DINÂMICA DE REDE E PROPRIEDADES TÉRMICAS DE METAIS F.C.C.

LUIZ ANTONIO BERTOLO

ORIENTADOR : PROF. DR. MADAN MOHAN SHUKLA

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

1145

Aos meus pais

e

aos meus avôs

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

Ao Professor Doutor Madan Mohan Shukla pela sua orientação dinâmica e perseverante.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio, interesse e suporte financeiro.

Ao Professor Doutor Paulo Roberto de Paula e Silva pelo estímulo e discussões de algumas partes do presente trabalho.

Às bibliotecárias pelo incentivo e apóio material.

ÍNDICE

CAPITULO I - DINÂMICA DE REDE DE METAIS

I.1 - Introdução 7
I.2 - Aproximação Adiabática e Harmônica 9
I.3 - Matriz Dinâmica 11
I.4 - Domínio do Vetor de Onda $\vec{q}$ 16

CAPITULO II - ESPECTRO DE VIBRAÇÃO DA REDE

II.1 - Introdução 19
II.2 - Teoria do Espectro de Frequências Vibracionais 19
II.3 - Cálculos Aproximados do Espectro de Frequências 22
II.3a - Método de Debye 22
II.3b - Método do Traço do Momento 28
II.3c - Método de Houston 31
II.3d - Método da Amostragem 37
II.3e - Método da Extrapolação 37

CAPITULO III - PROPRIEDADES TERMICAS DOS METAIS

III.1 - Introdução 40
III.2 - Calor Específico 40
III.2a - Teoria Clássica 41
III.2b - Teorias Quânticas 45
III.3 - Fator de Debye-Waller e Deslocamento Quadrático Médio 53
III.3a - Modelo de Debye 63
III.4 - Critério de Lindemann para o Ponto de Fusão 68
III.5 - Temperatura de Debye 71

CAPITULO IV - MODELO DE BHATIA

IV.1 - Introdução 73
IV.2 - Interação Íon-Íon 74
IV.2a - Formalismo Geral 74
IV.2b - Aplicação a Cristais com Estrutura f.c.c. 80
IV.3 - Interação Eletron-Íon 85
IV.4 - Relação entre Constantes Elásticas e Constantes de Força 91

CAPITULO V - MODIFICAÇÃO NO MODELO DE BHATIA 96

CAPITULO VI - CÁLCULOS NUMÉRICOS

VI.1 - Curvas de Dispersão 102

VI.2 - Cálculo do Espectro de Frequências 104

VI.3 - Cálculo do Calor Específico 106

VI.4 - Cálculos Numéricos da Fração γ_m de Lindemann 106

VI.5 - Cálculo do Fator Debye-Waller, Deslocamento Quadrático Médio e Temperatura Característica de Debye 107

VI.6 - Temperatura de Debye 108

CAPITULO VII - RESULTADOS E DISCUSSÕES

VII.1 - Metais Nobres 110

VII.2 - Metais de Transição 115

VII.3 - Alumínio, Tório, Chumbo 119

VII.4 - Cálcio e Estroncio 123

CAPITULO VIII - CONCLUSÃO 124

APÊNDICE A 126

APÊNDICE B 128

APÊNDICE C 130

APÊNDICE D 133

APÊNDICE E 135

APÊNDICE F 138

APÊNDICE G 140

FIGURAS 141

REFERÊNCIAS 158

RESUMO

No presente trabalho, o modêlo de Bhatia, com algumas modificações, é utilizado para o estudo da dinâmica de rede e de algumas propriedades têrmicas de onze metais com estrutura f.c.c.

Foram determinados, teoricamente, para os metais em questão: as curvas de dispersão de fonons ao longo das principais direções de simetria, o calor específico a volume constante, C_v, as curvas $(\theta_D - T)$ obtidos dos dados de C_v, o fator de Debye-Waller $2W$, o deslocamento quadrático mêdio $\langle u^2 \rangle$, as curvas $(\theta_M - T)$ obtidas dos dados do fator de Debye-Waller, e um estudo a respeito do critério de Lindemann para a fusão. A comparação dos resultados teóricos com os experimentais revelam um excelente acôrdo, demonstrando que o modêlo descrito aqui é consideravelmente satisfatório, apresentando, em certos casos, resultados superiores daqueles encontrados por modêlos altamente sofisticado.

CAPITULO 1

DINÂMICA DE REDE DE METAIS

I.1 - Introdução

Um dos mais interessantes fenômenos associados com os cristais são os modos de excitação da sua energia interna. Os quantas desses modos são as quasi-partículas do sólido. Neste trabalho um tipo particular de modo interno — as vibrações da rede — será considerado. Este modo é importante no seu domínio individual (ex:- contribui para o calor específico dos cristais), e é importante - também por causa da sua interação com outros modos de excitação, - i. é, no estudo de propriedades óticas, elétricas e numerosas outras no campo da física do estado sólido. Os estudos experimentais e teóricos da dinâmica das vibrações dos átomos na rede, usualmente chamada de dinâmica de rede, tem sido de interesse para os físicos quase que continuamente durante os últimos sessenta anos,- seguindo a publicação dos trabalhos pioneiros de *Debye*[1] *e Born -von Kármán*[2], em 1912, que conduziram a fundação da teoria moderna da dinâmica de rede e sobre os quais invocaremos neste trabalho, muita atenção. Nos últimos anos passados tem-se aplicado técnicas modernas e poderosas, tanto teóricas quanto experimentais, para o estudo das propriedades dinâmicas das redes cristalinas, e um correspondente acréscimo de interesse nesse campo foi desenvolvido.

Dentro da teoria de dinâmica de rede os metais constituem uma das áreas mais interessantes, dado o esforço que tem sido devotado a eles. É basicamente um problema de muitos corpos, com elétrons interagindo com os íons que constituem a rede e portanto não pode ser resolvido exatamente. É então, imperativo apelar para vá

rias aproximações na tentativa de alguma solução do problema.

Nós descreveremos um metal como um conjunto de caroços iônicos ordenados, entre os quais permeabilizam os elétrons de valência ou condução. O seu Hamiltoniano exato é

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_{i,\ell} U_b(\vec{r}_i - \vec{R}_\ell) + \sum_{i>j}\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} -$$

$$-\sum_\ell \frac{\hbar^2}{2M_\ell}\nabla_\ell^2 + \sum_{\ell>\ell'} U_I(\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell'}) \qquad \text{I.1}$$

onde:

$\vec{r}_i$: vetor posição do i-ésimo elétron.

$\vec{R}_\ell$: vetor posição do ℓ-ésimo íon deslocado do equilíbrio.

M_ℓ : massa do íon localizado na posição $\vec{R}_\ell$

m : massa do elétron

Os índices i e j correm sobre todos os elétrons de valência, enquanto os índices ℓ e ℓ' estendem-se sobre todos os íons.

O primeiro termo é o operador energia cinética para os elétrons, o segundo é a energia potencial devido a interação elétron-íon e o terceiro é a energia potencial devido as interações elétron-elétron. Os últimos dois termos da equação I.1 são, respectivamente, o operador energia cinética dos íons e a energia potencial da interação direta entre os íons. O último, i. é, $U_I(\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell'})$, inclui a repulsão coulombiana entre os íons e interação de "exchange" dos elétrons dos caroços. O termo $U_b(\vec{r}_i - \vec{R}_\ell)$ inclui interação de "exchange" entre os elétrons do caroço e os de condução. As singularidades que surgem por causa da interação coulombiana apresentada em I.1 são evitadas tomando-se a média espacial da energia potencial como zero e excluindo-se

a interação da partícula com ela mesma.

O problema da determinação dos auto valores do Hamiltoniano da equação I. 1 é bastante difícil.

I.2 - Aproximação Adiabática e Harmônica

A *Aproximação Adiabática* introduzida por *Born-Oppenheimer*[3], simplifica consideravelmente o problema, separando os aspectos dinâmicos dos movimentos dos elétrons daqueles dos caroços iônicos. Nesta aproximação os elétrons de valência seguem adiabaticamente os movimentos dos caroços iônicos e presume-se ainda que os elétrons do caroço movem-se rigidamente com os núcleos e não podem ser excitados à energias avaliáveis.

Lançando mão da aproximação adiabática, podemos escrever a equação de Schrödinger para um metal como:

$$\left[H_I(\vec{R}) + E_n(\vec{R}) \right] \chi_{qn}(\vec{R}) = \epsilon_q \chi_{qn}(\vec{R}) \qquad I.2$$

onde:

$$H_I(\vec{R}) = - \sum_{\ell} \frac{\hbar^2}{2M_\ell} \nabla_\ell^2 + \sum_{\ell > \ell'} U_I(\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell'}) \qquad I.3$$

e $E_n(\vec{R})$ é o auto valor da equação de Schrödinger para os elétrons com auto função $\psi_n(\vec{r},\vec{R})$ para uma dada configuração dos núcleos. A função $\chi_{qn}(\vec{R})$ é o coeficiente de expansão da função de onda *total* Φ_q do Hamiltoniano completo com auto valor ϵ_q, em termos de um conjunto completo e ortonormal de auto funções eletrônicas $\psi_n(\vec{r},\vec{R})$.

Denotamos a parte da energia potencial da equação I.2 por

$$V(\vec{R}) = \sum_{\ell > \ell'} U_I(\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell'}) + E_n(\vec{R}) \qquad I.4$$

A energia potencial definida dessa forma, dependendo das coordenadas de todos os íons, atinge seu valor mais baixo (mínimo)

para uma configuração que forma uma rede perfeita (configuração de equilíbrio).

Em termos dos vetores básicos $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$, a posição de equilíbrio dos íons na rede, é em relação à origem em um dos íons,

$$\vec{\ell} = \ell_1 \vec{a}_1 + \ell_2 \vec{a}_2 + \ell_3 \vec{a}_3 \qquad \text{I.5}$$

onde ℓ_1, ℓ_2 e ℓ_3 são quaisquer conjuntos de inteiros que podem ser positivos, negativos ou nulos, dentro de certos limites, os quais denotaremos coletivamente por ℓ. Os átomos constituintes de um sólido executam pequenas oscilações ao redor da posição de equilíbrio como resultado de flutuações térmicas em temperaturas finitas. Seja o deslocamento do átomo da sua posição de equilíbrio denotado por $\vec{u}_\ell$, assim que a posição deslocada, com respeito à origem, é dada por

$$\vec{R}_\ell = \vec{\ell} + \vec{u}_\ell \qquad \text{I.6}$$

Para pequenas oscilações, nós podemos expandir a energia potencial em potências dos deslocamentos em torno das posições de equilíbrio. A série é esperada convergir rapidamente se os deslocamentos são pequenos comparados ao espaçamento interatômico. Para a maioria dos cristais esta condição é bem satisfeita em temperaturas não próximas ao ponto de fusão (melting point). Uma boa aproximação é obtida desprezando-se termos maiores que a segunda potência do deslocamento na série para a energia potencial V, e com isso temos a chamada *Aproximação Harmônica*:

$$V(\vec{R}) = V_0 + \frac{1}{2!} \sum_{\ell,\ell'} \sum_{\alpha,\beta} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_\ell^\alpha \, \partial u_{\ell'}^\beta} \right|_0 u_\ell^\alpha \, u_{\ell'}^\beta \qquad \text{I.7}$$

onde $V_0 = V(\vec{R}_1^0, \vec{R}_2^0, \ldots, \vec{R}_i^0, \ldots)$ é apenas a energia potencial estática (equilíbrio) do cristal.

O subscrito 0 (zero) indica que as derivadas são avalia -

das para a configuração de equilíbrio, onde $\vec{u}_{\ell'} = \vec{u}_{\ell} = 0$, e por isso o termo linear está ausente. O primeiro termo da expansão acima é uma constante.

Somente na aproximação harmônica é que se pode obter resultados para fonons em uma forma fechada

I.3 Matriz Dinâmica

O Hamiltoniano da equação I.2 pode ser escrito, para o caso de um metal monoatômico com um átomo por cela unitária, na aproximação harmônica, por :

$$H = \sum_{\ell,\alpha} \frac{1}{2M} (P_{\ell}^{\alpha})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\ell,\ell'} \sum_{\alpha\beta} u_{\ell}^{\alpha} u_{\ell'}^{\beta} V_{\ell\ell'}^{\alpha\beta} \qquad \text{I.8}$$

onde P_{ℓ}^{α} é a componente cartesiana α do "momentum" e u_{ℓ}^{α} a componente cartesiana α do deslocamento $\vec{u}_{\ell}$ do átomo em $\vec{\ell}$. A quantidade tensorial $V_{\ell\ell'}^{\alpha\beta}$, é a derivada da energia potencial de interação entre os caroços em relação aos deslocamentos.

$$V_{\ell\ell'}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V(\ldots \vec{R}_{\ell} \ldots)}{\partial u_{\ell}^{\alpha} \partial u_{\ell'}^{\beta}} \Bigg|_{(\ldots u_{\ell}^{\alpha} \ldots u_{\ell'}^{\beta} \ldots) = 0} \qquad \text{I.9}$$

A equação I.8 pode ainda ser escrita na forma matricial seguinte:

$$H = \sum_{\ell} \frac{1}{2M} \vec{P}_{\ell}^{2} + \frac{1}{2} \sum_{\ell,\ell'} \vec{u}_{\ell}^{\dagger} \cdot \overleftrightarrow{V}_{\ell\ell'} \cdot \vec{u}_{\ell'} \qquad \text{I.10}$$

onde $\vec{P}_{\ell}$ e $\vec{u}_{\ell}$ são matrizes colunas 3 x 1,

$$\vec{\vec{V}}_{\ell,\ell'} = \begin{bmatrix} V^{xx}_{\ell\ell'}, & V^{xy}_{\ell\ell'}, & V^{xz}_{\ell\ell'}, \\ V^{yx}_{\ell\ell'}, & V^{yy}_{\ell\ell'}, & V^{yz}_{\ell\ell'}, \\ V^{zx}_{\ell\ell'}, & V^{zy}_{\ell\ell'}, & V^{zz}_{\ell\ell'}, \end{bmatrix} , \qquad \text{I.11}$$

e $\vec{P}^{\dagger}_{\ell}$ e $\vec{u}^{\dagger}_{\ell}$ são matrizes conjugadas hermitianas de $\vec{P}_{\ell}$ e $\vec{u}_{\ell}$, ou seja, matrizes linhas 1 x 3.

No caso de uma rede com uma base a equação I.10 torna-se

$$H = \sum_{\ell,b} \frac{1}{2M_b} \vec{P}^2_{\ell,b} + \frac{1}{2} \sum_{\ell b,\ell' b'} \vec{u}^{\dagger}_{\ell b} \cdot \vec{\vec{V}}_{\ell b,\ell' b'} \cdot \vec{u}_{\ell' b'} \qquad \text{I.12}$$

onde a posição do átomo é dado por $\vec{\ell} + \vec{b}$, sendo $\vec{\ell}$, o vetor de posição da cela unitária e $\vec{b}$ o vetor de posição do átomo na base.

Podemos, resolver o problema classicamente, através dos formalismos de Hamilton, de Lagrange ou de Newton, para tanto vamos escrever a equação I.12 na forma:

$$H = \sum_{\alpha} \sum_{\ell,b} \frac{1}{2M_b} (P^{\alpha}_{\ell,b})^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{\ell b,\ell' b'} V^{\alpha\beta}_{\ell b\ell' b'} u^{\alpha}_{\ell b} u^{\beta}_{\ell' b'} \qquad \text{I.13}$$

No formalismo de Hamilton encontramos as equações de movimento do íon na posição de equilíbrio $\vec{\ell} + \vec{b}$ e cujo deslocamento é $\vec{u}_{\ell b}$, da seguinte forma:

$$M_b \ddot{u}^{\alpha}_{\ell b} = - \frac{\partial H}{\partial R_{\ell b}} = - \sum_{\beta} \sum_{\ell',b'} V^{\alpha\beta}_{\ell b\ell' b'} u^{\beta}_{\ell' b'} \qquad \text{I.14}$$

Existem tantas equações deste tipo quantos forem os átomos da base.

O fator $V^{\alpha\beta}_{\ell b\ell' b'}$, é para uma primeira aproximação, a componente cartesiana α da força (com sinal menos) que age no átomo situado em $\vec{\ell} + \vec{b}$, quando no átomo em $\vec{\ell}' + \vec{b}'$ produzimos um deslocamento unitário ao longo da direção β, com todos os outros átomos fixos nas suas posições de equilíbrio. Chamamos $V^{\alpha\beta}_{\ell b\ell' b'}$, que são as derivadas de segunda ordem da energia potencial com respeito aos deslocamentos atômicos, na configuração de equilíbrio, de *Constantes de Força*. Da sua definição, equação I.9, nós temos que $V^{\alpha\beta}_{\ell b\ell' b'}$ satisfaz a condição de simetria:

$$V^{\alpha\beta}_{\ell b \ell' b'} = V^{\beta\alpha}_{\ell' b' \ell b} \quad , \qquad \text{I.15}$$

porque o valor de uma derivada parcial mista é independente da ordem em que as derivadas são tomadas.

Existem, entretanto, relações adicionais entre as constantes de força que podem ser estabelecidas explicitamente, e elas caem em duas categorias. Na primeira categoria estão as relações gerais que são impostas pela invariança da energia potencial com respeito às translações e rotações de corpo rígido, e que são válidas para todas as coleções de átomos, se os átomos constituintes estão localizados nos pontos da rede de um cristal ou não, i. é, os seus resultados se aplicam também a qualquer coleção de um número finito de átomos cuja energia potencial total é uma função das suas posições instantâneas. Na segunda categoria estão as relações que são impostas, pela estrutura especial e simetria de um cristal particular.

Uma relação que sai da segunda categoria de restrições sobre as constantes de força é que $V^{\alpha\beta}_{\ell b \ell' b'}$ depende de ℓ e ℓ' somente através de sua diferença: I.16

$$V^{\alpha\beta}_{\ell b \ell' b'} = V^{\alpha\beta}(\ell - \ell' b, 0 b') = V^{\alpha\beta}(0b, \ell' - \ell b') = V^{\alpha\beta}_{\ell - \ell' b b'},$$

Da primeira categoria temos mais duas relações restritivas:

$$\sum_{\ell'} V^{\alpha\beta}(\ell - \ell' b, 0 b') = 0 \qquad \text{I.17}$$

pois se provocamos uma translação uniforme à rede toda a equação I.14 resulta na equação I.17. A outra restrição é a invariança sob rotação de corpo rígido da rede como um todo

$$\sum_{\ell'} V^{\alpha\beta}(\ell-\ell'b,0b')\ (\ell b-\ell'b')_\lambda = \sum_{\ell'} V^{\alpha\lambda}(\ell b-\ell'b')_\beta \qquad \text{I.18}$$

As demonstrações das citadas propriedades encontram-se na referência 5.

Como α e β podem tomar valores iguais a 1, 2 e 3, $V_{\ell-\ell'bb'}$ representam matrizes 3 x 3 cujos elementos são as constantes de força, $V^{\alpha\beta}_{\ell-\ell'bb'}$, associadas com diferentes deslocamentos relativos de pares de átomos.

A equação I.14 corresponde ao movimento de um átomo; se consideramos os demais vamos ter um conjunto infinito de equações diferenciais lineares simultâneas. Sua solução é simplificada pela periodicidade da rede e pela equação I.16. Com isso podemos fixar nossa atenção ao movimento dos átomos dentro de uma cela unitária somente. A equação I.14 pode então ser escrita como:

$$M_b\ \ddot{u}^{\alpha}_{\ell b} + \sum_{\ell',b'} \sum_{\beta} V^{\alpha\beta}_{\ell-\ell'bb'}\ u^{\beta}_{\ell'b'} = 0 \qquad \text{I.19}$$

para os n_b átomos na cela unitária situada em $\vec{\ell}$.

É interessante às vezes adotar as variáveis reduzidas:

$$z^{\alpha}_{\ell b} = \sqrt{M_b}\ \ u^{\alpha}_{\ell b} \quad , \qquad \text{I.20}$$

obtendo-se para a equação I.19, o seguinte:

$$\ddot{z}^{\alpha}_{\ell b} + \sum_{\ell',b'} \sum_{\beta} T^{\alpha\beta}_{L,bb'}\ z^{\beta}_{\ell'b'} = 0 \qquad \text{I.21}$$

onde $L = \ell - \ell'$ e

$$T^{\alpha\beta}_{L,bb'} = \left(\frac{1}{M_b M_{b'}}\right)^{\frac{1}{2}}\ V^{\alpha\beta}_{\ell-\ell'bb'} \qquad \text{I.22}$$

Vamos agora propor uma solução para equação I.21, do tipo

$$z^{\alpha}_{\ell b} = Z^{\alpha}_{b} \exp\{i(\omega t - \vec{q}.\vec{R}^{0}_{\ell})\} \qquad I.23$$

para cada átomo $\vec{b}$ na cela $\vec{\ell}$, onde $\vec{q}$ é um vetor de propagação com magnitude igual a $\frac{2\pi}{\lambda}$, sendo λ o comprimento de onda das ondas formadas pelas vibrações da rede.

A equação I.23 representa uma onda plana de amplitude Z^{α}_{b} que depende da magnitude de $\vec{q}$, e para cada átomo na cela esta amplitude pode ser um número complexo, diferindo em magnitude e fase, uma vez que a equação I.21 não pode ser resolvida por uma única onda plana.

Substituindo a equação I.23 nas equações do tipo I.21 temos:

$$\omega^2 Z^{\alpha}_{b} = \sum_{b'} \sum_{\beta} Z^{\beta}_{b'} \sum_{L} T^{\alpha\beta}_{Lbb'} \exp\{-i\vec{q}.(\vec{R}^{0}_{\ell',b'} - \vec{R}^{0}_{\ell b})\} \qquad I.24$$

ou

$$\omega^2 Z^{\alpha}_{b} = \sum_{b',\beta} D^{\alpha\beta}_{bb'}(\vec{q})\, Z^{\beta}_{b'}, \qquad I.25$$

onde

$$D^{\alpha\beta}_{bb'}(\vec{q}) = \sum_{L} T_{L,b,b'} \exp\{-i\vec{q}.(\vec{R}^{0}_{\ell'} - \vec{R}^{0}_{\ell})\} \qquad I.26$$

Esta é a forma canônica da *Matriz Dinâmica* para a estrutura cristalina. Para cada valor de $\vec{L}$ é uma matriz de dimensão n_b onde cada elemento são as submatrizes 3 x 3 associadas às constantes de força devido ao par de átomos ℓb e $\ell' b'$.

Nós reduzimos então o problema de resolver um conjunto infinto de equação de movimento I.14 ao problema de resolver um conjunto de $3n_b$ equações lineares homogêneas nas $3n_b$ incógnitas, os Z^{α}_{b}. Esta redução é uma consequência da periodicidade da rede co

mo foi expresso pela equação I.16, pois se $V^{\alpha\beta}_{\ell b \ell', b}$, não fosse uma função somente de $|\vec{\ell} - \vec{\ell}'|$, mas dependesse de $\vec{\ell}$ e $\vec{\ell}'$ separadamente os coeficientes de $D^{\alpha\beta}_{bb}, (\vec{q})$ não poderiam ser independentes de $\vec{\ell}$.

A condição para que o conjunto de equações I.25 tenha - uma solução não trivial é que o determinante dos coeficientes se anule, i. é,

$$| D^{\alpha\beta}_{bb}, (\vec{q}) - \omega^2 I | = 0 \qquad \text{I.27}$$

onde I é a matriz unidade de dimensão $3n_b$.

Esta equação determinantal restringe as possíveis fre- - quências. Ela é chamada de *Equação Secular* e é da ordem $3n_b$ em ω^2. As $3n_b$ soluções para cada $\vec{q}$ serão denotadas por $\omega^2_j(\vec{q})$ onde $j = 1, 2, 3, \ldots, 3n_b$. Destas soluções, tres tendem ao vàlor zero quando o comprimento de onda λ tende ao infinito e as outras $(3n_b - 3)$ soluções tendem a valores constantes de ω^2. As solu- - ções gerais do primeiro tipo são denominadas acústicas, as do outro tipo são referidas como óticas.

É fácil mostrar que:

$$\{D^{\alpha\beta}_{bb}, (\vec{q})\}^* = D^{\beta\alpha}_{bb}, (\vec{q}) \qquad \text{I.28}$$

o que demonstra que a matriz $D(\vec{q})$ é Hermitiana e os seus valores- próprios ou auto valores são reais.

Uma discussão mais detalhada da matriz dinâmica encontra -se na referência 5.

I.4 Domínio do Vetor de Onda $\vec{q}$

Até o presente momento não colocamos nenhuma restrição - a respeito dos valores que o vetor de onda $\vec{q}$ possa assumir. É

claro que eles serão determinados pelas condições de contorno impostas nas componentes dos vetores deslocamentos $\vec{u}_{\ell b}$.

Os diferentes valores de $\vec{q}$ são aqui determinados pelas bem conhecidas condições cíclicas de Born - von Kármán em $\vec{u}_{\ell b}$. Esta condição é melhor expressada se nós introduzimos uma rede recíproca com vetores básicos $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ definidos por:

$$\vec{a}_i . \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \qquad \text{I.29}$$

Além disso, os valores $\vec{q}$ permitidos são dados por:

$$\vec{q} = \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{h_i}{L_i} \right) \vec{b}_i \qquad \text{I.30}$$

onde $L_i \vec{a}_i$ são as dimensões das unidades repetidas de Born - von - Kármán. É óbvio que a adição de um vetor da rede recíproca a $\vec{q}$ deixa o valor de $\vec{u}$ inafetado. Todas as soluções do problema serão obtidas restringindo-se o vetor de onda $\vec{q}$ a uma cela unitária da rede recíproca, i. é, $0<h_i<L_i$. Além disso, existem $L_1 L_2 L_3 = N$ diferentes valores permitidos de $\vec{q}$ uniformemente - distribuidos em uma cela unitária do espaço recíproco com densidade igual a $N/(\vec{b}_1 . \vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = V_c / 8\pi^3$ onde V_c é o volume do cristal todo.

