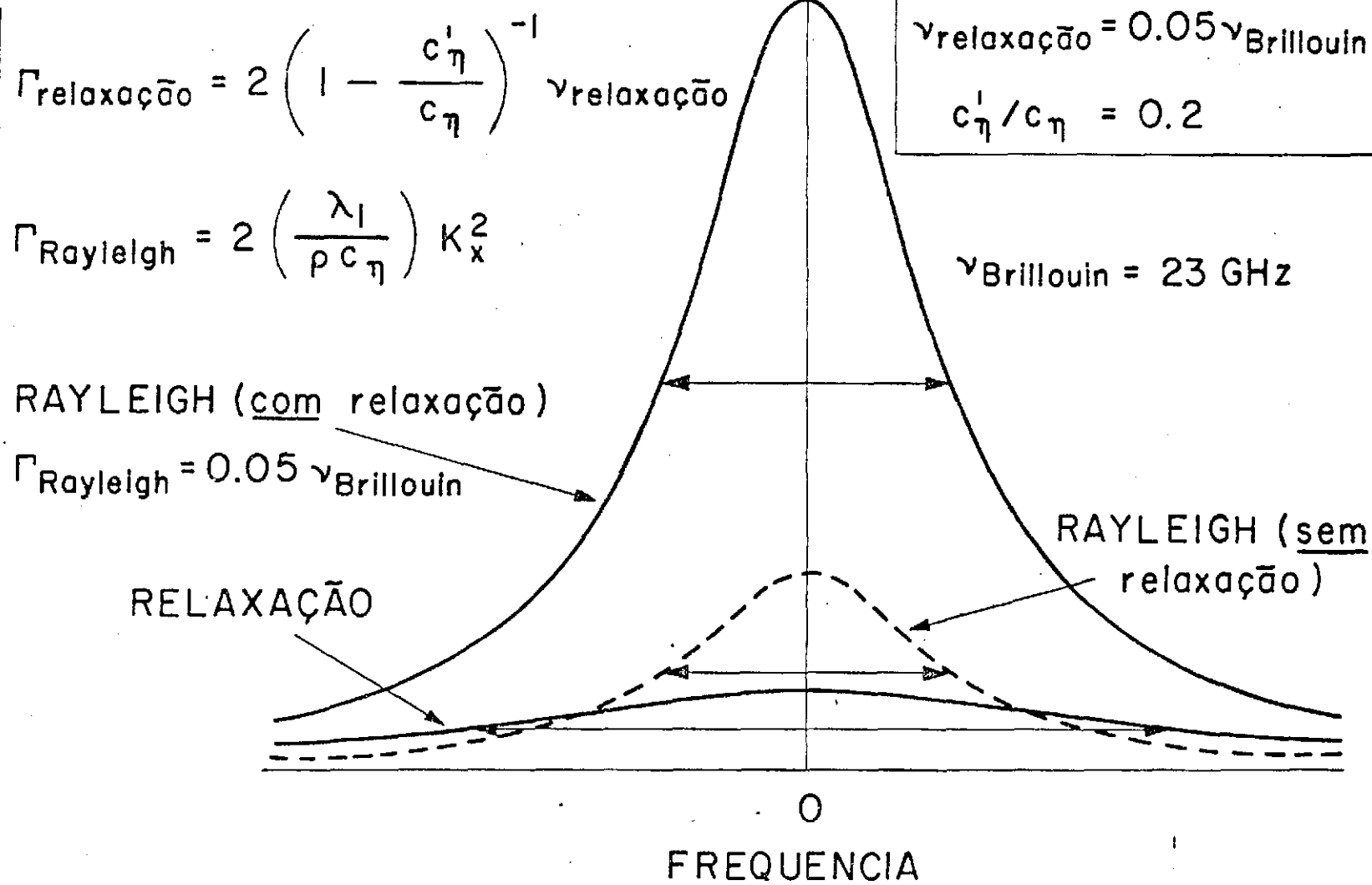


FIG. 5 Influência da relaxação térmica sobre a linha Rayleigh. A figura está desenhada em escala.

CAPÍTULO IV

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Creemos ser incontestável que uma das maneiras de se medir o valor objetivo de uma contribuição científica consiste em obter uma resposta para a seguinte indagação: "Quanto do conhhecimento já disponível a contribuição reproduz e quanto mais ela acrescenta à área científica em questão?".

No que diz respeito à presente contribuição, é importante que se tenha sempre em mente o fato já mencionado de que até agora a informação propiciada por investigações experimentais sobre o espalhamento quase-elástico de luz por cristais se resumia a coeficientes elásticos e coeficientes fotoelásticos "informação de natureza basicamente "estática". Em outras palavras, um "dividendo" bem pequeno para um "investimento" considerável em equipamento e esforço intelectual.

O caráter "estático" da informação que se tem podido obter indica que, até agora, toda a informação dinâmica contida no espectro da luz espalhada quase-elasticamente por cristais tem sido, por assim dizer, "jogada fora" - não intencionalmente, é claro, mas devido à inexistência de um esquema teórico de análise.

