

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

17 DE JANEIRO DE 1992

"DINÂMICA DE REDE DE METAIS NOBRES E ALCALINOS

POR UMA INTERAÇÃO DE TRÊS CORPOS"

*Este trabalho corresponde
a redação final da tese
definitiva de Aguiar Coelho
e aprovado pelo Conselho
Julgadores*

28/02/92

MMSM

ADELINO DE AGUIAR COELHO

Orientador Prof Dr MADAN MOHAN SHUKLA

Monografia submetida ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" - UNICAMP como parte dos
requisitos para obtenção do grau de Mestre
em Ciências.

CM.000 20218-3

UNIDADE

IF

N.º CHAMADA

T/UNICAMP / M
C651d

V

EX

TOMBO BCI

16114

PROC.

215192

C



D



PREÇO

C\$20.00000

DATA

18/03/92

N.º CPD

IF-M 9210

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

Ao Prof.Dr. Madan Mohan Shukla pela sua orientação, supervisão e estímulo no desenvolvimento da presente Tese.

Ao Prof. Dr. Raul Cavalheiro pela valiosa coorientação no desenvolvimento da teoria utilizada nesta tese.

Ao Prof. Dr. Gilberto de Matos Gualberto pelo seu apoio e estímulo, sem os quais não seria possível a realização desta Tese de Mestrado.

À minha família pelo seu apoio e compreensão.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	- DINÂMICA DE REDE DE METAIS CÚBICOS	05
I.1	- Introdução	05
I.2	- Interação íon-íon	06
I.2.1	- Potencial de par de dois corpos	06
I.2.1.1	- Aplicação à rede f.c.c.	09
I.2.1.2	- Aplicação à rede b.c.c.	14
CAPÍTULO II	- INTERAÇÃO ELÉTRON-ÍON	20
II.1	- Introdução	20
II.2	- Modelo de fluido de elétrons	20
II.2.1	- Aplicação à rede f.c.c.	25
II.2.2	- Aplicação à rede b.c.c.	29
II.3	- Relação entre as constantes de força e constantes elásticas	34
II.3.2	- Cristais f.c.c.	35
II.3.3	- Cristais b.c.c.	38
II.4	- Cálculo do módulo de Bulk	41
II.4.1	- Cristais f.c.c.	42
II.4.2	- Cristais b.c.c.	43
CAPÍTULO III	- PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS METAIS	46
III.1	- Calor específico	46
III.2	- Cálculo do espectro de frequências	47
III.3	- Temperatura de Debye	49
CAPÍTULO IV	- CÁLCULOS NUMÉRICOS	55
IV.1	- Curvas de dispersão	55
IV.2	- Calor específico de Temperatura de Debye	58

CAPÍTULO V	- RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
V.1	- Cristais f.c.c.	59
V.2	- Cristais b.c.c.	60
CAPÍTULO VI	- CONCLUSÃO	63
FIGURAS		64
REFERÊNCIAS		74

I.1 - Introdução

O estudo teórico da dinâmica de rede de metais têm sido um campo de desafio de estudos de algumas décadas. Após o advento da técnica de Espalhamento de Neutrons Térmicos as predições teóricas [1] em dinâmica de rede foram verificadas com as experimentais em propriedades térmicas, isto é, curvas (θ -T) e curvas (Cv-T). Após a introdução da Técnica de espalhamento de Neutrons e a disponibilidade de relações experimentais de dispersão de fonons ao longo das principais direções de simetria em metais, ofereceu um crucial teste da viabilidade dos modelos teóricos [2]. Os modelos teóricos que fracassaram na predição de cada um dos vetores de onda de fonons experimentais não estão certos para as propriedades térmicas dos metais. Uma quase reprodução dos fonons experimentais por um modelo teórico só é possível quando a interação íon-elétron em metais é adequadamente considerada. Para conseguir tais objetivos surgiram vários caminhos possíveis que são: Modelo semiclássico onde a interação elétron-íon é considerada num fundamento fenomenológico [3], Técnica de pseudopotencial onde a interação elétron-íon é tratada em um potencial fraco que substitui a forte interação coulombiana [4], e o modelo de primeiro princípio onde um tratamento exato dos elétrons de condução e caroço é feito [5].

Entre as várias técnicas para considerar a interação elétron-íon os modelos semiclássicos são os mais fáceis para manusear fisicamente e matematicamente. Concentrando nossa atenção em tais modelos veremos que existem somente quatro esquemas diferentes, que são, de Launay⁽¹⁾, Bhatia⁽⁶⁾, Krebs⁽⁷⁾ e Sarkar et al⁽⁸⁾, para considerar adequadamente a interação elétron íon em metais. Estes modelos contêm alguns parâmetros para serem avaliados das quantidades experimentais, isto é, constantes elásticas e fonons experimentais.

Na presente tese utilizamos o modelo de Sarkar et al⁽⁸⁾ que é um esquema novo e que também conserva a simetria do cristal e é baseado numa interação de três corpos. Nós fizemos duas modificações no esquema original de Sarkar, extendemos a interações íon-íon e a interação elétron-íon para vizinhos superiores. Nós apresentamos na presente Tese a dinâmica de rede, dispersão de fonons e propriedades térmicas de três metais nobres e quatro metais alcalinos.

I.2 - Interação íon-íon

Há vários métodos disponíveis na literatura para resolver a interação íon-íon, entre eles, interação iônica puramente central, de Launay⁽¹⁾; não central, Clerk et al⁽⁹⁾; tensorial, Beghie e Born⁽¹⁰⁾; axialmente simétrico, Lehman et al⁽¹¹⁾ e potencial de par de dois corpos, L.A.Bertolo⁽¹²⁾. Neste trabalho o potencial de par de dois corpos é descrito em detalhes.

II.2.1 - Potencial de Par de Dois Corpos

Considerando a interação íon-íon como uma interação de dois corpos separados por $\vec{r}_{ij} = (r_\alpha, r_\beta)$ em suas posições de equilíbrio, e seja $\Psi(r_{ij})$ a energia potencial de interação entre os íons i e j . As constantes de força podem ser definidas como:

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \left. \frac{\partial^2 \Psi(r_{ij})}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \right|_{\vec{\delta}} = 0 \quad (\text{I-1})$$

onde $\vec{\delta}$ é um pequeno deslocamento em $\vec{r}$ da posição de equilíbrio.

Sabendo que: $r = \sqrt{r_{\alpha}^2 + r_{\beta}^2}$; temos:

$$\frac{d r}{d r_{\alpha}} = \frac{r_{\alpha}}{r} \quad \text{e} \quad \frac{d r}{d r_{\beta}} = \frac{r_{\beta}}{r}$$

$$\frac{d \Psi}{d r_{\alpha}} = \frac{r_{\alpha}}{r} \frac{d \Psi}{d r} \quad \text{e} \quad \frac{d \Psi}{d r_{\beta}} = \frac{r_{\beta}}{r} \frac{d \Psi}{d r}$$

Pela regra da cadeia temos:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} = \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \frac{\partial \Psi}{\partial r_{\alpha}} = \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \left[\frac{r_{\alpha}}{r} \frac{d \Psi}{d r} \right] = \frac{r_{\alpha}}{r} \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \frac{d \Psi}{d r} + \frac{d \Psi}{d r} \frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \frac{r_{\alpha}}{r} \quad (\text{I-2})$$

$$\frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \frac{d \Psi}{d r} = \frac{r_{\beta}}{r} \frac{d^2 \Psi}{d r^2} \quad (\text{I-3})$$

$$\frac{\partial}{\partial r_{\beta}} \frac{r_{\alpha}}{r} = - \frac{r_{\alpha} r_{\beta}}{r^3} \quad \text{para } \alpha \neq \beta \quad (\text{I-4})$$

$$\frac{d}{d r_{\alpha}} \frac{r_{\alpha}}{r} = \frac{r - [r_{\alpha}^2 / r]}{r^2} = \frac{1}{r} - \frac{r_{\alpha}^2}{r^3} \quad (\text{I-5})$$

Das expressões (I-4) e (I-5), temos:

$$\frac{d}{dr_\beta} \frac{r_\alpha}{r} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r} - \frac{r_\alpha r_\beta}{r^3} \quad \alpha=1,2,3 ; \beta=1,2,3 \quad (I-6)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \frac{dV}{dr} = \frac{r_\alpha}{r} \frac{d^2V}{dr^2} \quad (I-7)$$

Substituindo-se as expressões (I-3), (I-6) e (I-7) em (I-2), temos:

$$\phi_{\alpha\beta} = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right] + \frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \frac{d^2V}{dr^2} \quad (I-8)$$

Esta expressão é válida somente quando derivada de um potencial central de dois corpos.

Escrevendo as constantes de força tangencial Φ'_n e radial Φ''_n , onde o sub índice n refere-se à n-ésima camada de vizinhos mais próxima dos íon de índice "0" posicionado na origem do sistema de coordenadas. Para os primeiros vizinhos temos:

$$\Phi'_1 = \frac{1}{r_1} \frac{dV}{dr_1} \quad e \quad \Phi''_1 = \frac{d^2V}{dr_1^2} \quad (I-9)$$

e para os segundos vizinhos:

$$\Phi'_2 = \frac{1}{r_2} \frac{dV}{dr_2} \quad \text{e} \quad \Phi''_2 = \frac{d^2V}{dr_2^2} \quad (\text{I-10})$$

Obtemos a expressão para a n-ésima camada de vizinhos

$$\phi_{\alpha\beta} = \Phi'_n \left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{r_{n\alpha} r_{n\beta}}{r_n^2} \right] + \Phi''_n \left[\frac{r_{n\alpha} r_{n\beta}}{r_n^2} \right] \quad (\text{I-11})$$

I.2.1 - Aplicação à rede cristalina f.c.c.

Utilizando os dados da tabela (I-1) obtemos, para interação com as duas primeiras camadas de vizinhos, as expressões:

Primeira camada:

$$r_1^2 = 2 a^2 \quad \text{onde o parâmetro de rede é "2a"}$$

$$\phi_{\alpha\beta} = \Phi'_1 \left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{r_{1\alpha} r_{1\beta}}{2 a^2} \right] + \Phi''_1 \left[\frac{r_{1\alpha} r_{1\beta}}{2 a^2} \right] \quad (\text{I-12})$$

Para os íons nas posições $(a,a,0)$ e $(-a,-a,0)$ temos:

$$\begin{aligned}\phi_{11}=\phi_{22} &= (\Phi_1'' + \Phi_1')/2 & \phi_{33} &= \Phi_1' \\ \phi_{21}=\phi_{12} &= (\Phi_1'' - \Phi_1')/2 & \phi_{13}=\phi_{31}=\phi_{23}=\phi_{32} &= 0\end{aligned}\quad (\text{I-13})$$

Para os íons nas posições $(-a,a,0)$ e $(a,-a,0)$ temos:

$$\begin{aligned}\phi_{11}=\phi_{22} &= (\Phi_1'' + \Phi_1')/2 & \phi_{33} &= \Phi_1' \\ \phi_{12}=\phi_{21} &= -(\Phi_1'' - \Phi_1')/2 & \phi_{13}=\phi_{31}=\phi_{23}=\phi_{32} &= 0\end{aligned}\quad (\text{I-14})$$

Para os íons nas posições $(a,0,a)$ e $(-a,0,-a)$ temos:

$$\begin{aligned}\phi_{11}=\phi_{33} &= (\Phi_1'' + \Phi_1')/2 & \phi_{22} &= \Phi_1' \\ \phi_{13}=\phi_{31} &= (\Phi_1'' - \Phi_1')/2 & \phi_{12}=\phi_{21}=\phi_{23}=\phi_{32} &= 0\end{aligned}\quad (\text{I-15})$$

Para os íons nas posições $(a,0,-a)$ e $(-a,0,a)$ temos:

$$\begin{aligned}\phi_{11}=\phi_{33} &= (\Phi_1'' + \Phi_1')/2 & \phi_{12}=\phi_{21}=\phi_{23}=\phi_{32} &= 0 \\ \phi_{22} &= \Phi_1' & \phi_{13}=\phi_{31} &= -(\Phi_1'' - \Phi_1')/2\end{aligned}\quad (\text{I-16})$$

Para os íons nas posições $(0,a,a)$ e $(0,-a,-a)$ temos:

$$\begin{aligned}\phi_{22}=\phi_{33} &= (\Phi_1'' + \Phi_1')/2 & \phi_{11} &= \Phi_1' \\ \phi_{23}=\phi_{32} &= (\Phi_1'' - \Phi_1')/2 & \phi_{12}=\phi_{21}=\phi_{13}=\phi_{31} &= 0\end{aligned}\quad (\text{I-17})$$

Para os íons nas posições $(0,a,-a)$ e $(0,-a,a)$ temos:

$$\begin{aligned}\phi_{22}=\phi_{33} &= (\Phi_1'' + \Phi_1')/2 & \phi_{11} &= \Phi_1' \\ \phi_{23}=\phi_{32} &= -(\Phi_1'' - \Phi_1')/2 & \phi_{12}=\phi_{21}=\phi_{13}=\phi_{31} &= 0\end{aligned}\quad (\text{I-18})$$

Realizando a mesma operação para os segundos vizinhos, temos:

$$r_2^2 = 4 a^2$$

$$\phi_{\alpha\beta} = \Phi_2' \left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{r_{2\alpha} r_{2\beta}}{4 a^2} \right] + \Phi_2'' \left[\frac{r_{2\alpha} r_{2\beta}}{4 a^2} \right] \quad (\text{I-19})$$

Para os íons nas posições $(2a,0,0)$ e $(-2a,0,0)$ temos:

$$\begin{aligned}\phi_{22}=\phi_{33} &= \Phi_2' & \phi_{11} &= \Phi_2'' \\ \phi_{\alpha\beta} &= 0 & \text{para } \alpha \neq \beta\end{aligned}\quad (\text{I-20})$$

Para os íons nas posições $(0,2a,0)$ e $(0,-2a,0)$ temos:

$$\begin{aligned}\phi_{11} = \phi_{33} &= \Phi_2'' & \phi_{22} &= \Phi_2'' \\ \phi_{\alpha\beta} &= 0 & \text{para } \alpha \neq \beta\end{aligned} \quad (I-21)$$

Para os íons nas posições $(0,0,2a)$ e $(0,0,-2a)$ temos:

$$\begin{aligned}\phi_{11} = \phi_{22} &= \Phi_2' & \phi_{33} &= \Phi_2'' \\ \phi_{\alpha\beta} &= 0 & \text{para } \alpha \neq \beta\end{aligned} \quad (I-22)$$

Os elementos da matriz dinâmica são obtidos por:

$$D_{\alpha\beta}^{l'-l} = \sum_{\ell'} [\phi_{\alpha\beta}]_{\ell'} [1 - \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{\ell'})] + \sum_{\ell''} [\phi_{\alpha\beta}]_{\ell''} [1 - \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{\ell''})] \quad (I-23)$$

onde l' e l'' são os índices dos íons da primeira e segunda camada de vizinhos respectivamente.

Substituindo-se as expressões (I-13) a (I-22) na expressão (I-23), obtemos:

$$\begin{aligned}
D_{\alpha\alpha}^{11} = & (\Phi_1'' + \Phi_1')/2 \left[\exp[ia(q_\alpha + q_\beta)] + \exp[-ia(q_\alpha + q_\beta)] + \exp[ia(q_\alpha - q_\beta)] \right. \\
& + \exp[-ia(q_\alpha - q_\beta)] + \exp[ia(q_\alpha + q_\beta)] + \exp[-ia(q_\alpha + q_\beta)] \\
& \left. + \exp[ia(q_\alpha - q_\beta)] + \exp[-ia(q_\alpha - q_\beta)] \right] \\
& - \Phi_1' [\exp[ia(q_\beta + q_\gamma)] + \exp[-ia(q_\beta + q_\gamma)] + \exp[ia(q_\beta - q_\gamma)] + \exp[-ia(q_\beta - q_\gamma)]] \\
& - \Phi_2'' [\exp[2iaq_\alpha] + \exp[-2iaq_\alpha] - 2] - \Phi_2' [\exp[2iaq_\beta] + \exp[-2iaq_\beta] \\
& + \exp[2iaq_\gamma] + \exp[-2iaq_\gamma] - 4]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_{\alpha\beta}^{11} = & (\Phi_1'' - \Phi_1')/2 \left[\exp[ia(q_\alpha + q_\beta)] + \exp[-ia(q_\alpha + q_\beta)] - \exp[ia(q_\alpha - q_\beta)] \right. \\
& \left. - \exp[-ia(q_\alpha - q_\beta)] \right]
\end{aligned}
\tag{I-24}$$

Sabendo que:

$$\begin{aligned}
\exp[i(x \pm y)] + \exp[-i(x \pm y)] &= 2 (\cos x \cos y \mp \sin x \sin y) \\
\exp[2ix] + \exp[-2ix] &= 2 (\cos^2 x - \sin^2 x)
\end{aligned}$$

e fazendo:

$$\begin{aligned}
C_\alpha &= \cos (aq_\alpha) \\
S_\alpha &= \sin (aq_\alpha)
\end{aligned}$$

As expressões (I-24) podem ser escritas como:

$$\begin{aligned}
D_{\alpha\alpha}^{11} &= 2(\Phi_1'' + \Phi_1')(2 - C_\alpha(C_\beta + C_\gamma)) + 4\Phi_1'(1 - C_\beta C_\gamma) + 4\Phi_2''S_\alpha^2 + 4\Phi_2'(2 - (C_\beta^2 + C_\gamma^2)) \\
D_{\alpha\beta}^{11} &= 2(\Phi_1'' - \Phi_1') S_\alpha S_\beta
\end{aligned}
\tag{I-25}$$

Onde $D_{\alpha\beta}^{11}$ são os elementos da matriz dinâmica levando-se em conta apenas a interação íon-íon, incluindo-se as duas primeiras camadas de vizinhos mais próximas do íon de índice "0" posicionado na origem do sistema de coordenadas.

I.2.2 - Aplicação à rede cristalina b.c.c.