Para N grande, a distribuição aproxima-se a um contínuo e o somatório sobre $\vec{q}$ pode ser trocada por uma integração sobre $\vec{q}$:

$$\sum_{\vec{q}} \rightarrow \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int d^3q \qquad \text{I.31}$$

Em vez de escolher a cela unitária no espaço recíproco - como domínio de $\vec{q}$, é conveniente usar uma zona de Brillouin, que explicitamente dispõe a simetria da rede recíproca.

A discussão acima (das vibrações da rede) foi baseada na

mecânica clássica. Para uma descrição mecânico-quântica, o Hamiltoniano harmônico, para a rede cristalina, pode ser quantizado na forma de segunda quantização na teoria de campo[6]. Isto conduz a uma descrição das vibrações da rede em termos de fonons, que podem ser imaginados como os quantas viajantes da energia vibracional. Um fonon pode estar em vários estados estacionários rotulados pelos números quânticos q,p. No cálculo da equação I.27 podemos lançar mão da teoria clássica ou quântica já que os operadores quânticos ficarão restritos à Z_b^α e este por sua vez não ocorre naquela equação.

Os termos de ordem maior que u^2, ou os termos anharmônicos que foram negligenciados na expansão da energia potencial em I.7, dão origem à interação das ondas de redes da aproximação - harmônica. A interação entre as ondas de rede (interação fonon--fonon) é uma condição "sine qua non" para o entendimento de vários efeitos físicos tais como a expansão térmica, a resistividade térmica, e o alargamento e deslocamento dos picos de um fonon no experimento de espalhamento inelástico de neutrons. Note-se que as frequências $\omega_p(\vec{q})$ para um dado $\vec{q}$,p são diferentes para diferentes temperaturas, por causa das constantes de rede, das quais estas frequências dependem, variam com a temperatura. Em cada temperatura, nós expandiríamos a energia potencial em potências dos-deslocamentos dos átomos das novas posições de equilíbrio e as - constantes de força devem ser avaliadas para estas novas posições. As constantes de força dependentes da temperatura definidas deste modo são usadas como na aproximação harmônica. Parece assim, que uma parte dos efeitos anharmônicos já está incluída nas frequências $\omega_p(\vec{q})$.

CAPITULO II

ESPECTRO DE VIBRAÇÃO DA REDE

II.1 - Introdução

No capítulo I, vimos que a dinâmica das vibrações dos átomos na rede ficava reduzida a solução de uma equação de auto valores da matriz dinâmica $D_{bb'}$. Desde que o número de átomos em um cristal é muito grande e os auto valores são muito densos e limitados, é mais conveniente trabalhar com uma função distribuição de frequência, ou espectro de frequências, que com frequências individuais.

Todas as propriedades físicas dos cristais que dependem do movimento das partículas constituintes requerem para sua explanação detalhada um conhecimento da forma real do espectro de frequências.

II.2 - Teoria do espectro de frequências vibracionais

Desde que para cada $\vec{q}$, existe um conjunto correspondente de frequência, nós podemos definir a distribuição de frequências $g(\omega)$ em cada elemento de volume no espaço $\vec{q}$, de modo que $g(\omega)d\omega$ é o número de frequências entre ω e $\omega+d\omega$, i. é, entre duas superfícies de frequências constantes no espaço $\vec{q}$ com frequências ω e $\omega+ d\omega$. Para se obter $g(\omega)d\omega$ basta determinar o volume no espaço $\vec{q}$ compreendido entre as superfícies $\omega(\vec{q})$ e $\omega+d\omega$ e dividir pelo "volume" ocupado por cada modo.

Considerando-se condições de contorno periódicas, os modos permitidos estão igualmente espaçados no espaço $\vec{q}$. Como existem N possíveis modos em cada ramo e o volume da zona de Brillouin é igual a $\frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}$, onde Ω_0 é o volume da cela unitária no espaço real, então o "volume" v_m ocupado por cada modo é dado por

$$v_m = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0 N} = \frac{(2\pi)^3}{V_c} \qquad \text{II.1}$$

sendo V_c o volume do cristal. Assim sendo, a função distribuição de frequências será dada por:

$$g(\omega)d\omega = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{\omega,\omega+d\omega} d^3q \qquad \text{II.2}$$

onde a integral é feita no espaço $\vec{q}$ entre as superfícies $\omega(\vec{q}) = \omega$ e $\omega(\vec{q}) = \omega + d\omega$. A definição acima é para cada ramo da relação de dispersão $\omega(\vec{q})$.

Se dS_q é o elemento da superfície $\omega(\vec{q}) = \omega$, então o elemento de volume d^3q pode ser escrito como $dS_q\, dq_\perp$, sendo $dq_\perp$ o deslocamento normal à superfície. Como a direção do gradiente de $\omega(\vec{q})$ é perpendicular à superfície de frequência constante então

$$\left| \frac{d\omega}{d\vec{q}} \right| dq_\perp = d\omega \qquad \text{II.3}$$

ou seja

$$g(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \iint_{\omega=cte.} \frac{dS_q}{|\nabla\{\omega(q)\}|} \qquad \text{II.4}$$

Obviamente, para se obter a função distribuição de frequências completa deve-se somar sobre todos os possíveis ramos.

Da equação II.4 podemos observar que g (ω) apresentará singularidades nos pontos onde:

$$| \nabla \{\omega(\vec{q})\} | = 0 \qquad \text{II.5}$$

i. é, onde a velocidade de grupo das "ondas" de rede é zero. Ela implica que onde $\omega(\vec{q})$ tem um valor extremo, a função distribuição de frequências apresentará uma singularidade. Esses pontos são - denominados pontos críticos e as singularidades são normalmente - chamadas singularidades de van Hove. Elas não são sérias, mas - sempre ocorrem. É bastante difícil localizar as posições dessas- singularidades numa curva $g(\omega)$. Entretanto, isso não é tão crucial, visto que elas não afetam as propriedades termodinâmicas de uma maneira séria. Elas ocorrem em ramos individuais e como a - função distribuição de frequências total é composta pela contri-- buição de todos os ramos, então a contribuição dos outros ramos - aparece como um"background". Um excelente estudo a respeito dessas singularidades pode ser encontrado na referência 5.

A determinação experimental da função distribuição de frequências só é possível em alguns poucos casos. A medida das secções de choque de espalhamento inelástico de neutrons nos dá diretamente essa função[6,7]. Entretanto, é pequeno o número de subs-- tâncias que apresentam apreciável seção de choque e a resolução - em energia das experiências com espalhamento é bastante pobre para revelar detalhes minuciosos de $g(\omega)$. Vanádio, titânio e níquel, entretanto, tem sido estudado com sucessos por esse processo. Para as outras substâncias a função $g(\omega)$ calculada só pode ser testada comparando os valores calculados de algumas propriedades termodinâmicas que dependem de $g(\omega)$, como por exemplo, o calor específico, com os dados experimentais.

O espectro de frequências reais (exatos) são tão complexos que formas aproximadas são ainda de considerável importância- prática no cálculo de quantidades como calor específico, amplitu-

de das vibrações atômicas em cristais, fator de Debye-Waller,etc.

II.3 - Cálculos aproximados do espectro de frequências

II.3a- Método de Debye

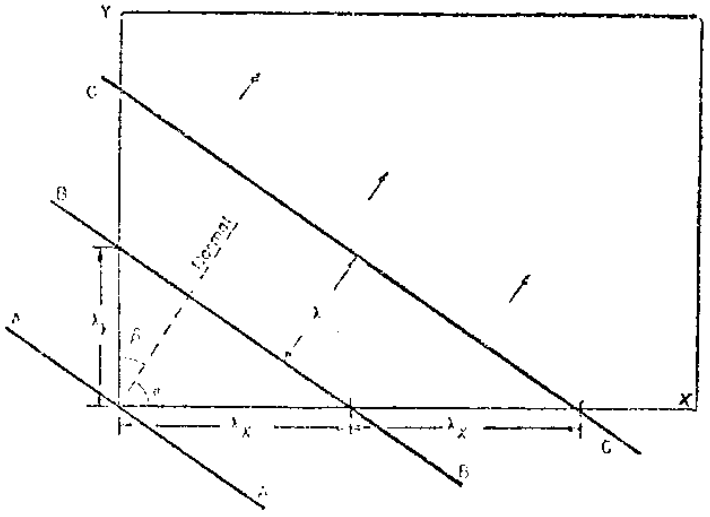
No passado, muitos trabalhos foram feitos com um espectro aproximado de frequências introduzido por Debye[1] em 1912, encarando o sólido como um contínuo elástico não dispersivo.

A derivação original de Debye foi para a distribuição dos modos normais de um sólido esférico. Weyl[8] mostrou que o cálculo para qualquer forma de corpo dará a mesma distribuição assintótica das frequências dos modos normais, uma vez estabelecido o comprimento do corpo ser suficientemente grande. Os termos de erros serão sempre da ordem da razão do número de átomos na superfície pelo número de átomos total no sólido, e daí vai a zero quando o comprimento do sólido cresce sem limites. O trabalho de Weyl é completamente matemático, tratando de soluções de equações diferenciais e foi estimulado por uma nota feita por Lorentz: - desde que as propriedades termodinâmicas dos sólidos são independentes da forma da amostra, deve existir algum teorema matemático concernente a independência da distribuição dos auto valores de certas equações diferenciais da forma do contorno da região a qual os auto valores correspondem.

Nós seguiremos à procura da distribuição dos modos normais em um cubo.

Consideremos ondas estacionárias em uma caixa cúbica de aresta L e volume $\Omega = L^3$. A caixa possuirá muitas ondas estacio-

nárias com frequências indo até uma máxima ν_D. Por serem as ondas estacionárias, elas devem satisfazer a condição de contôrno - de possuirem nodos nas paredes (diferentes das cíclicas). Esta - condição limita o número de modos em que as ondas podem ser formadas a um valor finito. Suponhamos uma onda de comprimento de onda λ. Sejam α e β os ângulos que as frentes desta onda fazem com os eixos x e y, respectivamente. Ao longo do eixo x temos um comprimento de onda efetivo $\lambda_x = \lambda / \cos \alpha$, enquanto ao longo de y temos $\lambda_y = \lambda / \cos \beta$. Se γ é o ângulo que as frentes formam com o - eixo z então $\lambda_z = \lambda / \cos \gamma$.



The relation between λ, λ_x, λ_y, α, and β.

Se nós escrevermos $q_x = 1/\lambda_x$, $q_y = 1/\lambda_y$, $q_z = 1/\lambda_z$, nós vemos que q_x, q_y, q_z são as componentes cartesianas de um vetor $\vec{q}$ de magnitude $1/\lambda$, que é normal à frente de onda, i. é, o chamado-vetor de propagação. Sejam n_x, n_y e n_z os números de meios com-primentos de onda ao longo dos eixos x, y e z, respectivamente. Daí,

$$n_x \frac{\lambda_x}{2} = L \quad , \quad n_y \frac{\lambda_y}{2} = L \quad , \quad n_z \frac{\lambda_z}{2} = L$$

onde n_x, n_y e n_z são inteiros e dados por:

$$n_x = \frac{2L}{\lambda_x} = \frac{2L\cos\alpha}{\lambda} = 2Lq_x$$

$$n_y = \frac{2L}{\lambda_y} = \frac{2L\cos\beta}{\lambda} = 2Lq_y$$

$$n_z = \frac{2L}{\lambda_z} = \frac{2L\cos\gamma}{\lambda} = 2Lq_z$$

Segue então que:

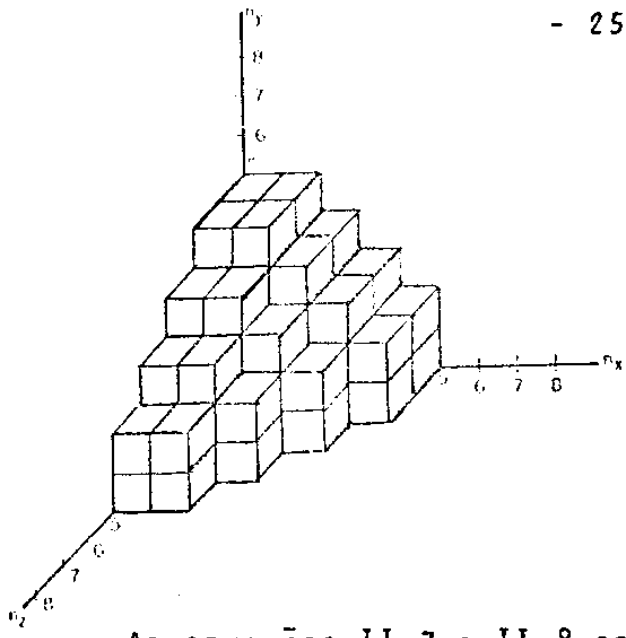
$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 4L^2q^2 \qquad \text{II.6}$$

Para cada vetor $\vec{q}$, existe um modo de vibração longitudinal e dois transversais, para um meio isotrópico. Usualmente a velocidade U_l das ondas longitudinais é duas ou três vezes maiores que a velocidade U_t das ondas transversais. Como $q=\nu/U_l$ e $q = \nu/U_t$ para as ondas longitudinais e transversais respectivamente, temos a seguinte relação entre a frequência e os números quânticos n_x, n_y e n_z.

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 4L^2\nu^2/U_l^2 \qquad \text{II.7}$$

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 4L^2\nu^2/U_t^2 \qquad \text{(2 vezes)} \qquad \text{II.8}$$

Vamos agora examinar as equações II.7 e II.8 no "espaço dos números quânticos". Os números n_x, n_y e n_z são inteiros positivos e servem como coordenada para localizar pontos no octante positivo do sistema de coordenadas mostrado abaixo.



As equações II.7 e II.8 seriam equações de esferas de raios $2L\nu/U_l$ ou $2L\nu/U_t$ se n_x, n_y e n_z assumissem valores contínuos, positivos e negativos. Realmente, as coordenadas n_x, n_y e n_z localizam pontos discretos na superfície do octante de uma esfera cujo quadrado do raio deve ser expresso como a soma dos quadrados de três inteiros. Desde que L, U_l e U_t são constantes, ν deve variar descontinuamente. Para grandes números quânticos ($\approx 10^{23}$), entretanto, ν parece variar quase continuamente. O volume do octante da esfera é $(1/8).(4\pi/3).(2L\nu/U_l)^3$ para as ondas longitudinais. Expressões similares são válidas para as duas ondas transversais. Cada das quantidades n_x, n_y e n_z variam por passos unitários. Cada dos três inteiros determinam um cubo no espaço dos números quânticos. Para um raio suficientemente grande, o octante da esfera será preenchido com um número grande de cubos unitários, grande assim que as descontinuidades da superfície possa ser ignorada. Neste caso o número de cubos unitários contidos no octante da esfera é apenas o volume do octante da esfera dividido pelo volume do cubo unitário.

Nós podemos agora calcular a função $g(\nu)$, a fração dos modos normais com frequências no intervalo $(\nu,\nu+d\nu)$. Para este propósito nós notamos que o número de modos com frequências menor que ν vindo dos modos transversais é apenas duas vezes o números-

inteiros positivos (n_x, n_y, n_z), que obedecem

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \leq \frac{4L^2\nu^2}{U_t^2} \qquad \text{II.9}$$

que é duas vezes o número de pontos (n_x, n_y, n_z) contido dentro do octante da esfera de raio $(4L^2\nu^2/U_t^2)$. Assim o número de modos transversais com frequências menores que ν é

$$N_t(\nu) = 2\,\frac{1}{8}\,\frac{4\pi}{3}\,\left(\frac{2L\nu}{U_t}\right)^3 \qquad \text{II.10}$$

Similarmente, o número de modos longitudinais com frequências menores que ν é

$$N_l(\nu) = \frac{1}{8}\,\frac{4\pi}{3}\,\left(\frac{2L\nu}{U_l}\right)^3 \qquad \text{II.11}$$

Se nós denotarmos a soma $N_t(\nu)$ e $N_l(\nu)$ por $N(\nu)$ então

$$N(\nu) = \frac{1}{8}\,\frac{4\pi}{3}\,\left\{\left(\frac{2L\nu}{U_l}\right)^3 + 2\left(\frac{2L\nu}{U_t}\right)^3\right\} \qquad \text{II.12}$$

Da equação II.12 vemos que $N(\nu)$ cresce sem limites quando ν cresce. Entretanto, um sólido real pode ter somente $3n_bN$ frequências de modos normais, onde n_b é o número de átomos na cela unitária e N o número de celas no cristal. Assim para fazer o modelo de Debye significativo para um sólido real nós devemos cortar o crescimento de $N(\nu)$ após o ponto onde ele é igual a $3n_bN$. Isto é,

$$\frac{1}{8}\,\frac{4\pi}{3}\left\{\left(\frac{2L\nu_D}{U_l}\right)^3 + 2\left(\frac{2L\nu_D}{U_t}\right)^3\right\} = 3n_bN$$

como L agora é o comprimento do cristal, temos

$$\frac{4\pi}{3}\,V_c\nu_D^3\,\left\{\frac{1}{U_l^3} + \frac{2}{U_t^3}\right\} = 3n_bN \qquad \text{II.13}$$

Então,

$$\nu_D = \left(\frac{9n_bN}{4\pi V_c}\right)^{\frac{1}{3}}\left\{\frac{1}{U_l^3} + \frac{2}{U_t^3}\right\}^{-\frac{1}{3}} \qquad \text{II.14}$$

Em termos desta frequência, $N(\nu)$ torna-se

$$N(\nu) = 3n_b N \, (\nu/\nu_D)^3 \qquad 0 \leq \nu \leq \nu_D$$
$$= 3n_b N \qquad \nu > \nu_D \qquad \text{II.15}$$

Da sua definição sabemos que o espectro de frequências é dado em termos de $N(\nu)$ pela relação:

$$g(\nu)d\nu = N(\nu+d\nu) - N(\nu) = N'(\nu)d\nu \qquad \text{II.16}$$

no limite com $d\nu \to 0$.

Combinando as equações II.15 e II.16 nós obtemos finalmente a aproximação parabólica de Debye para o espectro de frequência de um sólido.

$$g(\nu) = \frac{9n_b N}{\nu_D^3} \nu^2 \qquad 0 \leq \nu \leq \nu_D$$
$$= 0 \qquad \nu > \nu_D \qquad \text{II.17}$$

Deve ser enfatizado que ν_D é uma frequência limite e artificial que conduz a uma correta normalização de $g(\nu)$ e exibe nenhuma relação simples com a frequência máxima verdadeira do cristal.

Tentativas tem sido feitas de tempo em tempo para aperfeiçoar o espectro de Debye como dado pela equação II.17, mas elas faltam com a simplicidade dada pela equação II.17 que é muito útil para propósitos computacionais.

O espectro de frequência de Debye, na sua forma original é um espectro fenomenológico e envolve tres suposições básicas:

1. O sólido é isotrópico.

2. Não ocorre dispersão da onda no meio, i. é, a frequência é proporcional ao vetor de onda.

3. Os três ramos são degenerados.

Na prática real nenhuma destas é estritamente aplicável.

A fórmula de Debye trabalha bem para a maioria dos sólidos. Contudo nós devemos notar que na derivação da fórmula de Debye nós fizemos drásticas suposições. A função distribuição de frequências $g(\nu)$ é assumida ser proporcional a ν^2 até um valor máximo ν_D. Cálculos exatos mostram que $g(\nu)$ é proporcional a ν^2 somente perto de $\nu=0$ (onde o material comporta-se como um contínuo elástico) nos modos acústicos. A curva exata de $g(\nu)$ para um material apresenta pontos críticos e um comportamento diferente daquele previsto por Debye, aparecendo contribuições de ramos com diferentes polarizações e diferentes velocidades. O espectro se estende além de ν_D e nas altas frequências aparece um pico devido à dispersão perto da superfície da zona de Brillouin.

O sucesso do modelo de Debye repousa no fato dele trabalhar bem nos limites das baixas temperaturas e que no limite das altas temperaturas qualquer espectro propriamente normalizado dá o resultado da equipartição para o calor específico, onde o modelo de Debye teve a sua maior e mais comum aplicação.

Passaremos agora ao estudo do método do traço do momento para o cálculo do espectro de frequências.

II.3b- Método do traço do momento

Montroll[9] foi quem propôs este método por volta de 1942. O método consiste essencialmente em expandir a função distribuição em polinômios de Legendre e obter os coeficientes de expansão diretamente da matriz dinâmica D. Assim

$$g(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_n(\omega/\omega_m) \qquad \text{II.18}$$

onde ω_m é a frequência máxima. Os coeficientes de expansão a_n, são dados por

$$a_n = \frac{2}{2n+1} \int_{-1}^{1} g(\omega_m x) P_n(x) dx \qquad \text{II.19}$$

Desde que $g(\omega)$ é uma função par (para $\omega<0$, $g(\omega)$ é definido por $g(-\omega) = g(\omega)$) de ω, somente os coeficientes pares, a_{2n}, serão não nulos. Assim:

$$a_{2n} = \frac{4}{4n+1} \int_{0}^{1} g(\omega_m x)\ P_{2n}(x) dx \qquad \text{II.20}$$

O momento par, μ_{2n} , do espectro de frequência é definido por

$$\mu_{2n} = \omega_m^{2n+1} \int_{0}^{1} g(\omega_m x)\ x^{2n}\ dx \qquad \text{II.21}$$

Desde que $P_{2n}(x)$ contém somente potências pares de x, nós obtemos a seguinte expressão simbólica para os coeficientes a_{2n} na equação II.18, combinando as equações II.19 e II.21:

$$\omega_m\ a_{2n} = \frac{2}{4n+1}\ P_{2n}(x)\Big|_{x^{2n}=\mu_{2n}}$$

Como Montroll mostrou μ_{2n} é dado por:

$$\mu_{2n} = \frac{1}{3Nn_b} \sum_{\vec{q}} Tr\ \{\ D^n(\vec{q})\ \} \quad , \qquad \text{II.22}$$

onde $Tr\{\ D^n(\vec{q})\}$ representa o traço da n-ésima potência da matriz dinâmica.

Obtido o momento μ_{2n} podemos facilmente obter os coeficientes a_{2n}. O método do momento tem sido usado por Montroll para calcular o espectro de frequência para uma rede quadrada bidimensio-

nal e das redes b.c.c. e cúbica simples. Galard e Jura[10] (1954) usaram o método dos momentos para calcular o espectro de frequências de cristais f.c.c.. A grande vantagem do método é que ele nos dá uma expressão analítica para $g(\omega)$. Entretanto, ele é pouco preciso nas vizinhanças de uma singularidade, devido à convergência lenta da expansão em Polinômios de Legendre.

Thirring[11] em 1914 foi o primeiro a fazer uso dos momentos para encontrar uma expansão para o calor específico em altas temperaturas em potências inversas desta. Ele fez uso de um modelo de Born von Kármánn[2], desenvolvido na mesma época para uma rede de Bravais cúbica simples para estudar o calor específico, e as constantes foram ajustadas aos dados elásticos. Para tanto Thirring mostrou que era suficiente construir somente o determinante secular para as frequências de vibração e que não era necessário conhecer o espectro vibracional. Isto levou a um importante desenvolvimento da dinâmica de rede, i. é, a uma extensão do modelo de Born von Kármánn à uma teoria geral da vibração dos cristais. Isto foi feito em 1923 por Born[12] onde inicialmente tomou forças centrais. Esta teoria foi ainda generalizada por Born e Begbie[13] em 1947.

Em vez de expandir a função distribuição em polinômios de Legendre pode-se expandi-la em funções senos e cossenos. O uso dos polinômios de Legendre tem uma vantagem sobre os outros métodos analíticos porque os coeficientes de expansão podem ser calculados em termos dos momentos os quais podem ser obtidos calculando-se o traço de D e suas potências. Entretanto, recentemente foi notado por Aggarwal et. al.[14] em 1965 e por Mahanty[15] em 1966 que com ajuda de computadores eletrônicos não é difícil de calcular os coeficientes de expansão das séries de Fourier e tem sido observado que a convergência da série é muito mais rápida.

II.3c- Método de Houston

Um outro método aproximado para calcular o espectro de frequências e, por extensão, propriedades termodinâmicas de cristais cúbicos foi introduzido por Houston em 1948. Embora este método tenha o defeito de introduzir singularidades espúrias no espectro, o mesmo tem alcançado popularidade porque ele dá melhores resultados em baixas frequências e além disso é valioso para o cálculo das propriedades termodinâmicas em baixas temperaturas.

A equação secular para as frequências de vibração de uma rede cristalina pode sempre ser reduzida a uma equação de ordem $3n_b$ no quadrado das frequências. Para uma rede monoatômica esta é uma equação cúbica, dando as frequências de vibrações em termos dos vetores de propagação. Os diferentes vetores de propagação preencherão uniformemente o espaço em uma zona de Brillouin da rede recíproca. Daí, o problema é resolver esta equação cúbica para achar as frequências como uma função das coordenadas dentro desta zona. A equação pode sempre ser resolvida, no mínimo numericamente, para um ponto específico. Resolver a equação para bastante pontos para dar uma distribuição de frequências é que requer labor.