Com a presente tese, a atividade de análise do espectro passa a pertencer à categoria - amiúde desprezada pelos

puristas da física, embora eminentemente útil - de atividades que envolvem o simples "girar de uma manivela" (Figura 3). Não que o trabalho envolvido em tal atividade seja insignificante do ponto de vista de dispêndio de energia, pois como vimos, as manipulações algébricas podem ser bastante enfadonhas - o importante é que a análise pode ser feita de uma maneira sistemática, permitindo que se obtenham, além dos coeficientes elásticos e fotoelásticos, muitas outras informações sobre o cristal.

Na prática, o "algoritmo" permite que se projete uma experiência que observe um determinado efeito e ao mesmo tempo não acarrete complicações algébricas que tornem imperiosa a intervenção de um computador. Mudando-se a geometria de espalhamento de tal maneira que o mesmo efeito possa ainda ser observado, de novo "gira-se a manivela" e analisam-se os resultados, comparando estes com os obtidos anteriormente. Cabe pois ao investigador minimizar a álgebra e ao mesmo tempo maximizar os dividendos científicos - na pior das hipóteses, a análise do espectro envolverá o ajuste, por computador, de alguns parâmetros, que por sua natureza termodinâmica se prestam mais prontamente a argumentações físicas bem fundamentadas.

Dois resultados obtidos na presente tese indicam, a nosso ver, a potencialidade da análise termodinâmica proposta.

O primeiro é a relação entre os coeficientes de viscosidade de um cristal e as larguras das linhas Brillouin. Esta relação sugere, de imediato, um método de medida de tais co

eficientes - um método que apresenta vantagens evidentes sobre o método convencional, que envolve medidas de atenuação de ondas ultrasônicas. No caso de um cristal cúbico, por exemplo, tres geometrias de espalhamento escolhidas adequadamente tendo em vista a simplicidade algébrica determinariam os coeficientes.

O segundo resultado diz respeito à influência de processos de relaxação sobre o espectro de resposta quase-elástica. Vimos como a hipótese da existência de um processo de relaxação relativamente simples conduz a manifestação do que se poderia chamar de comportamento "tipo pico central", a saber, uma intensidade Rayleigh bem maior do que a esperada. Tendo em vista a anisotropia característica dos cristais é de se esperar que efeitos de relaxação, se presentes, exibam uma dependência bem pronunciada como função da geometria de espalhamento, dependência essa que pode ser analisada sistematicamente pelo "algoritmo" proposto.

Quanto à possível influência da presente contribuição sobre a "arte experimental" envolvida no estudo do espalhamento quase-elástico de luz por cristais, creio ser justificável prever que, estimulados pela existência de um "algoritmo" de análise, os seus "praticantes" sejam capazes de sobrepujar eventuais problemas, como por exemplo problemas de resolução instrumental.

A melhoria em resolução e o "algoritmo" proposto permitirão, pela primeira vez, que se investigue de maneira

sistemática o comportamento de cristais nas proximidades de eventuais transições de fase e como esse comportamento é caracterizado por expoentes críticos (e.g. Stanley 1971), deduzíveis das características da linha Rayleigh (no caso de líquidos, cf. Benedek 1971).

REFERÊNCIAS

1. Arguello, Z.P. - Tese de Doutorado (UNICAMP, 1970)
2. Baym, G. - LECTURES ON QUANTUM MECHANICS (Benjamin 1969)
3. Benedek, G.B. e K.Fritsch - Phys.Rev. 149, 647 (1966)
4. Benedek, G.B. em STATISTICAL PHYSICS, PHASE TRANSITIONS AND SUPERFLUIDITY - Brandeis University Summer Institute in Theoretical Physics, 1966 (Gordon and Breach 1968)
5. Benedek, G.B. em PHASE TRANSITIONS - Proceedings of the Fourteenth Conference on Chemistry at the University of Brussels, maio 1969 (Interscience 1971)
6. Born, M. e K.Huang - DYNAMICAL THEORY OF CRISTAL LATTICES (Oxford 1954)
7. Brillouin, L. - Comptes Rendus 153, 1331 (1914)
8. Brillouin, L. - Ann. Physique 17, 88 (1922)
9. Brody, E.M. e H.Z.Cummins - Physical Rev.Lett. 23, 1039 (1969)
10. Brody, E.M. e H.Z.Cummins - Phys.Rev. 89, 179 (1974)
11. Butkov, E. - MATHEMATICAL PHYSICS (Academic Press 1968)
12. Callen, H.B. - THERMODYNAMICS (Wiley 1960)
13. Courtens, E. - Phys. Rev.Lett. 37, 1594 (1976)
14. Cummins, H.Z. e R.W.Gammon - J.Chem. Phys. 44, 2785 (1966)
15. Cummins, H.Z. e P.E.Schoen em LASER HANDBOOK (North-Holland 1972)
16. Damen, T.C., S.P.S.Porto e B.Tell - Phys. Rev. 142, 570 (1966)
17. Daniel, V.V. - DIELECTRIC RELAXATION (Academic Press 1967)