Utilizando os dados da tabela (I-2) obtemos, para a interação íon-íon, até a segunda camada de vizinhos, as expressões:

Primeira camada:

$$r_1^2 = 3 a^2 \quad \text{onde o parâmetro de rede é "2a"}$$

$$\phi_{\alpha\beta} = \Phi'_1 \left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{r_{1\alpha} r_{1\beta}}{3 a^2} \right] + \Phi''_1 \left[\frac{r_{1\alpha} r_{1\beta}}{3 a^2} \right] \quad (I-26)$$

$\alpha, \beta = 1, 2, 3$

Para os íons nas posições (a,a,a) e (-a,-a,-a) temos:

$$\phi_{11} = \phi_{22} = \phi_{33} = (2\Phi'_1 + \Phi''_1) / 3 \quad \phi_{\alpha\beta} = (\Phi'_1 - \Phi''_1) / 3 \quad , \text{ para } \alpha \neq \beta \quad (I-27)$$

Para os íons nas posições $(-a, a, a)$ e $(a, -a, -a)$ temos:

$$\phi_{\alpha\alpha} = (\Phi_1'' + 2\Phi_1') / 3 \quad \phi_{12} = \phi_{21} = \phi_{13} = \phi_{31} = (\Phi_1' - \Phi_1'') / 3 \quad \phi_{23} = \phi_{32} = (\Phi_1'' - \Phi_1') / 3 \quad (\text{I-28})$$

Para os íons nas posições $(a, -a, a)$ e $(-a, a, -a)$ temos:

$$\phi_{\alpha\alpha} = (\Phi_1'' + 2\Phi_1') / 3 \quad \phi_{13} = \phi_{31} = \phi_{23} = \phi_{32} = (\Phi_1' - \Phi_1'') / 3 \quad \phi_{12} = \phi_{21} = (\Phi_1'' - \Phi_1') / 3 \quad (\text{I-29})$$

Para os íons nas posições $(a, a, -a)$ e $(-a, -a, a)$ temos:

$$\phi_{\alpha\alpha} = (\Phi_1'' + 2\Phi_1') / 3 \quad \phi_{13} = \phi_{31} = \phi_{23} = \phi_{32} = (\Phi_1' - \Phi_1'') / 3 \quad \phi_{12} = \phi_{21} = (\Phi_1'' - \Phi_1') / 3 \quad (\text{I-30})$$

Segunda camada:

$$r_2^2 = 4 a^2$$

$$\phi_{\alpha\beta} = \Phi_2'' \left[\delta_{\alpha\beta} - r_{2\alpha} r_{2\beta} / 4 a^2 \right] + \Phi_2' \left[r_{2\alpha} r_{2\beta} / 4 a^2 \right] \quad (\text{I-31})$$

Para íons nas posições $(0,2a,0)$ e $(0,-2a,0)$ temos:

$$\phi_{11} = \Phi''_2 \quad \phi_{22} = \phi_{33} = \Phi'_2 \quad \phi_{\alpha\beta} = 0 \quad \text{para } \alpha \neq \beta \quad (\text{I-32})$$

Para os íons nas posições $(0,2a,0)$ e $(0,-2a,0)$ temos:

$$\phi_{22} = \Phi''_2 \quad \phi_{11} = \phi_{33} = \Phi'_2 \quad \phi_{\alpha\beta} = 0 \quad \text{para } \alpha \neq \beta \quad (\text{I-33})$$

Para os íons nas posições $(0,0,2a)$ e $(0,0,-2a)$ temos:

$$\phi_{33} = \Phi''_2 \quad \phi_{11} = \phi_{22} = \Phi'_2 \quad \phi_{\alpha\beta} = 0 \quad \text{para } \alpha \neq \beta \quad (\text{I-34})$$

Os elementos da matriz dinâmica são obtidos substituindo-se as expressões (I-27) a (I-30) e (I-32) a (I-34) na expressão (I-23).

$$\begin{aligned} D_{\alpha\alpha}^{11} = & \frac{(\Phi''_1 + \Phi'_1)}{3} \left[8 - \exp[ia(q_\alpha + q_\beta + q_\gamma)] - \exp[-ia(q_\alpha + q_\beta + q_\gamma)] - \exp[ia(q_\alpha + q_\beta - q_\gamma)] \right. \\ & - \exp[-ia(q_\alpha + q_\beta - q_\gamma)] - \exp[ia(q_\alpha - q_\beta + q_\gamma)] - \exp[-ia(q_\alpha - q_\beta + q_\gamma)] \\ & \left. - \exp[ia(q_\alpha - q_\beta - q_\gamma)] - \exp[-ia(q_\alpha - q_\beta - q_\gamma)] \right] \\ & + \Phi''_2 [2 - \exp[2iaq_\alpha] - \exp[-2iaq_\alpha]] + \Phi'_2 [4 - \exp[2iaq_\beta] - \exp[-2iaq_\beta] \\ & - \exp[2iaq_\gamma] - \exp[-2iaq_\gamma]] \end{aligned}$$

$$D_{\alpha\beta}^{11} = \frac{(\Phi_1'' - \Phi_1')}{3} \left[\exp[ia(q_\alpha + q_\beta + q_\gamma)] + \exp[-ia(q_\alpha + q_\beta + q_\gamma)] + \exp[ia(q_\alpha + q_\beta - q_\gamma)] \right. \\ \left. + \exp[-ia(q_\alpha + q_\beta - q_\gamma)] - \exp[ia(q_\alpha - q_\beta + q_\gamma)] - \exp[-ia(q_\alpha - q_\beta + q_\gamma)] \right. \\ \left. - \exp[ia(q_\alpha - q_\beta - q_\gamma)] - \exp[-ia(q_\alpha - q_\beta - q_\gamma)] \right] \quad (I-35)$$

Sabendo que:

$$\exp[i(x+y+z)] - \exp[-i(x+y+z)] = 2(\cos x \cos y \cos z - \cos x \sin y \sin z \\ - \sin x \sin y \cos z - \sin x \cos y \sin z)$$

$$\exp[2ix] - \exp[-2ix] = 2(\cos^2 x - \sin^2 x)$$

e fazendo:

$$C_\alpha = \cos(aq_\alpha)$$

$$S_\alpha = \sin(aq_\alpha)$$

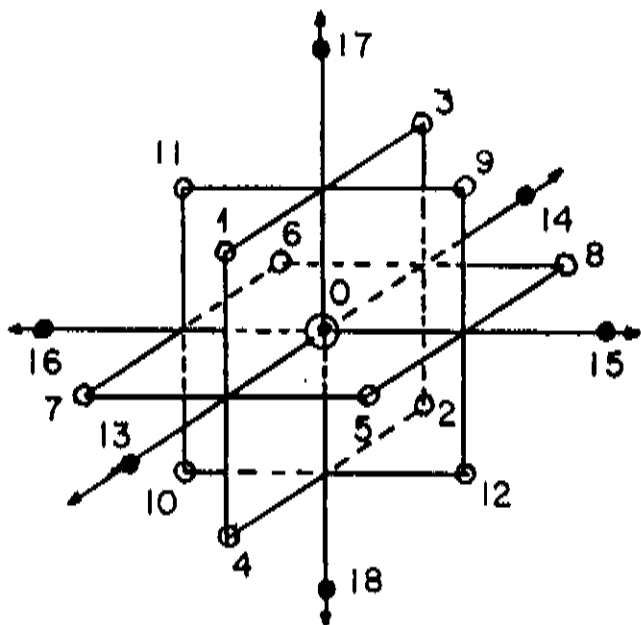
As expressões (I-35) poderão ser escritas como:

$$D_{\alpha\alpha}^{11} = \frac{8}{3} (\Phi_1'' + 2\Phi_1') (1 - C_\alpha C_\beta C_\gamma) + 4\Phi_2'' S_\alpha^2 + 4\Phi_2' (S_\beta^2 + S_\gamma^2)$$

$$D_{\alpha\beta}^{11} = \frac{8}{3} (\Phi_1'' - \Phi_1') S_\alpha S_\beta S_\gamma \quad (I-36)$$

Tabela (I-1) - Coordenadas cartesianas dos vizinhos mais próximos do íon de índice "0" para rede F.C.C.

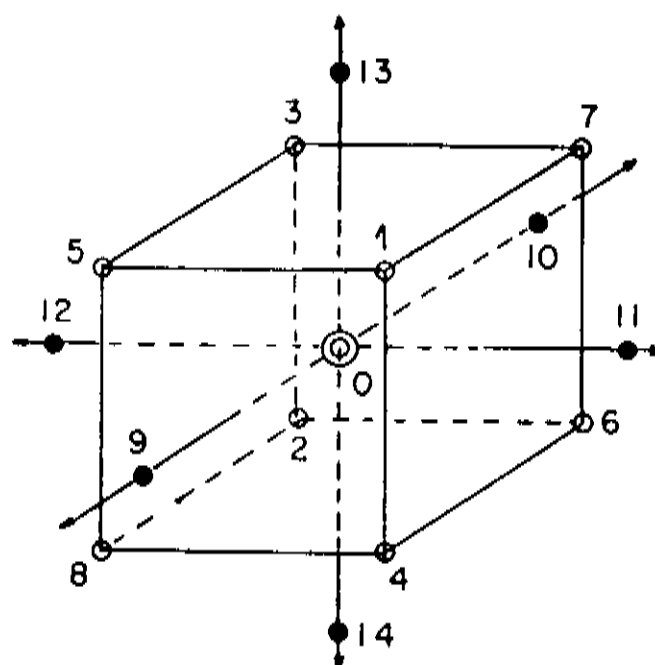
n	x_n	y_n	z_n	n	x_n	y_n	z_n
1	a	0	a	19	2a	a	a
2	-a	0	-a	20	2a	-a	-a
3	-a	0	a	21	2a	-a	a
4	a	0	-a	22	2a	a	-a
5	a	a	0	23	-2a	a	a
6	-a	-a	0	24	-2a	-a	-a
7	a	-a	0	25	-2a	-a	a
8	-a	a	0	26	-2a	a	-a
9	0	a	a	27	a	2a	a
10	0	-a	-a	28	-a	2a	-a
11	0	-a	a	29	-a	2a	a
12	0	a	-a	30	a	2a	-a
13	2a	0	0	31	a	-2a	a
14	-2a	0	0	32	-a	-2a	-a
15	0	2a	0	33	-a	-2a	a
16	0	-2a	0	34	a	-2a	-a
17	0	0	2a	35	a	a	2a
18	0	0	-2a	36	-a	-a	2a
				37	-a	a	2a
				38	a	-a	2a
				39	a	a	-2a
				40	-a	-a	-2a
				41	-a	a	-2a
				42	a	-a	-2a



- ION DE ÍNDICE "0"
- PRIMEIROS VIZINHOS
- SEGUNDOS VIZINHOS

Tabela (I-2) - Cordenadas cartesianas dos vizinhos mais próximos do íon de índice "0" para rede B.C.C.

n	x_n	y_n	z_n	n	x_n	y_n	z_n
1	a	a	a	15	2a	2a	0
2	-a	-a	-a	16	-2a	-2a	0
3	-a	-a	a	17	2a	-2a	0
4	a	a	-a	18	-2a	2a	0
5	a	-a	a	19	2a	0	2a
6	-a	a	-a	20	-2a	0	-2a
7	-a	a	a	21	-2a	0	2a
8	a	-a	-a	22	2a	0	-2a
9	2a	0	0	23	0	2a	2a
10	-2a	0	0	24	0	-2a	-2a
11	0	2a	0	25	0	-2a	2a
12	0	-2a	0	26	0	2a	-2a
13	0	0	2a				
14	0	0	-2a				



● ÍON DE ÍNDICE "0"
 ○ PRIMEIROS VIZINHOS
 ● SEGUNDOS VIZINHOS

II.1 - Introdução

Considerando a rede cúbica puntual imersa num gás de elétrons considerado como um meio contínuo elástico susceptível a deformações do tipo de dilatação envolvendo mudanças de volume e possuindo um módulo de Bulk. Quando uma onda acústica passa através da combinação gás de elétrons e rede puntual os elétrons de condução tendem a seguir o movimento dos íons, evitando a formação de uma carga espacial muito grande. Portanto o gás de elétrons sofre as mesmas mudanças de volume que a rede experimenta, entretanto o gás de elétrons resiste a mudanças de volume por causa da grande pressão de ponto-zero associada com a energia de Fermi, da ordem de 10^5 atmosferas, o que faz com que o módulo de Bulk seja da ordem de grandeza das constantes elásticas.

II.2 - Modelo de Fluido de Elétrons

Devemos encontrar a segunda parte da matriz dinâmica total, isto é aquela que representa a interação elétron-íon. A interação íon-íon foi resolvida de maneira bastante simples, representada por um potencial de dois corpos, porém a interação dos elétrons de condução com os íons da rede é um problema de muitos corpos, o que causa grande dificuldade às teorias fundamentais, porém este problema é solucionado pelas teorias fenomenológicas. Vários esquemas foram desenvolvidos neste sentido, como aqueles de De Launay⁽¹⁾, Sharma-Joshi⁽¹³⁾, Bhatia⁽⁶⁾ e o de Shukla-Cavalheiro⁽¹⁴⁾. Os elétrons de caroço fizemos uma aproximação por eles estarem interagindo fortemente com os íons da

rede, movendo-se juntamente com eles, seu efeito foi considerado como resolvido no Capítulo I deste trabalho.

No modelo de fluido de elétrons trataremos somente da interação dos elétrons de condução com os íons da rede, assumindo a energia do sólido como constituída de duas partes uma interação de força central e outra parte dependente do volume do sólido. Podemos escrever:

$$\Psi = \sum_{\substack{i,j \\ i > j}} \frac{1}{2} \psi(r_{ij}) + \psi(v) \quad (\text{II-1})$$

Expandindo o termo dependente do volume em torno do volume de equilíbrio obtemos, até segunda potência, uma expressão de três parâmetros para a energia

$$\begin{aligned} \psi(v + \xi) &= \psi_0 - X \frac{\partial \psi}{\partial v} + \frac{1}{2} X^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} \\ \psi(v + \xi) &= \psi_0 - p_i X + \frac{1}{2} K_e X^2 \end{aligned} \quad (\text{II-2})$$

onde:

ψ_0 é a densidade de energia de equilíbrio
 p_i é a pressão dos íons da rede
 K_e é o módulo de Bulk do gás de elétrons
 X é o alongamento volumétrico

Dividindo a rede em células de Wigner-Seitz e assumindo que o alongamento médio do fluido de elétrons em cada célula é igual ao alongamento médio local, temos:

$$\langle \chi^\ell \rangle_\alpha = \sum_{i'} [\vec{u}(i') - \vec{u}(i)] / r(i, i') \quad (\text{II-3})$$

onde:

$\langle \chi^\ell \rangle_\alpha$ é o alongamento médio local em uma direção
 $\vec{u}(i')$ é o vetor deslocamento do íon i'
 $\vec{u}(i)$ é o vetor deslocamento do íon i
 $\vec{r}(i, i')$ é a separação de equilíbrio entre os íons i e i'

O termo quadrático na expansão (II-2) pode ser escrito como:

$$\psi(u) = \frac{1}{2} K_0 u_0 N \sum \langle \chi^\ell \rangle^2 \quad (\text{II-4})$$

onde u_0 é o volume ocupado por cada íon e N o número de íons da rede.

Fazendo-se o produto de (II-3) por $\vec{r}(i, i')/r(i, i')$, temos:

$$\langle \chi^\ell \rangle = \sum_{i'} [\vec{u}(i') - \vec{u}(i)] \cdot \vec{r}(i, i') / r^2(i, i') \quad (\text{II-5})$$

Sendo $\vec{u}(i)$, $\vec{u}(i')$ e $\vec{r}(i, i')$ representados nun sistema cartesiano de base $(\vec{e}_\alpha, \vec{e}_\beta, \vec{e}_\gamma)$, temos:

$$\langle \chi^\ell \rangle = \frac{1}{n'} \sum_{1', \alpha} [u_\alpha(1') - u_\alpha(1)] r_\alpha(1,1') / r^2(1,1') \quad (\text{II-6})$$

onde n' é o número de íons, numa mesma camada de vizinhos, que contribuem para a somatória com a componente $r_\alpha(1,1')$ de mesmo módulo.

Como não há mudança de volume durante uma translação da rede, temos:

$$\sum_{1'} \vec{r}(1,1') = \sum_1 \vec{r}(1,1') = 0 \quad (\text{II-7})$$

Podemos escrever:

$$\sum_{1'} \vec{u}(1') \cdot \vec{r}(1,1') = \sum_{1'} [\vec{u}(1) - \vec{u}(-1')] \cdot \vec{r}(1,1') / 2 \quad (\text{II-8})$$

Como $\vec{u}(1)$ não depende de $1'$ e usando a expressão (II-7), temos

$$u_\alpha(1) \sum_{1'} r_\alpha(1,1') = \sum_{1'} u_\alpha(1) r_\alpha(1,1') = 0$$

e

$$u_\alpha(1') \sum_{1'} r_\alpha(1,1') = \sum_{1'} [u_\alpha(1') - u_\alpha(1)] r_\alpha(1,1') \quad (\text{II-9})$$

Substituindo-se as expressões (II-8) e (II-9) em (II-5), temos

$$\langle \chi^\ell \rangle = -\frac{1}{2n'} \sum_{1', \alpha} [u_\alpha(1') - u_\alpha(-1')] r_\alpha(1, 1') / r^2(1, 1') \quad (\text{II-10})$$

Assumindo $\vec{u}$ na forma de uma onda plana de amplitude A, vetor de onda $\vec{q}$ e fase ω , temos:

$$\vec{u}(1') = \vec{A} \exp[i \vec{q} \cdot [\vec{r}(1) + \vec{T}(1, 1')] - i\omega t]$$

onde $\vec{T}(1, 1')$ é o vetor translação da rede. Considerando o íon de índice 1 posicionado na origem do espaço, $\vec{r}(1)=0$, temos:

$$\vec{u}(1') = \vec{A} \exp[-i\omega t] \exp[i\vec{q} \cdot \vec{T}(1, 1')] \quad (\text{II-11})$$

Substituindo-se (II-11) em (II-10), temos:

$$\langle \chi^\ell \rangle = -\frac{\text{sen } \omega t}{n'} \sum_{1', \alpha} A_\alpha \text{sen}(\vec{q} \cdot \vec{T}(1, 1')) \frac{r_\alpha(1, 1')}{r^2(1, 1')} \quad (\text{II-12})$$

O termo quadrático na energia do fluido de elétrons, expressão (II-2), pode ser relacionado com os elementos de matriz dinâmica por :

$$\psi(u) = \frac{N}{4} \sum_{\alpha, \beta} A_\alpha A_\beta D_{\alpha\beta}^{1e} \quad (\text{II-13})$$

onde:

N é o número de íons da rede

$D_{\alpha\beta}^{1e}$ são os elementos da matriz dinâmica

A_{α} são as componentes da amplitude da onda

Das expressões (II-4) e (II-13) obtemos uma expressão que relaciona os elementos de matriz dinâmica e o alongamento médio local.

$$\sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha} A_{\beta} D_{\alpha\beta}^{1e} = 2 K_e u_0 \sum \langle \chi^{\ell} \rangle^2 \quad (\text{II-14})$$

II.2.1 - Aplicação à rede cristalina f.c.c.

A interação íon-elétron será calculada levando-se em conta a interação das tres primeiras camadas de vizinhos mais próximas do íon de índice 1. Substituindo-se os valores das coordenadas destes vizinhos, tabela (I-1), na expressão (II-12), e sabendo que:

primeiros vizinhos	$r^2(1,1') = 2 a^2$
segundos vizinhos	$r^2(1,1'') = 4 a^2$
terceiros vizinhos	$r^2(1,1''') = 6 a^2$

onde o parâmetro de rede é "2a", obtemos:

a) Primeiros vizinhos

$$\frac{2}{n'} \sum_{1', \alpha} A_{\alpha} \text{sen}[\vec{q} \cdot \vec{T}(1, 1')] \frac{r_{\alpha}(1, 1')}{r^2(1, 1')} = \frac{1}{4a} \sum_{\alpha} A_{\alpha} S_{\alpha} (C_{\beta} + C_{\gamma}) \quad (\text{II-15})$$

b) Segundos vizinhos

$$\frac{2}{n''} \sum_{1'', \alpha} A_{\alpha} \text{sen}[\vec{q} \cdot \vec{T}(1, 1'')] \frac{r_{\alpha}(1, 1'')}{r^2(1, 1'')} = \frac{1}{a} \sum_{\alpha} A_{\alpha} S_{\alpha} C_{\alpha} \quad (\text{II-16})$$

c) Terceiros vizinhos

$$\begin{aligned} \frac{2}{n'''} \sum_{1''', \alpha} A_{\alpha} \text{sen}[\vec{q} \cdot \vec{T}(1, 1''')] \frac{r_{\alpha}(1, 1''')}{r^2(1, 1''')} &= \frac{1}{12a} \sum_{\alpha} A_{\alpha} [S_{\alpha} (C_{\beta} C_{2\gamma} + C_{2\beta} C_{\gamma}) + \\ &+ 4 S_{2\alpha} C_{\beta} C_{\gamma}] \end{aligned} \quad (\text{II-17})$$

onde :

$$C_{n\alpha} = \cos(n a q_{\alpha})$$

$$S_{n\alpha} = \text{sen}(n a q_{\alpha})$$

O alongamento local médio fica:

$$\langle \chi^{\ell} \rangle = -\sum_{\alpha} A_{\alpha} [S_{\alpha} [C_{\alpha} + \frac{1}{4}(C_{\beta} + C_{\gamma}) + \frac{1}{12}(C_{\beta} C_{2\gamma} + C_{2\beta} C_{\gamma})] + S_{2\alpha} C_{\beta} C_{\gamma}] \frac{\text{sen } \omega t}{a} \quad (\text{II-18})$$

Das expressões (II-14) e (II-18) obtemos os elementos da matriz dinâmica, para a interação íon elétron de condução das tres primeiras camadas de vizinhos mais próximas do íon de índice "1" posicionado na origem do sistema de coordenadas.

$$D_{\alpha\alpha}^{1e} = 2a K_e [S_{\alpha} [C_{\alpha} + \frac{1}{4}(C_{\beta} + C_{\gamma}) + \frac{1}{12}(C_{\beta}C_{2\gamma} + C_{2\beta}C_{\gamma})] + \frac{1}{3}S_{2\alpha}C_{\beta}C_{\gamma}]^2$$

$$D_{\alpha\beta}^{1e} = 2a K_e [S_{\alpha} [C_{\alpha} + \frac{1}{4}(C_{\beta} + C_{\gamma}) + \frac{1}{12}(C_{\beta}C_{2\gamma} + C_{2\beta}C_{\gamma})] + \frac{1}{3}S_{2\alpha}C_{\beta}C_{\gamma}]$$

$$[S_{\beta} [C_{\beta} + \frac{1}{4}(C_{\alpha} + C_{\gamma}) + \frac{1}{12}(C_{\alpha}C_{2\gamma} + C_{2\alpha}C_{\gamma})] + \frac{1}{3}S_{2\beta}C_{\alpha}C_{\gamma}]$$