Ao longo de qualquer raio vetor do centro na rede recíproca a frequência é uma função somente da distância, $\omega = \omega(q)$. Se a equação é resolvida ao longo desta linha particular a solução pode ser invertida para dar a distância da origem ao ponto em que a frequência tem qualquer valor assumido, $q = q(\omega)$. A quantidade $q^2 \frac{dq}{d\omega} d\omega$ dará então o número de pontos, por unidade de angulo sólido no espaço do vetor de propagação, cujas frequências de vibração estão entre ω e $\omega+d\omega$, e que estão muito próximas da linha ao longo da qual a equação foi resolvida. Pode-se imaginar um estreito cone ao longo desta linha, e uma função $g_J(\omega,\theta,\phi)$ que dá a distribuição de fre

quências para o j-ésimo ramo do espectro total nesta particular direção. Se a equação secular pode ser resolvida ao longo de um grande número de tais linhas, a soma da distribuição resultante será a distribuição de frequências desejada. Quanto mais juntas as linhas forem tomadas, mais preciso será o resultado.

A fim de aproximar o resultado desejado sem uma quantidade indefinida de trabalho, podemos usar a simetria do problema. A frequência como uma função da distância do centro, como também a função $g_j(\omega)$, será invariante àquelas rotações sob as quais a rede cristalina por si mesmo é invariante. Daí é necessário estudar a distribuição somente numa pequena porção do angulo sólido todo, e no caso da rede cúbica somente 1/48 do angulo sólido precisa ser coberto.

A função $g(\omega)$ ao longo de uma linha definida pelos angulos θ e ϕ, i. é, $g_j(\omega,\theta,\phi)$ pode ser expressa como uma série de funções, cada multiplicada por uma harmônica cúbica que tem a simetria da rede.

$$g_j(\omega,\theta,\phi) = \sum_{i=0}^{\infty}{}' a_i(\omega)\ K_i(\theta,\phi) \qquad \text{II.23}$$

onde $K_0 = 1$ e a prima no somatório significa que o termo correspondente a $i = 1$ é omitido.

Os $K_i(\theta,\phi)$ satisfazem a seguinte condição de ortonormalidade

$$\int_0^{\pi} \sin\theta\ d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\ K_m(\theta,\phi)\ K_n(\theta,\phi) = 4\pi\gamma_m\delta_{mn} \qquad \text{II.24}$$

onde γ_m é uma constante de normalização. A série na equação II.23 pode ser levada até quanto se deseja, mas parece que seleções próprias das linhas usadas para determinar as funções $a_i(\omega)$, um pequeno número, tal como três ou seis, já daria uma boa aproximação.

Os primeiros poucos γ_m podem ser encontrados na referência 5.

Se as diferentes direções ao longo das quais a equação secular é resolvida são designadas pelos subscritos s, e se s tem R valores diferentes, as R equações lineares

$$g_j^s(\omega,\theta_s,\phi_s) = \sum_{i=0}^{R-1} a_i(\omega) \quad K_i(\theta_s,\phi_s) \qquad \text{II.25}$$

podem ser resolvidas para as R funções $a_i(\omega)$. Quanto maior o valor de R, mais de perto a expansão II.25 representará a distribuição real.

A função distribuição *total* é então:

$$g_j(\omega) = \int\int g_j(\omega,\theta,\phi) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \qquad \text{II.26}$$

Se nós substituirmos a equação II.23 na equação II.26 e fizermos uso da equação II.24, nós obtemos

$$g_j(\omega) = 4\pi a_0(\omega) \qquad \text{II.27}$$

Para obter o coeficiente $a_0(\omega)$, Houston procedeu como segue. Existem direções no espaço recíproco ao longo das quais a equação secular fatora em equações de baixo grau em ω^2 que podem ser resolvidas exatamente para ω como uma função de $\vec{q}$. Tais direções são, por exemplo, a (100), (110) e (111) no caso dos cristais cúbicos. Ao longo destas direções ω pode ser expresso como

$$\omega = \omega_j(q_s,\theta_s,\phi_s) \qquad \text{II.28}$$

Desde que estas equações podem ser invertidas exatamente para obter $\vec{q}$ para modelos bastante simples, segue que nós podemos obter $g_j(\omega,\theta_s,\phi_s)$ exatamente para estas direções especiais. Se nós agora retermos tantos termos na expansão da equação II.23 quantas forem as direções (θ_s,ϕ_s) os $a_n(\omega)$ são dados como a solução de um conjunto simultâneo de equações lineares, cujos coeficientes são os valores de $g_j(\omega,\theta,\phi)$ ao longo das direções (θ_s,ϕ_s). Houston no

seu "paper" tomou as direções (100), (110) e (111), e para isso necessitou das tres harmônicas cúbicas de ordem mais baixa. Estas podem ser tomadas como

$$K_0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} P_0(\cos\theta)$$

$$K_2 = \frac{3}{\sqrt{4\pi}} P_4(\cos\theta) + \frac{1}{56\sqrt{4\pi}} P_4^4(\cos\theta)\cos 4\phi \qquad \text{II.29}$$

$$K_3 = \frac{\sqrt{13}}{\sqrt{4\pi}} P_6(\cos\theta) - \frac{\sqrt{13}}{720\sqrt{4\pi}} P_6^4(\cos\theta)\cos 4\phi$$

onde os $P_n^m(\cos\theta)$ são os polinômios associados de Legendre.

Substituindo os valores dos angulos θ e ϕ correspondentes as tres direções (100), (110), (111), temos

$$\sqrt{4\pi}\ g_1(\omega_1,0,0) = a_0 + 3a_1 + \sqrt{13}\ a_2$$

$$\sqrt{4\pi}\ g_2(\omega_2,\pi/4,0) = a_0 - (3/4)a_1 - (13\sqrt{13}/8)a_2 \qquad \text{II.30}$$

$$\sqrt{4\pi}\ g_3(\omega_3,\cos^{-1}(1/\sqrt{3}),\pi/4) = a_0 - 2a_1 + (16\sqrt{13}/9)a_2$$

Resolvendo-se este sistema de equações II.30 para a incógnita a_0 temos

$$a_0 = (1/35)(10g_1 + 16g_2 + 9g_3) \qquad \text{II.31}$$

Daí nós temos

$$g_j(\omega) = (4\pi/35)(10g_j^A(\omega) + 16g_j^B(\omega) + 9g_j^C(\omega)) \qquad \text{II.32}$$

onde os superescritos A, B e C em g significam as direções (100), (110) e (111), respectivamente.

Os cálculos de Houston contêm um erro numérico no coeficiente de a_1 na terceira equação do seu sistema, e daí a equação correspondente à equação II.32 em seu "paper" é dada incorretamente.

É claro que o método de Houston pode ser usado para a avaliação aproximada de qualquer integral da forma:

$$J = \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \; I(\theta,\phi) \qquad \text{II.33}$$

onde $I(\theta,\phi)$ tem simetria cúbica. Nós seguimos os resultados de Betts, Bhatia e Wyman[18] nas direções (100), (110), (111), (210), (211) e (221) chamadas A, B, C, D, E e F, respectivamente. Então se, por exemplo, o valor de $I(\theta,\phi)$ ao longo da direção A é denotado por I_A, as seguintes expressões para J podem ser encontradas:[19]

$$J_1 = \frac{4\pi}{35}(10I_A + 16I_B + 9I_C)$$

$$J_2 = \frac{4\pi}{945}(45I_A + 32I_B + 243I_C + 625I_D)$$

$$J_3 = \frac{4\pi}{35}(6I_A + 8I_B - 3I_C + 24I_E) \qquad \text{II.34}$$

$$J_4 = \frac{4\pi}{70}(17I_A + 64I_B - 125I_C + 243I_F)$$

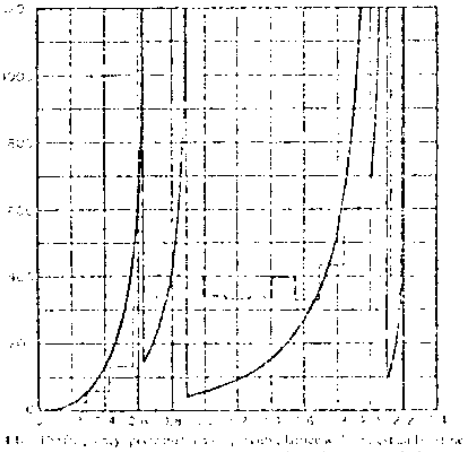
$$J_5 = \frac{4\pi}{10395}(1197I_A + 1456I_B + 729I_C + 3125I_D + 3888I_E)$$

$$J_6 = \frac{4\pi}{83160}(7281I_A - 13312I_B - 13608I_C + 43750I_D + 59049I_F)$$

$$J_7 = \frac{4\pi}{770}(117\,I_A + 416\,I_B + 294\,I_C + 672\,I_E - 729\,I_F)$$

$$J_8 = \frac{4\pi}{1081080}(117603\,I_A + 76544\,I_B + 17496\,I_C + 381250\,I_D + 311040\,I_E + 177147\,I_F)$$

Ao lado mostramos o espectro obtido dos calculos de Houston para uma rede cúbica monoatômica - simples.



Em particular, vemos uma singularidade espúria da raiz quadrada que surge da natureza unidimensional da solução da equação secular ao longo da linha dada. Nakamura[20] publicou um trabalho em que tentou remediar essas singularidades espúrias. Sua idéia é expandir a função $g_j(\omega,\theta,\phi)$ em série até somente as primeiras singularidades de cada ramo. O espectro de frequências derivado convergirá a um real somente se o número de direções ao longo da qual a função $g_j(\omega,\theta,\phi)$ é avaliada cresce sem limites. Se s direções são usadas, deve-se resolver um conjunto de s equações lineares para $a_n(\omega)$; daí a impraticabilidade do método em cristais anisotrópicos. Por outro lado, o método dos momentos, ou modificações requerem somente um acréscimo no número de momentos e a precisão da aproximação cresce. Entretanto, a convergência é usualmente vagarosa a menos que se possa precisamente localizar a singularidade. Em suma, pode-se dizer que os dois métodos são grosseiramente complementares, com o método do traço do momento sendo mais preciso em altas frequências e o de Houston mais preciso em baixas frequências. Na prática real estes métodos são mais frequentemente usados para calcular propriedades termodinâmicas que espectro de frequências.

Concluindo enfatizamos que o método de Houston na sua forma original, não modificada, é evitado a todo custo para o cálculo do espectro. As direções no espaço $\vec{q}$ para qual o determinante secular fatora, sempre conduz a um ponto de alta simetria na zona de Brillouin e daí um ponto crítico que sempre contribui a uma espúria singularidade unidimensional ao espectro de frequências surge. Nós insistimos neste ponto porque mesmo agora, muitos anos após a inadequacidade do método de Houston, "papers"[21] aparecem na literatura os quais apresentam esse cálculo do espectro, propondo serem eles os dos cristais reais. O mérito principal no método de Houston e é -

considerável, está contido na simplicidade com que ele permite o cálculo de funções termodinâmicas em baixas temperaturas de um cristal.[5]

II.3d - Método da amostragem

Um método muito simples para calcular $g(\omega)$ é gerar um número muito grande de frequências resolvendo a equação secular I.27 - num número grande de pontos uniformemente distribuídos na primeira zona de Brillouin e, em seguida, aproximar o espectro por um histograma normalizado. Obviamente pode-se utilizar os operadores de - simetria e calcular as frequências em apenas uma parte da zona de Brillouin, atribuindo aos pontos do interior e da superfície delapesos apropriados. Como os resultados dos cálculos são plotados - em histograma, as singularidades na função distribuição não aparecem.

Este método foi introduzido por Blackman[22] por volta de 1934 numa série de trabalhos. Posteriormente foi investigado também - por Kellermann[23]. Com o auxílio de grandes computadores digitais,- nós podemos resolver a equação secular num grande número de pontos na zona de Brillouin e além disso calcular a função distribuição - de frequências para qualquer precisão desejada. Uma melhora sobre este método é o método da extrapolação que será discutido na próxima seção.

II.3e - Método da extrapolação

Um desenvolvimento notável e recente tem sido o poderoso - método de extrapolação do cálculo de $g(\omega)$.[4] O método da amostragem é muito lento. No método da extrapolação, a seção irredutível da zona de Brillouin é divida em um "mesh" uniforme de pontos. A ma

triz dinâmica $D(\vec{q})$ é diagonalizada no valor $\vec{q}$ correspondente ao centro do pequeno cubo do "mesh". Se $U(\vec{q})$ é a matriz unitária - que diagonaliza $D(\vec{q})$, a solução do problema de auto valor pode - ser escrito como:

$$U^{\dagger}(\vec{q})\ D(\vec{q})\ U(\vec{q}) = \Lambda(\vec{q}) \qquad \text{II.35}$$

onde $\Lambda(\vec{q})$ é a matriz diagonal e estabelece-nos as frequências de fonons

$$\Lambda_{pp} = \omega_p^2\ (\vec{q}) \qquad p = 1, 2, 3 \qquad \text{II.36}$$

As auto frequências correspondentes a todos os outros pontos dos pequenos cubos centrados em $\vec{q}$'s do "mesh" são obtidas - por extrapolação linear dos seus respectivos valores nos centros: Para atingir uma tal extrapolação, é necessário obter os valores-dos gradientes em cada centro. Se nós movemos o centro por $\delta\vec{q}$, a variação na matriz dinâmica é:

$$\Delta = D(\vec{q} + \delta\vec{q}) - D(\vec{q}) \qquad \text{II.37}$$

Uma aplicação simples de teoria de perturbação dá a seguinte expressão para a variação nos auto valores de $D(\vec{q})$.

$$\delta\omega_p^2 = \Delta'_{pp} + \sum_{j=p} (\Delta'_{pj})^2 / (\Lambda_{pp} - \Lambda_{jj}) + \ldots \qquad \text{II.38}$$

onde $\Delta = U + \Delta U$. Gilat e Dolling[24] mostraram que para um favorável grau de precisão

$$\delta\omega_p^2 \cong \Delta_{pp}(\vec{q}, \delta\vec{q}) \qquad \text{II.39}$$

A equação II.39 pode abastecer-nos com valores dos gradientes da frequência. Se nós assumimos pequenos deslocamentos - $\hat{e}_\alpha \delta q_\alpha$ ao longo da direção de cada dos eixos cartesianos especificados pelo vetor unitário $\hat{e}_\alpha$, nós podemos escrever para as componentes do gradiente de II.39.

$$\nabla_\alpha \omega_p \cong \delta\omega_p / \delta q_\alpha \cong (2\omega_p)^{-1}\ (\Delta_{pp},\ (\vec{q}, \delta q_\alpha) / \delta q_\alpha) \qquad \text{II.40}$$

No método da extrapolação, pode-se expandir o espaço todo e extrair efetivamente todas as frequências na zona de Brillouin- usando a fórmula:

$$\omega(\vec{q} + \delta\vec{q}) \cong \omega(\vec{q}) + (\nabla_q \omega).\delta\vec{q} \qquad \text{II.41}$$

O método é extremamente preciso e leva adiante todas as características essenciais do espectro para um dado modelo. Os tempos para computação são razoáveis. Apesar deste método ser mais preciso que o da amostragem, preferimos o último pela simplicidade.

CAPITULO III

PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS METAIS

III.1 - Introdução

Após os conceitos básicos a respeito da dinâmica de rede e do espectro vibracional de um sólido, especializamos este capítulo a um breve estudo do calor específico, fator de Debye-Waller, temperatura de Debye e o ponto de fusão. Estas propriedades estão íntimamente relacionadas com a função distribuição de frequências - $g(\omega)$.

III.2 - Calor específico

O calor específico de uma substância é definido como a quantidade de calor requerida para elevar de um grau de temperatura a unidade de massa da substância. Obviamente essa quantidade de calor depende de como a substância é aquecida. Daí que um corpo pode ter um número qualquer de calores específicos. Entretanto, de importância são os calores específicos a *volume constante*, C_v, e à *pressão constante*, C_p, os quais são obtidos quando o corpo é aquecido à volume constante e à pressão constante, respectivamente.

Todos os processos em que calor e trabalho tomam lugar são governados pelas leis fundamentais da termodinâmica. Se uma quantidade de calor é fornecida a uma substância, uma parte vai fazer crescer a energia interna U do sistema e uma parte é utilizada na realização de trabalho externo W. Da primeira lei da termodinâmica temos que:

$$dQ = dU + dW = dU + pdV \qquad \text{III.1}$$

Os calores específicos C_p e C_v podem ser escritos como

$$C_p = (\partial Q/\partial T)_p \qquad \text{III.2}$$

$$C_v = (\partial Q/\partial T)_v = (\partial U/\partial T)_v \qquad \text{III.3}$$

Experimentalmente nós medimos C_p; desde que é difícil fixar constante o volume do corpo quando ele é aquecido. Entretanto, teoricamente é mais fácil calcular C_v.

III.2a -Teoria clássica

Em 1819, Dulong e Petit[25] observaram que o produto do calor específico e a massa atômica de cada elemento sólido é muito aproximadamente independente do elemento, uma observação que é conhecida como "*lei de Dulong-Petit*". Eles viram nesta implicação que a capacidade de calor por átomo é aproximadamente a mesma de elemento para elemento. Por esta razção em 1841, Regnault[26] propôs o nome "*calor atômico*" para a capacidade de calor de um mol de um sólido monoatômico.

O valor médio do produto obtido por Dulong e Petit, usando valores do calor específico na temperatura ambiente, é por volta de 6.3 cal/(mol K). Este é o calor atômico médio à pressão constante. Podemos calcular o calor atômico à volume constante da relação termodinâmica conectando C_p e C_v[27]:

$$C_p - C_v = - \frac{T(\partial V/\partial T)_p^2}{(\partial V/\partial p)_T} = \frac{TV\alpha_v^2}{\beta} \quad , \qquad \text{III.4}$$

onde

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

é o coeficiente de temperatura da expansão volumétrica à pressão p constante, e

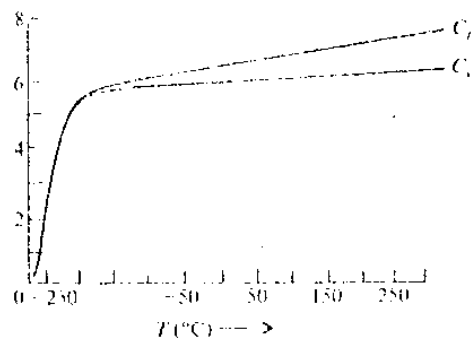
$$\beta = \frac{1}{\kappa} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

é a compressibilidade isotérmica, onde κ é o módulo de Bulk isotérmico e V é o volume molar. O coeficiente de expansão volumétrica- α_v é quase tres vezes o coeficiente de expansão linear α_L. Assim-nós podemos escrever:

$$C_p - C_v = \frac{9TV\alpha_L}{\beta} \qquad \text{III.5}$$

Note que, enquanto o coeficiente de expansão linear não é difícil-de medir como uma função da temperatura, a compressibilidade, β, é usualmente medida nas vizinhanças da temperatura ambiente.

Quando utilizamos a equação III.4 com os valores medidos - experimentalmente, o calor atômico é alterado de 6.3 à 6.0. Em geral, à temperatura ambiente a diferença entre C_p e C_v é pequena - comparada com o valor de C_v. Obviamente, a diferença continua a crescer com a temperatura. Um "plot" típico de C_p e C_v para o - chumbo é mostrado abaixo:



The C_p and C_v curves for lead. The ordinate is in cal/mole-deg.

A explanação teórica da lei de Dulong e Petit foi dada primeiro em 1893 por Richarz.[28]

De acordo com a teoria clássica os átomos num sólido são assumidos executarem movimentos harmônicos simples ao redor de suas respectivas posições de equilíbrio. A energia de vibração de cada átomo será a mesma que aquela de tres osciladores harmônicos unidimensionais, um para cada direção de movimento. Mas a energia total de um oscilador harmônico simples unidimensional é

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M\omega^2 x^2 \qquad \text{III.6}$$

A energia vibracional de un cristal contendo N átomos é equivalente à energia de um sistema de 3N osciladores harmonicos-sendo cada oscilador unidimensional. Para cada oscilador nós aplicamos a lei de Boltzmann, que de acordo com a qual a probabilidade do oscilador ter uma energia total ε é proporcional à $\exp(-\varepsilon/K_B T)$. E nós podemos escrever isso como:

$$P(\varepsilon) = \frac{\exp(-\varepsilon/K_B T)}{\int_0^\infty \exp(-\varepsilon/K_B T)\, d\varepsilon} \qquad \text{III.7}$$

Esta é a função de distribuição de Maxwell-Boltzmann. O seu denominador assegura que

$$\int_0^\infty P(\varepsilon)\, d\varepsilon = 1 \quad , \qquad \text{III.8}$$

pois o oscilador estaria em algum estado de energia.

A energia média do oscilador será dada por:

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\int_0^\infty P(\varepsilon)\, \varepsilon\, d\varepsilon}{\int_0^\infty P(\varepsilon)\, d\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon \exp(-\varepsilon/K_B T)\, d\varepsilon}{\int_0^\infty \exp(-\varepsilon/K_B T)\, d\varepsilon} = K_B T \qquad \text{III.9}$$

Assim, de acordo com a teoria clássica, a energia total média de um oscilador unidimensional é $K_B T$. Se existem N átomos a energia total do sólido, E, é igual a energia total de 3N osciladores harmônicos unidimensionais. Assim,

$$E = 3N K_B T \qquad \text{III.10}$$

Para um mol de um cristal monoatômico, o número total de átomos é igual ao número de Avogadro N_0. Nesse caso,

$$E = 3N_0 K_B T = 3RT \qquad \text{III.11}$$

onde R é a constante dos gases. Daí,

$$C_v = (\partial E/\partial T) = 3R \cong 6 \text{ cal/(mol K)} \qquad \text{III.12}$$

A equação III.12 é a expressão teórica da lei de Dulong - Petit. Poderíamos chegar ao mesmo resultado através da analogia - com os gases ideais e do uso do princípio de Maxwell da equipartição da energia.

Muitos dos trabalhos experimentais nos calores atômicos durante noventa anos seguintes ao enunciado da lei de Dulong-Petit, - foram devotados ao teste da lei. Algumas exceções foram encontradas, tais como o diamante, berílio, boro, silício, etc. Na temperatura ambiente estas substâncias tem um calor atômico menor que aquele dado pela lei. Por outro lado algumas substâncias, notavelmente o chumbo, obedecem a lei regularmente até baixas temperaturas. Entretanto, em baixas temperaturas C_v decresce e para todas as substâncias ele tende a zero com T^3 quando a temperatura também tende. Este resultado não poderia ser explicado com base na teoria clássica.

É útil apontar uma importante estensão da lei de Dulong-Petit em que a capacidade de calor molar de um composto é igual a soma dos calores atômicos dos elementos constituintes. Assim moléculas diatômicas e triatômicas tem o calor específico molar aproximadamente 12 cal/(mol K) e 18 cal/(mol K), respectivamente. Esta lei, é algumas vezes chamada a lei de Neumann e Kopp. Uma vez - mais, existem muitas substâncias que desviam desta lei.

III.2b -Teorias Quânticas

Em 1905 Einstein reviu a importância física da hipótese quântica de Planck e usou essa nova interpretação para explicar os resultados experimentais de Lenard sobre o efeito fotoelétrico. Como um teste das hipóteses quânticas, Einstein desenvolveu uma teoria do calor atômico (1907)[29].

Einsten se comprometeu explicar duas dificuldades concernentes aos calores atômicos com a ajuda da teoria quântica. Primeiro que certas substâncias não obedeciam a lei de Dulong-Petit. Segundo, Drude propos um trabalho em 1904 em que o fenomeno da dispersão ótica dos sólidos poderia ser explicada supondo que os átomos tem estruturas complexas. As auto frequências infravermelhas foi atribuída por Drude às vibrações de cada átomo como um todo, enquanto as frequências ultravioletas eram atribuídas às vibrações internas dos átomos. A teoria de Drude implicava um acréscimo nos graus de liberdade de cada átomo o qual causaria um calor atômico excedendo a lei de Dulong-Petit por uma considerável quantidade.

Einstein assumiu um modelo em que cada átomo vibrava com uma frequência constante ν, o qual era equivalente a tres osciladores de Planck mutuamente perpendiculares. Desta forma ele assume que as vibrações são governadas por hipóteses quânticas. Cada oscilador é capaz de adquirir quantidades discretas de energia $nh\nu$, sendo n um inteiro e h a constante de Planck. Fisicamente isto implica em requerer uma energia mínima, $h\nu$, para excitar um oscilador. Se a temperatura do cristal é tal que $K_B T < h\nu$, então poucos osciladores serão excitados. Isto implicaria num calor específico menor quando comparado com o caso clássico, onde os osciladores podem ser excitados por qualquer quantidade de energia, entretanto

baixa. Somente quando a temperatura é alta, tal que $K_B T >> h\nu$, é que cada oscilador é excitado a um alto número quântico e nós aproximamos do caso clássico.