18. de Groot, S.R. e P. Mazur - NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS
(North-Holland 1962)
19. Einstein, A. - Ann. Physik 33, 1275 (1910)
20. Fetter, A.L. e J.D. Waleka - QUANTUM THEORY OF MANY-PARTICLE SYSTEMS (Mc Graw-Hill 1971)
21. Fleury, P.A. e K.B. Lyons - Physical Rev. Lett. 37, 1088 (1976)
22. Goldstein, H. - CLASSICAL MECHANICS (Addison-Wesley 1950)
23. Griffin, A. - Rev. Mod. Phys. 40, 167 (1968)
24. Heitler, W. - QUANTUM THEORY OF RADIATION (Oxford 1954)
25. Herzfeld, K.F. e F.O. Rice - Phys. Rev. 31, 691 (1923)
26. Kadanoff, L.P. e P.C. Martin - Ann. Physics 24, 419 (1963)
27. Kawasaki, K. - Ann. Physics 61, 1 (1970)
28. Kittel, C. - INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS (Wiley 1971)
29. Komarov, L.I. e I.Z. Fisher - JETP 16, 1358 (1963)
30. Kubo, R. - J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957)
31. Lagakos, N. e H.Z. Cummins - Phys. Rev. B10, 1063 (1974)
32. Landau, L.D. e G. Placzek - Physik Z. Sowjetunion 5, 172 (1934)
33. Landau, L.D. e E.M. Lifshitz - STATISTICAL PHYSICS
(Addison - Wesley 1958)
34. Landau, L.D. e E.M. Lifshitz - FLUID MECHANICS (Pergamon 1959)
35. Landau, L.D. e E.M. Lifshitz - THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ
(Mir 1967)
36. Landolt - Bornstein - Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (New Series): grupo III, volume 3 (Springer-Verlag 1969)
37. Loudon, R. - Adv. Phys 13, 423 (1964)

38. Lyons, K.B e P.A. Fleury - Phys.Rev.Lett. 36, 1188 (1976)
39. Mandelshtam, L.I e M.A. Leontowich - Zh.Eks.Teor.Fyz. 7, 438 (1948)
40. Maradudin, A.A., E.W. Montroll, G.H. Weiss e I.P. Ipatova
THEORY OF LATTICE DYNAMICS IN THE HARMONIC APPROXIMATION
(Academic Press 1971)
41. Markham, J.J., R.T. Beyer e R.B. Lindsay - Rev.Mod.Phys. 23,
353 (1951)
42. Mason, W.P - CRYSTAL PHYSICS OF INTERACTION PROCESSES
(Academic Press 1966)
43. Mehra, J. - Physica 79 A, 447 (1975)
44. Merzbacher, E. - QUANTUM MECHANICS (Wiley 1970)
45. Mori, H. - J.Phys.Soc.Japan 11, 1029 (1956)
46. Mori, H. - Physical Rev. 112, 1829 (1958)
47. Mori, H. - Phys.Rev. 115, 298 (1959)
48. Mori, H. - Prog. Theor.Phys. 33, 423 (1965)
49. Mori, H - Prog.Theor.Phys. 34, 399 (1965)
50. Mountain, R.D. - Rev.Mod.Physics 36, 205 (1966)
51. Mountain, R.D. - J.Res.Natl.Bureau Stds. 72 A, 95 (1968)
52. Nye, J.F. - PROPRIETÉS PHYSIQUES DES CRISTAUX (Dunod 1961)
53. Onsager, L. - Phys.Rev. 37, 405 (1931)
54. Pecora, R - J.Chem.Phys. 40, 1604 (1964)
55. Rao, K.V. e T.S. Narasimhamurty - J. Mat.Science 10, 1019
(1975)
56. Schiff, L.I. - QUANTUM MECHANICS (McGraw-Hill 1968)
57. Scott, J.F. - Rev. Mod.Phys. 46, 83 (1974)
58. Sommerfeld, A - THERMODYNAMICS AND STATISTICAL MECHANICS
(Academic Press 1955)

59. Stanley, H.E. - INTRODUCTION TO PHASE TRANSITIONS AND CRITICAL PHENOMENA (Oxford 1971)
60. Symon, K.R. - MECHANICS (Addison-Wesley 1960)
61. von Smoluchowski, R. - Ann. Physik 25, 205 (1908)
62. Wallace, D.C. - THERMODYNAMICS OF CRYSTALS (Wiley 1972)
63. Wehner, R.K. e R. Klein - Physica 62, 161 (1972)
64. Wooten, F. - OPTICAL PROPERTIES OF SOLIDS (Academic Press)
65. Yamasaki, M. e T. Ogawa - J. Opt. Soc. Am. 56, 1407 (1966)