(II-19)

A matriz dinâmica total pode ser obtida adicionando-se os elementos calculados para a interação íon-íon (I-25) a estes calculados para a interação íon-elétron.

$$D_{\alpha\alpha} = 2(\Phi_1'' + \Phi_1') (2 - C_{\alpha}(C_{\beta} + C_{\gamma})) + 4\Phi_1' (1 - C_{\beta}C_{\gamma}) + 4\Phi_2'' S_{\alpha}^2 + 4\Phi_2' (2 - (C_{\beta}^2 + C_{\gamma}^2))$$

$$+ 2a K_e [S_{\alpha} [C_{\alpha} + \frac{1}{4}(C_{\beta} + C_{\gamma}) + \frac{1}{12}(C_{\beta}C_{2\gamma} + C_{2\beta}C_{\gamma})] + \frac{1}{3}S_{2\alpha}C_{\beta}C_{\gamma}]^2$$

$$D_{\alpha\beta} = 2(\Phi_1'' - \Phi_1') S_{\alpha} S_{\beta} + 2a K_e [S_{\alpha} [C_{\alpha} + \frac{1}{4}(C_{\beta} + C_{\gamma}) + \frac{1}{12}(C_{\beta}C_{2\gamma} + C_{2\beta}C_{\gamma})] + \frac{1}{3}S_{2\alpha}C_{\beta}C_{\gamma}]$$

$$[S_{\beta} [C_{\beta} + \frac{1}{4}(C_{\alpha} + C_{\gamma}) + \frac{1}{12}(C_{\alpha}C_{2\gamma} + C_{2\alpha}C_{\gamma})] + \frac{1}{3}S_{2\beta}C_{\alpha}C_{\gamma}]$$

(II-20)

onde: $\alpha, \beta = 1, 2, 3$

Diagonalizando a matriz dinâmica encontraremos os autovalores que nos dão as frequências de fonos permitidas. As ondas que se propagam nas direções de simetria do cristal $(1,0,0)$, $(1,1,0)$ e $(1,1,1)$ são puramente longitudinais ou puramente transversais.

a) direção $(1,0,0)$

Para ondas que se propagam nesta direção teremos as componentes do vetor de onda $q_\alpha = q$, $q_\beta = q_\gamma = 0$. Neste caso encontramos um auto valor para frequência de uma onda longitudinal e um auto valor duplamente degenerado para as frequências das ondas transversais.

$$\nu_L^2 = \frac{1}{4 \pi^2 m} [4(\Phi_1'' + \Phi_1')(1 - C_\alpha) + 4\Phi_2'' S_\alpha^2 + \frac{2}{3} a K_0 (2S_\alpha C_\alpha + S_{2\alpha})^2]$$

$$\nu_L^2 = \frac{1}{4 \pi^2 m} [2(\Phi_1'' + 3\Phi_1')(1 - C_\alpha) + 4\Phi_1' S_\alpha^2] \quad (\text{II-21})$$

b) direção $(1,1,0)$

Para ondas que se propagam nesta direção teremos as componentes do vetor de onda $q_\alpha = q_\beta = q/\sqrt{2}$ e $q_\gamma = 0$. Diagonalizando a matriz dinâmica encontramos tres auto valores não degenerados associados a tres frequências distintas, uma longitudinal e duas transversais.

$$\nu_L^2 = \frac{1}{4\pi^2 m} \left[4(\Phi_1'' + \Phi_2'' + \Phi_2') S_\alpha^2 + (2\Phi_1'' + 6\Phi_1') (1 - C_\alpha) + 4aK_e (S_\alpha (\frac{4}{3}C_\alpha + \frac{1}{12}C_{2\alpha} + \frac{1}{4}) + S_{2\alpha} C_\alpha)^2 \right]$$

$$\nu_{T1}^2 = \frac{1}{4\pi^2 m} \left[4(\Phi_1' + \Phi_2'' + \Phi_2') S_\alpha^2 + (2\Phi_1'' + 6\Phi_1') (1 - C_\alpha) \right]$$

$$\nu_{T2}^2 = \frac{1}{4\pi^2 m} \left[4(\Phi_1' + \Phi_2') S_\alpha^2 + 4(\Phi_1'' + \Phi_1') (1 - C_\alpha) \right] \quad (II-22)$$

c) direção (1,1,1)

Para uma onda se propagando nesta direção teremos as componentes do vetor de onda $q_\alpha = q_\beta = q_\gamma = q/\sqrt{3}$. A diagonalização da matriz dinâmica nos dá um auto valor não degenerado para ondas longitudinais e um auto valor duplamente degenerado para ondas transversais.

$$\nu_L^2 = \frac{1}{4\pi^2 m} \left[4(\Phi_1'' + 2\Phi_1' + \Phi_2'' + 2\Phi_2') S_\alpha^2 + aK_e (S_\alpha C_\alpha (C_{2\alpha} + 9) + 2S_{2\alpha} C_\alpha)^2 \right]$$

$$\nu_T^2 = \frac{1}{4\pi^2 m} \left[2(\Phi_1'' + 5\Phi_1' + \Phi_2'' + 4\Phi_2') S_\alpha^2 \right] \quad (II-23)$$

II.2.2 - Aplicação à rede b.c.c.

A interação íon-elétron será calculada levando-se em conta a

interação com as tres primeiras camadas de vizinhos mais próximas do íon de índice 1. Substituindo-se os valores das coordenadas destes vizinhos, tabela (I-2), e sabendo que:

$$\begin{array}{ll} \text{primeiros vizinhos} & r^2(1,1') = 3 a^2 \\ \text{segundos vizinhos} & r^2(1,1'') = 4 a^2 \\ \text{terceiros vizinhos} & r^2(1,1''') = 8 a^2 \end{array}$$

onde o parâmetro de rede é "2a". Obtemos:

a) Para os primeiros vizinhos

$$\frac{1}{n'} \sum_{1'\alpha} A_\alpha \text{sen}[\vec{q} \cdot \vec{T}(1,1')] \frac{r_\alpha(1,1')}{r^2(1,1')} = \frac{1}{a} \sum_{\alpha} A_\alpha [S_\alpha C_\beta C_\gamma] \quad (\text{II-24})$$

b) Para os segundos vizinhos

$$\frac{1}{n''} \sum_{1''\alpha} A_\alpha \text{sen}[\vec{q} \cdot \vec{T}(1,1'')] \frac{r_\alpha(1,1'')}{r^2(1,1'')} = \frac{1}{a} \sum_{\alpha} A_\alpha [S_\alpha C_\alpha] \quad (\text{II-25})$$

c) Para os terceiros vizinhos

$$\frac{1}{n'''} \sum_{1'''\alpha} A_\alpha \text{sen}[\vec{q} \cdot \vec{T}(1,1''')] \frac{r_\alpha(1,1''')}{r^2(1,1''')} = \frac{1}{8a} \sum_{\alpha} A_\alpha [S_{2\alpha} (C_{2\beta} + C_{2\gamma})] \quad (\text{II-26})$$

onde:

$$C_{n\alpha} = \cos(n a q_{\alpha})$$

$$S_{n\alpha} = \sin(n a q_{\alpha})$$

Substituindo-se as expressões (II-24), (II-25) e (II-26) em (II-12), obtemos:

$$\langle \chi^{\ell} \rangle = -\frac{\sin \omega t}{a} \sum_{\alpha} A_{\alpha} [S_{\alpha}(C_{\alpha} + C_{\beta} C_{\gamma}) + \frac{1}{8} S_{2\alpha}(C_{2\beta} + C_{2\gamma})] \quad (\text{II-27})$$

Das expressões (II-13), (II-14) e (II-27), obtemos os elementos de matriz dinâmica para a interação íon-elétron, levando-se em conta a interação até a terceira camada de vizinhos mais próxima do íon "1" posicionado na origem do sistema de coordenadas.

$$D_{\alpha\alpha}^{1e} = 2aK_e [S_{\alpha}(C_{\alpha} + C_{\beta} C_{\gamma}) + \frac{1}{8} S_{2\alpha}(C_{2\beta} + C_{2\gamma})]^2$$

$$D_{\alpha\beta}^{1e} = 2aK_e [S_{\alpha}(C_{\alpha} + C_{\beta} C_{\gamma}) + \frac{1}{8} S_{2\alpha}(C_{2\beta} + C_{2\gamma})] [S_{\beta}(C_{\beta} + C_{\alpha} C_{\gamma}) + \frac{1}{8} S_{2\beta}(C_{2\alpha} + C_{2\gamma})] \quad (\text{II-28})$$

(II-28)

A matriz dinâmica total pode ser obtida adicionando-se os elementos de matriz calculados para a interação íon-íon (I-36) a estes

calculados para a interação íon-elétron de condução. Obtemos:

$$D_{\alpha\alpha} = \frac{8}{3} (\Phi_1'' + 2\Phi_1') (1 - C_\alpha C_\beta C_\gamma) + 4\Phi_2'' S_\alpha^2 + 4\Phi_2' (S_\beta^2 + S_\gamma^2) + 2aK_e [S_\alpha (C_\alpha + C_\beta C_\gamma) + \frac{1}{8} S_{2\alpha} (C_{2\beta} + C_{2\gamma})]^2$$

$$D_{\alpha\beta} = \frac{8}{3} (\Phi_1'' - \Phi_1') S_\alpha C_\beta C_\gamma + 2aK_e [S_\alpha (C_\alpha + C_\beta C_\gamma) + \frac{1}{8} S_{2\alpha} (C_{2\beta} + C_{2\gamma})] [S_\beta (C_\beta + C_\alpha C_\gamma) + \frac{1}{8} S_{2\beta} (C_{2\alpha} + C_{2\gamma})]$$

(II-29)

Diagonalizando a matriz dinâmica encontramos os autovalores que nos dão as frequências de fonons permitidas. As ondas que se propagam paralelamente às direções de simetria do cristal, (1,0,0), (1,1,0) e (1,1,1), são puramente longitudinais ou transversais.

a) direção (1,0,0)

Para ondas se propagando nesta direção temos $q_\alpha = q$ e $q_\beta = q_\gamma = 0$. Encontramos um auto valor não degenerado relacionado com ondas longitudinais e outro duplamente degenerado relacionado com ondas transversais.

$$\nu_L^2 = \frac{1}{4m\pi^2} \left[\frac{8}{3}(\Phi_1'' + \Phi_1') (1 - C_\alpha) + 4\Phi_2'' S_\alpha^2 + 2aK_e [S_\alpha (C_\alpha + 1) + \frac{1}{4} S_{2\alpha}]^2 \right]$$

$$\nu_T^2 = \frac{1}{4m\pi^2} \left[\frac{8}{3}(\Phi_1'' + \Phi_1') (1 - C_\alpha) + 4\Phi_2' S_\alpha^2 \right] \quad (\text{II-30})$$

b) direção (1,1,1)

Para ondas se propagando nesta direção temos $q_\alpha = q_\beta = q_\gamma = q/\sqrt{3}$. Encontramos um autovalor não degenerado relacionado à frequências de ondas longitudinais e um auto valor duplamente degenerado relacionado à frequências de ondas transversais.

$$\nu_L^2 = \frac{1}{4m\pi^2} \left[\frac{8}{3}(\Phi_1' + 2\Phi_1') (1 - C_\alpha^3) + 4 \left[\Phi_2'' + 2\Phi_2' + \frac{16}{3}(\Phi_1'' - \Phi_1') C_\alpha \right] S_\alpha^2 + 6aK_e [S_\alpha (C_\alpha + 2C_\alpha^2) + \frac{1}{4} S_{2\alpha} C_{2\alpha}]^2 \right]$$

$$\nu_T^2 = \frac{1}{4m\pi^2} \left[\frac{8}{3}(\Phi_1'' + 2\Phi_1') (1 - C_\alpha^3) + 4 \left[\Phi_2'' + 2\Phi_2' - \frac{8}{3}(\Phi_1'' - \Phi_1') C_\alpha \right] S_\alpha^2 \right] \quad (\text{II-31})$$

c) direção (1,1,0)

Para ondas que se propagam nesta direção temos $q_\alpha = q_\beta = q/\sqrt{2}$ e $q_\gamma = 0$. Encontramos tres autovalores não degenerados um deles relacionado à frequências de ondas longitudinais e os outros dois com frequências transversais.

$$\nu_L^2 = \frac{1}{4m\pi^2} \left[\frac{4}{3} (4\Phi_1'' + 2\Phi_1' + 3\Phi_2'' + 3\Phi_2') S_\alpha^2 + aK_e \left[4S_\alpha C_\alpha + \frac{1}{4} S_{2\alpha} C_{2\alpha} \right]^2 \right]$$

$$\nu_{T1}^2 = \frac{1}{4m\pi^2} \left[4 (2\Phi_1'' + \Phi_2'' + \Phi_2') S_\alpha^2 \right]$$

$$\nu_{T2}^2 = \frac{1}{4m\pi^2} \left[\frac{8}{3} (\Phi_1'' + 2\Phi_1' + 3\Phi_2') S_\alpha^2 \right] \quad (\text{II-32})$$

II.3 - Relação entre as constantes elásticas e de força

II.3.1 - Introdução

Para encontrar as constantes de força envolvidas no desenvolvimento dos elementos de matriz dinâmica precisamos relaciona-las com parâmetros experimentais. Elas devem ser determinadas por:

- a) Através das constantes elásticas C_{11}, C_{12} e C_{44} mediante relações obtidas com $\vec{q} \rightarrow 0$. Tres equações podem ser obtidas nesta etapa, que asseguram uma inclinação correta às curvas na região de pequenos vetores de onda $\vec{q}$.
- b) Através de frequências experimentais correspondentes a vetores de onda $\vec{q}$ próximos à zona de Brillouin, selecionados a fim de fixar o ajuste das curvas no extremo superior das frequências.

II.3.2 - Cristais f.c.c.

Tomando o limite com $\vec{q} \rightarrow 0$ temos através de uma expansão em série de Taylor, e desprezando os termos de ordem superior a dois:

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} C_{\alpha} = 1 - \frac{1}{2} (aq_{\alpha})^2$$

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} S_{\alpha} = aq_{\alpha} \quad (\text{II-33})$$

Dos elementos de matriz dinâmica dados por (II-20), e tomando uma onda se propagando paralela à direção (1,0,0), $q_{\alpha}=q$, $q_{\beta}=q_{\gamma}=0$.

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{\alpha\alpha} = 2\pi^2 a^2 q^2 (\Phi_1'' + \Phi_1' + 2\Phi_2'' + aK_0)$$

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{\alpha\beta} = \pi^2 a^2 q^2 (\Phi_1'' + 3\Phi_1' + \Phi_2') \quad (\text{II-34})$$

Os auto valores da matriz dinâmica para esta direção, são:

$$m \omega_L^2 = D_{11} = 4\rho a^3 \pi^2 \nu_L^2$$

$$m \omega_T^2 = D_{33} = 4\rho a^3 \pi^2 \nu_T^2 \quad (\text{II-35})$$

Sabendo que nesta direção

$$C_{11} = \rho (\nu_L / q)^2$$

$$C_{44} = \rho (\nu_T / q)^2 \quad (\text{II-36})$$

Das expressões (II-34), (II-35) e (II-36) obtemos:

$$C_{11} = \frac{1}{4a} (\Phi_1'' + \Phi_1' + 2\Phi_2'') + \frac{49}{36} K_0$$

$$C_{44} = \frac{1}{8a} (\Phi_1'' + 3\Phi_1' + 4\Phi_2') \quad (\text{II-37})$$

Repetindo estas operações para uma onda que se propaga na direção (1,1,0), $q_\alpha = q_\beta = q/\sqrt{2}$ e $q_\gamma = 0$, temos:

$$m \omega_L^2 = D_{11} + D_{12}$$

$$m \omega_{T1}^2 = D_{11} - D_{12}$$

$$m \omega_{T2}^2 = D_{33} \quad (\text{II-38})$$

e

$$(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2 = \rho (\nu_L / q)^2$$

$$(C_{11} - C_{12})/2 = \rho (\nu_{T1} / q)^2$$

$$C_{44} = \rho (\nu_{T2} / q)^2 \quad (\text{II-39})$$

Obtemos:

$$(C_{11}+C_{12}+2C_{44})/2 = \frac{1}{16a} (5\Phi_1''+3\Phi_1'+4\Phi_2''+4\Phi_2') + \frac{49}{36} K_e$$

$$(C_{11}-C_{12})/2 = \frac{1}{16a} (\Phi_1''+7\Phi_1'+4\Phi_2''+4\Phi_2')$$

$$C_{44} = \frac{1}{8a} (\Phi_1''+3\Phi_1'+4\Phi_2') \quad (\text{II-40})$$

Para uma onda se propagando na direção (1,1,1), $q_\alpha=q_\beta=q_\gamma=q/\sqrt{3}$ e os auto valores da matriz dinâmica nesta direção, são:

$$m \omega_L^2 = D_{11} + 2D_{12}$$

$$m \omega_T^2 = D_{11} + D_{12} \quad (\text{II-41})$$

As relações entre as constantes elásticas e as frequências são

$$(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})/3 = \rho (\nu_L / q)^2$$

$$(C_{11}-C_{12}+C_{44})/3 = \rho (\nu_T / q)^2 \quad (\text{II-42})$$

Obtemos:

$$(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})/3 = \frac{1}{6a} (2\Phi_1''+\Phi_1'+\Phi_2''+2\Phi_2') + \frac{49}{36} K_e$$

$$(C_{11}-C_{12}+C_{44})/3 = \frac{1}{12a} (\Phi_1''+5\Phi_1'+2\Phi_2''+4\Phi_2') \quad (\text{II-43})$$

Utilizando as expressões (II-37), (II-40) e (II-43), podemos

relacionar cada uma das constantes elásticas com as constantes de força, para cristais f.c.c., temos:

$$C_{11} = \frac{1}{4a} (\Phi_1'' + \Phi_1' + 2\Phi_2'') + \frac{49}{36} K_0 \quad (\text{II-44})$$

$$C_{12} = \frac{1}{8a} (\Phi_1'' - 5\Phi_1' - 4\Phi_2') + \frac{49}{36} K_0 \quad (\text{II-45})$$

$$C_{44} = \frac{1}{8a} (\Phi_1'' + 3\Phi_1' + 4\Phi_2') \quad (\text{II-46})$$

II.3.3 - Cristais b.c.c.

Da mesma forma como fizemos para cristais f.c.c. podemos relacionar as constantes elásticas com as constantes de força.

Para uma onda se propagando na direção (1,0,0) $q_\alpha = q$, $q_\beta = q_\gamma = 0$, os autovalores da matriz dinâmica (II-29) são:

$$m \omega_L^2 = D_{11} = 8\rho a^3 \nu_L^2$$

$$m \omega_T^2 = D_{33} = 8\rho a^3 \nu_T^2 \quad (\text{II-47})$$

e

$$C_{11} = \rho (\nu_L / q)^2$$

$$C_{44} = \rho (\nu_T / q)^2 \quad (\text{II-48})$$

obtemos:

$$C_{11} = \frac{1}{3a} (\Phi_1'' + 2\Phi_1' + 3\Phi_2'') + \frac{25}{8} K_e$$

$$C_{44} = \frac{1}{3a} (\Phi_1'' + 2\Phi_1' + 3\Phi_2') \quad (\text{II-49})$$

Para uma onda se propagando na direção (1,1,0) temos $q_\alpha = q_\beta = q/\sqrt{2}$ e $q_\gamma = 0$. Diagonalizando a matriz dinâmica encontramos os auto valores:

$$m \omega_L^2 = D_{11} + D_{12}$$

$$m \omega_{T1}^2 = D_{11} - D_{12}$$

$$m \omega_{T2}^2 = D_{33} \quad (\text{II-50})$$

e

$$(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2 = \rho (\nu_L / q)^2$$

$$(C_{11} - C_{12})/2 = \rho (\nu_{T1} / q)^2$$

$$C_{44} = \rho (\nu_{T2} / q)^2 \quad (\text{II-51})$$

obtemos:

$$C_{11} + C_{12} + 2C_{44} = \frac{1}{3a} (4\Phi_1'' + 2\Phi_1' + 3\Phi_2'' + \Phi_2') + \frac{25}{4} K_e$$

$$C_{11} - C_{12} = \frac{1}{a} (2\Phi_1' + \Phi_2'' + \Phi_2')$$

$$C_{44} = \frac{1}{3a} (\Phi_1'' + 2\Phi_1' + 3\Phi_2') \quad (\text{II-52})$$

Para uma onda se propagando na direção $(1,1,1)$ $q_\alpha = q_\beta = q_\gamma = q/\sqrt{3}$.
 Diagonalizando a matriz dinâmica encontramos os auto valores:

$$m \omega_L^2 = D_{11} + 2D_{12}$$

$$m \omega_T^2 = D_{11} - D_{12} \quad (\text{II-53})$$

e

$$(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3 = \rho (v_L / q)^2$$

$$(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3 = \rho (v_T / q)^2 \quad (\text{II-54})$$

obtemos:

$$C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44} = \frac{1}{3a} (7\Phi_1'' + 2\Phi_1' + 3\Phi_2'' + 6\Phi_2') + \frac{75}{8} K_e$$

$$C_{11} - C_{12} + C_{44} = \frac{1}{3a} (\Phi_1'' + 8\Phi_1' + 3\Phi_2'' + 6\Phi_2') \quad (\text{II-55})$$

Das expressões (II-49), (II-52) e (II-55) obtemos as relações entre cada uma das constantes elásticas com as constantes de força.

$$C_{11} = \frac{1}{3a} (\Phi_1'' + 2\Phi_1' + 3\Phi_2'') + \frac{25}{8} K_e$$

$$C_{12} = \frac{1}{3a} (\Phi_1'' - 4\Phi_1' - 3\Phi_2') + \frac{25}{8} K_e$$

$$C_{44} = \frac{1}{3a} (\Phi_1'' + 2\Phi_1' + 3\Phi_2') \quad (\text{II-56})$$

A energia do cristal pode ser representada por:

$$\Psi = \sum_{\substack{i,j \\ i > j}} \frac{1}{2} \psi(r_{ij}) + \psi(v) \quad (\text{II-57})$$

onde $\psi(r_{ij})$ representa a energia de interação íon-íon e $\psi(v)$ representa a energia de interação íon-elétron, que é dependente do volume.