A probabilidade que um oscilador tenha a energia $nh\nu$ na temperatura T é, pela estatística de Maxwell Boltzmann, proporcional a $\exp(-nh\nu/K_B T)$. Assim, o valor esperado ou o valor médio da energia, ε, de um oscilador é

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp(-nh\nu/K_B T)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu/K_B T)} \qquad \text{III.13}$$

Seja $x = \exp(-h\nu/K_B T)$. Então, nesta notação a energia média é

$$\langle\varepsilon\rangle = h\nu x \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x^{n-1}}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = h\nu x \frac{d}{dx} \ell n \left(\sum_{n=0}^{\infty} x^n \right) \qquad \text{III.14}$$

Mas a soma de x^n é $(1/(1-x))$, desde que $0<x<1$. Substituindo na soma III.14 obtemos

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{h\nu}{\exp(-h\nu/K_B T) - 1} \qquad \text{III.15}$$

Para um oscilador isotrópico tridimensional, a energia média é

$$3\langle\varepsilon\rangle = 3h\nu/(\exp(-h\nu/K_B T) - 1) \qquad \text{III.16}$$

Desde que existem N_0 tais osciladores num mol de um sólido monoatômico, a energia total E do sólido é

$$E = 3N_0 h\nu/(\exp(-h\nu/K_B T) - 1) \qquad \text{III.17}$$

e daí

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T}\Big|_v = 3R\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right)^2 \frac{\exp(h\nu/K_B T)}{(\exp(h\nu/K_B T) - 1)^2} \qquad \text{III.18}$$

É de costume escrever $h\nu = K_B \theta_E$, onde θ_E é a "*temperatura de Einstein*". Em termos de θ_E, nós temos

$$C_v = 3R(\theta_E/T)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{\{\exp(\theta_E/T) - 1\}^2} \qquad \text{III.19}$$

Como a frequência característica ν, a temperatura de Einsten θ_E é uma quantidade "fixa" para uma dada substância mas pode variar - de material para material .

Se existem n_b átomos em uma cela o calor específico molar de acordo com a teoria de Einstein será

$$C_v = 3n_bR(\theta_E/T)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{\{\exp(\theta_E/T) - 1\}^2} \qquad \text{III.20}$$

Com isto Einstein resolveu as duas dificuldades descritas acima.

Para altas temperaturas, i. é, $(\theta_E/T)<<1$ pode-se expandir as exponenciais, obtendo-se

$$C_v = 3n_bR \{1 - \frac{1}{12} (\theta_E/T)^2 + ...\} \qquad \text{III.21}$$

a qual se reduz a lei de Dulong-Petit se $n_b = 1$ e $T>>\theta_E$.

Para baixas temperaturas ($T<<\theta_E$) então

$$C_v \cong 3n_bR(\theta_E/T)^2 \exp(-\theta_E/T) \qquad \text{III.22}$$

o que mostra que C_v vai a zero quando T tende a zero mas não com T^3. Por outro lado C_v é apenas função de θ_E/T e é uma curva universal válida para todos os sólidos monoatômicos.

O resultado de Nernst que para todos sólidos cristalinos C_v tende a zero quando T tende a zero e a teoria de Einstein deram um grande impulso nas medidas do calor especifico dos sólidos em baixas temperaturas. Foi encontrado que em muitas baixas temperaturas a - teoria de Einstein não explicou os resultados experimentais para a - maioria dos materiais.

Em 1911, Einstein concluiu que o fracasso de sua fórmula foi

resultado de se utilizar uma única frequência vibração dos átomos no cristal e sugeriu que sua fórmula para o calor específico poderia ser melhorada empregando um grande número de frequências, e - que as frequências deviam ser associadas com as ondas elásticas - (sonoras). Estas sugestões foram acatadas de maneiras diferentes- por Debye[1] e Born von - Kármánn[2] que obtiveram uma melhora substancial na teoria supondo os átomos no sólido serem acoplados e vibrarem coletivamente.

A fim de estimar o espectro sem fazer detalhadas considerações com o acoplamento, Debye usou a hipótese simplificada de que- um sólido é um meio contínuo.

O fato do sólido ser realmente uma rede discreta e não um- contínuo é eventualmente tomado na teoria, quando se limita o número de modos e além disso as frequências. E como já mostramos, - num sólido tridimensional o número de modos vibracionais permitidos com frequências entre ν e $\nu+d\nu$ seria dado por

$$g(\nu)\,d\nu = \frac{9N}{\nu_D^3}\,\nu^2\,d\nu \qquad \text{para } 0\leq\nu\leq\nu_D$$

$$= 0 \qquad \text{para } \nu>\nu_D \qquad \text{II .22}$$

Notamos também que o número total de modos é igual a 3N e- ν_D é a máxima frequência permitida, i. é,

$$3N = \int_0^{\nu_D} g(\nu)\,d\nu \qquad \text{III.23}$$

A energia do sistema será dada por uma soma das energias - médias dos osciladores de Einstein, equação III.5, com frequências correndo o intervalo $(\nu, \nu+d\nu)$, i. é,

$$E = \int_0^{\nu_D} \frac{g(\nu)h\nu\,d\nu}{\exp(h\nu/K_B T) - 1}\,, \qquad \text{III.24}$$

ou usando II22,

$$E = \frac{9Nh}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \frac{\nu^3 d\nu}{\exp(h\nu/K_B T) - 1} \qquad \text{III.25}$$

É conveniente expressar ν_D em termos da "*temperatura característica de Debye*" θ_D , definida por:

$$K_B \theta_D = h \nu_D \qquad \text{III.26}$$

Também, nós podemos simplificar a notação colocando:

$$\xi = h\nu/K_B T \qquad e \qquad d\xi = h d\nu/K_B T$$

Então

$$E = 9 R \frac{T^4}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} \qquad \text{III.27}$$

Daí

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3 R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^4 e^{\xi} d\xi}{(e^{\xi} - 1)^2} \qquad \text{III.28}$$

Integrando por partes, nós obtemos:

$$C_v = 3R\left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left\{ 12 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} - \frac{3 (\theta_D/T)^4}{e^{\theta_D/T} - 1} \right\} \qquad \text{III.29}$$

Colocando $\xi_m = \theta_D/T$, nós obtemos

$$C_v = 3 R \, f_D (\xi_m) \qquad \text{III.30}$$

onde

$$f_D (\xi_m) = \frac{1}{\xi_m^3} \left\{ 12 \int_0^{\xi_m} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} - \frac{3 \xi_m^4}{e^{\xi_m} - 1} \right\} \qquad \text{III.31}$$

Nesta equação $f_D(\xi_m)$ é chamada "*função de Debye*".

A integral na equação III.31 não pode ser avaliada analiticamente para valores arbitrários de ξ_m. O calor atômico de uma substância sólida tem que ser calculado numericamente usando as equações III.30 e III.31.

Se nós dividimos os valores do calor atômico por 3R, nós obtemos o valor da função de Debye, que foi estudada por ele em detalhes.

Existem dois casos limites que a expressão $\mathcal{F}_D(\xi_m)$ pode ser simplificada:

i-) Em baixas temperaturas: $T \ll \theta_D$ ou $\xi_m \gg 1$.

Aqui o espectro é excitado principalmente na região de ondas longas.

Desde que e^{ξ} cresce mais rapidamente que qualquer potência de ξ a quantidade $\xi^m/(e^{\xi_m} - 1)$ tende a zero quando ξ_m tende a infinito. Além do mais, na integral em III.31 podemos estender o limite superior de integração ao infinito sem introduzir qualquer erro apreciável (o integrando decresce rapidamente com o crescimento de ξ). Daí nós obtemos:

$$\mathcal{F}_D(\xi_m) = \frac{12}{\xi_m^3} \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 \, d\xi}{e^{\xi} - 1} = \frac{12}{\xi_m^3} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} \xi^3 \, e^{-n\xi} \, d\xi =$$

$$= \frac{72}{\xi_m^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{72}{\xi_m^3} \frac{\pi^4}{90} \qquad \text{III.32}$$

Daí,

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad \text{III.33}$$

que é a famosa "*lei* - T^3" de Debye do calor atômico em baixas temperaturas com uma precisão de 1% ou melhor para valores de θ_D/T - que são maiores que 12. Esta lei é o análogo acústico da lei de Stefan-Boltzmann da radiação do corpo negro.

ii-) Em altas temperaturas: $T \gg \theta_D$ ou $\xi_m \ll 1$.

Neste caso, $\xi \to 0$ e $(e^{\xi} - 1) \to \xi$, nós obtemos para $\mathcal{F}_D$ o seguinte:

$$\mathcal{D}_D(\xi_m) = \frac{1}{\xi_m^3}\left\{12\,\frac{\xi_m^3}{3} - 3\xi_m^3\right\} \qquad \text{III.34}$$

e

$$C_v = 3\,R \qquad \text{III.35}$$

que é a lei de DULONG-PETIT.

As características principais da função de Debye que dá o calor específico são:

1.) Ela é uma função universal para todos os sólidos, determinada por um parâmetro θ_D na forma θ_D/T.

2.) Ela segue uma "lei - T^3" para $\theta_D/T > 12$.

A primeira característica significa que uma escolha sutil da escala de temperaturas, o calor específico de todas as substâncias se reduziriam numa mesma curva. A segunda característica é uma lei universal em temperaturas muito baixas que encontrou um lugar permanente na teoria do calor específico.

Em vista dos remarcáveis sucessos, a teoria de Debye encontrou uma posição permanente na física do estado sólido. Ela se baseia num modelo simples. O C_v é expresso em termos de um único parâmetro θ_D e está num acordo razoavelmente bom com os valores experimentais. O comportamento T^3 predito em baixas temperaturas é verificado. Além do mais, a teoria permite uma correlação satisfatória das medidas calorimétricas com as elásticas e outras propriedades das substâncias como veremos mais adiante.

Uma formulação alternativa da teoria do calor específico é a teoria de Born von Kármánn. Conforme Blackmann[22] o calor específico dos sólidos na teoria de Born von Kármánn depende somente de um parâmetro θ_B na forma θ_B/T, onde θ_B tem sido escolhido empiricamente. A função de Born von Kármánn como foi obtida não difere muito da função de Debye. Esta teoria atraiu menos atenção que a

teoria de Debye, embora isto ocorreu sem qualquer investigação crí tica.

A grande popularidade da teoria de Debye do calor específi co não blindou-nos de seus defeitos. Já em 1929 a posição a res-- peito do sucesso da teoria muda quando Eucken[30] publicou uma revisão extensa das posições teóricas e experimentais. A discrepância en tre as duas posições tornou-se evidente. Os desvios apontados por ele eram do fato que Debye toma o sólido como um contínuo elástico e isotrópico quando na realidade a maioria dos cristais são aniso- trópicos.

Através de vários cálculos, Blackmann[31,32,33] em 1935, apontou - que a maioria das dificuldades, senão todas, que tem surgido em comparação com a teoria de Debye e o experimento desaparece quando se utiliza a teoria da rede discreta. Enquanto ela é talvez bas-- tante próxima do acordo exato entre teoria e experimento, o acordo é certamente tão bom quanto pode ser esperado no presente estágio- da teoria.

Sob o ponto de vista quântico, sabemos que o movimento dos átomos pode ser descrito como uma série de osciladores harmônicos, cada um com uma frequência $\omega(\vec{q}, p)$ onde $\vec{q}$ é o vetor de onda e p a polarização (e ramo no caso de mais que um átomo por cela unitá- - ria), cuja energia é igual a

$$E(\vec{q},p) = \hbar\omega(\vec{q},p)\left\{ n(\vec{q},p) + \frac{1}{2} \right\} \qquad \text{III.37}$$

Como o número de ocupação $n(\vec{q},p)$ a uma dada temperatura T é dado pela função distribuição de Bose-Einstein.

$$n(\vec{q},p) = \frac{1}{\exp\{\hbar\omega(\vec{q},p)/K_B T\} - 1}$$

Então a energia total será:

$$E = \sum_{p=1}^{3} \sum_{\vec{q}} \hbar\omega(\vec{q},p) \left\{ \frac{1}{\exp\{\hbar\omega(\vec{q},p)/K_B T\} - 1} + \frac{1}{2} \right\} \qquad \text{III.38}$$

ou ainda, transformando a soma em $\vec{q}$ em uma integral e derivando em relação a T, temos:

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{1}{K_B T^2} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \sum_p \int_{Z.B.} \frac{\hbar\omega(\vec{q},p) \exp\{\hbar\omega(\vec{q},p)/K_B T\} d^3q}{(\exp\{\hbar\omega(\vec{q},p) K_B T\} - 1)^2} \qquad \text{III.39}$$

Introduzindo a densidade de frequências $g(\omega)$, II.2, obtemos:

$$C_v = \frac{1}{K_B T^2} \sum_p \int d\omega_p \; g(\omega_p) \frac{(\hbar\omega_p)^2 \exp(\hbar\omega_p/K_B T)}{\{\exp(\hbar\omega_p/K_B T) - 1\}^2} \qquad \text{III.40}$$

A fórmula obtida por Einstein é encontrada usando $g(\omega_p)$ como uma função delta.

É útil apontar aqui que o calor específico calculado até agora corresponde à contribuição apenas da rede, faltando, ainda a contribuição devida aos eletrons de valência. No nosso caso, de metais, essa contribuição não é desprezível, principalmente em baixas temperaturas onde ela excede a contribuição da rede. A contribuição eletronica é proporcional a T, obtendo-se então, para baixas temperaturas:

$$C_v = a_1 T + a_2 T^3 \qquad \text{III.41}$$

ou

$$C_v/T = a_1 + a_2 T^2 \qquad \text{III.42}$$

III.3 - Fator de Debye Waller e deslocamento quadrático médio

O fator de Debye-Waller é uma das mais importantes proprie

dades térmicas dos cristais que entram em vários fenômenos da física do estado sólido, tal como efeito Mossbauer, espalhamento de neutrons, difração de raio X, etc. Ele representa o decréscimo nas intensidades das ondas, espalhadas num espalhamento elástico não ressonante, devido ao movimento térmico da rede. Este fator exponencial depende do deslocamento quadrático médio dos átomos.

Recentemente, um considerável interesse tem sido mostrado no estudo experimental da variação térmica do fator de Debye - Waller de metais por meio de difração de raio X. Tais resultados experimentais tem sido usualmente interpretados em termos da teoria de Debye, uma vez que este fator está intimamente relacionado com a função distribuição de frequências.

Foi mostrado nas secções anteriores que a teoria de Debye do espectro era bastante limitada. Um dos nossos objetivos nesse trabalho é dar uma melhor interpretação nos resultados experimentais com o nosso modelo do espectro que é mais apropriado, e inclui os elétrons de valência. Para tanto desenvolveremos os princípios básicos da teoria e posteriormente utilizaremos os resultados no estudo do efeito da temperatura no fator de Debye-Waller, deslocamento quadrático médio e na temperatura característica de Debye.

Seguindo R. W. James[35], suponhamos que o deslocamento de uma onda (de raio X, por exemplo) que é espalhada de um ponto na origem da rede e que atinge o ponto Q em um tempo t é $(\Phi_0/R)e^{i\omega t}$. A quantidade Φ_0 representa a amplitude da onda espalhada na distância unitária do ponto de espalhamento na direção $\vec{s}$. Ela será em geral uma função do ângulo de espalhamento, dependendo da natu

reza da unidade espalhadora, e no comprimento de onda e estado de polarização da radiação incidente.

O deslocamento y em Q num tempo t devido a uma onda do ponto de rede, dado pelo vetor posição $\vec{r}$ da origem, é dado por :

$$y = (\Phi_0/R)\ \exp\ (i\omega t + ik\vec{r}.\vec{S}) \qquad \text{III.43}$$

onde $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}$ e $k = 2\pi/\lambda$.

Desde que Q é suposto estar a uma distância grande do cristal em comparação com suas dimensões lineares, de modo que as distâncias de todos pontos de rede até Q devem ser tomadas como constantes e iguais a R. O distúrbio Y resultante em Q devido ao cristal todo pode ser obtido somando a equação III.43 sobre todos os pontos da rede. Suponhamos os pontos, quando em suas posições de equilíbrio, caracterizadas pelos vetores $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$,..., $\vec{r}_n$, $\vec{r}_m$, ... Então,

$$Y = (\Phi_0/R)\ \exp\ (i\omega t\ )\ \sum_n \exp\ (ik\vec{r}_n.\vec{S}) \qquad \text{III.44}$$

A soma é tomada sobre todos os pontos de rede.

Para calcular a intensidade da radiação espalhada, nós devemos multiplicar Y pelo seu complexo conjugado Y^*, o que seria tomar o quadrado do módulo de Y. Isto dá para a intensidade $J_0 = |Y|^2$ devido a rede não perturbada, a dupla somatória.

$$J_0 = (|\Phi_0|/R)^2 \sum_n \sum_m \exp\ ik(\vec{r}_n - \vec{r}_m).\vec{S} \qquad \text{III.45}$$

Cada soma tem que ser estendida sobre todos os valores de n e m, que vão de 1 a N, sendo N o número total de pontos da rede. A equação III.45 é bastante geral para qualquer arranjo de pontos espalhadores e não depende como está arranjada a rede.

Assumiremos agora pequenos vetores deslocamento $\vec{u}_1$, $\vec{u}_2$,... $\vec{u}_n$, $\vec{u}_m$, ... dos pontos de rede das suas posições de equilíbrio. Os vetores $\vec{r}_n$ e $\vec{r}_m$ na equação III.45 tem de ser trocados por $\vec{r}_n + \vec{u}_n$

e $\vec{r}_m + \vec{u}_m$, e a expressão para a intensidade torna-se:

$$J = (|\Phi_0|/R)^2 \sum_n \sum_m e^{ik(\vec{r}_n - \vec{r}_m).\vec{S}} \; e^{ik(\vec{u}_n - \vec{u}_m).\vec{S}} \qquad \text{III.46}$$

Tratando o movimento térmico como oscilações dos pontos, será necessário tomar a média na equação III.46 que representa a intensidade devida a alguma configuração instantânea dos pontos sobre um período longo comparado com o período de vibração de qualquer ponto. O primeiro fator dentro do sinal de somatório não varia com o tempo, e é o segundo fator que temos de tomar a média. A expressão III.46 pode somente ser usada se as frequências de oscilação dos pontos é pequena comparada com aquela da radiação incidente, assim que qualquer configuração dada pode ser considerada como persistente sobre um tempo longo comparado com o período da onda, uma suposição esta que é bastante justificável no caso que nós consideraremos.

Para discutir a média do fator envolvendo deslocamentos dos átomos n e m, nós colocamos por simplicidade,

$$k(\vec{u}_n - \vec{u}_m).\vec{S} = p_{nm} \qquad \text{III.47}$$

Se nós escrevemos, por instante, p para qualquer das quantidades p_{nm}, temos

$$\left\langle e^{ip} \right\rangle = 1 + \langle ip \rangle - \left\langle \frac{p^2}{2!} \right\rangle - \left\langle \frac{ip^3}{3!} \right\rangle + \ldots =$$

$$= 1 - \left\langle \frac{p^2}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{p^4}{24} \right\rangle - \ldots \qquad \text{III.48}$$

O valor médio dos termos envolvendo potências impares de p será zero, desde que valores positivos e negativos da diferença do deslocamento dos dois pontos paralelos a qualquer direção será igualmente provável, ou ainda mais, porque $\vec{u}_n$ é um movimento randômico em torno do equilíbrio não correlacionado com a direção $\vec{S}$.

A equação III.48 pode, para uma aproximação fechada, ser escrita na forma

$$\left\langle e^{ip} \right\rangle = e^{-\frac{1}{2}\left\langle \rho^2 \right\rangle} \qquad \text{III.49}$$

um resultado dado por Debye e por Waller.

O valor médio de III.46 torna-se

$$\langle J \rangle = (|\Phi_0|/R)^2 \sum_n \sum_m e^{ik(\vec{r}_n - \vec{r}_m).\vec{S}} \; e^{-\frac{1}{2}\left\langle p_{nm}^2 \right\rangle} \qquad \text{III.50}$$

Agora

$$p_{nm} = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} (u_{nS} - u_{mS}) \quad , \qquad \text{III.51}$$

onde u_{nS} e u_{mS} são as componentes do deslocamento dos dois pontos de rede n e m, paralelos à direção do vetor $\vec{S}$ que define o plano de reflexão. Nós podemos escrever:

$$\left\langle (u_{nS} - u_{mS})^2 \right\rangle = \left\langle u_{nS}^2 \right\rangle + \left\langle u_{mS}^2 \right\rangle - 2\left\langle u_{nS}\, u_{mS} \right\rangle \qquad \text{III.52}$$

Debye em 1913, lançou um "paper" sobre o efeito de temperatura no qual supunha que as oscilações dos diferentes pontos de rede fossem independentes, e que todos possuíam a mesma energia média. Se isto fosse assim, nós poderíamos colocar:

$$\left\langle u_{nS}\, u_{mS} \right\rangle = 0 \quad ; \quad \left\langle u_{nS}^2 \right\rangle = \left\langle u_{mS}^2 \right\rangle = \left\langle u_S^2 \right\rangle \qquad \text{III.53}$$

onde u_S^2 é a elongação média quadrática de qualquer ponto da rede da sua posição média em uma direção paralela ao vetor $\vec{S}$.

Na equação III.50 a soma dupla contém N^2 termos, sendo N o número total de pontos da rede. Em N destes termos n=m, e para cada destes o fator exponencial é igual a unidade. Para todos termos envolvendo um par de diferentes pontos de rede, $(\frac{1}{2})\left\langle p_{nm}^2 \right\rangle$ é o mesmo, e por III.51, III.52 e III53 é igual a 2W, se

$$W = 8\pi^2 \; u_S^2 \; (\sin^2\theta)/\lambda^2 \quad \text{ou}$$

$$2W = |k\vec{S} \cdot \vec{u}|^2 \quad . \qquad \text{III.54}$$

A equação III.50 pode então ser escrita como

$$\langle J \rangle = (|\Phi_0/R)^2 \left(N + e^{-2W} \sum_n{}' \sum_m{}' e^{ik(\vec{r}_n - \vec{r}_m).\vec{S}} \right) \qquad \text{III.55}$$

onde as linhas nos somatórios denotam que os termos n=m devem ser excluídos.

A equação III.55 que dá a intensidade espalhada pode ainda ser escrita:

$$J = (|\Phi_0|/R)^2 \, N \, (1 - e^{-2W}) + J_0 \, e^{-2W} \qquad \text{III.56}$$

pois o segundo termo em III.55 é igual a $e^{-2W} \left(J_0 - \frac{|\Phi_0|^2 N}{R^2} \right)$.

O segundo termo em III.56 representa o espectro da rede. Ele tem valores apreciáveis somente quando as condições de Laue são satisfeitas, e nós vimos que a simples suposição que nós temos feito sobre a vibração da rede, o máximo de interferência é apenas tão estreito quanto para a rede estática. Suas intensidades estão entretanto, todas reduzidas por um fator e^{-2W}, que é frequentemente conhecido como fator de Debye.

O primeiro termo na equação III.56 não tem um máximo estreito . Ele contém dois fatores que dependem do ângulo de espalhamento, $|\Phi_0|^2$, que decresce com θ crescente, e $(1 - e^{-2W})$, que é zero para $\theta = 0$ e tem seu máximo valor para $\theta = 180^\circ$. O produto dos dois fatores corresponde a um muito largo máximo de espalhamento geral em ângulos moderados.

Até agora assumimos as vibrações dos átomos situados nos diferentes pontos da rede serem inteiramente interdependentes. Com isso foi possível encontrar uma equação do tipo III.56 para a intensidade espalhada total de comprimento de onda não modificado. Acontece que num cristal real, as moléculas ou átomos associados com os pontos de rede são ligados uns aos outros por forças intera

tômicas. Os deslocamentos de um átomo devem em princípio, afetar aqueles dos seus vizinhos. O valor médio de $K\vec{S}.(\vec{u}_n - \vec{u}_m)$ não é além disso o mesmo para todos os pares de átomos. Nós devemos agora considerar quais efeitos a interdependência dos pontos da rede terão nos métodos usados para calcular esta média e na intensidade espalhada.

Para calcularmos $\langle\{K\vec{S}.(\vec{u}_n - \vec{u}_n,)\}^2\rangle$ em termos das coordenadas normais consideremos o caso das vibrações térmicas em uma rede composta de átomos de uma só espécie. Nós podemos representar os deslocamentos dos pontos de rede como uma soma de seus deslocamentos devido à 3N ondas elásticas, todas inteiramente independentes.

Se a temperatura não é muito elevada podemos desprezar os efeitos de expansão térmica, i. é, aproximação harmônica pode ser utilizada, então podemos escrever para o vetor deslocamento u_n do ponto de rede n.

$$u_n = \sum_{\vec{q},j} \hat{e}_{qj}\, a_{qj} \cos(\omega_{qj} t - \vec{q}\,.\,\vec{r} - \alpha_{qj}) \qquad \text{III.57}$$

onde $\hat{e}_{qj}$ é um vetor unitário em uma das tres direções independentes de vibração da rede, ω_{qj} a frequência angular e α_{qj} uma fase que pode mudar muitas vezes, num modo arbitrário, em qualquer tempo bastante longo para uma observação ser feita; a_{qj} é a amplitude da onda de vibração, a soma contém 3N termos, é tomada sobre os N valores de $\vec{q}$ e os tres valores de j.

A quantidade p^2_{nn}, cuja média temporal é requerida, pode ser escrita por

$$p^2_{nn}, = \{k\vec{S}.(\vec{u}_n - \vec{u}_n,)\}^2 = \qquad \text{III.58}$$

$$= \left(\sum_{\vec{q},j} (k\vec{S}.\hat{e}_{qj})\, a_{qj} \{\cos(\omega_{qj} t - \vec{q}.\vec{r}_n - \alpha_{qj}) - \cos(\omega_{qj} t - \vec{q}.\vec{r}_n, - \alpha_{qj})\}\right)^2$$

O quadrado da série III.58 contém quadrados dos termos correspondo a cada par de valores de $\vec{q}$ e j e produto de termos tendo-valores diferentes. Estes produtos anulam-se na média sobre o tempo, desde que suas fases são inteiramente independentes, e nós ficamos com os quadrados dos termos tal como aqueles nas chaves. Destes, cada termo em cosseno ao quadrado dá 1/2 na média, enquanto - duas vezes o produto de cada cosseno dá o cosseno da soma, que anula na média, mais o cosseno da diferença cos $\vec{q}(\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})$. Assim o valor médio de (1/2) $\langle p^2_{nn'} \rangle$ pode ser escrito como: III.59

$$\frac{1}{2} \; p^2_{nn'} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},j} (k \vec{S}.\hat{e}_{qj})^2 \langle a^2_{qj} \rangle \{1 - \cos \vec{q}.(\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})\}$$

O primeiro termo em III.59 é igual a $8\pi^2(\sin^2\theta/\lambda^2) \sum_{\vec{q},j} (\langle a^2_{qj} \rangle)_S$, onde o sufixo S denota que a componente de a_{qj} que é paralela ao - vetor $\vec{S}$, e 2θ o ângulo de espalhamento. O deslocamento quadrático médio devido a uma onda é a metade da amplitude quadrática média; e desde que as ondas são inteiramente independentes, o deslocamento médio quadrático $\langle u^2_S \rangle$ é igual a soma dos deslocamentos quadráticos médios na direção de $\vec{S}$ das ondas individuais. Assim, o primeiro termo de III.59 é igual a

$$16\pi^2 \langle u^2_S \rangle (\sin^2 \theta)/\lambda^2,$$

ou a 2W, o valor obtido para o expoente do fator de temperatura pelo simples método anterior, e o mesmo para qualquer par de átomos- (equação III.54). O efeito de acoplamento dos átomos está contido no segundo termo de III.59, o qual representa a modificação introduzida pelo método mais preciso de tirar a média. A existência - deste termo foi apontada por Faxen.[36]

Podemos encontrar uma relação entre a amplitude quadrática média e a temperatura. Para tanto seja a energia cinética média-

da rede, E_c, é dada por

$$E_c = -\frac{1}{2} \sum_n m \dot{u}_n \qquad \text{III.60}$$

sendo m a massa de um ponto na rede. Pela equação III.57, temos:

$$\dot{u}_n = -\sum_{\vec{q},j} \hat{e}_{qj}\, a_{qj}\, \omega_{qj} \cos(\omega_{qj} t - \vec{q}.\vec{r}_n - \alpha_{qj})$$

e o valor quadrático desta velocidade é:

$$\langle \dot{u}_n^2 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},j} \langle a_{qj}^2 \rangle\, \omega_{qj}^2 \qquad \text{III.61}$$

desde que os produtos dos senos correspondentes a diferentes valores de ω_{qj} anulam-se na média, por causa da independência das fases das ondas, e a média de cada termo quadrado é (1/2), enquanto $\hat{e}_{qj}$ é um vetor unitário.

Agora $\langle E \rangle$, a energia total média, é duas vezes a energia cinética média, e assim por III.60 e III.61.

$$\langle E \rangle = (1/2)\, N\, m \sum_{\vec{q},j} \omega_{qj}^2 \langle a_{qj}^2 \rangle \qquad \text{III.62}$$

sendo N o número total de átomos.

Se $\langle E_{qj} \rangle$ é a energia média associada com a onda $\vec{q},j$

$$\langle E \rangle = \sum_{\vec{q},j} \langle E_{qj} \rangle \qquad \text{III.63}$$

e comparando III.62 e III.63 nós obtemos para a amplitude quadrática média devido ao modo $\vec{q},j$

$$\langle a_{qj}^2 \rangle = \frac{2}{mN} \frac{\langle E_{qj} \rangle}{\omega_{qj}^2} \qquad \text{III.64}$$

Da teoria quântica do oscilador harmônico,

$$\langle E_{qj} \rangle = (\langle n_{qj} \rangle + 1/2)\, \hbar\, \omega_{qj} \qquad \text{III.65}$$

onde $\langle n_{qj} \rangle$ é o valor médio do número quântico do oscilador harmonico em equilíbrio térmico, e isto, pelo teorema de Planck, é dado por

$$\langle n_{qj} \rangle = \frac{1}{\exp\{h\omega(\vec{q},j)/K_B T\} - 1} \qquad \text{III.66}$$

K_B sendo a constante de Boltzmann, e T a temperatura absoluta.

As últimas tres equações expressam a^2_{qj} como uma função da temperatura, e da frequência da onda correspondente.

A equação III.59 pode agora ser escrita:

$$-\frac{1}{2} \langle p^2_{nn'} \rangle = \sum_{\vec{q},j} G_{qj} \{1 - \cos \vec{q}.(\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})\} \qquad \text{III.67}$$

onde

$$G_{qj} = \frac{\hbar}{mN} \frac{(k\,\vec{S}.\hat{e}_{qj})^2 (\langle n_{qj} \rangle + \frac{1}{2})}{\omega_{qj}} = \qquad \text{III.68}$$

$$= \frac{h}{2mN} \frac{(k\,\vec{S}.\hat{e}_{qj})^2}{\omega_{qj}} \coth\left(\frac{1}{2} \frac{h\omega_{qj}}{K_B T}\right)$$

Em termos da nossa notação prévia

$$2N = \sum_{\vec{q},j} G_{qj} =$$

$$= \sum_{\vec{q},j} \frac{\hbar}{2mN} \frac{(k\,\vec{S}.\hat{e}_{qj})^2}{\omega_{qj}} \coth\left(\frac{1}{2} \frac{h\omega_{qj}}{K_B T}\right) \qquad \text{III.69}$$

Da equação III.54, a média quadrática do deslocamento total de um átomo da sua posição de equilíbrio é dada por

$$\langle u^2_T \rangle = \frac{3W\lambda^2}{8\pi^2 \sin^2\theta} \qquad \text{III.70}$$

pois

$$2W = \langle |k\,\vec{S}.\vec{u}|^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{u}^2_T \rangle (k\,\vec{S})^2$$

Para temperaturas bastante altas ($K_B T \gg h\omega_{qj}$)

$$(\langle n_{qj} \rangle + \frac{1}{2}) \hbar\omega_{qj} \rightarrow K_B T \qquad \text{III.71}$$

é neste caso

$$2W = \sum_{\vec{q},j} \frac{K_B T}{mN} \frac{1}{\omega_{qj}^2} (k\,\vec{S}.\hat{e}_{qj})^2 \qquad \text{III.72}$$

uma forma que é frequentemente bastante precisa.

Notamos que o cálculo preciso de W envolve um conhecimento das frequências da rede ω_{qj}, e isto envolve um conhecimento das forças interatômicas.

III.3a- Teoria de Debye

Da equação III.68 e III.69 temos:

$$2W = \sum_{\vec{q},j} G_{qj} =$$

$$= \frac{\hbar}{mN} \sum_{\vec{q},j} \frac{(k\,\vec{S}.\hat{e}_{qj})^2 \left(n_{qj} + \frac{1}{2} \right)}{\omega_{qj}} \qquad \text{III.73}$$

Verificamos de III.73 que a determinação de 2W envolve uma soma sobre todas as frequências da rede, e não requer o conhecimento explícito das frequências individuais. Por esta razão é possível em certos casos usar métodos aproximados que conduzem a valores numéricos de 2W provavelmente não muito longe do verdadeiro. Podemos então ainda hoje fazer algumas estimativas usando o modelo de Debye de um sólido que assume este ser isotrópico e não dispersivo, e os modos longitudinais e transversais serem degenerados. Isto significa que todas as direções são equivalentes e ω_{qj} (ou $\xi_{qj} = \hbar\omega_{qj}$) depende somente da magnitude de $\vec{q}$. A relação conectando $\omega_j(q)$ e $|\vec{q}|$ é então:

$$\omega_j(q) = c_m |\vec{q}| \qquad \text{III.74}$$

onde a constante c_m é a velocidade média do som, i. é,

$$\frac{3}{c_m^3} = \left(\frac{1}{U_L^3} + \frac{2}{U_T^3} \right)$$

Nós podemos reescrever a equação III.73 como

$$2W = \frac{\hbar^2}{2mN} \sum_{\vec{q}} \frac{\coth(\xi(\vec{q})/2K_B T)}{\xi(\vec{q})} \sum_{j=1}^{3} (k \vec{S}.\hat{e}_{qj})^2 \qquad \text{III.75}$$

Desde que para uma rede de Bravais simples os vetores de polarização são reais e formam uma tríade de vetores unitários retangulares, nós temos:

$$\sum_{j=1}^{3} (k \vec{S}.\hat{e}_{qj})^2 = k^2 S^2 \qquad \text{III.76}$$

Daí

$$2W = \frac{\hbar^2 k^2 S^2}{2mN} \sum_{\vec{q}} (\coth\{\frac{\xi(\vec{q})}{2K_B T}\})/\xi(\vec{q}) \qquad \text{III.77}$$

Agora, desde que os vetores de onda permitido formam um conjunto maravilhosamente denso, nós podemos trocar o somatório sobre $\vec{q}$ por uma integração, usando a relação

$$\sum \ldots\ldots \rightarrow \int \ldots\ldots g(\xi)\, d\xi \qquad \text{III.78}$$

onde $g(\xi)$ é a densidade de estados (ou função distribuição de frequências) para qualquer um vetor de polarização.

Na aproximação de Debye a função distribuição de frequências para qualquer uma polarização é dado por

$$g(\xi) = \frac{3N}{(K_B \theta_D)^3} \xi^2 \, d\xi \qquad \text{para } 0<\xi<K_B \theta_D \qquad \text{III.79}$$

$$0 \qquad \text{para } \xi>K_B \theta_D$$

onde θ_D é a temperatura de Debye e N é o número total de átomos. Fazendo uso das equações III.77, III.78, III.79, nós obtemos:

$$2W = \frac{\hbar^2 k^2 S^2 3N}{2mN(K_B \theta_D)^3} \int_0^{K_B \theta_D} \frac{1}{\xi} \coth\left(\frac{\xi}{2K_B T}\right) \xi^2 \, d\xi$$

$$\equiv \frac{\alpha}{M} k^2 S^2 \qquad \text{III.80}$$

onde

$$\alpha = \frac{3\hbar^2}{K_B \theta_D} F \qquad \text{III.81}$$

e

$$F = \frac{1}{2(K_B \theta_D)^2} \int_0^{K_B \theta_D} \xi \coth\left(\frac{\xi}{2K_B T}\right) d\xi \qquad \text{III.82}$$

Agora, desde que

$$\xi \coth(\xi/2K_B T) = \xi \left(1 + \frac{2}{\exp\{\xi/K_B T\} - 1}\right)$$

nós obtemos

$$F = \frac{1}{2(K_B \theta_D)^2} \left(\int_0^{K_B \theta_D} \xi \, d\xi + 2 \int_0^{K_B \theta_D} \frac{\xi \, d\xi}{\exp\{\xi/K_B T\} - 1} \right) \qquad \text{III.83}$$

$$= \frac{1}{z} \left(\frac{z}{4} + \frac{1}{z} \int_0^z \frac{\beta \, d\beta}{e^\beta - 1} \right) \qquad \text{III.84}$$

$$= \{\Phi(z)/z + 1/4\} \qquad \text{III.85}$$

onde $z = \theta_D/T$.

Finalmente nós obtemos:

$$2W = \frac{1}{m} \frac{3\hbar^2}{K_B \theta_D} \{\Phi(z)/z + 1/4\} \; k^2 s^2 \qquad \text{III.86}$$

A função $\Phi(z)$ foi avaliada numéricamente por Debye. Uma tabela pode ser encontrada também na referência 37.

A temperatura característica θ_D para um dado cristal, determina grosseiramente falando, que temperatura pode ser considerada como "alta" em se tratando de cristais. Se $T>\theta_D$, ou $z<1$ o fenômeno quântico torna-se relativamente sem importância, e nós podemos assumir como uma boa aproximação a equipartição da energia entre os diferentes modos de vibração da rede.

É conveniente agora, como discutiremos mais tarde, trocar a notação de θ_D para a temperatura característica de Debye - neste caso por θ_M. De III44, nós obtemos:

$$2W = \frac{3k^2 s^2 \hbar^2}{mK_B \theta_M} \left\{ \frac{\Phi(z)}{z} + \frac{1}{4} \right\} =$$

$$= \frac{12h^2}{mK_B \theta_M} \left\{ \frac{\Phi(z)}{z} + \frac{1}{4} \right\} \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} \qquad \text{III.87}$$

desde que

$$k^2 s^2 = 16\pi^2 (\sin^2\theta/\lambda^2).$$

O valor de W obtido por Debye em 1914 foi da mesma forma que III.87, mas a metade em magnitude. A necessidade para o fator de dois extra foi apontado por Waller, e é devido ao método de contar os modos normais da rede vibrante. Desde então 2W passou a ser chamado de fator de *Debye-Waller*.

O termo 1/4 no parênteses veio da energia de ponto zero da vibração da rede, que é uma consequência necessária da teoria quântica do oscilador harmônico. O termo também aparece na expressão de Debye, muito embora numa data anterior ao desenvolvimento da mecânica quântica. Sua necessidade tem sido inferida por Planck, da forma tomada pela expressão quântica para a energia média de um oscilador em altas temperaturas.

Desde que W é igual, pela equação III.54, a

$$8\pi^2 \langle u_S^2 \rangle (\sin^2\theta)/\lambda^2,$$

onde $\langle u_S^2 \rangle$ é o deslocamento médio quadrático de um ponto de rede paralelo a $\vec{S}$, nós achamos comparando esta expressão com III.87 o seguinte valor para o deslocamento quadrático médio, paralelo à diração $\vec{S}$, em termos da temperatura e constantes físicas para os cristais cúbicos monoatômicos.

$$\langle u_S^2 \rangle = \frac{3h^2 T}{4\pi^2 mK_B \theta_M^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\} \qquad \text{III.88}$$

A média quadrática do deslocamento total de um átomo da sua posição de equilíbrio é dada por

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9\,h^2\,T}{4\pi^2 m K_3\,\theta_M^2}\left\{\Phi(x) + \frac{x}{4}\right\} = \frac{3\,W\,\lambda^2}{8\pi^2 \sin^2\theta} \qquad \text{III.89}$$

No caso de cristais cúbicos, usando as considerações de simetria, o fator de polarização $(k\vec{S}.\vec{e}_{qj})^2$ pode ser trocado pelo seu valor médio no lado de fora da soma em III.69. Se $g(\omega)$ é a função distribuição de frequência para o fonon a equação III.69 torna-se

$$2W = \frac{8\pi^2\hbar^2}{3mN}\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \int_0^{\omega_m} \frac{g(\omega)}{\omega} \coth\left(\frac{h\omega}{2K_B T}\right) d\omega \qquad \text{III.90}$$

onde ω_m é a frequência máxima do espectro de vibração.

Se $g(\omega)$ é conhecido, a equação III.90 pode ser usada para calcular 2W e daí da equação III.71 e III.87, $\langle u_T^2 \rangle$ e θ_M podem ser determinadas. Nesse trabalho nós usamos o modelo de Shatia modificado para a avaliação de $g(\omega)$.

A comparação entre a teoria e os dados experimentais nas medidas das intensidades de raio-X é feita em termos de um parâmetro Y dado por

$$Y = (2 \log_{10} e)\,(\lambda/\sin\theta)^2\,(W_0 - W_T) \qquad \text{III.91}$$

onde W_0 e W_T são os valores de W nas temperaturas T_0 e T respectivamente. Esta quantidade é independente de λ e θ e é somente dependente do espectro vibracional. Os valores de Y são diretamente acessíveis das intensidades medidas da reflexão de Bragg no experimento de difração de raio-X. Se R_T e R_0 são as intensidades integradas medidas de uma certa linha de difração nas temperaturas T e T_0, respectivamente, nós temos

$$Y = (\lambda/\sin\theta)^2 \log_{10} \frac{R_T}{R_0} \qquad \text{III.92}$$

III.4 - Critério de Lindemann para o ponto de fusão

Desde 1910, quando Lindemann[38] sugeriu que a fusão ocorre quando a amplitude quadrática média das vibrações térmicas atinge uma certa fração crítica, γ, do quadrado da distância entre os vizinhos mais próximos, os estudos teóricos a respeito do mecanismo e das leis da fusão tem recebido por parte de vários pesquisadores[39,40,41] uma especial atenção.

Para o estudo do critério de Lindemann da fusão, a quantidade de interesse é a razão

$$\gamma = \frac{\langle u^2 \rangle}{R_0^2} \qquad \text{III.93}$$

onde R_0 é o espaçamento interatômico e $\vec{u}$ é o deslocamento do átomo da sua posição de equilíbrio. De acordo com Pines[42] a razão γ pode ainda ser escrita como:

$$\gamma = \sum_{\vec{q},p} \langle E_{qp} \rangle / MN\, R_0^2\, \omega_{qp}^2 \qquad \text{III.94}$$

onde ω_{qp} é a frequência angular do modo normal do vetor de onda $\vec{q}$ e polarização p, M é a massa do átomo, N é o número de átomos por unidade de volume, $\langle E_{qp} \rangle$ é a energia média do fonon $\vec{q}$,p e a soma é sobre todos os vetores de onda $\vec{q}$ e ramos de polarização p. Na região de altas temperaturas temos,

$$\langle E_{qp} \rangle = K_B T \quad .$$

Daí no ponto de fusão T_m, a razão γ_m torna-se

$$\gamma_m = \left(\frac{K_B T_m}{MNR_0^2} \right) \sum_{q,p} \omega_{qp}^{-2} \qquad \text{III.95}$$

Lindemann[38] no seu trabalho original derivou uma relação entre a temperatura de Debye, θ_D, e a temperatura de fusão T_m de um só-

lido. Para tanto utilizou o modelo de Debye no cálculo de ω_{qp} que aparece na equação III.95.

Na teoria de Debye nós temos que $\omega_{qp} = c_m|\vec{q}|$, daí que

$$\gamma = \sum \frac{K_B T}{MN R_0^2 \omega_{qp}^2} = \frac{K_B T}{MNR_0^2 c_m^2} \frac{1}{|\vec{q}|^2} =$$

$$= \frac{3 K_B T}{MNR_0^2 c_m^2} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_0^{q_D} 4\pi dq$$

$$\tilde{=} 1 . 6 \frac{K_B T}{Mc_m^2} ,$$

ou

$$\gamma \tilde{=} 1 . 6 \frac{T}{MK_B} \left(\frac{\hbar q_D}{\theta_D} \right)^2 . \qquad \text{III.96}$$

Com isso nós podemos escrever a seguinte relação entre a temperatura de Debye, θ_D, e a temperatura de fusão (assumindo $T_m > \theta_D$):

$$\theta_D = \left(\frac{1.6}{\gamma_m} \right)^{1/2} \left\{ \frac{\hbar^2}{M} \frac{T_m}{K_B} \left(\frac{2.4}{R_0} \right)^2 \right\}^{1/2} \qquad \text{III.97}$$

onde nós introduzimos γ_m, o valor crítico de γ quando a fusão toma lugar.

A equação III.97 pode também ser escrita como

$$\theta_D = C \left(\frac{T_m}{A V_0^{2/3}} \right)^{1/2} \qquad \text{III.98}$$

onde A é a massa atômica, $A = 6.02 \times 10^{23} M$, V_0 é o volume atomico $1/N$, e

$$C = \left\{ \frac{1.6}{\gamma_m} \frac{(2.4\hbar)^2}{K_B} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{2/3} N_0 \right\}^{1/2} \qquad \text{III.99}$$

com N_0 sendo o número de Avogadro.

A equação III.98 é essencialmente a expressão original da fórmula de fusão de Lindemann e é esperado ter validade geral se C, ou γ_m, fosse constante para os diferentes sólidos.

Na tabela VI.3 do capitulo VI apresentamos os valores de γ_m, encontrados usando valores experimentais das quantidades na equação III.98.

Recentemente, Gupta e Sharma[39] fizeram uma revisão na hipótese de Lindemann para vários metais cúbicos levando em conta a presença do gás eletronico que teve uma drástica influência nas propriedades da dinâmica de rede daqueles metais. O seu trabalho esteve concentrado no cálculo da fração γ, para metais pertencentes a diferentes grupos da tabela periódica, no ponto de fusão, usando um espectro mais realístico que o de Debye para o cálculo da expressão III.95. Os resultados, para os metais em estudo na presente tese, encontrado por eles acham listados na tabela VI.3 do capítulo VI .

Um estudo crítico dos valores encontrados para γ_m, dos dados experimentais e os resultados de Gupta e Sharma[39] levou-lhes a inferir que a hipótese de Lindemann do valor constante de γ_m para todos os metais é em geral inadequada. Embora γ_m tenha aproximadamente o mesmo valor para todos os elementos pertencentes a um grupo particular da tabela periódica, existe uma grande discrepância nos valores de γ_m de um grupo a outro. Entretanto, a discrepância nos valores de γ_m está de acordo com a natureza da ligação química dos elementos.

III.5 - Temperatura de Debye

Como mencionamos nas seções anteriores, a temperatura de Debye é então definida em termos da frequência de "cut-off" por

$$\theta_D = \frac{h\nu_D}{K_B} \qquad \text{III.100}$$

O espectro aproximado de frequência introduzido por Debye, a dizer, a distribuição parabólico, é usualmente demonstrado calculando os valores efetivos de θ_D necessários para ajustarem os dados experimentais com a equação III.29, em cada temperatura. É claro, que se o modelo de Debye é realmente correto, um valor constante de θ_D seria obtido, mas na prática isto não é assim. Frequentemente, quando a temperatura é diminuída o valor efetivo de θ_D começa a decrescer razoavelmente ao redor de $\theta_D/2$, tem um mínimo, e então sobe até atingir um valor constante abaixo de $\theta_D/50$. Assim, em temperaturas bem abaixo de $\theta_D/50$ e acima de $\theta_D/2$, a teoria funciona bem, com um valor de θ_D diferente em cada "range". Até antes de 1934, tais desvios foram julgados como provenientes de erros experimentais, amostras impuras, e outras causas estranhas, mas desde o trabalho de Blackmann , ficou-se sabido que os desvios eram genuínos do modelo.

Como já dissemos a deficiência fundamental no modelo de Debye é o tratamento inadequado dos efeitos provenientes do arranjo atômico no cristal ser discreto. A periodicidade da rede causa o meio ser dispersivo. Esta dispersão foi tomada corretamente no modelo de Born - von - Kármánn paralelamente ao trabalho de Debye. Entretanto, este modelo de rede resultou em complicações matemáticas, e Born-von Kármánn não deram um tão bom ajuste com os experimentos quanto os de Debye. Daí a aplicação da dinâminca de redes (que Born continuou a desenvolver em conexão com outros problemas no estado sólido) para a questão do calor específico ficou escondi

da até que a análise de Blackmann mostrou seu significado fundamental e o dilema foi resolvido.

Nesta tese, o autor toma um modelo de dinâmica de rede (desenvolvido nos capítulos posteriores) para estudar a variação de θ_D com a temperatura a partir de resultados dos valores do calor específico, conforme veremos nos capítulos VI e VII , como um teste do modelo.

Da discussão acima, é óbvio que a temperatura característica de Debye θ_D perde seu significado original como uma medida da frequência limite das vibrações da rede e torna-se um parâmetro efetivo descrevendo o comportamento térmico do sólido. Muitos fenômenos nos sólidos envolvem vibrações da rede, e suas teorias tornam-se bastante complicadas para ser de uso prático, a menos que elas descendem da aproximação de $g(\omega)$ com uma simples distribuição de Debye. Assim, o θ_D é comumente encontrado nos estudos do estado sólido. Em vista das aproximações feitas nas teorias, não existem razões para esperar que os valores numéricos de θ_D derivados de medidas calorimétricas (que denotaremos ainda por θ_D) ser exatamente igual aqueles obtidos das várias outras propriedades. Embora o calor específico pode ser grosseiramente estimado delas se os dados calorimétricos não existem; inversamente, um conhecimento do calor específico é de uso em outros campos de estudo. Daremos no capítulo VI uma breve discussão de como encontrar os valores da temperatura de Debye a partir de quantidades estudadas neste trabalho.

Podemos obter valores de θ_D a partir de outras propriedades além das estudadas aqui, como por exemplo, a partir das constantes elásticas, do coeficiente de expansão térmica, da resistividade elétrica, etc.

CAPITULO IV

MODELO DE BHATIA

IV.1 - Introdução

Até este ponto procuramos apresentar os conceitos fundamentais a respeito das vibrações atômicas na rede e das propriedades térmicas com ela relacionadas. Vimos que para conhecermos o espectro, i.é, $g(\omega)$, era necessário encontrar os auto valores ω, da matriz dinâmica D na equação I.27. Esta matriz dinâmica contém todas informações a respeito das interações entre os átomos que constituem a rede, e encontrar para ela uma forma adequada levando em conta os vários efeitos é o papel desempenhado por todos aqueles especialistas em dinâmica de redes cristalinas. Na equação I.4, temos a energia potencial efetiva do metal, onde não apresentamos explicitamente cada fator, mas temos visto através de I.3 e I.1 que $U_1(\vec{R}_\ell - \vec{R}_{\ell'})$ é a energia potencial de interação direta entre os íons que inclui a repulsão coulombiana entre os íons e interação de "exchange" dos eletrons dos caroços e $E_n(\vec{R})$ é o auto valor do hamiltoniano dos eletrons que contém a interação $U_b(\vec{r}_i - \vec{R}_\ell)$ dos eletrons com os íons e inclue a interação de "exchange" entre os eletrons do caroço e os de condução. De acordo com isto a matriz dinâmica $D(\vec{q})$ da equação I.27 pode ser entendida como sendo proveniente de tres fontes i.é

$$D(\vec{q}) = D^C(\vec{q}) + D^R(\vec{q}) + D^E(\vec{q}) \qquad \text{IV.1}$$

onde

$D^C(\vec{q})$ é devido a energia potencial de repulsão coulombiana entre os íons.

$D^R(\vec{q})$ é devido à energia potencial de "exchange" entre os eletrons dos íons.