Das condições de equilíbrio devemos ter:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial v} = 0 \quad (\text{II-58})$$

ou seja a energia total não varia com uma variação de volume do cristal. A variação do termo dependente do volume $\psi(v)$ nos dá a pressão iônica p^i .

$$\frac{\partial \psi(v)}{\partial v} = p^i \quad (\text{II-60})$$

A soma da pressão iônica com a pressão eletrônica deve ser nula para garantir a estabilidade interna do cristal.

$$p^i + p^e = 0 \quad (\text{II-61})$$

O módulo de Bulk pode ser relacionado com a pressão eletrônica pela expressão:

$$p^e = \frac{3}{5} K_e \quad (\text{II-62})$$

II.4. - Cristais com estrutura f.c.c.

Para cristais f.c.c. temos:

$$r_1 = \sqrt{2} \, a \quad r_2 = 2 \, a \quad v = 2 \, a^3 \quad (\text{II-63})$$

onde:

r_1 é o módulo da distância da primeira camada de vizinhos
 r_2 é o módulo da distância da segunda camada de vizinhos

2a é o parâmetro de rede

ω é o volume ocupado por cada íon da rede

Da expressão (II-57) temos:

$$\Psi = 6 \psi_1 + 3 \psi_2 + \psi(\omega) \quad (\text{II-64})$$

e

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \omega} = 6 \frac{\partial}{\partial \omega} \psi_1 + 3 \frac{\partial}{\partial \omega} \psi_2 + \frac{\partial \psi(\omega)}{\partial \omega} = 0$$

obtemos:

$$\frac{\partial \psi(\omega)}{\partial \omega} = 6 \frac{\partial}{\partial \omega} \psi_1 + 3 \frac{\partial}{\partial \omega} \psi_2 \quad (\text{II-65})$$

Das expressões (II-60), (II-62), (II-63) e (II-65) obtemos:

$$K_e = -\frac{10}{3a} [\Phi'_1 + \Phi'_2] \quad (\text{II-66})$$

II.4.2 - Cristais com estrutura b.c.c.

Para cristais b.c.c. temos:

$$r_1 = \sqrt{3} \ a \qquad r_2 = 2 \ a \qquad v = 4 \ a^3 \qquad (\text{II-67})$$

onde:

r_1 é o módulo da distância da primeira camada de vizinhos
 r_2 é o módulo da distância da segunda camada de vizinhos
 $2a$ é o parâmetro de rede
 v é o volume ocupado por cada íon da rede

Da expressão (II-57) obtemos:

$$\Psi = 4 \ \psi_1 + 3 \ \psi_2 + \psi(v) \qquad (\text{II-68})$$

e

$$\frac{\partial \Psi}{\partial v} = 4 \frac{\partial \psi_1}{\partial v} + 3 \frac{\partial \psi_2}{\partial v} + \frac{\partial \psi(v)}{\partial v} = 0 \quad .$$

obtemos:

$$\frac{\partial \psi(v)}{\partial v} = 4 \frac{\partial}{\partial v} \psi_1 + 3 \frac{\partial}{\partial v} \psi_2 \qquad (\text{II-69})$$

Das expressões (II-60), (II-62), (II-67) e (II-69) obtemos:

$$K_0 = \frac{5}{3a} [\Phi'_1 + \Phi'_2] \quad (\text{II-70})$$

O gás de elétrons de Sommerfeld possui uma grande pressão de ponto-zero de aproximadamente 10^5 atmosferas, tal pressão resulta num módulo de Bulk da ordem de magnitude das constantes elásticas da rede.

III.1 - Cálculo do Calor Específico

Utilizando a fórmula de Einstein:

$$C_V = 3R \int_0^{\nu_{\max}} g(\nu) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} d\nu \quad (\text{III-1})$$

onde:

$$x = \frac{h \nu}{K_B T} \quad (\text{III-2})$$

R: constante dos gases perfeitos

K_B : constante de Boltzman

h: constante de Planck

T: temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$)

$g(\nu)$: função distribuição de frequências normalizada

O espectro de frequências de fonons considerado neste trabalho é um espectro discreto, e tomando a expressão (III-1) no desenvolvimento em série, temos:

$$C_V \approx \frac{3R}{n} \sum_{i=1}^{N_0} \Delta n_i \frac{x_i^2 \exp(x_i)}{[\exp(x_i) - 1]^2} \quad (\text{III-3})$$

$$x_1 = \frac{h \nu_1}{K_B T}$$

(III-4)

Dividindo o intervalo de frequências em N_0 intervalos de comprimentos iguais a 10^{10} Hz, com o valor ν_1 tomado no ponto médio do i -ésimo intervalo, com:

Δn_i : número de frequências pertencentes ao i -ésimo intervalo
 n : número total de frequências do espectro que se encontram no intervalo $0 \text{ ————— } \nu_{\max}$.

O espectro de frequências foi dividido num total de n frequências de fonons correspondentes a N^3 pontos pertencentes à primeira zona de Brillouin, o que faremos no próximo item.

III.2 - Cálculo do espectro de frequências

O espectro de frequências foi calculado tomando-se as frequências para um grande número de pontos K uniformemente distribuídos na primeira zona de Brillouin. Estes pontos geram frequências que são distribuídas em pequenos intervalos de frequência. Os vetores $\vec{K}$ não estão apenas nas direções de simetria, assim temos que diagonalizar a matriz dinâmica para cada ponto K .

O número de pontos tomados para o nosso cálculo foi de 1000 pontos que geraram um total de 3000 frequências, utilizadas na determinação do espectro de frequências $g(\nu)$.

A simetria espacial da rede recíproca dos metais cúbicos nos permite que apenas uma fração de $\frac{1}{48}$ da primeira zona de Brillouin, chamada de parte irredutível, seja considerada reduzindo consideravelmente o número de pontos K envolvidos no cálculo. Todos os pontos contidos nesta parte irredutível são independentes e podem gerar, por operações de simetria, qualquer ponto pertencente às outras partes da primeira zona de Brillouin.

Com este recurso os 1000 pontos da primeira zona de Brillouin podem ser gerados por operações de simetria por 48 pontos da parte irredutível para cristais f.c.c. e por 47 pontos para cristais b.c.c.. Todos os outros pontos pertencentes a outras partes da primeira zona são incluídos no cálculo atribuindo-se pesos estatísticos a cada um dos pontos da parte irredutível.

Na referência [41] encontramos detalhadamente a divisão da zona de Brillouin efetuada com base na "International Tables for X-Ray Crystallography"⁴². Sabendo o tipo do grupo espacial do espaço recíproco do cristal, Im3m para f.c.c. e Fm3m para b.c.c., a referência [42] fornece a forma da parte irredutível da primeira zona de Brillouin. Os pontos independentes e seus respectivos pesos estatísticos encontram-se nas tabelas (III-1) e (III-2) para cristais f.c.c. e b.c.c. respectivamente. A soma dos pesos estatísticos associados aos pontos pertencentes à parte irredutível nos dá o número total de pontos envolvidos no cálculo, no nosso caso 1000.

Assim obtemos o espectro de frequências $g(\nu)$ enumerando intervalos de frequências de 10^{10} Hz e somando os pesos estatísticos associados aos vetores $\vec{k}$ para os quais obtemos frequências contidas neste intervalo considerado, obtendo um número $n(\nu_m)$ que é associado ao valor médio ν_m da frequência do intervalo.

III.3 - Temperatura de Debye θ

O texto "Thermodynamics" de Gilbert Newton Lewis e Merle Randall⁴³ nos fornece a tabela (III-3) que nos dá os valores numéricos de $C_v/3R$ como função de θ/T . A interpolação desta tabela nos fornece a temperatura de Debye, partindo do calor específico C_v .

Para baixas temperaturas utilizamos o método semi-analítico, descrito por de Launay⁴⁴, onde a dependência de θ com a temperatura T é dada por :

$$\theta^3 = \theta_0^3 [1 - f'(s,t) (T/\theta_0)^2] \quad (\text{III-5})$$

onde θ_0 é o valor de θ calculado a 0°K

$$\theta_0^3 = \frac{9}{4\pi V} N (h/K_B)^3 (C_{44}/\rho)^{3/2} f(s,t) \quad 9/(18+\sqrt{3}) \quad (\text{III-6})$$

O fator $f(s,t)$ é uma função da anisotropia do cristal, seus valores numéricos estão na tabela (III-4). Os valores do fator $f'(s,t)$ encontram-se na tabela (III-5). As variáveis s e t são definidas como:

$$s = \frac{C_{11} - C_{44}}{C_{12} + C_{44}}$$

$$t = \frac{C_{12} - C_{44}}{C_{44}}$$

$$t_{\max} = \frac{2s}{1-s}$$

$t_{\max}$ é o valor máximo de t .

Tabela (III-1) - $N_1=48$ pontos independentes, incluindo-se a origem, pertencentes à parte irredutível da primeira zona de Brillouin, com seus pesos estatísticos, para cristais F.C.C.

Ni	n_x	n_y	n_z	Peso P_i	Ni	n_x	n_y	n_z	Peso P_i
1	10	4	0	12	25	6	4	0	24
2	10	2	2	12	26	6	2	2	24
3	10	2	0	12	27	6	2	0	24
4	10	0	0	3	28	6	0	0	6
5	9	5	1	24	29	5	5	5	4
6	9	3	3	12	30	5	5	3	24
7	9	3	1	48	31	5	5	1	24
8	9	1	1	24	32	5	3	3	24
9	8	6	0	24	33	5	3	1	48
10	8	4	2	48	34	5	1	1	24
11	8	4	0	24	35	4	4	4	8
12	8	2	2	24	36	4	4	2	24
13	8	2	0	24	37	4	4	0	12
14	8	0	0	6	38	4	2	2	24
15	7	7	1	12	39	4	2	0	24
16	7	5	3	24	40	4	0	0	6
17	7	5	1	48	41	3	3	3	8
18	7	3	3	24	42	3	3	1	24
19	7	3	1	48	43	3	1	1	24
20	7	1	1	24	44	2	2	2	8
21	6	6	2	24	45	2	2	0	12
22	6	6	0	12	46	2	0	0	6
23	6	4	4	24	47	1	1	1	8
24	6	4	2	48	48	0	0	0	1

$$\sum_{i=1}^{48} P_i = N^3 = 1000$$

Tabela (III-2) – $N_1=47$ pontos independentes, incluindo-se a origem, pertencentes à parte irredutível da primeira zona de Brillouin, com seus pesos estatísticos, para cristais B.C.C.

Ni	n_x	n_y	n_z	Peso P_i	Ni	n_x	n_y	n_z	Peso P_i
1	10	0	0	1	25	5	3	3	24
2	9	1	0	12	26	5	3	1	48
3	8	2	2	8	27	5	2	1	48
4	8	2	0	12	28	5	1	0	24
5	8	1	1	24	29	4	4	4	8
6	8	0	0	6	30	4	4	2	24
7	7	3	2	24	31	4	4	0	12
8	7	3	0	12	32	4	3	3	24
9	7	2	1	48	33	4	3	1	48
10	7	1	0	24	34	4	2	2	24
11	6	4	4	8	35	4	2	0	24
12	6	4	2	24	36	4	1	1	24
13	6	4	0	12	37	4	0	0	6
14	6	3	3	24	38	3	3	2	24
15	6	3	1	48	39	3	3	0	12
16	6	2	2	24	40	3	2	1	48
17	6	2	0	24	41	3	1	0	24
18	6	1	1	24	42	2	2	2	8
19	6	0	0	6	43	2	2	0	12
20	5	5	4	12	44	2	1	1	24
21	5	5	2	12	45	2	0	0	6
22	5	5	0	6	46	1	1	0	12
23	5	4	3	48	47	0	0	0	1
24	5	4	1	48					

$$\sum_{i=1}^{47} P_i = N^3 = 1000$$

Tabela (III-3) - $C_v/3R$ como uma função de θ/T

θ/T	0.0000	0.1000	0.2000	0.3000	0.4000	0.5000	0.6000	0.7000	0.8000	0.9000	1.0000
0.0	1.0000	0.9995	0.9980	0.9955	0.9926	0.9876	0.9822	0.9759	0.9687	0.9606	0.9517
1.0	0.9517	0.9420	0.9315	0.9203	0.9085	0.8960	0.8828	0.8692	0.8550	0.8404	0.8254
2.0	0.8254	0.8100	0.7943	0.7784	0.7622	0.7459	0.7294	0.7128	0.6961	0.6794	0.6628
3.0	0.6628	0.6461	0.6296	0.6132	0.5968	0.5807	0.5647	0.5490	0.5334	0.5181	0.5031
4.0	0.5031	0.4883	0.4738	0.4595	0.4456	0.4320	0.4187	0.4057	0.3930	0.3807	0.3686
5.0	0.3686	0.3569	0.3455	0.3345	0.3237	0.3133	0.3031	0.2933	0.2838	0.2745	0.2656
6.0	0.2656	0.2569	0.2486	0.2405	0.2326	0.2251	0.2177	0.2107	0.2038	0.1972	0.1909
7.0	0.1909	0.1847	0.1788	0.1730	0.1675	0.1622	0.1570	0.1524	0.1473	0.1426	0.1382
8.0	0.1382	0.1339	0.1297	0.1257	0.1219	0.1182	0.1146	0.1111	0.1078	0.1046	0.1015
9.0	0.1015	.09847	.09558	.09280	.09011	.08751	.08500	.08259	.08025	.07800	.07582
10.0	.07582	.07372	.07169	.06973	.06783	.06600	.06424	.06253	.06087	.05928	.05773
11.0	.05773	.05624	.05479	.05339	.05264	.05073	.04946	.04823	.04705	.04590	.04478
12.0	.04478	.04370	.04265	.04164	.04066	.03970	.03878	.03788	.03701	.03617	.03535
13.0	.03535	.03455	.03378	.03303	.03230	.03160	.03091	.03024	.02959	.02896	.02835
14.0	.02835	.02776	.02718	.02661	.02607	.02553	.02501	.02451	.02402	.02354	.02307
15.0	.02307	.02262	.02218	.02174	.02132	.02092	.02052	.02013	.01975	.01938	.01902

Tabela (III-4) - O fator $f(s,t)$ para as redes F.C.C. e B.C.C.

$s \backslash t/t_m$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0.9	0.9382	0.9225	0.8738	0.8117	0.7413	0.6637	0.5785	0.4841	0.3775	0.2499
0.8	0.8724	0.8413	0.7955	0.7399	0.6767	0.6064	0.5288	0.4428	0.3453	0.2288
0.7	0.8019	0.7654	0.7207	0.6692	0.6116	0.5479	0.4778	0.4000	0.3122	0.2071
0.6	0.7260	0.6883	0.6455	0.5978	0.5455	0.4882	0.4254	0.3561	0.2781	0.1849
0.5	0.6437	0.6072	0.5674	0.5241	0.4772	0.4265	0.3714	0.3110	0.2431	0.1621
0.4	0.5536	0.5202	0.4846	0.4465	0.4058	0.3623	0.3154	0.2642	0.2070	0.1386
0.3	0.4542	0.4256	0.3955	0.3637	0.3303	0.2947	0.2567	0.2154	0.1693	0.1141
0.2	0.3429	0.3208	0.2979	0.2739	0.2488	0.2224	0.1942	0.1636	0.1293	0.0881
0.1	0.2147	0.2012	0.1873	0.1727	0.1575	0.1415	0.1243	0.1056	0.0844	0.0589

Tabela (III-3) - Fator $f'(s,t)$

Para rede F.C.C.

$s \backslash t/t_m$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0.9	68.10	70.17	70.24	68.76	65.44	59.14	46.94	20.74	-49.52	-371.1
0.8	67.16	67.46	66.59	64.22	59.65	51.32	35.58	2.46	-84.66	-476.6
0.7	65.29	64.30	62.16	58.31	51.73	40.39	19.65	-22.99	-133.1	-620.8
0.6	61.76	59.36	55.54	49.54	40.01	24.27	-3.68	-59.93	-202.9	-827.6
0.5	55.11	50.78	44.53	35.33	21.34	-1.04	-39.88	-116.7	-309.7	-1143
0.4	42.14	34.82	24.71	10.37	-10.84	-44.07	-100.8	-211.7	-487.8	-1666
0.3	14.76	2.07	-15.00	-38.73	-73.24	-126.6	-216.9	-392.5	-827.5	-2654
0.2	-54.11	-78.92	-111.0	-157.3	-223.1	-324.3	-495.4	-827.7	-1647	-4961
0.1	-331.2	-403.9	-500.7	-634.5	-828.6	-1128	-1635	-2610	-4928	-13142

Para rede B.C.C.

$s \backslash t/t_m$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0.9	61.83	65.31	67.84	70.20	72.89	76.31	81.04	88.18	100.6	131.1
0.8	62.84	65.35	67.85	70.51	73.60	77.46	82.65	90.31	103.5	135.5
0.7	64.24	66.45	68.90	71.68	75.00	79.17	84.73	92.84	106.7	140.6
0.6	66.15	68.30	70.77	73.66	77.16	81.56	87.43	96.01	110.7	146.9
0.5	68.76	70.95	73.49	76.50	80.16	84.78	90.97	100.1	115.9	154.9
0.4	72.35	74.62	77.27	80.41	84.25	89.14	95.74	105.6	122.9	165.0
0.3	77.41	79.80	82.60	85.94	90.05	95.36	102.7	113.7	133.5	182.1
0.2	85.17	87.80	90.92	94.70	99.46	105.7	114.5	128.1	152.5	208.6
0.1	101.6	105.2	109.6	115.1	122.1	131.4	144.6	164.3	197.0	254.7

IV.1 - Curvas de dispersão de fonons

A relação entre os autovalores da matriz dinâmica e o vetor de onda $\vec{q}$ para um índice de polarização p é conhecido como curva de dispersão.

A diagonalização da matriz dinâmica para obtenção dos autovalores, que determinam as frequências permitidas, já foi feita no Capítulo-II, para vetores de onda $\vec{q}$ escolhidos em determinadas direções de simetria do cristal, também chamadas de eixos principais. Para os cristais cúbicos elas são: $[1;0;0]$, $[1;1;0]$ e $[1;1;1]$. Propagando-se nestas direções as ondas são inteiramente longitudinais ou inteiramente transversais e o vetor de onda têm as seguintes componentes $(q,0,0)$, $1/\sqrt{2} (q,q,0)$ e $1/\sqrt{3} (q,q,q)$.

As auto frequências estão escritas em função das constantes de força Φ_1'' , Φ_1' , Φ_2'' e Φ_2' . Na determinação das constantes de força utilizamos dados de curvas de dispersão experimentais e os valores experimentais das constantes elásticas C_{11} , C_{12} e C_{44} que foram relacionadas no item II.3 do Capítulo-II.

Tomamos nos cálculos das constantes de força o cuidado de considerar as constantes elásticas em temperaturas próximas das quais foram feitas as medidas de dispersão de fonons utilizadas.