$D^E(\vec{q})$ é devido à energia potencial de interação dos eletrons de condução com os íons, incluindo a interação eletron-eletron.

As duas primeiras contribuições vem do primeiro termo de I.4 e a última, $D^E(\vec{q})$, vem do segundo termo, $E_n(\vec{R})$. Certamente es-

ta última contribuição é que caracteriza um metal.

Existem duas diferentes aproximações para a avaliação das diferentes partes da matriz dinâmica. Uma é a aproximação rigorosa que conduz às teorias fundamentais e a outra é uma aproximação - mais simples que conduz às teorias fenomenológicas. A primeira está fora do escopo do presente trabalho e portanto não será discutida aqui.

Nas teorias fenomenológicas a matriz dinâmica é calculada- a partir de certas quantidades experimentais e somente forças de curto alcance são tomadas em conta. Nestes modelos costuma-se dividir a matriz dinâmica $D(\vec{q})$, em duas partes, a dizer

$$D(\vec{q}) = D^{i-i}(\vec{q}) + D^{i-e}(\vec{q}) \qquad \text{IV.2}$$

onde D^{i-i} é a parte interiônica e D^{i-e} é a parte que representa a interação íon-eletron. Todas as duas são calculadas fenomenologicamente.

A parte devido a interação íon-íon da matriz dinâmica forma a sua maior parte. A parte devido a interação eletron-íon, pode ser pensada como uma perturbação na parte íon-íon. A despeito de sua pequena magnitude este termo contribui de forma dominante nos valores numéricos das frequências. Além do mais é essa contribui - ção que justifica a discrepância apresentado pela maioria dos metais da relação de Cauchy, obtido quando se considera as intera -- ções totais serem do tipo central.

Neste trabalho nós estamos envolvidos com um modelo fenomenológico desenvolvido por Bhatia[43,44] em 1955. Passaremos agora a descrever tal modelo procurando desenvolve-lo de uma forma geral de sorte que podemos utilizá-lo para qualquer tipo de rede cristalina. No próximo capítulo mostraremos o motivo que nos levou à escolha deste modelo.

Primeiramente invocaremos sobre a parte devido a interação íon-íon e após a outra parte devido a interação eletron-íon.

IV.2 - Interação íon-íon

IV.2a- Formalismo Geral

Vamos calcular a energia potencial de interação entre dois

íons que estão deslocados do equilíbrio em um cristal. Seja $\vec{R}$ o vetor que liga as posições de equilíbrio dos 2 íons sob consideração e $W(|\vec{R}|)$ a energia potencial de interação entre os dois íons no equilíbrio, então

$$W(|\vec{R} + \vec{\delta}|) = W(R) + W'(R)\, R^{-1}\, (\vec{\delta}.\vec{R}) + \frac{1}{2} W'(R)\, R^{-3}\, (\vec{\delta} \times \vec{R})^2 + \frac{1}{2} W''(R)\, R^{-2}\, (\vec{\delta}.\vec{R})^2 + \text{termos superiores em } \vec{\delta}. \qquad \text{IV.3}$$

onde R é a magnitude de $\vec{R}$, $\vec{\delta}$ é o vetor deslocamento relativo arbitrariamente pequeno, $\vec{\delta} = \vec{u}_{\ell} - \vec{u}_{\ell}$, e as primas em W(R) denota diferenciação com respeito a $|\vec{R} + \vec{\delta}|$. O termo linear em $\vec{\delta}$ na equação IV.3 deve ser tomado em conta quando se considera a estabilidade estática de uma rede mas pode ser negligenciado na determinação do espectro vibracional. O terceiro e o quarto termo na equação IV.3 são as contribuições "bond-bending" e "bond-stretching", assim chamados na teoria das vibrações moleculares[45]. O cálculo detalhado da equação IV.3 encontra-se no Apêndice A. É útil notar que W'(R) não é nulo no nosso caso desde que $W(|\vec{R} + \vec{\delta}|)$ não é o potencial total do qual se determina a distância de equilíbrio R de 2 íons num metal.

Podemos escrever os termos quadráticos na energia potencial de interação associada com o 0b-ésimo íon na 0-ésima cela unitária com todos os outros íons no cristal como

$$V(0b) = \frac{1}{2} \sum_{b'} \sum_{\ell} |R_{0\ell}^{bb'}|^{-2} \{C_1(\ell,bb')\, (R_{0\ell}^{bb'}.\Delta R_{0\ell}^{bb'})^2 + C_B(\ell,bb')\, (R_{0\ell}^{bb'} \times \Delta R_{0\ell}^{bb'})^2\}. \qquad \text{IV.4}$$

onde

$$C_1(\ell,bb') = W''(R_{0\ell}^{bb'})$$

$$C_B(\ell,bb') = W'(R_{0\ell}^{bb'}) \;/\; R_{0\ell}^{bb'}$$

Nestas equações, $\vec{R}_{0\ell}^{bb'}$ denota um vetor da origem, escolhida como o b-ésimo íon na 0-ésima cela unitária, ao b'-ésimo íon em equilíbrio na ℓ-ésima cela unitária. O Δ denota um operador de pe-

quenos deslocamentos. $C_1(\ell,bb')$, utilizando a nomenclatura de Lehman et al[46], é a constante de força efetiva "bond-stretching" para a interação do b'-ésimo íon da ℓ-ésima cela com o b-ésimo íon na origem. Similarmente, $C_B(\ell,bb')$ representa uma constante de força efetiva "bond-bending".

Do modo usual, obtém-se as equações dinâmicas para o movimento dos átomos na cela central (capítulo I) e após introduz-se as condições cíclicas de contorno de Born-von Kármán. O espectro vibracional é obtido resolvendo o determinante da equação I.27

$$|D(\vec{q}) - \omega^2 I| = 0 \qquad \text{IV.5}$$

A matriz dinâmica, D, pode convenientemente ser tomada como uma supermatriz $n_b \times n_b$ cujos elementos são matrizes 3 x 3. Da equação IV.4, I.22 e I.26, nós obtemos o elemento bb' da supermatriz, D, como

$$\left[D(\vec{q})\right]_{bb'} = (m_b\, m_{b'})^{-\frac{1}{2}} \left[\delta_{bb'} \sum_{\sigma=1}^{n_b} A^{b\sigma}(0) - A^{bb'}(\vec{q})\right] \qquad \text{IV.6}$$

onde m_b é a massa do átomo do tipo b e $\delta_{bb'}$, é o usual delta de Kronecker. $A^{bb'}(\vec{q})$ denota uma matriz 3 x 3 correspondente a interação dos íons b e b'.

Consideremos os blocos na diagonal da supermatriz $D(\vec{q})$, ou seja os elementos correspondentes às interações de íons do mesmo tipo na cela 0 e na cela ℓ. Neste caso o segundo termo do lado direito da equação IV.6 fica $A^{bb}(\vec{q})$, e o primeiro termo se torna

$$\sum_{\sigma=1}^{n_b} A^{b\sigma}(0)$$

i.é, devemos tomar também a interação do b-ésimo átomo na origem com seus vizinhos na mesma cela. O símbolo $\delta_{bb'}$, no primeiro termo da equação IV.6 serve para não contarmos novamente a interação b-σ da mesma cela quando fossemos tomar a interação do íon b (na cela 0) com um íon b' (na cela ℓ) diferente do íon b, i.é, o primeiro termo em IV.6 só aparece nos blocos sobre a diagonal. Concluindo podemos dizer que $|D(\vec{q})|_{bb}$ contém interações de átomos semelhantes em celas diferentes e de átomos diferentes na mesma cela. Os elementos de matriz fora dos blocos da diagonal, $|D(\vec{q})|_{bb'}$, , contém

interações de átomos diferentes em celas diferentes.

Observemos que no primeiro termo do lado direito da equação IV.6 aparece $A^{b\sigma}(0)$, i.é, a parte da matriz dinâmica correspondente a este fator independe do vetor de propagação $\vec{q}$ da onda de vibração da rede. Isto é assim porque nós tomamos na equação I.23 ondas com mesma fase e frequência, porém de amplitudes diferentes como solução da equação I.21, e isto implica que os átomos dentro de uma cela estão vibrando em fase e com a mesma frequência para qualquer onda que se propaga pelo cristal, logo este fator é a parte da matriz dinâmica que representa a interação direta entre os átomos de uma mesma cela e deve ser a mesma para qualquer onda.

A matriz dinâmica $A^{bb'}(\vec{q})$ é dada por

$$A^{bb'}(\vec{q}) = - \sum_{\ell} \Phi_{\ell}^{bb'}(|R_{0\ell}^{bb'}|)\, e^{i(\vec{q}.\vec{R}_{0\ell}^{bb'})} \qquad \text{IV.7}$$

Do fato da energia potencial de interação $W(|\vec{R} + \vec{\delta}|)$ de dois íons no cristal ser central, i.é, depender somente da magnitude de $\vec{R} + \vec{\delta}$ da distância que separa os 2 íons, podemos escrever, ver Apêndice B, para a constante de força total desta interação o seguinte:

$$- \Phi_{xy}(|\vec{R}_{0\ell}^{bb'}|) = \frac{1}{R}\frac{dW}{dR}\left(\delta_{xy} - \frac{R_x R_y}{R^2}\right) + \frac{R_x R_y}{R^2}\frac{d^2W}{dR^2} \qquad \text{IV.8}$$

onde as expressões são avaliadas para a separação $\vec{R}$ de equilíbrio, i.é, $\vec{R} = \vec{R}_{0\ell}^{bb'}$. R_x e R_y são as componentes cartesianas de $\vec{R}_{0\ell}^{bb'}$. Fazendo uso desta expressão, temos:

$$- \Phi_{xy}(|\vec{R}_{0\ell}^{bb'}|) = \frac{1}{R}\frac{dW}{dR}\delta_{xy} - \frac{1}{R^3} R_x R_y \frac{dW}{dR} +$$

$$+ \frac{R_x R_y}{R^2}\frac{d^2W}{dR^2} = \frac{1}{R}\frac{dW}{dR}\delta_{xy} +$$

$$+ \frac{R_x R_y}{R^2}\left(\frac{d^2W}{dR^2} - \frac{1}{R}\frac{dW}{dR}\right) =$$

$$= C_B(\ell,bb')\,\delta_{xy} + \frac{R_x R_y}{R^2}\left(C_I(\ell,bb') - C_B(\ell,bb')\right)$$

Portanto,

$$- \Phi_{xy}(|\vec{R}^{bb'}_{0\ell}|) = \frac{R_x R_y}{R^2} k_1(\ell,bb') + C_B(\ell,bb')\ \delta_{xy} \qquad \text{IV.9}$$

onde

$$k_1(\ell,bb') = C_I(\ell,bb') - C_B(\ell,bb')$$

Neste caso a equação IV.7 fica, com ajuda da equação IV.9,

$$A^{bb'}(\vec{q}) = \sum_{\ell} \{\frac{R_x R_y}{R^2} k_1(\ell,bb') + \delta_{xy} C_B(\ell,bb')\}.e^{i\vec{q}.\vec{R}^{bb'}_{0\ell}}$$

$$= \sum_{\ell} - |\vec{R}^{bb'}_{0\ell}|^{-2} k_1(\ell,bb') \frac{\partial^2 (e^{iq.R^{bb'}_{0\ell}})}{\partial q_x\ \partial q_y} +$$

$$+ C_B(\ell,bb')\delta_{xy}\ e^{i\vec{q}.\vec{R}^{bb'}_{0\ell}}$$

$$A^{bb'}(\vec{q}) = \sum_{\ell} \left[-|\vec{R}^{bb'}_{0\ell}|^{-2} k_1(\ell,bb') \frac{\partial^2}{\partial q_x\ \partial q_y} +\right.$$

$$\left. + C_B(\ell,bb')\delta_{xy}\right] e^{i\vec{q}.R^{bb'}_{\ell}} \qquad \text{IV.10}$$

onde fizemos uso do fato que

$$\frac{\partial^2}{\partial q_x\ \partial q_y}\left[e^{i\vec{q}.\vec{R}^{bb'}_{\ell}}\right] = - R_x R_y\ e^{i\vec{q}.\vec{R}^{bb'}_{\ell}} \qquad \text{IV.11}$$

como temos na frente de $A^{bb'}(\vec{q})$ o sinal de menos, equação IV.6, - então

$$\left[- A^{bb'}(\vec{q})\right]_{xy} = \sum_{\ell} \left[-|\vec{R}^{bb'}_{\ell}|^{-2} k_1(\ell,bb') \frac{\partial^2}{\partial q_x\ \partial q_y} +\right.$$

$$\left. + C_B(\ell,bb')\delta_{xy}\right].e^{i\vec{q}.\vec{R}^{bb'}_{0\ell}} \qquad \text{IV.12}$$

Os subscritos x e y em $\vec{q}$ na equação IV.12 referem-se às suas componentes carteslanas.

Na equação acima existem fatores que são comuns aos fons - de uma camada de fons vizinhos (entende-se por primeira camada os primeiros vizinhos, segunda camada os segundos vizinhos, e assim por diante), a saber, $k_1(\ell,bb')$, $|\vec{R}^{bb'}_{0\ell}|$ e $C_B(\ell,bb')$. Tomando estes fatores em evidência ficamos com o seguinte:

$$\left[- A^{bb'}(q)\right]_{xy} = \sum_S \left[-\rho_s^{-2} \quad k_1(s,bb')\frac{\partial^2}{\partial q_x \, \partial q_y} + \right.$$

$$\left. + C_B(s,bb')\delta_{xy}\right] \sum_{\ell(s)} e^{i\vec{q}.\vec{R}^{bb'}_{0\ell}} \qquad \text{IV.13}$$

onde

$$\rho_s = |\vec{R}^{bb'}_{\ell}(s)|$$

é a distância entre um fon b e um fon b' na s-ésima camada de vizinhos ao redor do fon b. O símbolo $\ell(s)$ significa que a soma é restrita à s-ésima camada.

Definindo geradores de fons para camadas de vizinhos como

$$G(s,bb') = \sum_{\ell(s)} e^{i\vec{q}.\vec{R}^{bb'}_{0\ell}} , \qquad \text{IV.14}$$

a equação IV.13 pode ser reescrita como

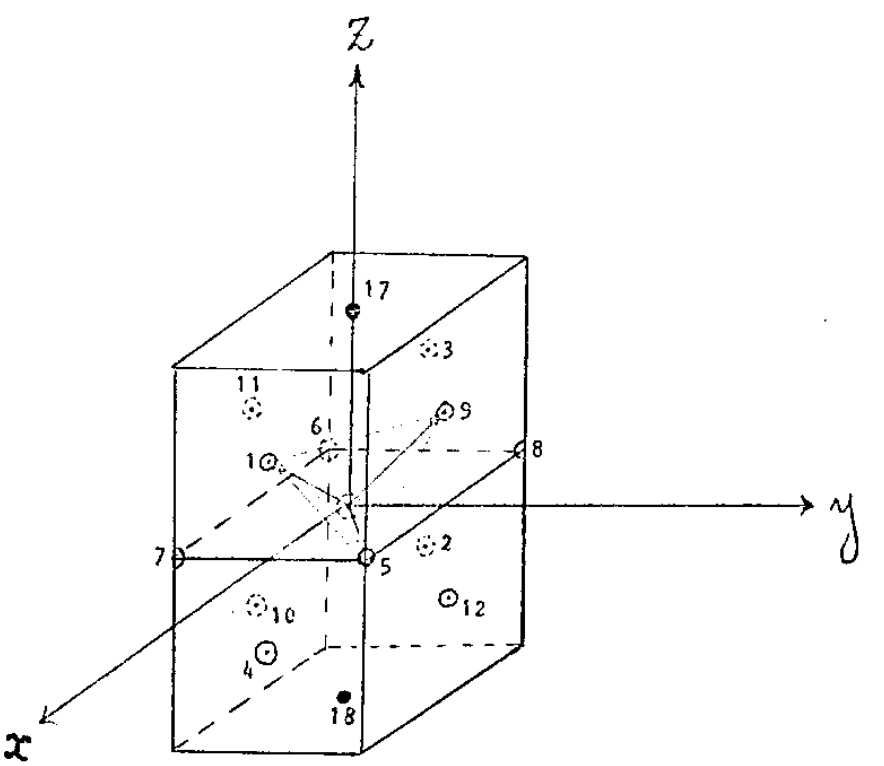
$$\left[- A^{bb'}(\vec{q})\right]_{xy} = \sum \left[-k_1(s,bb')\rho_s^{-2} \frac{\partial^2}{\partial q_x \, \partial q_y} + \right.$$

$$\left. + C_B(s,bb') \, \delta_{xy}\right].G(s,bb') \qquad \text{IV.15}$$

O formalismo desenvolvido até este ponto para o cálculo da contribuição fon-fon à matriz dinâmica é geral, no sentido que pode ser usado para qualquer estrutura com um número arbitrário de - átomos por cela unitária, e considerar interações com tantas camadas de vizinhos quanto julgarmos necessário.

Na prática as interações são assumidas existirem entre uma partícula e um grupo limitado de vizinhos. Isto limita o número total das constantes de força. A determinação das constantes de força apropriada requerem um conhecimento dos valores observados dos dados físicos. Os pesquisadores que adotam estes modelos usualmente utilizam os dados das constantes elásticas para a avaliação das constantes de força. Devido ao pequeno número de constantes elásticas não é possível um progresso sem antes algumas simplificações ; assim os modelos têm a necessidade de serem de forças interatômicas de curto alcance. A análise dos resultados obtidos com o espalhamento de neutrons mostra que as curvas de dispersão dos metais não podem ser descritas em termos de um pequeno número de constantes de força de interação. Modelos de força de muito curto alcance são bastantes grosseiros e não representam as forças reais nos sólidos. A escolha de um campo de força para um modelo está aberta à crítica e ao questionamento. Nesse trabalho nós tomaremos as interações até a terceira camada de vizinhos, pois como mostraremos mais tarde, os eletrons blindam as interações interiônicas de modo a fazê-las de não muito longo alcance.

IV.2b- Aplicação a cristais com estrutura f.c.c.



Os vetores de translação do espaço direto ou fundamentais para a rede f.c.c., expresso em um sistema de coordenadas cartesianas x,y,z, triortonormal de base $\vec{e_1}$, $\vec{e_2}$, $\vec{e_3}$ são dados por:

$$\vec{a_1} = \frac{1}{2} a(\vec{e_2} + \vec{e_3})$$

$$\vec{a_2} = \frac{1}{2} a(\vec{e_1} + \vec{e_3}) \qquad \text{IV.16}$$

$$\vec{a_3} = \frac{1}{2} a(\vec{e_1} + \vec{e_2})$$

Qualquer átomo arbitrário na cela f.c.c. pode ser determinado pelo vetor posição $\vec{\ell}$ escrito na forma:

$$\ell = \ell_1 \vec{a_1} + \ell_2 \vec{a_2} + \ell_3 \vec{a_3} \qquad \text{IV.17}$$

onde ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3 são inteiros e a é o parâmetro da rede (lado do cubo convencional).

Podemos ainda escrever o vetor posição $\vec{\ell}$ em termos da base $\vec{e_1}$, $\vec{e_2}$, $\vec{e_3}$ como

$$\vec{\ell} = \frac{a}{2} \left[(\ell_2 + \ell_3)\vec{e_1} + (\ell_1 + \ell_3)\vec{e_2} + (\ell_1 + \ell_2)\vec{e_3} \right] ,$$

ou

$$\vec{\ell} = x_\ell \vec{e_1} + y_\ell \vec{e_2} + z_\ell \vec{e_3}$$

$$\vec{\ell} = |\vec{\ell}| \ (\lambda_\ell \vec{e_1} + \mu_\ell \vec{e_2} + \nu_\ell \vec{e_3}) \qquad \text{IV.18}$$

onde x_ℓ, y_ℓ e z_ℓ são as coordenadas cartesianas e λ_ℓ, μ_ℓ, ν_ℓ são os cosenos diretores dos vetores posição dos átomos na rede.

As distâncias dos primeiros, segundos e terceiros íons vizinhos mais próximos do íon central "0" são respectivamente iguais a:

$$\frac{a}{\sqrt{2}}; \ a; \ a\frac{\sqrt{3}}{2} .$$

Na figura acima apresentamos as posições dos vizinhos mais próximos do íon 0 localizado na origem. Representamos também os vetores primitivos $\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$ e $\vec{a_3}$, através dos quais todos os átomos do cristal podem ser localizados.

Encontram-se na tabela abaixo as coordenadas cartesianas e os cosenos diretores dos átomos até a terceira camada de vizinhos.

TABELA (IV-1): VIZINHOS MAIS PRÓXIMOS DO ION "O"
Suas coordenadas cartesianas e cosenos diretores

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

Sejam as coordenadas da ℓ-ésima ponto da rede na s-ésima camada que tem n(s) pontos de rede denotadas por $h_1\frac{a}{\sqrt{2}}$, $h_2\frac{a}{\sqrt{2}}$, $h_3\frac{a}{\sqrt{2}}$, onde h_1, h_2, h_3 são tres inteiros não negativos com $h_1 \geq h_2 \geq h_3$. Os valores de h_1, h_2, h_3 e n(s) para vizinhos até a décima segunda camada estão na tabela abaixo[47].

TABELA IV.2

s	h_1	h_2	h_3	n(s)
1	1	1	0	12
2	2	0	0	6
3	2	1	1	24
4	2	2	0	12
5	3	1	0	24
6	2	2	2	8
7	3	2	1	48
8	4	0	0	6
9	3	3	0	12
10	4	1	1	24
11	4	2	0	24
12	3	3	2	24

Com o auxílio das tabelas IV.1 e IV.2 podemos construir os geradores para as camadas s, de vizinhos do átomo central.

Por definição, equação IV.14, temos

$$G(s,bb') = \sum_{\ell(s)} e^{i\vec{q}.\vec{R}^{bb'}_{0\ell}} \qquad \text{IV.19}$$

Os geradores para as tres primeiras camadas de vizinhos mais próximos para a rede f.c.c. com constante de rede $\underline{a}$ são:

$$G(1) = 4(C_xC_y + C_yC_z + C_zC_x)$$

$$G(2) = 2(C_{2x} + C_{2y} + C_{2z}) \qquad \text{IV.20}$$

$$G(3) = 8(C_{2x}C_yC_z + C_xC_{2y}C_z + C_xC_yC_{2z})$$

onde $C_{np} = \cos(\frac{1}{2}nq_pa)$, $p = x,y$ ou z, $n = 1,2$

Y.P. Varshni e R.C. Shukla[47] encontraram uma expressão geral para o gerador de uma camada s qualquer de um cristal cúbico - (b.c.c. ou f.c.c.) de constante de rede 2a e de átomos idênticos - com massa M, tendo um átomo por cela unitária ser:

$$
\begin{aligned}
G(s) = 8(n(s)/48)\{&\cos(ah_1q_x)\,|\cos(ah_2q_y)\cos(ah_3q_z) + \\
&+ \cos(ah_3q_y)\cos(ah_2q_z)| \\
&+ \cos(ah_1q_y)\,|\cos(ah_2q_z)\cos(ah_3q_x) + \\
&+ \cos(ah_3q_z)\cos(ah_2q_x)| \\
&+ \cos(ah_1q_z)\,|\cos(ah_2q_x)\cos(ah_3q_y) + \\
&+ \cos(ah_3q_x)\cos(ah_2q_y)|\}
\end{aligned}
\qquad \text{IV.21}
$$

Esta expressão assegura para o caso mais geral de (h_1, h_2, h_3); isto também assegura para outros pontos de rede como (h_1, h_1, h_3), $(h_1, h_2, 0)(h_1, h_1, h_1)$, $(h_1, h_1, 0)$, $(h_1, 0, 0)$.

Até a décima segunda camada de uma rede f.c.c., podemos - usar a tabela IV.2 para encontrar os geradores.

IV -2c Matriz Dinâmica

Fazendo uso das equações IV.4 a IV.5 podemos agora derivar os elementos da matriz dinâmica, de um cristal f.c.c., monoatômico, com um átomo por cela unitária e de constante de rede igual a a.

Os típicos elementos da diagonal, derivados do Apêndice C, da matriz dinâmica D são dados por

$$
\begin{aligned}
D_{ii} = {} & 4C_B(1)\,|3 - C_iC_j - C_jC_K - C_KC_i| \\
& + 2C_B(2)\,|3 - C_{2i} - C_{2j} - C_{2K}| \\
& + 8C_B(3)\,|3 - C_{2i}C_jC_K - C_{2j}C_KC_i - C_{2K}C_iC_j| \\
& + 2K_1(1)\,|2 - C_i(C_j + C_K)| \\
& + 2K_1(2)\,|1 - C_{2i}| \\
& + \tfrac{4}{3}K_1(3)\,|6 - 4C_{2i}C_jC_k - C_i(C_{2j}C_K + C_{2K}C_j)|
\end{aligned}
\qquad \text{IV.22}
$$

Similarmente, os elementos fora da diagonal de D são dados por

$$D_{ij} = 2K_1(1)S_iS_j + \frac{4}{3}K_1(3)\left[S_iS_jC_{2k} + 2C_k(S_{2i}S_j + S_{2j}S_i)\right] \qquad IV.23$$

Nestas equações i, j, k padronizam x,y e z. Os S'_is padronizam funções seno cujos argumentos são os mesmos que aparecem na equação IV-20.

Nota-se que nos elementos da matriz dinâmica que estão fora da diagonal não aparece a constante de força "bond-bendin" explicitamente por causa do símbolo δ_{xy} na equação IV-15. Observa-se ainda que não aparece o termo $K_1(2)$ pois temos

$$\frac{\partial^2}{\partial q_i\, \partial q_j} G(2) = 0. \qquad IV.24$$

Como o elemento de matriz D_{xy} traduz a interação devido a um movimento polarizado na direção x com outro polarizado na direção y, e no caso da interação do átomo central e o segundo vizinho tais movimentos são independentes (desacoplados) então a parte da matriz dinâmica refletindo isso deve anular-se.

Utilizando-se de simples relações trigonométricas podemos escrever esta matriz dinâmica na forma encontrada por Shukla e Salzberg [48] através de outro procedimento menos geral.

$$\begin{aligned} D_{ii} = {} & 2(2\alpha_1 + \beta_1)\left[2 - C_i(C_j + C_k) + 4\alpha_1(1 - C_jC_k)\right] \\ & + 4(\alpha_2 + \beta_2)(1 - C^2_i) + 4\alpha_2\left[2 - (C^2_i + C^2_k)\right] \\ & + \frac{8}{3}(2\beta_3 + 3\alpha_3)\left[1 + C_jC_k(1 - 2C^2_i)\right] + \\ & \frac{8}{3}(\beta_3 + 6\alpha_3)\left[1 + (C_i/2)(C_j + C_k)(1 - 2C_jC_k)\right] \end{aligned} \qquad IV.25$$

$$D_{ij} = 2\beta_1 S_iS_j + \frac{4}{3}S_iS_j\beta_3\left[4C_k(C_i + C_j) - (1 - 2C^2_k)\right]$$

IV.3- INTERAÇÃO ELETRON-FON

Resta agora encontrar a segunda parte da matriz dinâmica total isto é, aquela que representa as interações dos eletrons com os fons. Enquanto a interação fon - fon é bastante simples e pode ser

representada por um potencial de dois corpos, a interação eletron - íon é bastante complicada e, eventualmente, é um problema de muitos corpos. Isto, coloca o desenvolvimento das teorias fundamentais a esse respeito em grande dificuldade e as teorias fenomenológicas entram em existência. Os modelos mais marcantes, nessa linha, são - aqueles de De Launay[49], Sharma-Joshi[50], e o de Bhatia[43] que nós desenvolveremos em detalhe nesta secção.

O modelo de De Launay aparece como o primeiro modelo fenomenológico para os cristais cúbicos. Neste modelo, os íons da rede colocados num gás de eletrons livres que é suposto comportar-se como um gás ordinário respondendo em fase à parte longitudinal das ondas de rede e deixando a parte transversal inafetada. Sharma e Joshi - atribuiram uma compressibilidade isotérmica ao gás de eletrons e tomaram a média da sua resposta ao movimento iônico dividindo a rede toda em esferas de Wigner-Seitz. Deste modo eles também puderam modificar as ondas de redes longitudinais.

Passaremos agora a tratar na íntegra o modelo de Bhatia para interação eletron-íon.

A fim de calcular o modelo de Sommerfield, que na ausência de movimento térmico a carga iônica é uniformemente distribuida sobre o metal todo. O potencial eletrostático ψ do sistema é então - uma constante ($=\psi_0$, dizemos). A variação em ψ devido a um dado deslocamento dos íons é calculado pelo método de Thomas - Fermi. A força no íon é então $-\nabla\psi$.

Quando uma onda elástica passa através de um metal a densidade de carga iônica e daí a densidade de carga eletrônica variarão de ponto a ponto. Isto resultaria numa variação de ψ que dependeria agora das coordenadas espaciais e do tempo. Seja $\psi = \psi_0 + \psi_1(\vec{r})$. Para pequenas amplitudes da onda elástica, nós podemos tornar - $\psi_1(\vec{r}) << \psi_0$. Então se tem também o resultado que as variações em ψ são pequenas sobre regiões de dimensões lineares da ordem do comprimento de onda de Broglie dos eletrons de Fermi. Esta condição é necessária para a validade do método de Thomas-Fermi.

Sejam $n(\vec{r})$ e $\psi(\vec{r})$ o número de eletrons por unidade de volume e o potencial, respectivamente, no ponto especificado pelo vetor posição $\vec{r}$. Denotemos por E_m a energia do mais alto nível ocupado - por um eletron de condução. Nós devemos tomar E_m como invariante -

quando o metal é perturbado pela passagem de uma onda elástica, - desde que ela não varia o volume todo do metal. Escolhendo o zero para $\psi(\vec{r})$ tal que $E_m = 0$, temos de acordo com o método de Thomas--Fermi

$$n(\vec{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} (2me)^{3/2} \left[\psi(r)\right]^{3/2} \qquad \text{IV.26}$$

onde -e e m são respectivamente a carga e a massa eletrônica. A densidade média n_o dos eletrons em cada ponto do metal é obtida - por

$$n_o(r) = \frac{8\pi}{3h^3} (2me)^{3/2} \left[\psi_o\right]^{3/2} \qquad \text{IV.27}$$

Então recordando que $\psi_1 << \psi_o$, nós temos

$$\Delta n(\vec{r}) = n(\vec{r}) - n_o = \frac{8\pi}{3h^3} \left[2me\right]^{3/2} \left\{\left[\psi(r)\right]^{3/2} - \left[\psi_o\right]^{3/2}\right\} =$$

$$= \eta' \psi_1(\vec{r}) \qquad \text{IV.28}$$

onde

$$\eta' = \frac{4\pi\, me}{h^2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n_o^{1/3}$$

Denotemos por $\mu(\vec{r})$ a magnitude e direção do deslocamento - do íon em $\vec{r}$ da sua posição de equilíbrio; a variação $\Delta N(\vec{r})$ na densidade do número de íons (número médio = $N_o \equiv n_o$) é dada por

$$\Delta N = N - N_o = - N_o \left[\nabla . \mu(r)\right] \qquad \text{IV.29}$$

Podemos interpretar fisicamente esta expressão pelo uso do teorema da divergência num volume de dimensões menores que a do deslocamento, traçando uma superfície S fechada ao redor do ponto $\vec{r}$ concatenada ao volume. Cada partícula que sofre um deslocamento $\mu(\vec{r})$ atravessará a superfície e daí haverá um fluxo de partículas cruzando S, e isto irá diminuir ou aumentar a densidade média N_o

dos íons em $\vec{r}$. Podemos dizer ainda mais que a variação ΔN de partículas em $\vec{r}$ é fonte para o vetor deslocamento $\vec{\mu}(\vec{r})$.

Aplicando a equação de Poisson ao potencial $\psi(\vec{r})$, temos - usando as equações IV.28 e IV.29

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = \nabla^2 [\psi_o + \psi_1(\vec{r})] = -4\pi\rho(\vec{r}) = 4\pi e [-\eta'\psi_1(\vec{r}) - \Delta N(\vec{r})]. \qquad \text{IV.30}$$

Desde que $\psi_1(\vec{r}) \equiv 0$ quando $\Delta N(\vec{r}) = 0$ somente a integral - particular da equação IV.30 é de interesse. Daí, formalmente

$$\psi_1(r) = \frac{-4\pi e\ \Delta N(\vec{r})}{\nabla^2 - 4\pi e\eta'} \qquad \text{IV.31}$$

A equação IV.31 é válida qualquer que seja o deslocamento $\vec{\mu}(\vec{r})$ do íon.

A força no íon em $\vec{r}$ (carga + e) devido a $\psi(= \psi_o + \psi_1)$ é dada por

$$\vec{F}(\vec{r}) = -e\nabla\psi = - e\nabla\psi_1(\vec{r}) \qquad \text{IV.32}$$

Até este ponto temos considerado $\mu(\vec{r})$ como sendo um deslocamento que varia no tempo e na posição de maneira arbitrária.

Seja agora $\vec{\mu}(\vec{r})$ da forma

$$\vec{\mu}(\vec{r}) = \vec{e}\ A\ e^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)} \qquad \text{IV.33}$$

onde A é a amplitude, $\vec{e}$ o vetor unitário na direção do deslocamento, $\vec{q}$ o vetor de onda ($|\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda}$), e ω a frequência angular.

Sendo o deslocamento $\vec{\mu}(\vec{r})$ responsável pelo potencial $\psi_1(\vec{r})$, concluímos que ele tem a seguinte forma:

$$\psi_1(\vec{r}) = \psi_1^{(o)}\ e^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)} \qquad \text{IV.34}$$

Utilizando este resultado na equação IV.31 temos

$$\nabla^2 \psi_1^{(o)} e^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)} - 4\pi e n' \psi_1^{(o)} e^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)} =$$

$$= 4\pi e N_o \nabla.\vec{e}\, Ae^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)}$$

$$- q^2 \psi_1(\vec{r}) - 4\pi e n' \psi_1(\vec{r}) = i 4\pi e N_o (\vec{q}.\vec{e})\, Ae^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)}$$

$$\psi_1(\vec{r}) = \frac{-i\ 4\pi e N_o (\vec{e}.\vec{q})}{q^2 + 4\pi e n'} Ae^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)} \qquad \text{IV.35}$$

Da equação IV.32 temos

$$\vec{F}(\vec{r}) = \frac{+i\ 4\pi\ e^2 N_o (\vec{e}.\vec{q})}{q^2 + 4\pi\ e n'} \nabla Ae^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)} =$$

$$= \frac{i\ 4\pi\ e^2 N_o (\vec{e}.\vec{q})}{q^2 + 4\pi\ e n'} i\vec{q}\, Ae^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)}$$

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{q} \frac{4\pi\ e^2 N_o (\vec{e}.\vec{q})}{q^2 + 4\pi\ e n'} Ae^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)} \qquad \text{IV.36}$$

$\vec{F}(\vec{r})$ é a força que deu origem ao deslocamento $\vec{\mu}(\vec{r})$ e surgiu de um potencial que expressava a interação dos fons com eletrons de condução. Esta força deve ter a mesma dependência temporal e espacial que $\vec{\mu}(\vec{r})$, e está na direção de propagação $\vec{q}$ da onda de deslocamentos. O sinal de menos significa que a força é na direção contrária ao movimento dos fons.

O efeito da interação de exchange entre os eletrons é facilmente incluido nos cálculos acima pela modificação de Dirac - no método de Thomas-Fermi, desde que temos somente que trocar a- equação IV.26 pela equação

$$n(\vec{r}) = \left(\frac{8\pi}{3h^3}\right)(2me)^{3/2} \left[(\psi + \tau_o^2)^{\frac{1}{2}} + \tau_o\right]^3 \qquad \text{IV.37}$$

com $\tau_o = \left(\frac{2me^3}{h^2}\right)^{1/2}$. A densidade média do número de eletrons n_o é agora obtida colocando $\psi = \psi_o$ na equação IV.37. Escrevendo nova-

mente $\psi = \psi_o + \psi_1$ e lembrando que $\psi_1 << \psi_o$, pode ser visto que, incluir efeitos de exchange se tem de trocar em equação IV.26 e todas equações subsequentes a constante η' por η, onde

$$(\eta)^{-1} = (\eta')^{-1} - \frac{1}{3}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} e\, n_o^{-2/3} =$$

$$= (\eta')^{-1} - 0.33\, e\, n_o^{-2/3} \qquad \text{IV.38}$$

Vamos escrever agora a equação IV.36, por conveniência, de outra forma

$$\vec{F} = -e\,\nabla\psi_1(\vec{r}) = -e\nabla\left[\frac{4\pi\, e\Delta N(\vec{r})}{q^2 + 4\pi e\eta}\right] =$$

$$= + \frac{4\pi\, e^2\, N_o}{q^2 + 4\pi e\eta}\,\nabla\left[\nabla.\vec{\mu}\right] = -\mathbb{K}\,.\,\vec{\mu} \qquad \text{IV.39}$$

onde chamamos de $\mathbb{K}$ a matriz das constantes de força cujo cálculo se encontra no Apêndice D. Logo

$$\vec{F} = -\mathbb{K}^{mn}\,\vec{\mu}\,, \qquad \text{IV.40}$$

A matriz dinâmica devido à interação fon-eletron é dada por

$$D_{ij}^{i-e} = \frac{4\pi\, e^2\, N_o\, q_i q_j}{q^2 + 4\pi\, e\eta} \qquad \begin{matrix} i = 1,2,3 \\ j = 1,2,3 \end{matrix} \qquad \text{IV.41}$$

O efeito do gás eletrônico na matriz dinâmica D_{ij}^{i-e} ficou restrito ao parâmetro $4\pi\, e\eta$.

De acordo com a equação IV.28, temos

$$4\pi e\eta = \frac{16\pi^2 me^2}{h^2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n_o^{1/3} = \frac{4}{\pi}\frac{4\pi^2 me^2}{h^2}(3\pi^2 n_o)^{1/3} =$$

$$= \frac{4}{\pi}\frac{(3\pi^2 n_o)^{1/3}}{\frac{h^2}{4\pi^2 me^2}} = \frac{4}{\pi}\frac{K_F}{A_o} \qquad \text{IV.42}$$

onde fizemos uso das expressões para o vetor de onda na superfície de Fermi e do raio de Bohr

$$K_F = (3\pi^2 n_o)^{1/3} \qquad \text{IV.43}$$

$$A_o = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = \frac{h^2}{me^2} = 0.529\ \text{Å}$$

Na teoria de Thomas-Fermi dos metais, temos

$$K_c^2 = \frac{4}{\pi}\frac{K_F}{A_o} \qquad \text{IV.44}$$

onde K_c é chamado parâmetro de screening.

Então a matriz dinâmica D_{ij}^{i-e}, equação IV-41, fica

$$D_{ij}^{i-e} = \frac{\eta^{-1} e N_o q_i q_j}{1 + \frac{q^2}{4\pi e\eta}} = \frac{e\eta^{-1} N_o q_i q_j}{1 + \frac{q^2}{k_c^2}} \qquad \text{IV.45}$$

Desse modo vimos que a interação eletron-fon no modelo de Bhatia é governada pelo parâmetro de "screening" de Thomas-Fermi.- Bhatia calculou o valor do parâmetro de screening usado na equação IV.45 através das constantes elásticas.

IV.4 - Relações entre constantes elásticas e constantes de força

Na presente tese o autor toma o modelo de Bhatia extendido para incluir interações fon-fon até o terceiro vizinho, e utiliza uma modificação no cálculo do parâmetro de screening de Thomas-Fermi e nas interações eletrônicas conforme será descrito no próximo capítulo.

Para resolvermos a equação determinantal, equação I.27, precisamos conhecer a matriz dinâmica $D(\vec{q})$ apropriada ao modelo e a estrutura que estamos considerando. As equações IV.2, IV.25, IV.45 nos dá a matriz dinâmica que deve ser utilizada na equação I.27, mas para conhecermos o seu valor numérico, para cada vetor de onda $\vec{q}$, precisamos conhecer as constantes de força envolvidas. Este é o objetivo desta secção.

As constantes de força que aparecem na matriz dinâmica devem ser determinadas por:

a-) através das constantes elásticas C_{11}, C_{12}, C_{44}, mediante relações obtidas no limite com $\vec{q} \to 0$; tres equações são obtidas nesta etapa. Estas tres equações de vínculo asseguram às curvas de dispersão uma inclinação correta na região de pequenos $\vec{q}$.

b-) através de frequências experimentais correspondentes a vetores de onda $\vec{q}$ próximos a zona de Brillouin selecionados afim de fixar o ajuste no extremo superior das frequências. Desde que existem vários ramos distintos das curvas de dispersão ao longo das várias direções de simetria, estas frequências são selecionadas numa variedade de modos. As auto frequências da matriz dinâmica são requeridas para casar com estas frequências selecionadas. Isto dá mais equações adicionais, de tal forma que as constantes de força são unicamente determinadas para um conjunto particular de frequências experimentais. Nós discutiremos mais tarde quais os conjuntos mais apropriados para cada caso. Devemos tomar direção de simetria de sorte que as ondas são unicamente transversais ou longitudinais e não misturadas para facilitar os cálculos.

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

$$\lim_{\vec{q}\to 0} D(\vec{q}) = \lim_{\vec{q}\to 0} D^{l-l}(\vec{q}) + \lim_{\vec{q}\to 0} D^{l-e}(\vec{q}) \qquad \text{IV.46}$$

A dependência em $\vec{q}$ na matriz dinâmica D^{l-l} está, veja equação IV.25, nas funções C_l e S_l, a saber

$$C_l = \cos(q_l\, a/2) \qquad S_l = \sin(q_l\, a/2)$$

No limite com $\vec{q} \to 0$, temos através de expansões em série de Taylor e desprezando os termos de ordem superior a dois:

$$\lim_{\vec{q}\to 0} C_l \cong 1 - \frac{(q_l\ a/2)^2}{2}$$

IV.47

$$\lim_{\vec{q}\to 0} S_l \cong q_l \frac{a}{2}$$

$$\lim_{\vec{q}\to 0} D_{ll}^{ll}(\vec{q}) = \frac{a^2}{4}\{(4\alpha_1 + 4\alpha_2 + 24\alpha_3 + \beta_1 + 6\beta_3)\ q^2 + (\beta_1 + 6\beta_3 + 4\beta_2)\ q_l^2\}$$

IV.48

$$\lim_{\vec{q}\to 0} D_{lj}^{ll}(\vec{q}) = \frac{a^2}{4}\{2(\beta_1 + 6\beta_3)\ q_l q_j\}$$

A matriz dinâmica representando a interação íon-eletron $D^{ie}(\vec{q})$ no limite $\vec{q} \to 0$ é um pouco complicada. A equação IV.45, mostra que o denominador contém um termo $1 + q^2/k_c^2$ que é igual a unidade quando $\vec{q} \to 0$. Assim

$$\lim_{\vec{q}\to 0} D^{ie}(\vec{q}) = e\ q_l\ q_j\ n_o\ \eta^{-1} = M\ \omega_{ie}^2 = \rho\ n_o^{-1}\ \omega_{ie}^2$$

IV.49

Na equação acima, ρ é a densidade do cristal e ω_{ie} é a parte de interação eletron-íon da frequência angular do fonon,

$$\lim_{\vec{q}\to 0} \frac{\rho\ \omega_{ie}^2}{q_l\ q_j} = \frac{e\ n_o^2\ \eta^{-1}}{K_e}$$

IV.50

Na equação IV.50, K_e é o módulo de Bulk do gás de eletrons. A introdução de K_e foi extremamente necessária para Bhatia determinar os seus parâmetros β, δ e κ desconhecidos. Apontamos que a introdução K_e nos modelos fenomenológicos foi iniciada por de Launay[49] e é aplicável até hoje. Eventualmente, K_e no limite $\vec{q} \to 0$

é sempre encontrado ser uma função da massa, carga ou densidade do cristal e no modelo de Bhatia é dada pelo produto de e, n_o^2 e η^{-1}.

Utilizando a definição de K_e, a equação IV.45, sem perda de generalidade, pode ser reescrita por

$$D_{ij}^{le}(\vec{q}) = \frac{K_e\, n_o^{-1}\, q_i\, q_j}{1 + q^2/K_c^2} \qquad \text{IV.51}$$

onde o módulo de Bulk do gás de eletrons livres K_e, pode ser determinado em termos das constantes elásticas, e uma vez conhecido seu valor podemos calcular $D_{ij}^{le}(\vec{q})$ para qualquer $\vec{q}$ específico. Então

$$\lim_{\vec{q}\to 0} D_{ii}(\vec{q}) = \frac{a^2}{4}\{(4\alpha_1 + 4\alpha_2 + 24\alpha_3 + \beta_1 + 6\beta_3)\, q^2 + (\beta_1 + 4\beta_2 + 6\beta_3 + aK_e)\, q_i^2\} \qquad \text{IV.52}$$

$$\lim_{\vec{q}\to 0} D_{ij}(\vec{q}) = \frac{a^2}{4}\{(2\beta_1 + 12\beta_3 + aK_e)\, q_i\, q_j\}$$

Da teoria da elasticidade, temos

$$\left|\lim D(\vec{q}) - \rho\omega^2 I\right| = 0 \qquad \text{IV.53}$$

com

$$\lim_{\vec{q}\to 0} D_{ii}(\vec{q}) = (C_{11} - C_{44})\, q_i^2 + C_{44}\, q^2$$

$$\lim_{\vec{q}\to 0} D_{ij}(\vec{q}) = (C_{12} + C_{44})\, q_i\, q_j \qquad \text{IV.54}$$

a densidade ρ para um metal f.c.c. é calculada por

$$\rho = \frac{4M}{a^3} \qquad \text{IV.55}$$

são assim obtidas as relações

$$2(\beta_1 + 6\beta_3) + aK_e = a(C_{12} + C_{44})$$

$$\beta_1 + 4\beta_2 + 6\beta_3 + aK_e = a(C_{11} - C_{44}) \qquad \text{IV.56}$$

$$4(\alpha_1 + \alpha_2 + 6\alpha_3) + \beta_1 + 6\beta_3 = a\,C_{44}$$

As constantes elásticas são isoladas por manipulação algébrica das equações IV.56, obtendo

$$a\,C_{11} = 4\alpha_1 + 2\beta_1 + 4\alpha_2 + 4\beta_2 + 24\alpha_3 + 12\beta_3 + aK_e$$

$$a\,C_{12} = -4\alpha_1 + \beta_1 - 4\alpha_2 - 24\alpha_3 + 6\beta_3 + aK_e \qquad \text{IV.57}$$

$$a\,C_{44} = 4\alpha_1 + \beta_1 + 4\alpha_2 + 24\alpha_3 + 6\beta_3$$

Das últimas equações V.57, segue-se que

$$K_e = (C_{12} - C_{44}) + \frac{8}{a}(\alpha_1 + \alpha_2 + 6\alpha_3)$$

ou

$$K_e = (C_{11} - C_{44}) - \frac{1}{a}(\beta_1 + 4\beta_2 + 6\beta_3) \qquad \text{IV.58}$$

A equação IV.57 mostra uma relação entre as constantes elásticas e as constantes de força. Observemos que as equações IV.57 não são suficientes para a determinação de todas as constantes de força envolvidas no problema. Relações adicionais serão descritas no capítulo VI.

CAPITULO V

MODIFICAÇÃO NO MODELO DE BHATIA

Após 1961 com o advento das curvas experimentais de dispersão de fonons, os modelos teóricos procuraram ajustar seus resultados em tais curvas.

Um modelo fenomenológico sendo um modelo que emprega quantidades medidas experimentalmente de sorte a reproduzir razoavelmente bem os resultados experimentais a que ele está empenhado em descrevê-lo, não se preocupa tanto em analisar efeitos que não contribuem à essa comparação. Nesse espírito o modelo de Bhatia sendo um modelo simples e de fácil manejo é utilizado em larga escala mesmo em "papers" recentes [52,53,54]. Nós apresentamos neste capítulo modificações que tornam esse modelo mais representativo dos dados experimentais.

Bhatia [43,44] desenvolveu o seu modelo fenomenológico para a dinâmica de redes de metais cúbicos, confinando a interação íon-íon comos átomos vizinhos mais próximos e a interação eletron íon, como já mostramos, via o parâmetro de "screening" de Thomas Fermi. Seu modelo foi muito explorado por vários autores e mesmo hoje está em uso ativo [52,53,54]. Ele calculou, veja equação 29 do seu artigo, o valor de η da equação IV.41 dado por:

$$\eta = \frac{en_0^2}{K_e} \qquad V.1$$

onde

$$K_e = (2c_{11} - c_{12} - 3c_{44}) \text{ para metais f.c.c.}$$

$$K_e = (c_{11} - c_{44}) \text{ para metais b.c.c.} \qquad V.2$$

Recentemente M. M. Shukla e F. P. Camargo[55] apontaram um grave erro no cálculo do η e daí no parâmetro de "screening" de Thomas-Fermi calculado da forma V.2. Esses autores calcularam o valor do parâmetro de "screening" K_c através das constantes elásticas, i. é,

$$K_c^2 = 4\pi e \left(\frac{e\, n_0^2}{K_e}\right) \qquad V.3$$

para vários metais. Encontraram que certos metais, tal como o cobre e níquel os valores encontrados foram negativos, significando que o parâmetro de "screening" K_c é imaginário. Tal resultado é um absurdo. Após isso, calcularam o parâmtero K_c através da teoria de Thomas Fermi e encontraram valores completamente diferentes daqueles e que nenhum era negativo. Tal fato altamente surpreendente foi ignorado por todos aqueles que trabalharam com o modelo de Bhatia nos seus cálculos. Somente no limite de ondas longas ($\vec{q} \to 0$) quando o denominador da equação IV.45, torna-se um é que seus cálculos seriam corretos.

À luz desses fatos, M. M. Shukla e F. P. Camargo trabalharam cuidadosamente com o numerador e denominador da equação IV.45. No numerador K_c representa convenientemente o produto todo, e, n_0 e $(n)^{-1}$: como alguma coisa que é somente possível avaliar quando $\vec{q} \to 0$. Enquanto η que aparece no denominador da equação IV.41, é uma quantidade que não precisa ser redeterminada em termos das constantes elásticas dos metais. Com isso tais autores apontaram que todos os cálculos feitos com o espectro de fonons para vários metais com base no modelo de Bhatia foram incorretos e deveriam ser modificados.

O efeito dos elétrons, como já apontamos, é restrito a blin

dagem da interação coulombiana de longo alcance entre os íons e - tal efeito se rebela na matriz dinâmica pelo aparecimento de K_c.