As tabelas (IV-1) e (IV-2) listam as frequências de fonons e as constantes elásticas utilizadas nos cálculos, para metais f.c.c. e b.c.c. respectivamente. As constantes de força calculadas estão listadas nas tabelas (IV-3) e (IV-4) para metais f.c.c. e b.c.c. respectivamente.

Tabela IV-1 • Frequências de fonons e constantes elásticas, metais fcc

METAL	$\nu_L(1,0,0)$ 10^{12} Hz	$\nu_L(1,1,0)$ 10^{12} Hz	Ref.	C_{11} 10^{11} d/cm ²	C_{12} 10^{11} d/cm ²	C_{44} 10^{11} d/cm ²	Ref.
OURO	4.61	3.34	22	19.40	16.60	4.00	23
COBRE	7.19	5.73	49	16.84	12.15	7.55	15
PRATA	4.71	4.09	17	12.22	9.07	4.54	21

Tabela IV-2 • Frequências de fonons e constantes elásticas, metais bcc

METAL	$\nu_L(1,0,0)$ 10^{12} Hz	$\nu_L(1,1,0)$ 10^{12} Hz	Ref.	C_{11} 10^{11} d/cm ²	C_{12} 10^{11} d/cm ²	C_{44} 10^{11} d/cm ²	Ref.
POTÁSSIO	2.21	2.40	35	0.4167	0.3413	0.286	36
SÓDIO	3.58	3.82	25	0.808	0.664	0.586	26
LÍTIO	8.82	9.0	31	1.484	1.253	1.080	32
RUBÍDIO	1.325	1.46	38	3.14	2.64	1.89	39

Tabela IV-3 • Constantes de força calculadas para metais f.c.c.

METAL	Φ_1'' (10^3 d/cm)	Φ_1' (10^3 d/cm)	Φ_2'' (10^3 d/cm)	Φ_2' (10^3 d/cm)
OURO	39.2341	-4.9431	0.5074	5.3123
COBRE	27.0307	-0.1166	-2.4681	0.6123
PRATA	24.0501	-2.8295	1.8541	2.9615

Tabela IV-4 • Constantes de força calculadas para metais b.c.c.

METAL	Φ_1'' (10^3 d/cm)	Φ_1' (10^3 d/cm)	Φ_2'' (10^3 d/cm)	Φ_2' (10^3 d/cm)
POTÁSSIO	2.5989	-0.1261	0.4492	0.1171
SÓDIO	3.8020	-0.0909	0.4871	0.0978
LÍTIO	6.3177	-0.0104	0.3826	0.0210
RUBÍDIO	2.0154	-0.0971	0.3713	0.0946

IV.2 - Calor Específico e Temperatura de Debye

As fórmulas utilizadas para os cálculos do calor específico a volume constante C_v e temperatura de Debye θ estão no Capítulo III, são elas:

a) calor específico

$$C_v = \frac{3 R}{n} \sum_{i=1}^{N_0} \Delta n_i \frac{x_i^2 \exp(x_i)}{[\exp(x_i) - 1]^2}$$

onde:

$$x_i = \frac{h \nu_i}{K_B T}$$

b) Temperatura de Debye
para baixas temperaturas

$$\theta^3 = \theta_0^3 [1 - f'(s,t) [T/\theta_0]^2]$$

onde:

$$\theta_0^3 = \frac{9 N}{4\pi V} (h/K_B)^3 (C_{44}/\rho)^{3/2} \frac{9}{18+\sqrt{3}} f(s,t)$$

$$s = \frac{C_{11} - C_{44}}{C_{12} + C_{44}} \quad t = \frac{C_{12} - C_{44}}{C_{44}} \quad t_{\max} = \frac{2 s}{1 - s}$$

θ_0 é o valor de θ calculado a $0^\circ K$

As funções $f'(s,t)$ e $f(s,t)$ encontram-se nas tabelas (III-4) e (III-5).

Para temperaturas mais elevadas, utilizamos a tabela (III-3) que relaciona $C_v/3R$ com θ/T .

V.1 - Cristais f.c.c.

Os metais nobres foram estudados à temperatura ambiente neste trabalho. Os gráficos referentes à dispersão de fonons, calor específico e $(\theta-T)$ estão na seção reservada às figuras.

V.1.2 - Discussão

a) Cobre

As relações de dispersão de fonons para o cobre foram determinadas por vários pesquisadores experimentalmente, entre eles, Buhrer et al⁽⁴⁵⁾, Nicklow et al⁽⁴⁶⁾, Sinha⁽⁴⁷⁾, Svensson et al⁽⁴⁹⁾, Miller e Brockhouse⁽⁴⁸⁾. Os resultados obtidos teoricamente foram comparados com os resultados experimentais de Svensson et al⁽¹⁴⁾. Para as constantes elásticas utilizamos os dados experimentais do trabalho de Overton e Gaffney⁽¹⁵⁾. As curvas de dispersão reproduzem muito bem os resultados experimentais havendo um desvio de 2%.

As medidas experimentais de calor específico foram obtidas do trabalho de Martin⁽¹⁶⁾, a curva teórica descreve muito bem os resultados experimentais. As curvas $(\theta-T)$ possuem um desvio de 5% em relação aos dados experimentais.

b) Prata

As medidas experimentais de dispersão de fonons para a prata foram feitas por Drexel et al⁽⁴⁰⁾, e, Kamitakahara e Brockhouse⁽¹⁷⁾, entre outros. Utilizamos para comparação as medidas feitas por

Kamitakahara e Brockhouse⁽¹⁷⁾. Para as constantes elásticas utilizamos os dados do trabalho experimental de Hiki e Granato⁽¹⁸⁾. Os resultados das curvas de dispersão obtidas teóricamente apresentam uma boa concordância com os resultados experimentais, tendo um desvio de 1%.

As medidas experimentais de calor específico da prata tem sido realizada por vários pesquisadores, entre eles, Griffithis⁽¹⁹⁾, Madelssohm e Closs⁽²⁰⁾, e, Giaque e Meads⁽²¹⁾ os resultados teóricos foram comparados com os de Giaque e Meads apresentando um desvio menor que 1%. A curva (θ -T) apresenta um desvio de 3,5%.

c) Ouro

As medidas experimentais de dispersão de fonons para o ouro utilizadas neste trabalho foram feitas por Lynn et al⁽²²⁾. Para as constantes elásticas utilizamos dados do trabalho de Alexandrov et al⁽²³⁾. Os resultados das curvas de dispersão obtidas teoricamente apresentam boa concordância com os resultados experimentais, tendo um desvio de 2%.

As medidas experimentais de calor específico do ouro utilizadas para comparar nossos resultados foram obtidas do trabalho de Geballe et al⁽²⁴⁾. A curva (θ -T) apresentou um desvio de 3%.

V.2 - Cristais b.c.c.

Para os metais alcalinos não utilizamos dados experimentais de dispersão de fonons e constantes elásticas medidos na temperatura ambiente. Os gráficos referentes à dispersão de fonons, calor específico e temperatura de Debye estão na seção reservada às figuras.

a) Sódio

As medidas experimentais de frequências de fonons utilizadas neste trabalho foram feitas a 90°K por Woods et al⁽²⁵⁾, as constantes elásticas foram medidas experimentalmente por Quimby e Siegel⁽²⁶⁾. A concordância dos resultados teóricos com os experimentais é excelente, o desvio verificado é de 3%.

As medidas experimentais de calor específico foram feitas por vários pesquisadores, entre eles, Martin⁽²⁷⁾, Filby e Martin⁽²⁸⁾, Parkinson e Quarrington⁽²⁹⁾, e, Simon e Zeidler⁽³⁰⁾. A comparação das curvas teórica com os dados experimentais revelam uma boa concordância havendo uma pequena discrepância para temperaturas acima de 150°K. A curva teórica da temperatura de Debey descreve muito bem os resultados experimentais obtidos por Filby e Martin⁽²⁸⁾ em baixas temperaturas e os de Simon e Zeidler⁽³⁰⁾ para temperaturas mais elevadas. O desvio observado é de 4%.

b) Lítio

As medidas experimentais de frequências de fonons foram feitas a 98°K por Smith et al⁽³¹⁾. As constantes elásticas foram obtidas do trabalho de Nash e Smith⁽³²⁾. A análise das curvas de dispersão revelam uma boa concordância com os dados experimentais, apresentando um desvio de 6%.

Os valores experimentais do calor específico foram obtidos dos trabalhos de Martin⁽³³⁾, Filby e Martin⁽²⁸⁾, e, Simon e Swain⁽³⁴⁾. A comparação revela que os resultados teóricos reproduzem bem os dados experimentais. A curva (θ -T) reproduz de uma forma razoável os dados experimentais, apresentando um desvio de 7%.

c) Potássio

As medidas experimentais de frequências de fonons utilizadas foram feitas a 9°K por Cowley et al⁽³⁵⁾ e as constantes elásticas foram medidas a 4.2°K por Marquardt e Trivisonno⁽³⁶⁾. A comparação dos resultados revelam uma boa concordância dos resultados teóricos, que apresentaram um desvio de 3%.

As medidas experimentais de calor específico foram feitas por Simon e Zeidler⁽³⁰⁾, Krier et al⁽³⁷⁾, e, Filby e Martin⁽²⁸⁾, os resultados teóricos apresentam excelente concordância com os dados experimentais. A curva (θ -T) teórica também apresenta boa concordância com os dados experimentais, principalmente em baixas temperaturas.

d) Rubídio

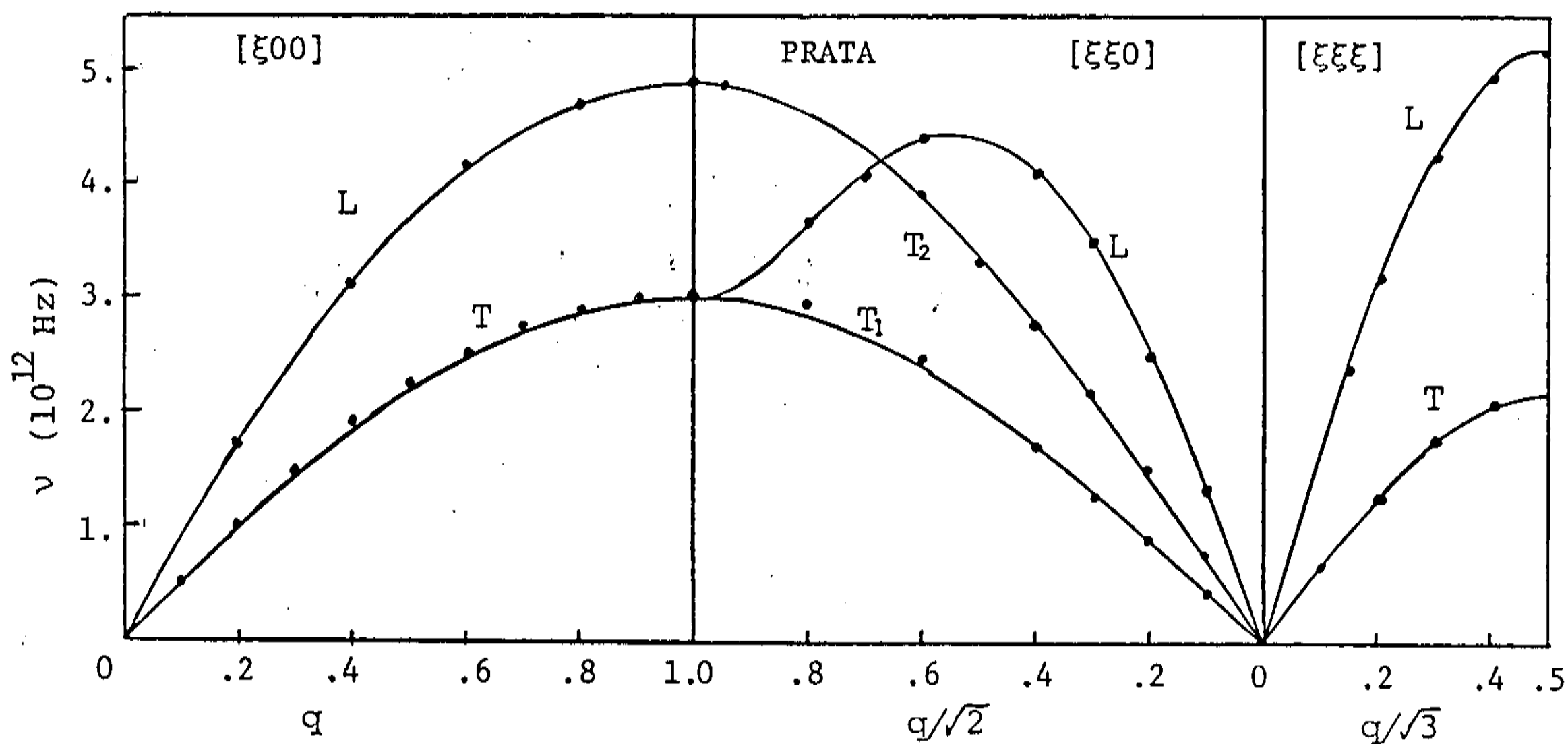
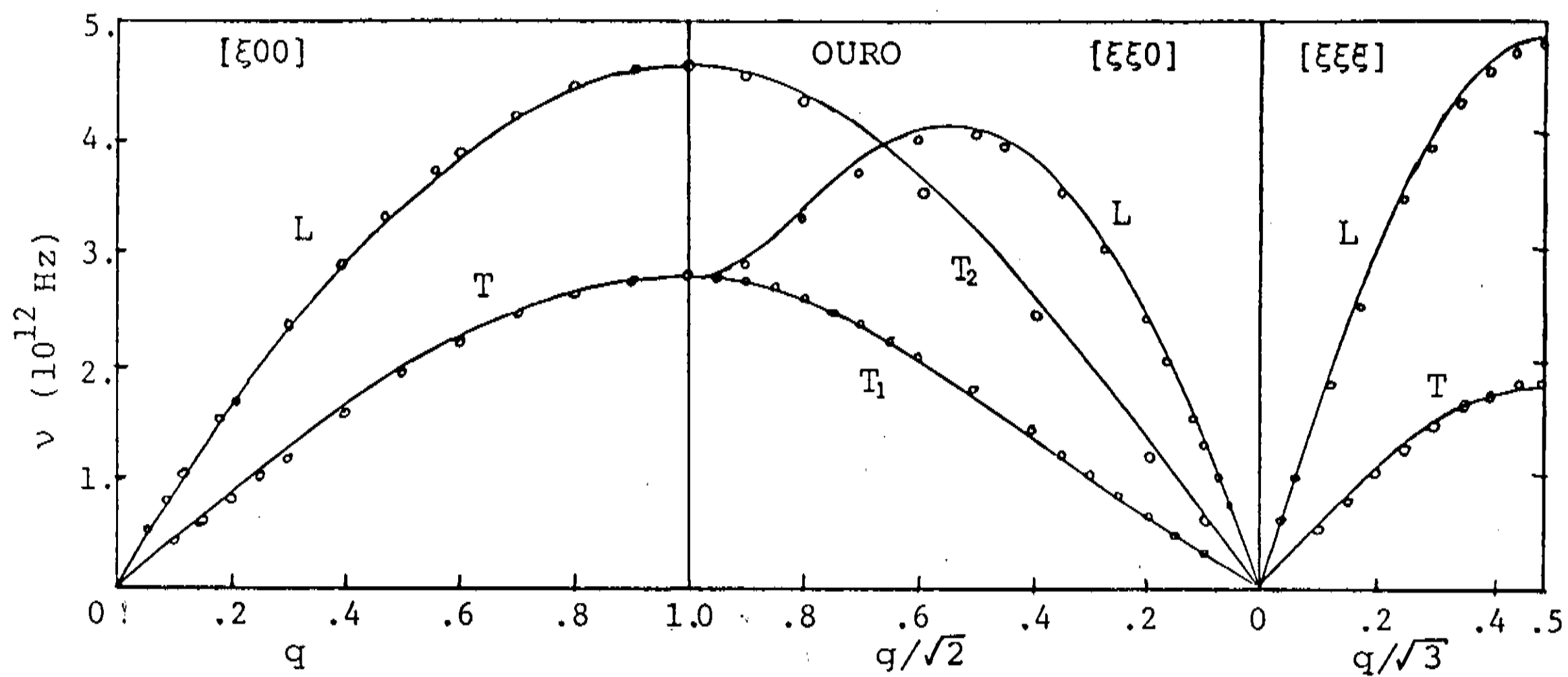
As medidas experimentais de frequências de fonons utilizadas foram feitas a 120°K por Copley et al⁽³⁸⁾, as constantes elásticas utilizadas foram medidas a 110°K por Gutman et al⁽³⁹⁾. O resultado das curvas teóricas descrevem bem os dados experimentais, dando um desvio de 4%.

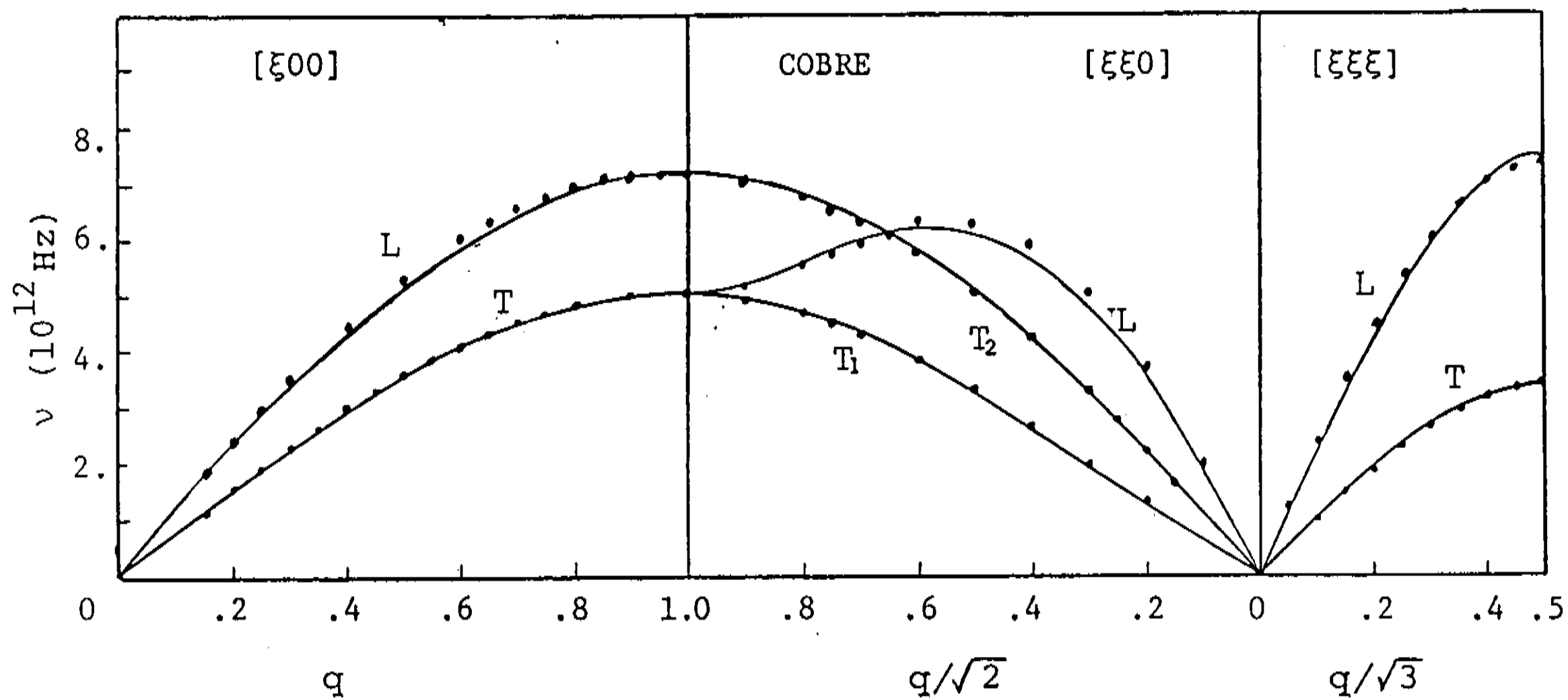
O calor específico foi medido experimentalmente por Filby e Martin⁽²⁸⁾. A comparação revela uma excelente concordância dos resultados teóricos com os pontos experimentais. A curva (θ -T) também têm uma boa concordância, em particular para baixas temperaturas.

Estudamos a dinâmica de rede e propriedades térmicas de metais nobres e alcalinos. Obtivemos um excelente acordo entre os resultados teóricos e dados experimentais. O fato dos pontos experimentais para dispersão de fonons e propriedades térmicas terem sido medidos há algumas décadas não significa que estes pontos para os metais estudados não sejam precisos, pois as medidas obtidas após a técnica de neutrons térmicos possuem excelente precisão. Isto significa que o presente trabalho têm uma justificativa física e não um significado hipotético. Concluimos esta tese dizendo que pretendemos publicar os resultados do presente trabalho em revistas internacionais. Pretendemos também considerar este sistema no estudo de metais baixa simetria na estrutura cristalográfica, isto é, H.C.P.

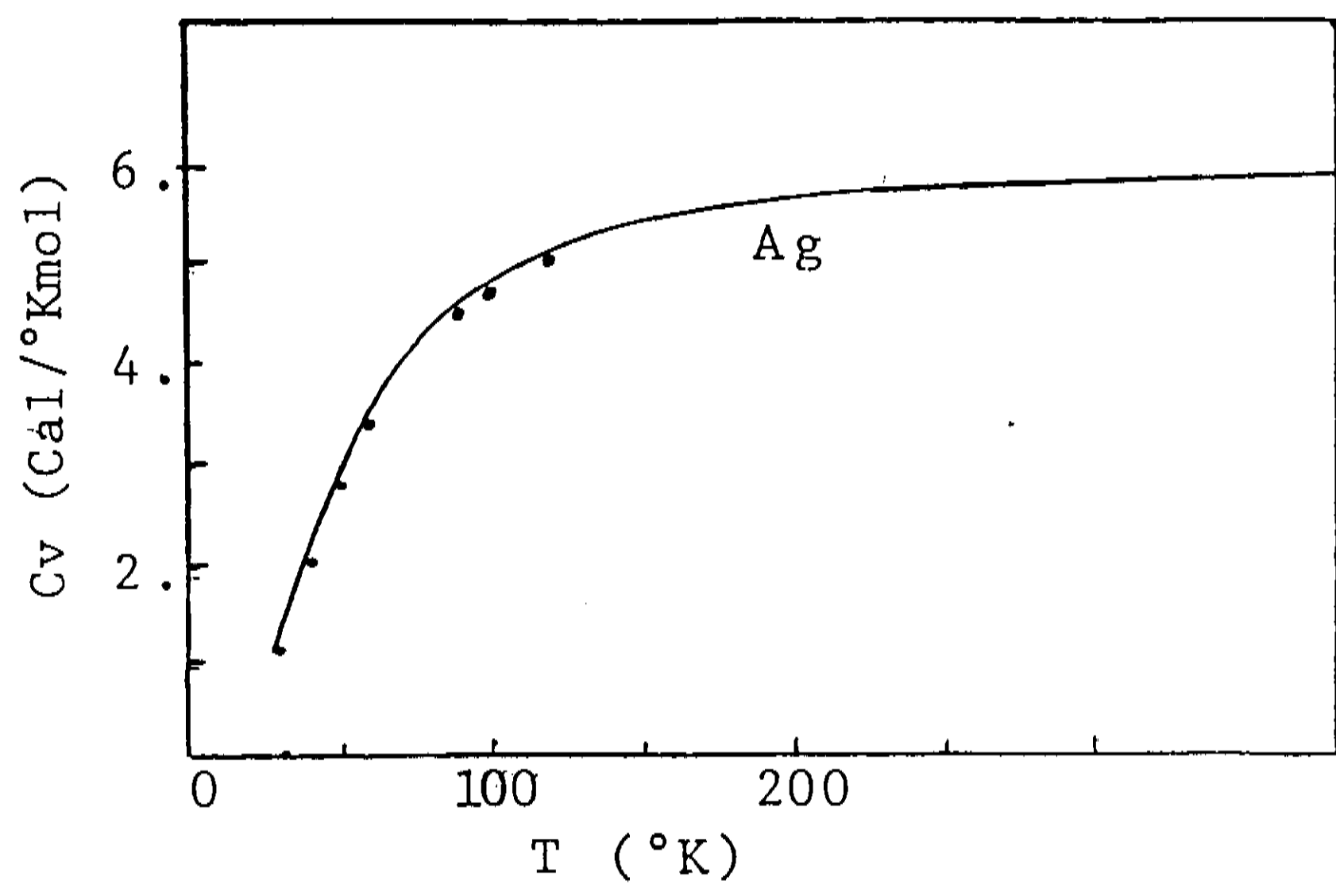
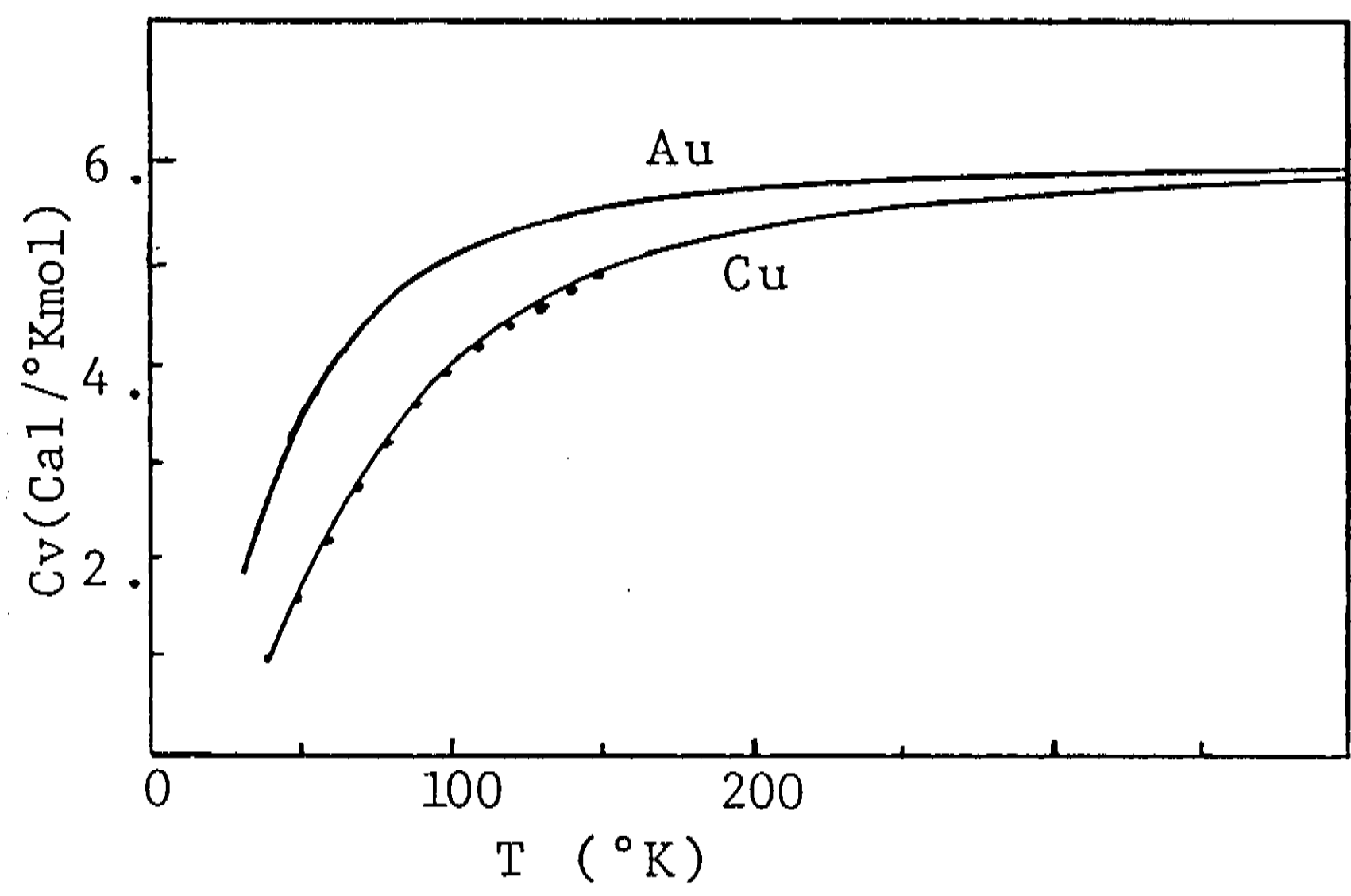
FIGURAS

Curvas de dispersão de fonons para metais NOBRES ao longo das direções de simetria do cristal.

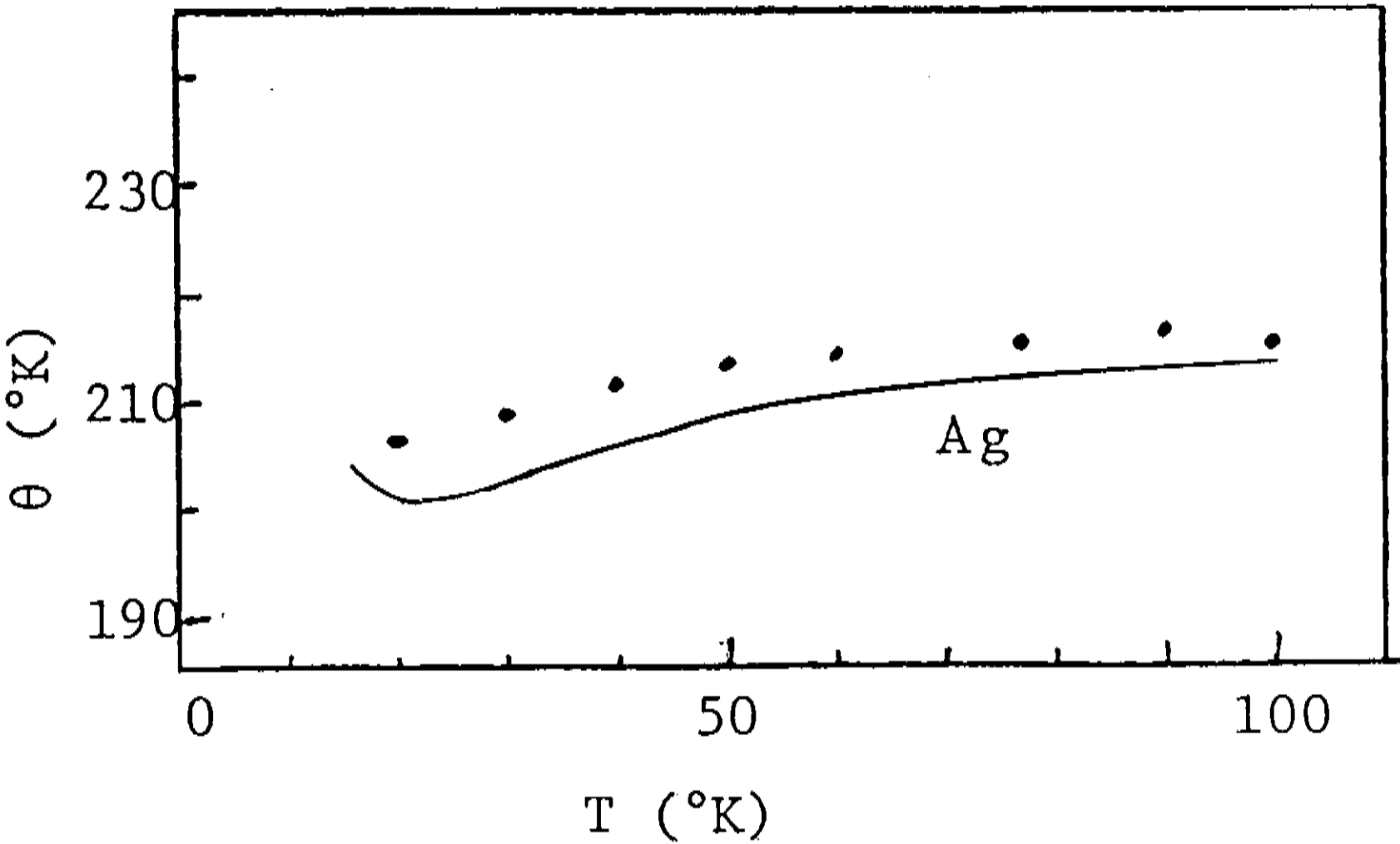
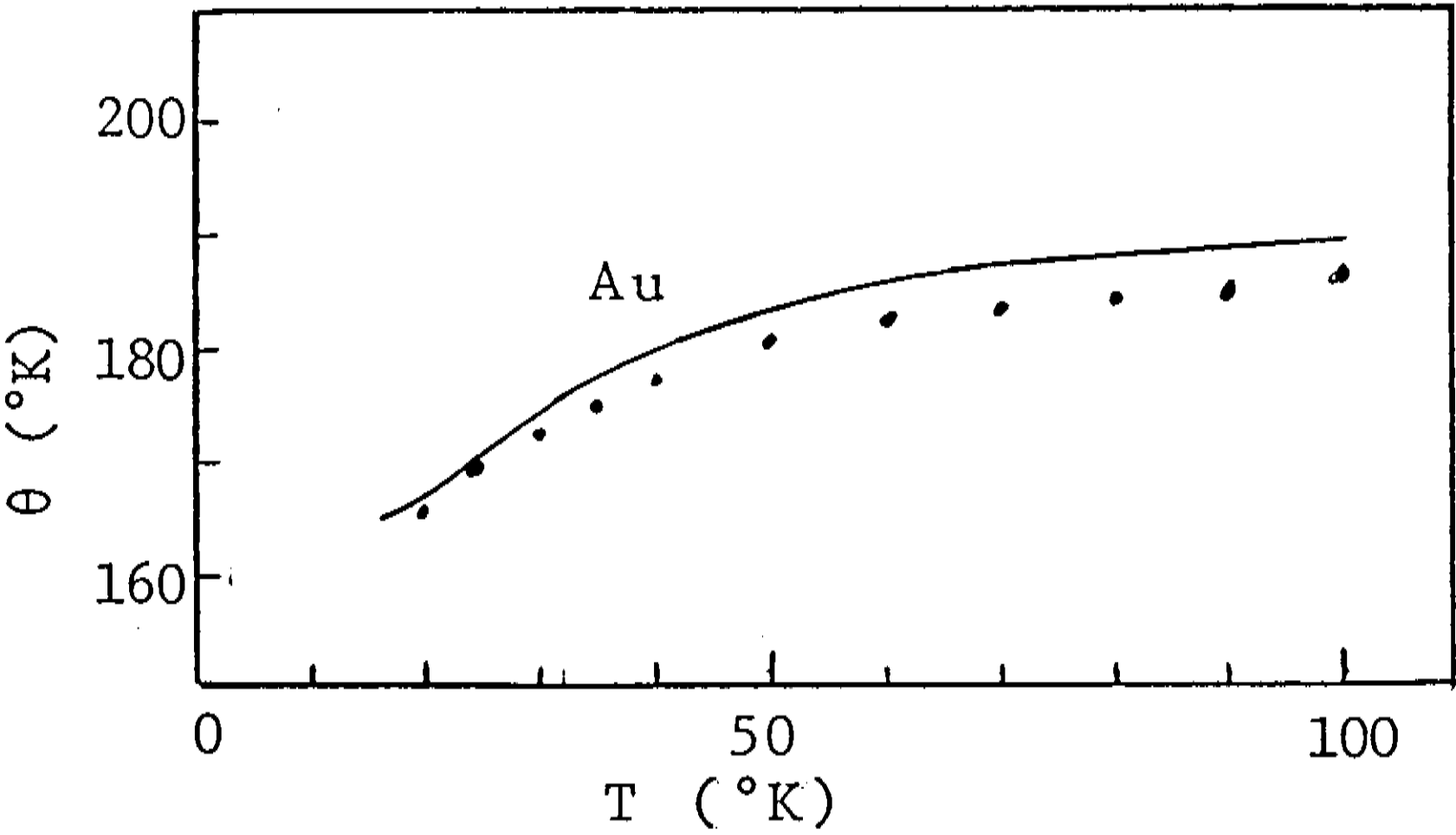


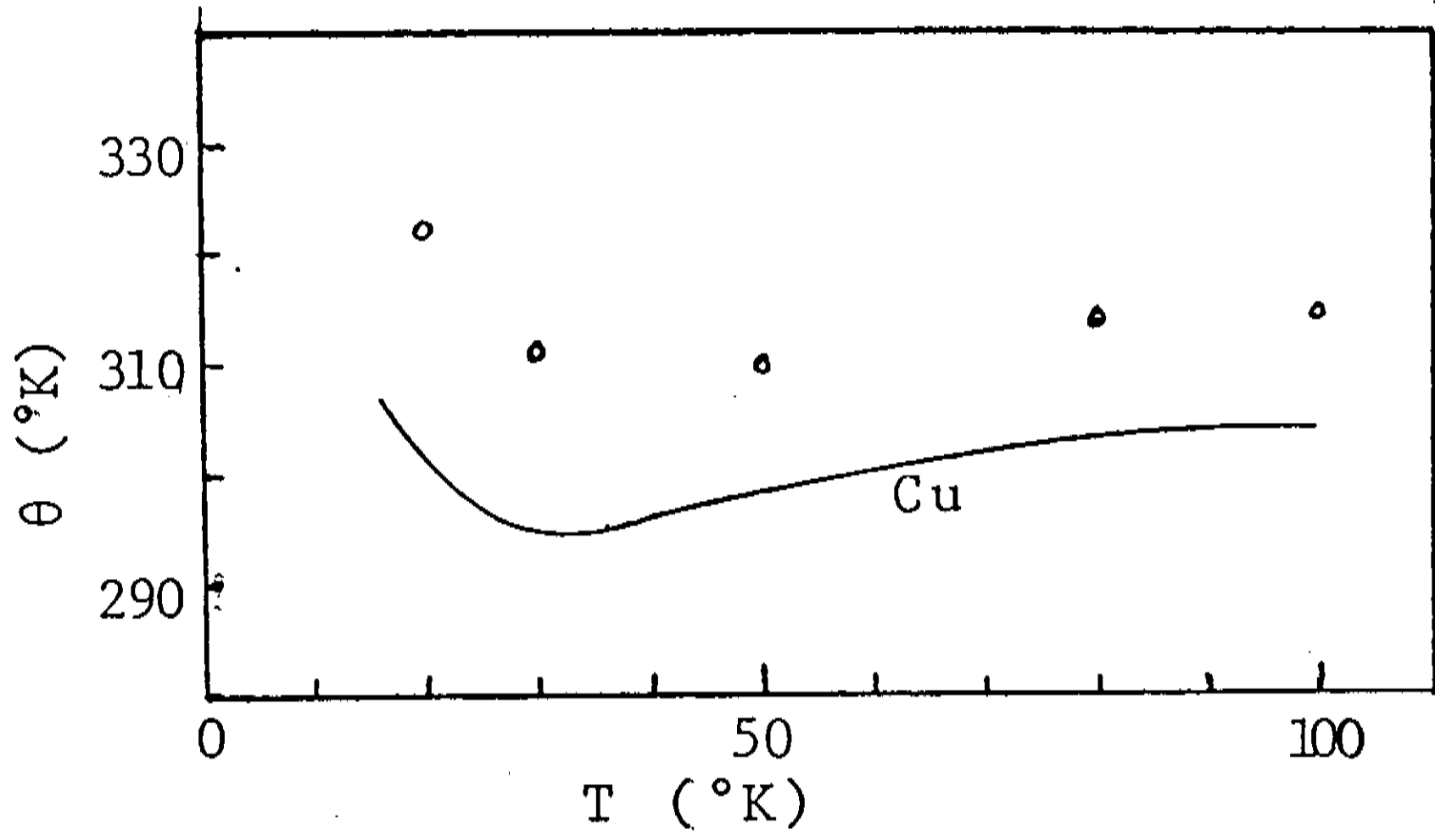


Curvas (Cv-T) para metais NOBRES.

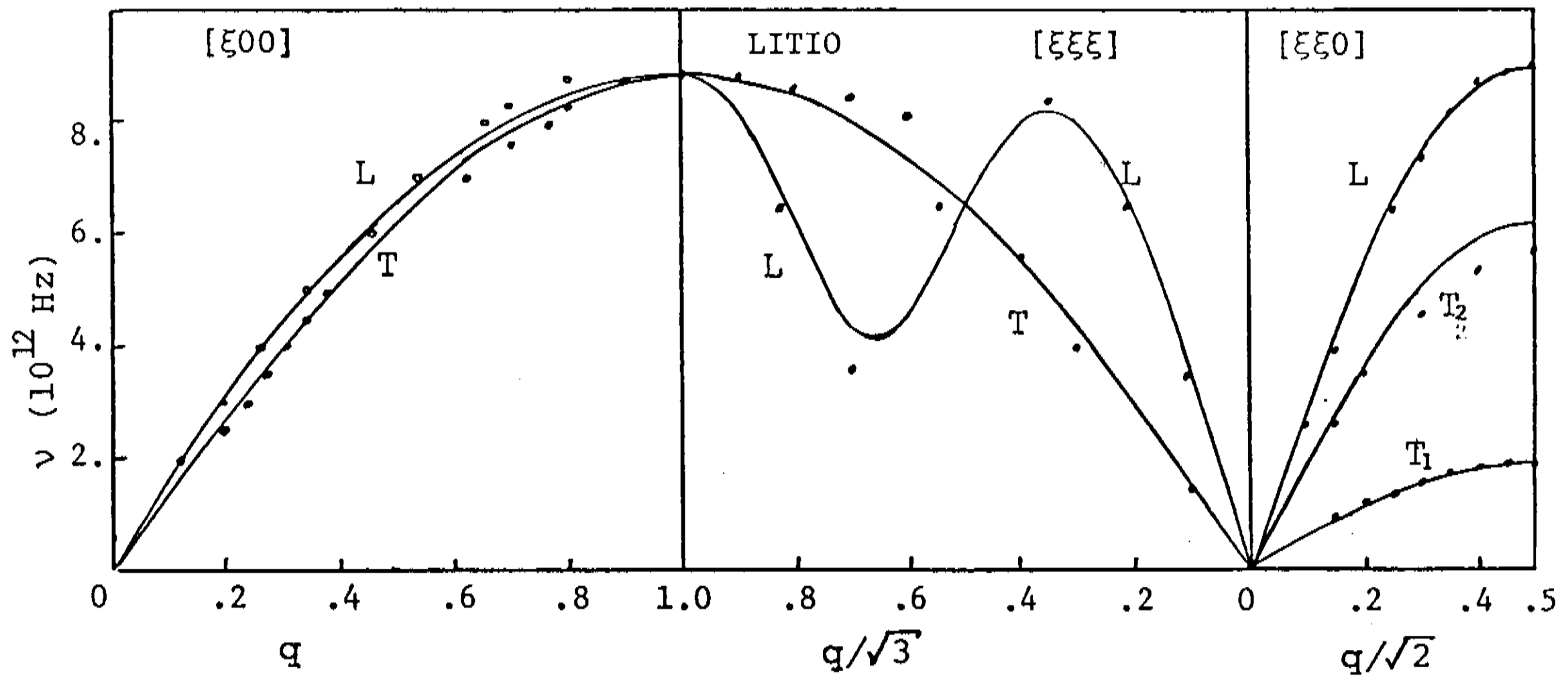
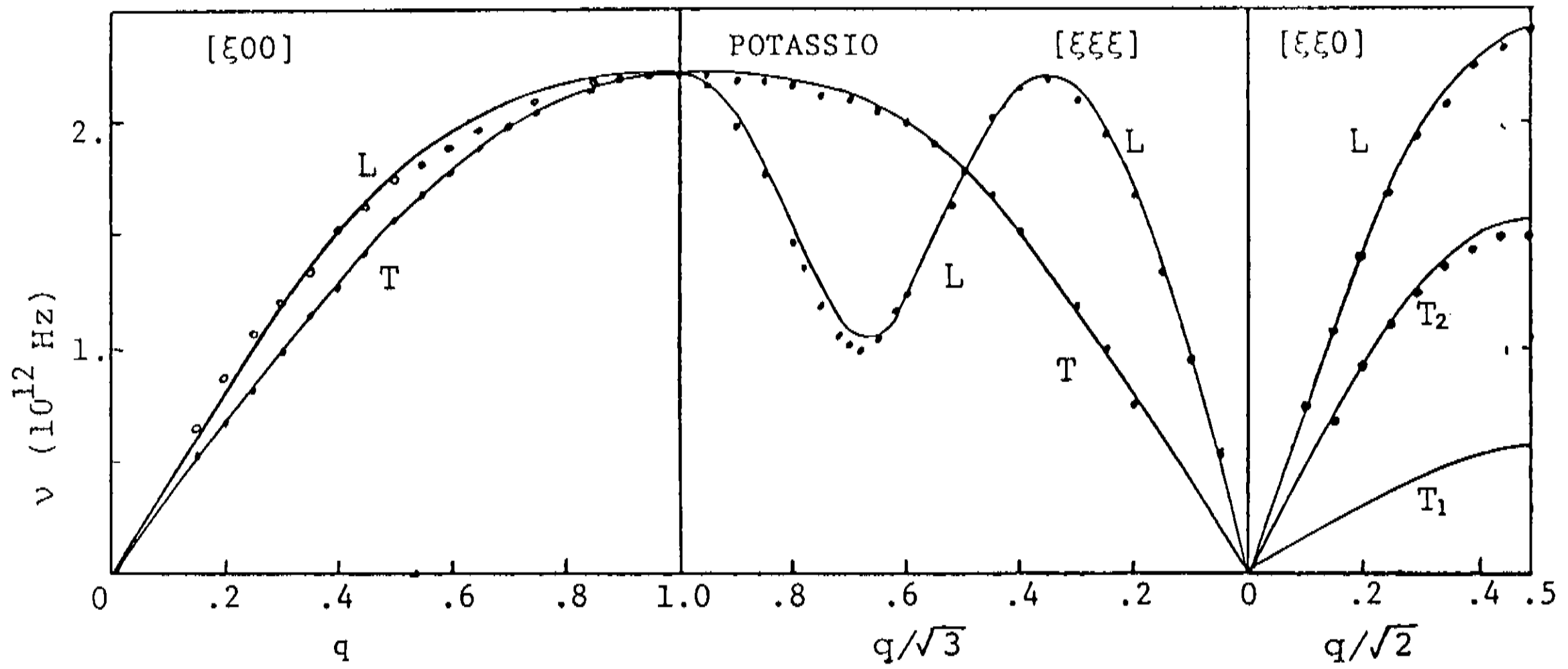


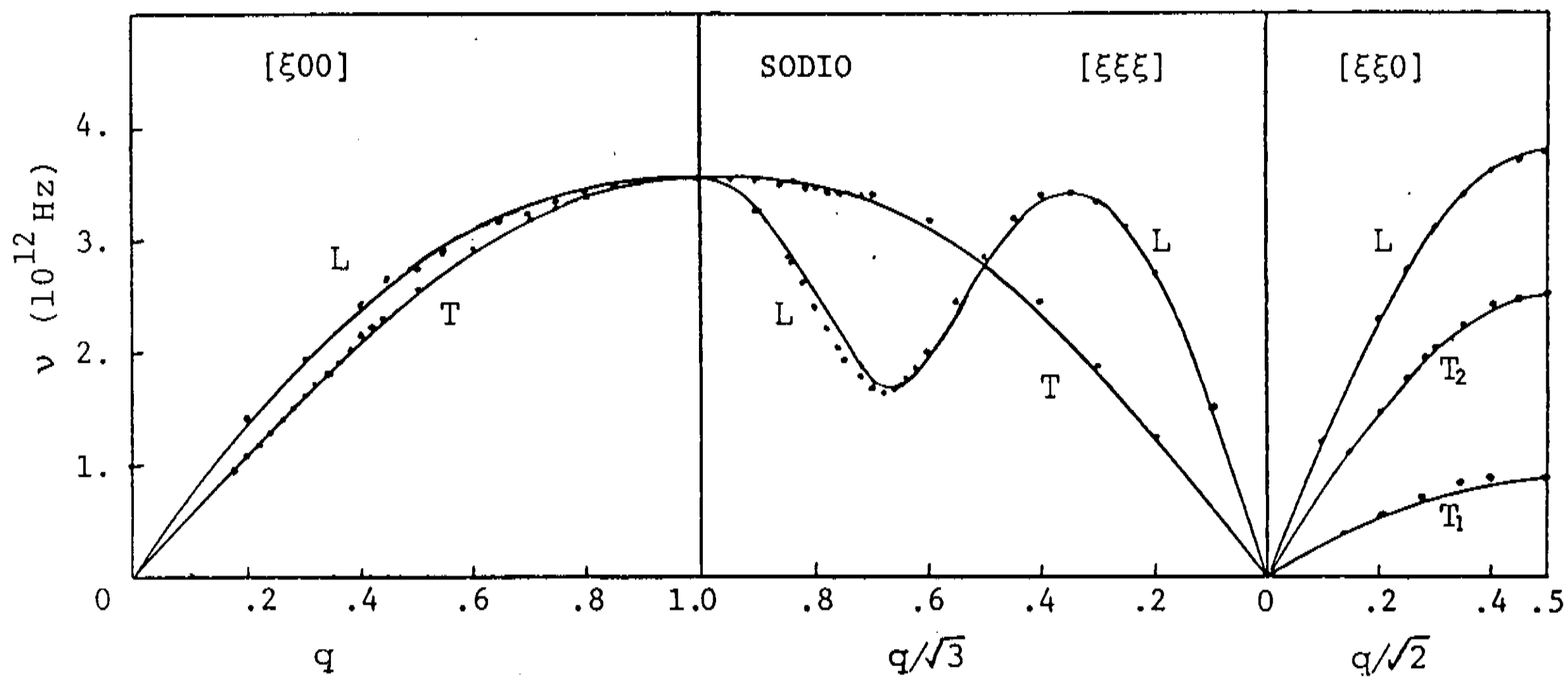
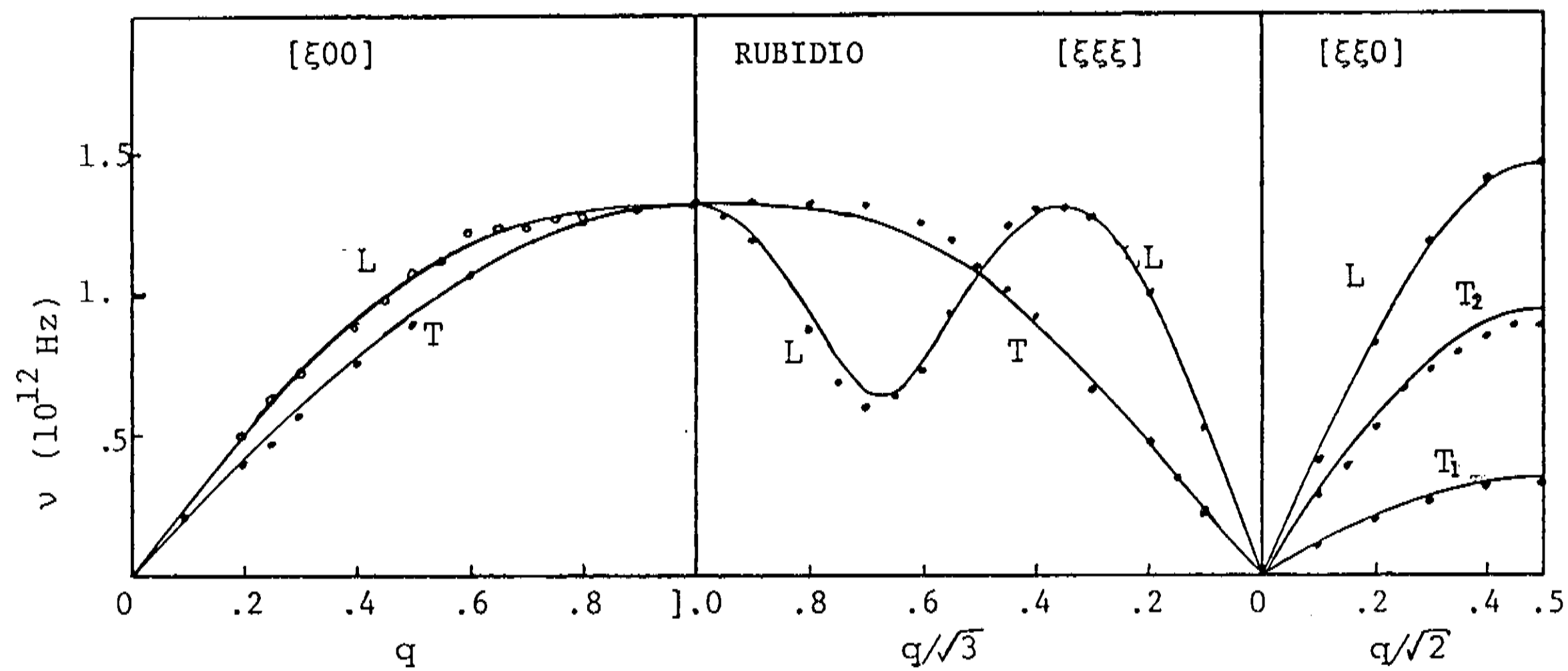
Curvas (θ -T) para metais NOBRES



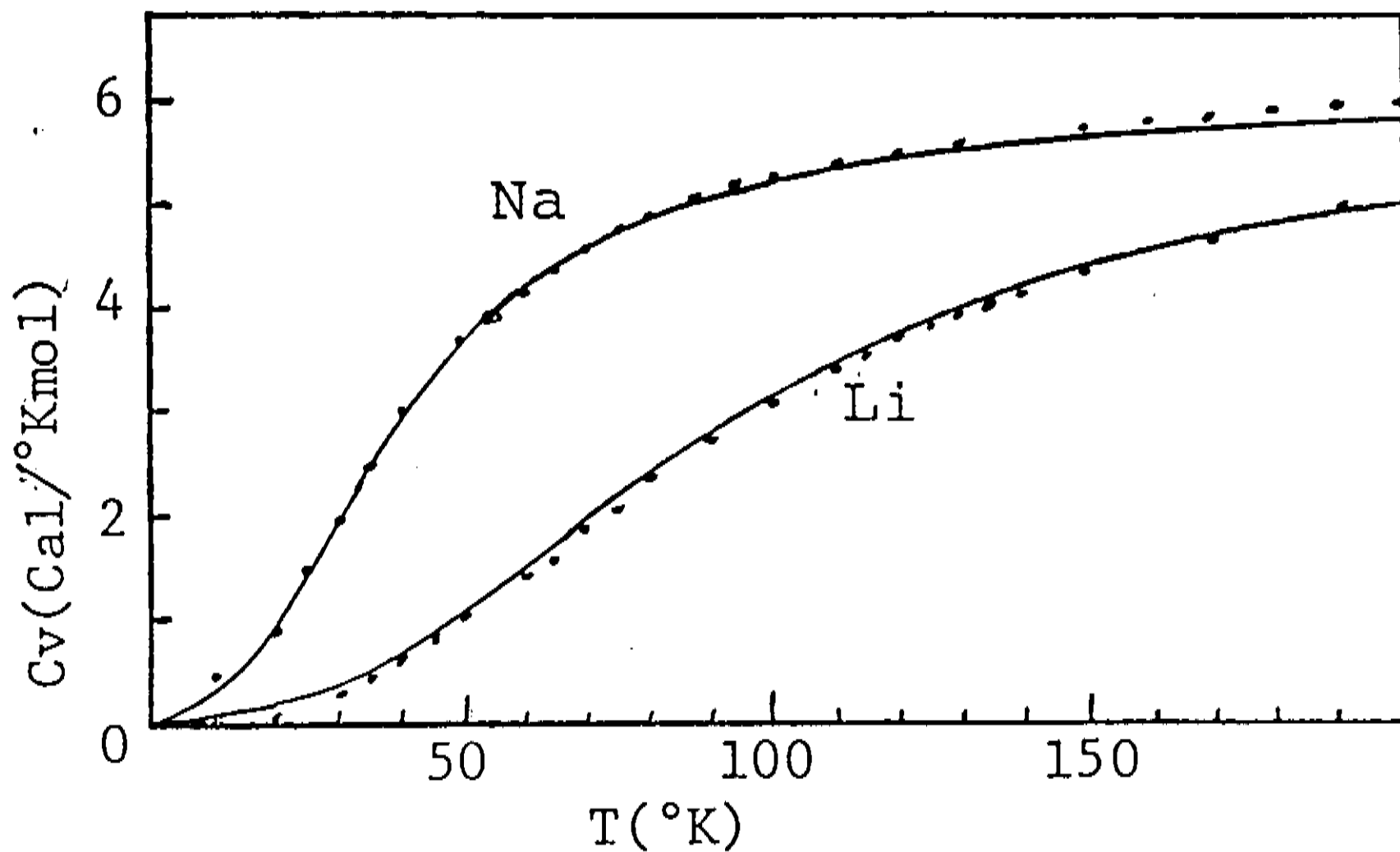
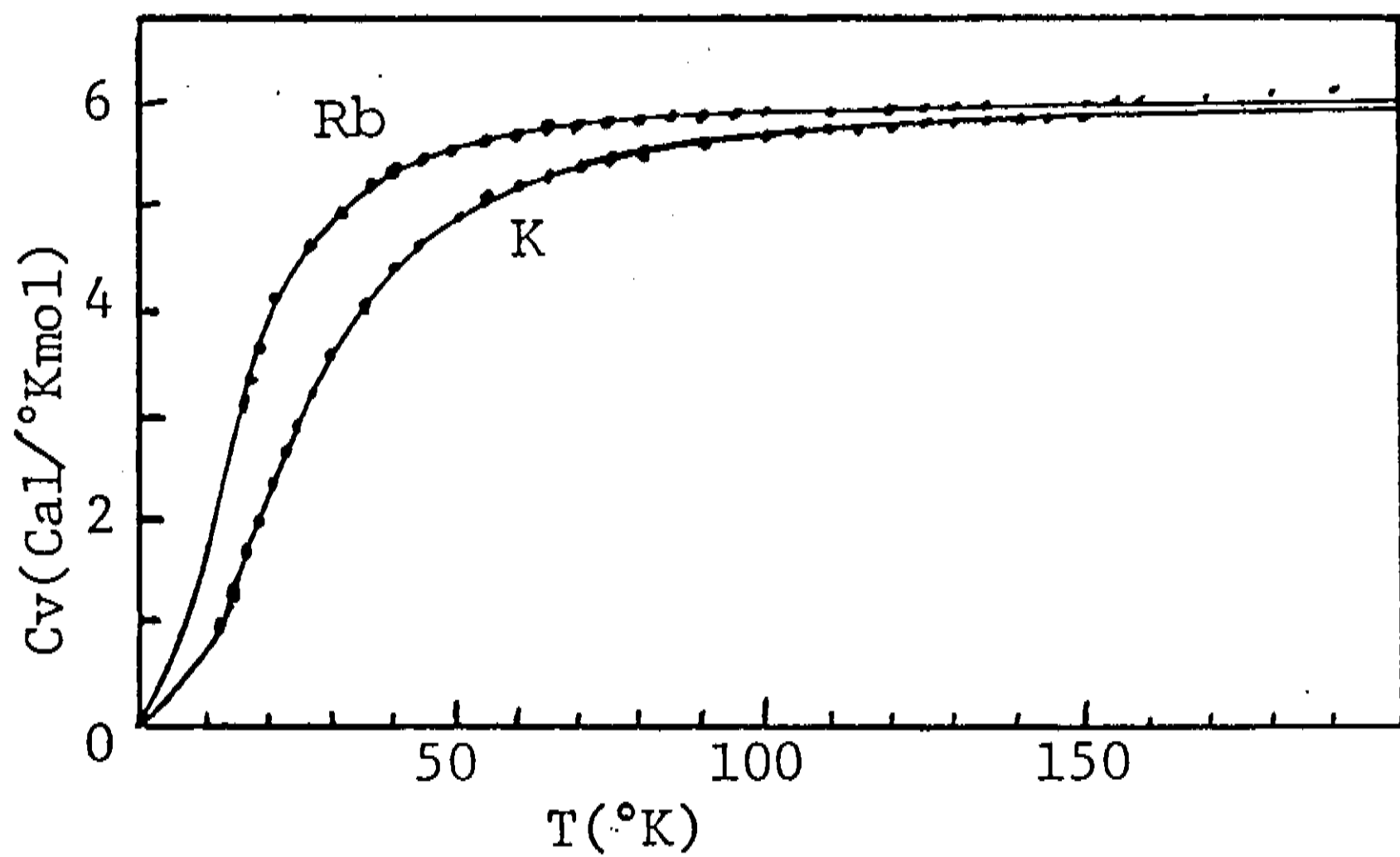


Curvas de dispersão de fonons para metais ALCALINOS ao longo das direções de simetria do cristal

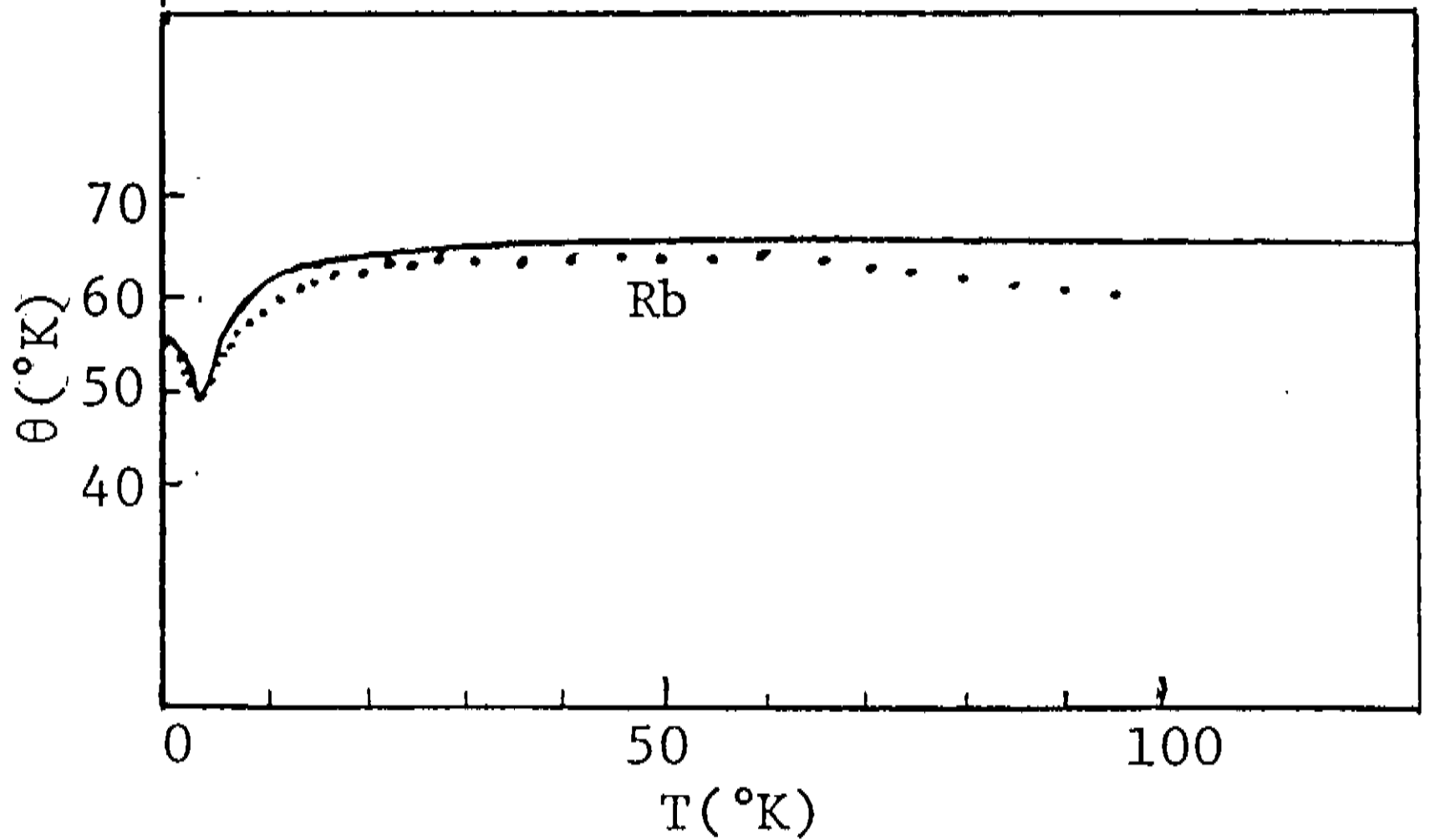
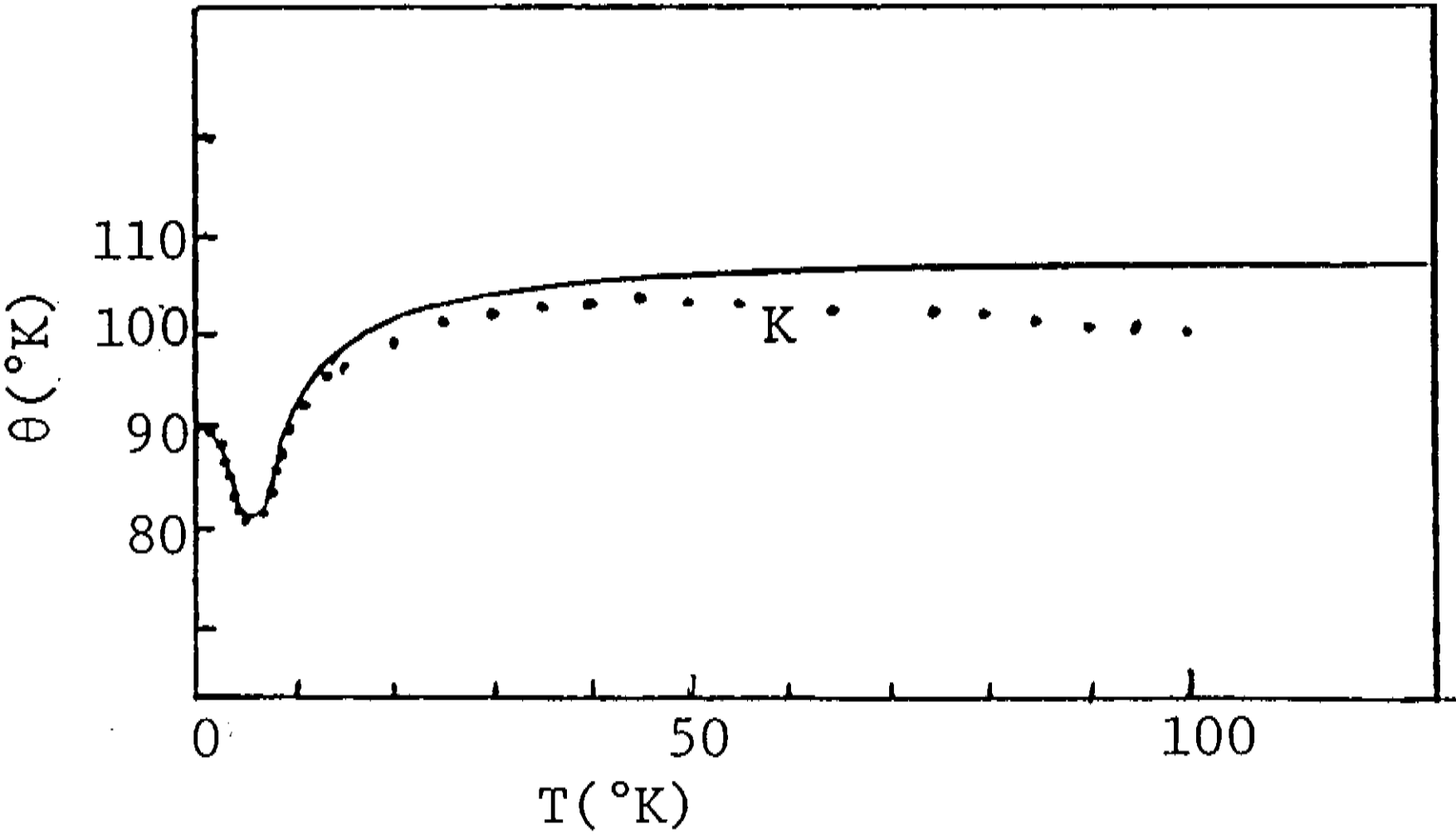


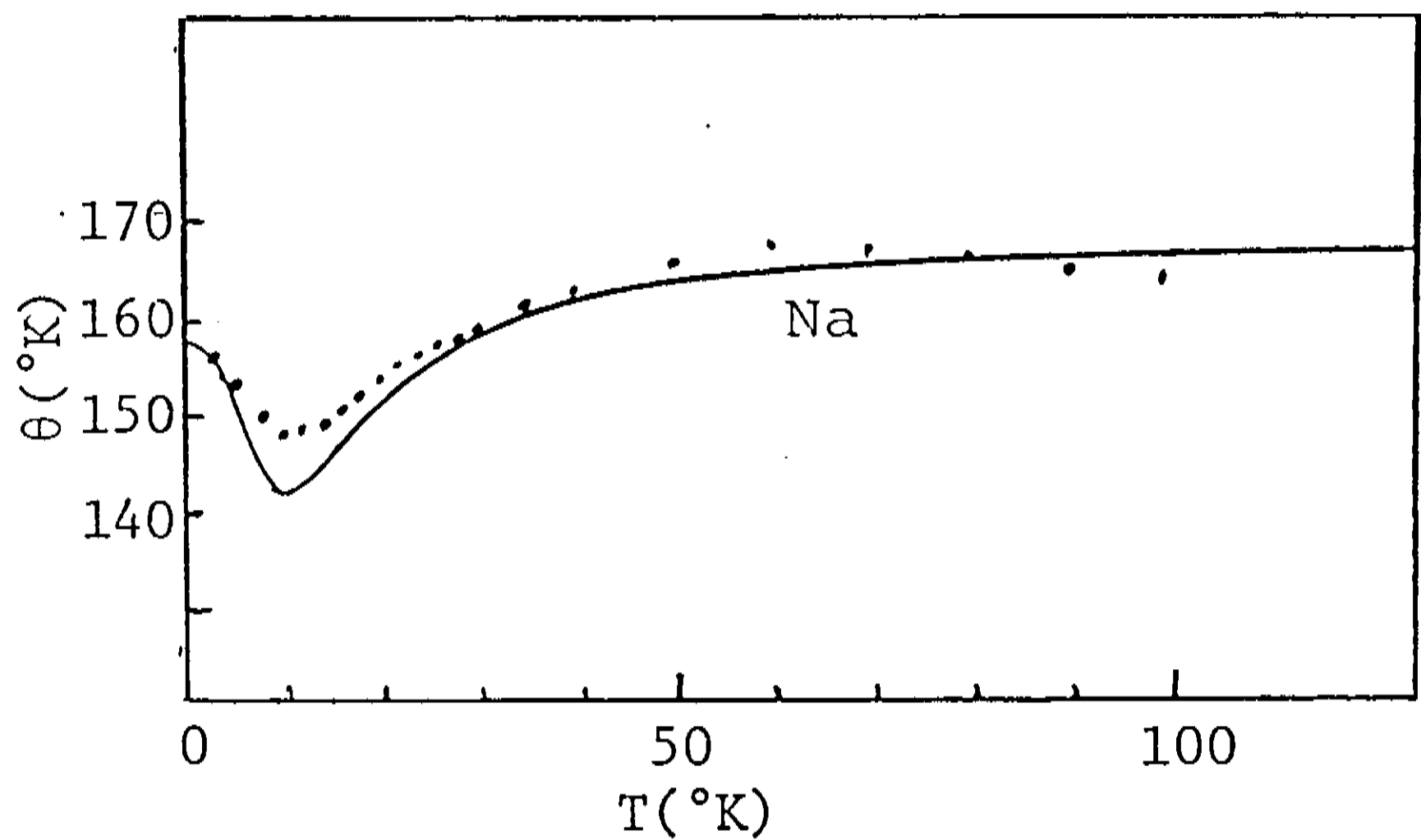
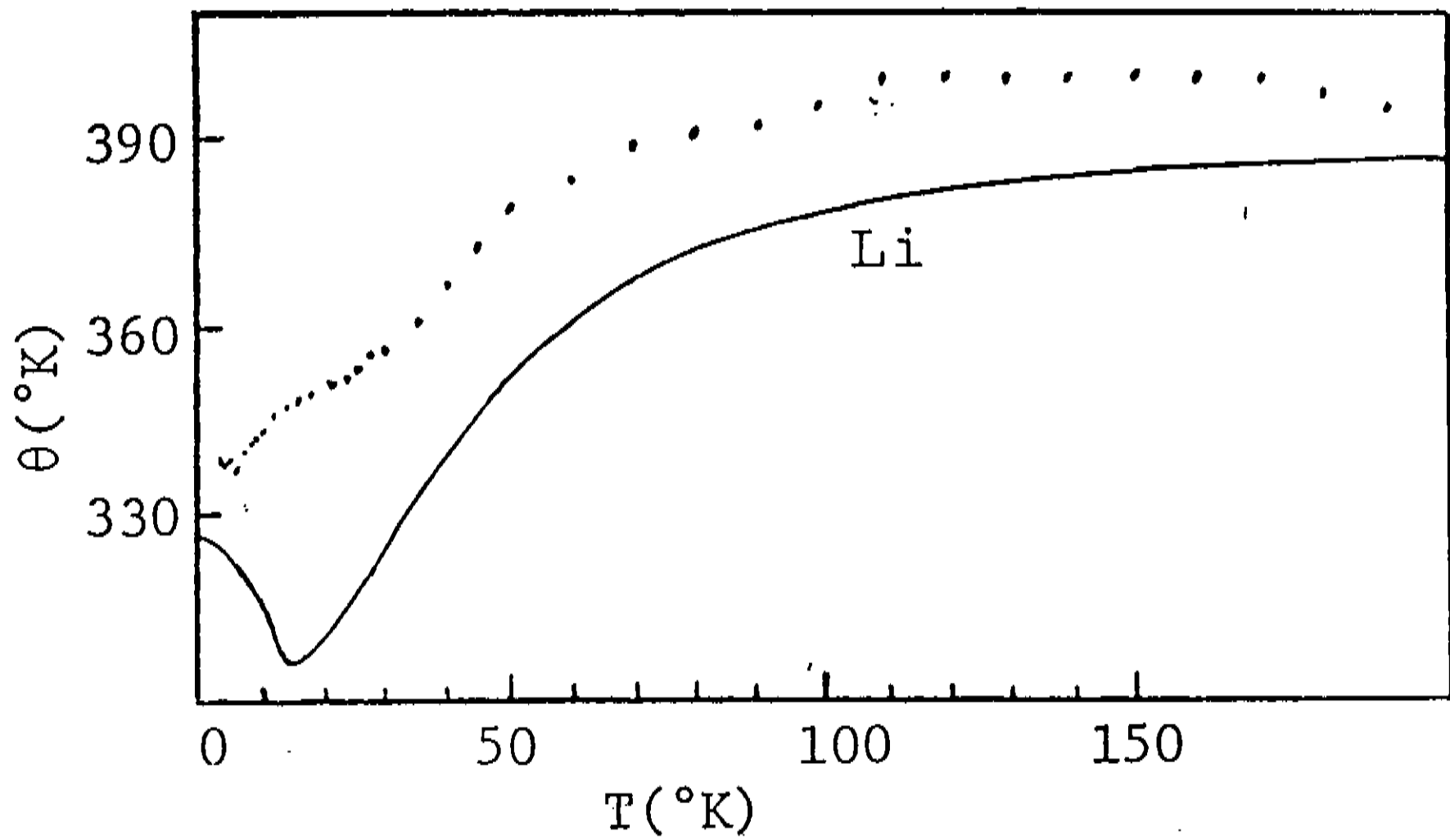


Curvas (Cv-T) para metais ALCALINOS



Curvas (θ -T) para metais ALCALINOS





REFERENCIAS

- 01 - J. de Launay; Solid State Phys. 2, 219 (1956)
- 02 - S.K.Joshi e A.K.Raygopal, Solid State Phys. 22, (1968)
- 03 - K. Krebs, Phys. Letters 10, 12 (1964)
- 04 - W. A. Harrison , Pseudopotentials in theory of metals. (New York 1966)
- 05 - S. H. Vosko, R.Taylor e G.H.Keech, Can.J.Phys., 43, 1187 (1965)
- 06 - A. B. Bhatia, Phys. Rev. 97, 363 (1955)
- 07 - K. Krebs, Phys. Rev., 138, A143 (1965)
- 08 - S.K.Sarkar,S.K.Das e D.Roy, Acta Phys.Polon. A55, 521 (1979)
- 09 - B.C.Clerk, D.C.Gazis e R.F.Wallis, Phys. Rev. 134A, 1486 (1964)
- 10 - G.H.Beghie e M.Born, Proc. Roy. Soc. A188, 179 (1947)
- 11 - G.W.Lehman, T.Wolfrem e R.E.Dewames, Phys.Rev. 128, 1593 (1962)
- 12 - L.A.Bertolo, Tese de mestrado da Unicamp, (1976)
- 13 - P.K.Sharma e S.K.Joshi, J. Chem. Phys. 39, 2633 (1963); 40, 662 (1964).
- 14 - M.M.Shukla e R.Cavalheiro, Il Nuovo Cimento, 16B, 63 (1973)
- 15 - W.C.Overton e J.Gaffney, Phys. Rev. 98, 969 (1955)
- 16 - D.L.Martin, Can.J.Phys., 38, 17 (1960)
- 17 - W.A.Kamitakahara e B.N.Brockhouse, Phys. Letters, 29A, 639 (1969)
- 18 - Y.Hiki e A.V.Granato, Phys. Rev., 144, 411 (1966)
- 19 - B.Griffiths, Proc. Roy. Soc. A88, 549 (1912)
- 20 - A.B.Madelsohn e H.Closs, Z.F.Phys.Chem. B19, 291 (1932)
- 21 - P.F. Meads, W.R. Forsythe e W.F. Giaque, J. Am. Chem. Soc., 63, 1902 (1941)
- 22 - J.W.Lynn, H.G.Smith e R.M.Nicklow, Phys. Rev., B8, 3493 (1973)
- 23 - Alexandrov, K.S., T.V.Ryzhova, Bull. Acad. Sci. USSR, Geophys. Ser.,12, 1165 (1961)
- 24 - T.H.Geballe e W.F.Giauque, J.Amer.Chem.Soc.,74, 2368 (1952)
- 25 - A.D.B.Woods, B.N.Brockhouse, R.H.March, A.T.Stewart e R.Bowers, Phys. Rev., 128, 1112 (1962)
- 26 - S.L.Quimby e S.Siegal, Phys. Rev., 54, 293 (1938)

- 27 - D.L.Martin, Proc. Roy. Soc., A254, 433 (1960)
- 28 - J.D.Filby e D.L.Martin, Proc. Roy.Soc., A276, 187 (1963)
- 29 - D.H.Parkinson e J.E.Quarrington, Proc. Phys. Soc., A68,762 (1955)
- 30 - F.Simon e W.Z.Ziedler, Z. Physik Chem., 132, 383 (1926)
- 31 - H.G.Smith, G.Dolling e R.M.Nicklow, Proc. Inter. Conf. on
"Inelastic Neutron Scattering", Vol.I, p.149, I.A.E.A., Viena
(1962)
- 32 - H.C.Nash e C.S.Smith, J. Phys. Chem. Solids, 9, 113 (1959)
- 33 - D.L.Martin, Proc. Roy. Soc., A254, 444 (1960)
- 34 - F. Simon e R.C.Swain, Z. Physik Chem., B28, 189. (1935)
- 35 - R.A.Cowley, A.D.B.Woods e G.Dolling, Phys. Rev., 150,487 (1966)
- 36 - W.R.Marquardt e J.Trivisonno, J. Phys. Chem. Sol., 26, 273 (1965)
- 37 - C.A.Krier, R.S.Craig e W.E.Wallace, J. Phys.Chem., 61, 522 (1957)
- 38 - J.R.D.Copley, B.N.Brockhouse e S.H.Chen, in Proc. Intern. Conf.
on "Inelastic Neutron Scattering", Vol.I, p.209,I.A.E.A., Viena
(1968)
- 39 - Gutman, E.J., J.Trivisono, J. Phys. Chem. Solids, 28, 805 (1967)
- 40 - W.Drexel, W.Gläser e F.Compff, Phys. Letters, 28A, 531 (1959)
- 41 - R.Cavalheiro, Tese de Doutorado, Unicamp, (1974)
- 42 - Lonsdale, "International Tables for X-Ray Crystallography",
editada por Kynoch Press, Pittsburgh.
- 43 - G.N.Levis e M.Randall, "Thermodynamics", Ap. 5, 660, McGraw-Hill
(1961)
- 44 - J. de Launay, Solid State Phys. 2, 286 (1956)
- 45 - W.Buhrer, T.Schneider e W.Gläser, Solid State Comm.,4, 443 (1966)
- 46 - R. M. Nicklow, G. Gilat, H. C. Smith, L. J. Raubenheimer e
M.K.Wilkinson, Phys. Rev., 164, 922 (1967)
- 47 - S.K.Sinha, Phys. Rev., 143, 422 (1966)
- 48 - A.P.Miller e B.N.Brockhouse, Phys. Rev. Letters, 20, 798 (1960)
- 49 - E. C. Svensson, B.N. Brockhouse e J.M. Rowe, Phys. Rev., 155, 619
(1967)