Sukla e Camargo calcularam o parâmetro de "screening" K_c - através do modelo de Thomas-Fermi. Neste modelo podemos escrever, - equação IV.42 como

$$K_c^2(TF) = \frac{4}{\pi}\frac{k_F}{a_o} = \frac{4}{\pi}\frac{1}{k_F}\frac{k_F^2}{a_o} = \frac{4}{\pi}\left(\frac{1}{3\pi^2 n_o}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{k_F^2}{a_o} =$$

$$= \frac{4}{\pi}\left(\frac{12}{36\pi^2 n_o}\right)^{1/3}\frac{k_F^2}{a_o} = \frac{4}{\pi}\left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{3}{4\pi n_o}\right)^{1/3} \cdot \frac{k_F^2}{a_o}$$

ou

$$K_c^2(TF) = \frac{4}{\pi}\left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3}\frac{r_o}{a_o}k_F^2 \quad \therefore$$

$$K_c(TF) = 0.814\left(\frac{r_o}{a_o}\right)^{1/2}K_F \,, \qquad \text{V.4}$$

onde

$$r_o = \left(\frac{3}{4\pi n_o}\right)^{1/3} = \text{raio da esfera atomica ou espaçamento intereletrônico.} \qquad \text{V.5}$$

Uma restrição bem conhecida da Teoria de Thomas-Fermi é o- fato que seu modelo não toma adequadamente em conta a repulsão dos eletrons assim avalia de forma exagerada o efeito de "screening".- Pines[56] mostrou que um parâmetro melhor seria obtido se se usa, em vez de $K_c(TF)$, um valor que é um fator 2 menor:

$$K_c(P) = 0.353\left(\frac{r_o}{a_o}\right)^{1/2}k_F \,. \qquad \text{V.6}$$

M.M. Shukla e J.B. Salzberg modificaram ainda mais o modelo de Bhatia para incluir este fato, permitindo variar o parâmetro de screening entre os valores limites dados pelas teorias de -

Bohm-Pines e Thomas-Fermi. Estes autores incluiram a interação interiônica até o terceiro vizinho e aplicaram estas modificações ao sódio (b.c.c.) e ao cobre (f.c.c.) somente.

Aplicando teoria de perturbação de muitos corpos, Langer e Vosko[57] foram capazes de mostrar que o parâmetro de screening em um gás de elétrons de alta densidade não é independente do vetor de onda do eletron k.

$$K_c^2(L.V) = K_c^2(TF) \cdot f(t) \qquad V.7$$

onde

$$f(t) = \frac{1}{2} + \frac{1 - t^2}{4t} \ell n \left| \frac{1 + t}{1 - t} \right| \qquad V.8$$

onde

$$t = \frac{q}{2a\ K_F}$$

A inclusão da função f(t) ao parametro $K_c(TF)$ não melhorou, mesmo no limite das ondas longas ($q \to 0$) o valor exagerado de $K_c(TF)$. É interessante incluir a função f(t) ao parametro de "screening" $K_c(BP)$. Assim,

$$K_c^2 = K_c^2(BP)\ f(t) \qquad V.9$$

A função f(t) da equação V.8, é a função dielétrica de "scrrening" e ali está dada na forma de Lindhard. Nós em recente paper[58] temos estudado o cálculo das frequências de fonons com base em várias formas dessa função dielétrica, e na forma dada por Geldart-Vosko[59], Kleimar e Langreth[60], Overhauser[61], Singwi et al[62] e expressão modificada de Hubbard[63] na prata e no ouro com base no modelo de Krebs, e temos encontrado muito pouca variação nas constantes de força e consequentemente nas curvas de dispersão. No presente trabalho nós temos utilizado as modificações dadas pelas equações V.8 e V.9.

Em 1965, Krebs[64] propôs um modelo fenomenológico para suprir o fracasso experimentado pelos modelos de Launay, Sharma-Joshi e Bhatia de não satisfazerem os requisitos de simetria; incluindo-

processos de "unKlapp" nos termos da sua matriz dinâmica e tornando como Bhatia uma interação coulombiana blindada entre os íons metálicos como já havia sido discutido por Lax . Para fazer os termos do processo de "unKlapp" convergentes, Krebs usou um foton - $g^2(n)$ dado por

$$g(u) = \frac{3}{u^3} \left| \sin u - u \cdot \cos u \right| \qquad V.10$$

com

$$u = \frac{2\pi \; r_s \; |\vec{q} + \vec{K}|}{a}$$

A razão dada por Krebs para essa empírica modificação é que o potencial efetivo na região do caroço do íon (para $\vec{q}$ grandes) se tornaria muito pequeno. Woll e Kohn[66] mostraram que o aparecimento de $g^2(u)$ torna-se a modificação essencial dos resultados do eletron livre quando os eletrons se comportam como eletrons de - Bloch.

Pode-se mostrar com respeito a $g^2(u)$ uma estreita similaridade entre os modelos de Bhatia e Krebs se nós tomamos a média do valor da força, que Bhatia calculou no centro do íon somente, - sobre toda a esfera de Wigner-Seitz, quando processos de "unKlapp" são negligenciados.

Apesar do modelo de Krebs ser teoricamente mais consistente que o de Bhatia ele apresenta uma folha apontada por L. -- Cheveau[67] quando se trata da derivada da energia de interação calculada no equilíbrio. Para consertar este defeito então ele toma os eletrons de condução em conta com a interação de Thomas-Fermi de sorte a preservar a simetria da rede. Este "modelo" agora consistente também teoricamente nada mais é que uma modificação ao modelo de Bhatia. Com isso vimos que o modelo de Bhatia com convenientes modificações, é a melhor representação fenomenológica dos resultados experimentais existente até o presente. Por esse motivo, foi esse o modelo, escolhido para os nossos cálculos.

As modificações apresentadas até agora foram com respeito a interação eletron-íon.

Existem na literatura vários modelos fenomenológicos para

representar a interação íon-íon, como por exemplo o modelo de força central, introduzido por Born von Kármánn[2], o das forças angulares[49], das forças não centrais[7,49], forças axialmente simétricas[46] e forças tensoriais[13]. Dentre todos os modelos existentes para este tipo de interação o das forças tensoriais desenvolvido por Born e Begbie[13] em 1947, é, teoricamente, o mais completo. Entretanto, de acordo com Lehman et al[46] tal modelo requer nove (9) constantes de forças afim de incluir contribuições da primeira até a terceira camada de vizinhos. Tais autores[46] desenvolveram um modelo conhecido como axialmente simétrico que envolve seis constantes de força somente, e que pode ser derivado de um tipo de interação central entre os íons. Apesar deste modelo perder em generalidade para o tensorial, ele utiliza um número reduzido de constantes de força e elas guardam uma relação mais estreita com aquelas calculadas a partir de primeiros princípios e os seus resultados foram melhores ajustados com os dados experimentais.

O sucesso do modelo axialmente simétrico[46] tornou-se evidente pela simplicidade. Vários foram os trabalhos desenvolvidos com a sua aplicação. Acontece porém, que ele nada mais é que o modelo original de Bhatia para a interação íon-íon generalizado até a 3ª. camada de vizinhos como mostramos no capítulo IV.

Concluimos este capítulo dizendo que as modificações desenvolvidas por nós de forma a incluir qualquer tipo de estrutura e com um número qualquer de átomos por cela unitária é o modelo teórico fenomenológico mais representativo para esta interação, e engloba tanto forças centrais (do tipo de Born von Kármánn) como forças angulares[7], através das constantes de força $C_B(\ell,bb')$, como também é simples do ponto de vista prático, já que utiliza um número reduzido de constantes de forças.

Acreditamos que o modelo de Bhatia generalizado para as interações íon-íon e modificado convenientemente para a interação eletron-íon seja o modelo mais adequado para o estudo fenomenológico da dinâmica de rede e das propriedades térmicas dos materiais.

CAPITULO VI

CALCULOS NUMERICOS

Passaremos a seguir aos cálculos numéricos das proprieda - des estudadas nos capítulos anteriores com o modelo de Bhatia modificado.

VI.1 - Curvas de Dispersão

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

A diagonalização da matriz dinâmica $D(\vec{q})$ para encontrar as auto frequências ω é particularmente simples para $\vec{q}$ escolhida em determinadas direções de simetria do cristal, também chamadas de eixos principais. Em um cristal cúbico elas são: $[100]$, $[110]$ e $[111]$. Propagando-se nestas direções as ondas são inteiramente longitudinais ($\vec{e}$ // $\vec{q}$) ou inteiramente transversais ($\vec{e} \perp \vec{q}$), e o vetor de onda tem as seguintes componentes $(q,0,0)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(q,q,0)$, - $\frac{1}{\sqrt{3}}(q,q,q)$.

No apêndice 5 encontram-se listados os elementos da matriz dinâmica para as ondas de redes propagando-se ao longo das 3 direções de simetria. Esses elementos estão escritos em função das - constantes de força α_i, β_i e ak_e $(r = 1,2,3)$ para cada ponto da zona de Brillouin. As auto-frequências da matriz dinâmica total são- dadas por

DIREÇÃO $[100]$

$$m\,\omega_L^2 = D_{11}$$

$$m\,\omega_T^2 = D_{22}$$

DIREÇÃO $[110]$

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

$$m\,\omega_{T_1}^2 = D_{11} - D_{12}$$

$$m\,\omega_{T_2}^2 = D_{33}$$

DIREÇÃO $[111]$

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

$$m\,\omega_T^2 = D_{11} - D_{12}$$

Os subscritos L e T referem aos modos longitudinais e - transversais onde os modos transversais são duplamente degenerados ao longo das direções $[100]$ e $[111]$. O conhecimento das auto fre - quências dadas pela equação VI.1 implica em saber o valor de α_i, - β_i e ak_e que nesse modelo são em número de sete. Conforme vimos no

capítulo IV temos 3 equações de vínculo destes parâmetros com as constantes elásticas, equação IV.57. Necessitamos, então, de mais quatro equações para determinarmos univocamente todos os parâmetros ocorrendo no modelo. Isto é feito, graças a existência de curvas de dispersão experimentais.

No apêndice 6, apresentamos as relações entre as frequências de fonons, que podem ser obtidas dos dados experimentais e as constantes de força.

Com as 3 equações, equação IV.57, e mais quatro do apêndice 6, podemos encontrar as constantes de força para os 11 metais em questão. Na Tabela VI.1 encontram-se listados os parâmetros de entrada para o cálculo das constantes de força, e estas por sua vez encontram-se na Tabela VI.3.

Com esses valores os elementos de matriz da equação VI.1, e as frequências correspondentes, foram encontrados para pontos da zona de Brillouin, naquelas direções, e as curvas de dispersão foram traçadas conforme mostram as figuras 1,4,7,14,17,20,23,26,29, 30,e cujos resultados serão discutidos no Capítulo VII.

Nós tomamos nos cálculos das constantes de força um excessivo cuidado em considerar as constantes elásticas na temperatura em que as frequências dos fonons foram calculadas para os diversos metais.

TABELA VI.1

Dados de entrada para o cálculo das constantes de força.

Substância	$M(10^{-22}g)$	a(Å)	C_{11}	C_{12}	C_{44}	Ref. Const. Elast.
			$(10^{12} dyn\ cm^{-2})$			
Cobre	1.055	3.615	1.6839	1.2142	0.7539	77
Prata	1.791	4.086	1.2399	0.9367	0.4612	85
Ouro	3.270	4.0704	1.923	1.631	0.420	85
Alumínio	0.448	4.025	1.1373	0.6191	0.3128	117
Níquel	0.975	3.5239	2.246	1.5	1.22	97
Platina	3.230	3.9237	3.467	2.507	0.765	107
Paládio	1.767	3.8904	2.271	1.761	0.717	97
Tório	3.352	5.0843	0.753	0.489	0.478	124
Chumbo	0.432	4.924	0.544	0.405	0.102	126
Cálcio	0.665	5.56	0.2456	0.1196	0.0735	130
Estrôncio	1.455	6.05	0.2034	0.0791	0.0603	130

TABELA VI.2

Constantes de Força Calculadas

(10^4 dyn-cm^{-1})

Substância	α_1	β_1	α_2	β_2	α_3	β_3	aK_e
Cobre	-0.17999	2.95035	-0.02615	0.07689	-0.02139	0.18726	-1.02238
Prata	-0.17177	2.60115	-0.04499	0.15474	-0.01657	0.09047	-0.58753
Ouro	-0.39410	3.35743	-0.01751	0.12549	-0.02375	-0.10455	2.58604
Níquel	-0.10982	3.74336	-0.06689	-0.02945	0.01555	0.15830	16.75763
Platina	-0.98910	7.18258	-0.23312	1.62076	-0.08847	0.55572	-70.65133
Paládio	-0.43329	4.90410	-0.15473	0.39190	-0.03417	0.24433	-43.59411
Alumínio	-0.17902	2.50363	-0.23503	0.59107	0.00423	0.04582	-1.84218
Thorio	-0.43423	3.02169	-0.04000	0.12636	0.01274	0.16718	-3.13107
Chumbo	0.18368	0.01229	0.03789	-0.35094	0.00336	-0.01393	3.25659
Cálcio	0.08543	0.06672	0	0	0	0	0.89015
Estrôncio	0.09604	-0.01633	0	0	0	0	0.87906

VI.2 - Cálculo do Espectro de Frequência

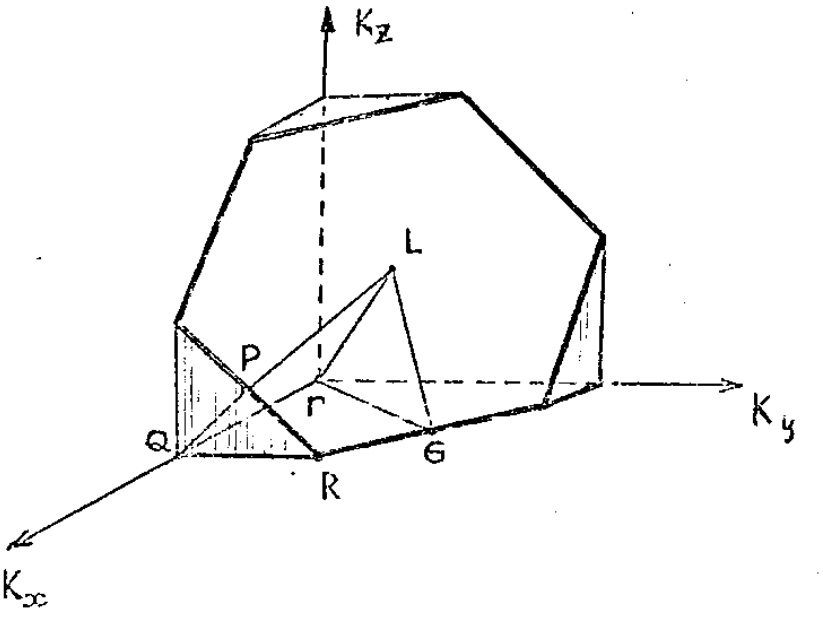
O espectro de frequência para cada metal foi calculado pelo método da amostragem. Como já descrito na secção II.3d, este método consiste em tomar as frequências para um grande número de pontos $\vec{q}$ uniformemente distribuidos na primeira zona de Brillouin e a medida da incidência de valores contidos destas frequências contidos em pequenos intervalos de frequência. Aqui, os vetores $\vec{q}$ não - estão em apenas uma das tres direções de simetria e a matriz dinâmica tem de ser diagonalizada numericamente.

O grau de precisão do cálculo de $g(\nu)$ depende do número de pontos selecionados na primeira zona de Brillouin. Neste trabalho ela foi dividida em 8000 pontos com um total de 24000 frequências- utilizadas na determinação do espectro.

A simetria espacial da rede recíproca permite que apenas - 1/48 da primeira zona de Brillouin seja considerada reduzindo assim o número de pontos a 262, incluída a origem para os quais é necessário resolver a equação secular.

Na referência |7| encontramos a divisão da zona de Brillouin efetuada com base na Tabela "International Tables for X-Ray - Crystallography"[68] para a rede f.c.c. que tem o grupo espacial do espaço recíproco, do tipo Im3m. A parte irredutível encontra-se - mostrada abaixo. Todos os pontos pertencentes a esta parte irredu-

tível são independentes, daí os pontos pertencentes a outras partes da zona podem ser obtidos a partir dos da parte irredutível, por operações de simetria.



Dos 8.000 pontos somente 262 deles, incluindo a origem, caem dentro da parte irredutível da zona e eles encontram-se listados no apêndice 7.

Os demais pontos pertencentes às outras partes da zona de Brillouin estão incluidos através de pesos estatísticos atribuídos a cada ponto na parte irredutível. Esses pesos dão conta do número de pontos equivalentes e são fornecidos pela tabela cristalografica citada acima, necessitando saber apenas o tipo do grupo espacial do espaço recíproco do cristal considerado.

Os números correspondentes aos pesos, atribuídos como acima mencionado, dos pontos que jazem nas faces, arestas ou vértices da primeira zona de Brillouin devem ser divididos por um fator apropriado dependendo do número de poliedros iguais ao da primeira zona, tendo em comum o ponto considerado, necessários para preencher todo espaço ao redor do ponto.

A soma de todos os pesos, assim associados a cada um dos N_i pontos pertencentes à parte irredutível da primeira zona dá o total de 8.000 pontos.

Assim dividida a zona, temos um total de 3 x 8000 frequências que com elas construimos os histogramas correspondentes ao espectro de frequência.enumerando intervalos de frequências de 10^{10} Hz e associando-lhes acumuladores $n(\nu_m)$, sendo ν_m o valor médio da

frequência no intervalo, aos quais são adicionados os pesos dos vetores q para os quais caem dentro dos respectivos intervalos.

VI.3 - Cálculo do Calor Específico

Para o cálculo do calor específico usamos a equação III.40 que pode ser colocada na seguinte forma

$$C_v = 3R \int_0^{\nu_{max}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} g(\nu)\, d\nu \qquad \text{VI.2}$$

com $x = h\nu/K_B T$

Como o espectro de frequências de fonons considerado pelo presente trabalho é um espectro discreto, a expressão VI.2 acima foi tomada no desenvolvimento em série:

$$C_v(T) \cong \frac{3R}{N} \sum_{i=1}^{N_o} n(n_i) \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \qquad \text{VI.3}$$

com $x_1 = h\nu_i/K_B T$

onde N é igual ao número de modos vibracionais que neste caso é 24.000.

O intervalo de frequências 0 ——— ν_m foi dividido em N_o intervalos da forma

$$\nu_i - 0.5 \times 10^{10} Hz \leq \nu \leq \nu_i + 0.5 \times 10^{10} Hz \qquad \text{VI.4}$$

$n(\nu_i)$ é o número de frequências contidas no intervalo dado pela equação VI.4.

Dessa forma $C_v(T)$ foi calculado tomando temperaturas no intervalo de 10 a 300K. Os resultados obtidos foram comparados aos dados experimentais após subtraída desses a contribuição eletrônica γT.

VI.4 - Cálculos Numéricos da Fração γ_m de Lindermann

Nesta tese nós calculamos também o valor de γ_m, da equação

III.95, usando o modelo de Bhatia modificado para encontrar as frequências e o método da amostragem para a função distribuição de frequência.

Apresentamos na tabela VI.3 , os valores da temperatura de fusão utilizados no cálculo da equação III.95. As outras quantidades, constantes para cada metal, que entram nessa equação encontram na tabela VI.1.

Para efeito de comparação apresentamos os valores de $\gamma_m^{(obs)}$, obtido dos resultados experimentais da referência [69], e da equação III.99. Os valores de γ_m' obtido do trabalho de Gupta e Sharma[39], e os valores de γ_m obtidos por nós.

Com esses resultados estamos de acordo com a observação de Gupta e Sharma[39] a respeito do critério de Lindermann, e mostramos os resultados obtidos com base num modelo mais adequado que o daqueles autores para o cálculo de γ_m.

VI.5 - Cálculo do Fator de Debye-Waller e Deslocamento Quadrático Médio e Temperaturas Características de Debye

Para o cálculo do fator de Debye-Waller nós lançamos mão da equação III.90 que reescreveremos como

$$2W = \frac{8\pi^2 h^2}{3 m N} \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \int_0^{\omega_m} \frac{g(\omega)}{\omega} \coth \frac{h\omega}{2 K_B T} d\omega \qquad VI.5$$

Calculamos o fator 2W da equação VI.5, em diferentes temperaturas em intervalos variando de material para material usando o espectro de frequências calculado anteriormente e a soma semelhante à equação VI.2. Assim a equação VI.5 fica reduzida a

$$\left(\frac{\lambda}{\sin\theta}\right)^2 2W = \frac{8\pi^2}{m} \frac{h^2}{3N} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_o} n(\nu_i) \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{e^{\frac{h\nu_i}{2K_BT}} + e^{-\frac{h\nu_i}{2K_BT}}}{e^{\frac{h\nu_i}{2K_BT}} - e^{-\frac{h\nu_i}{2K_BT}}} \qquad VI.6$$

Para comparação entre a teoria e os resultados experimentais nas medidas de intensidades de raio-X nós utilizamos a equação III.91.

Para calcular W_o ocorrendo na equação III.91 tomamos o valor da temperatura ambiente.

No cálculo da equação VI.6 o termo correspondente a q = 0 foi omitido porque este valor do vetor de onda se refere à rede estática.

Recentemente alguns pesquisadores[70] tomam em conta a contribuição central da zona trocando o "mesh" central por um contínuo de Debye.

A variação do deslocamento total quadrático médio dos átomos constituintes do cristal com a temperatura foi calculado através da equação III.89.

VI.6 - Temperatura de Debye

No capítulo III, vimos que a temperatura de Debye pode ser obtida, de uma propriedade do cristal relacionada com as vibrações atômicas na rede sempre que o espectro de frequência fôr ajustado pela distribuição de Debye.

Com os valores $C_v(T)$ obtidos na sec.VI.3 obteve-se a temperatura de Debye $\Theta_D(T)$ em

$$C_v(T) = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{h\nu}{K_B T} \frac{d\nu}{e^{h\nu/K_B T} - 1} \qquad \text{VI.7}$$

Para tanto, utilizou-se os valores tabulados por Pitzer e Brewer[71] para Θ_D/T em função de $C_v/3R$. Essa tabela está apresentada abaixo. O Θ_D foi obtido por interpolação numérica. Para pequenos valores de C_v ($C_v/3R < 0.01902$), Θ_D foi calculado pela aproximação ali indicada.

$$\Theta_D = T \left| \frac{77.927 \times 3R}{C_v} \right|^{1/3} \qquad \text{VI.8}$$

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

Como foi discutido no cap. III, o fator de Debye - Waller pode ser obtido usando a equação III.87, resultante da utilização do modelo de Debye do sólido. Neste trabalho nós utilizamos o nosso modelo para o cálculo do fato de Debye Waller a partir da equação VI.2 e lançando mão da equação III.87 para obter a temperatura de Debye (aqui caracterizada por Θ_m) em cada temperatura.

No cálculo de Lindemann para a fração γ_m, está envolvida também a temperatura de Debye. Com os valores de γ_m obtido da equação III.95 podemos calcular Θ_D (fusão) fazendo uso das equação III.98 e equação III.99.

Os resultados da temperatura de Debye são discutidos no capítulo seguinte (VII).

TABELA VI.3

Metal	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Pb	Th	Aℓ	Ca	Sr
Temp. Fusão ^oK	1356	1233.8	1336	1728	1825	2042	600.3	1973	932.7	1115	1042
γ_m(obs)											
γ_m	0.0116	0.0142	0.0085	0.0087	———	———	———	0.0117	———	———	———
γ_m	0.0140	0.0131	0.0116	0.0120	0.0311	0.0147	0.0144	0.0109	0.0276	0.0245	

CAPITULO VII

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores calculados para as curvas de dispersão de fonons na tres principais direções de simetria, (100), (110), e (111), função distribuição de frequências $g(\nu)$, calor específico molar C_v (T) da rede, a temperatura de Debye $\theta_D(T)$, a dependência do fator de Debye-Waller com a temperatura, o deslocamento quadrático médio, a temperatura característica de Debye $\theta_M(T)$ para os onze metais - f.c.c. estudados acham-se apresentados graficamente nas figuras -a-, comparados sempre que possível com os resultados experimentais.

A seguir, consideramos separadamente os resultados obtidos- para cada metal.

VII.1 - Metais nobres

Do ponto de vista da dinâmica de rede, os metais nobres são particularmente interessantes, desde que eles são metais monovalentes simples e amostras grandes e puras são facilmente avaliáveis, - daí medidas experimentais das relações de dispersão de fonons ao - longo das principais direções de simetria existem. São interessantes também pelo fato que para eles existem numerosos dados elásti - cos e térmicos.

A. Cobre

As relações de dispersão do cobre tem sido determinadas experimentalmente por Buhrer et. al.[72], Nicklow et. al.[73], Sinha[74], - Svenson et. al.[75], e, Miller e Brockhouse[76]. Nós comparamos nossos resultados teóricos com os experimentais de Svenson et. al.[75]. Tais resultados encontram-se na figura 1. Para o cobre nós utilizamos -

as quatro frequências transversais, tomadas no limite da zona de Brillouin, para o cálculo das constantes de força.

Os valores experimentais das constantes elásticas para o cobre foram obtidas do trabalho de Overton e Gaffney.[77]

Na figura I a curva teórica é mostrada pela linha contínua e os pontos experimentais são mostrados pelos símbolos descritos na parte inferior. Uma inspeção naquela figura revela o fato que o presente formalismo deu uma excelente estimativa dos resultados experimentais. Exceto em poucos vetores de onda no extremo de altas frequências para os ramos longitudinais nas direções (100) e (111), a curva teórica quase reproduziu os resultados experimentais. Tal resultado não foi encontrado por todos aqueles que se utilizaram do modelo de Bhatia.

As medidas de calor específico para o cobre tem sido feitas por diversos pesquisadores. Nós escolhemos para comparação com os nossos resultados teóricos as medidas de Martin[78], por serem as mais recentes. O calor específico da rede foi estimado subtraindo-se a usual contribuição eletrônica e o coeficiente de calor específico eletrônico, $\gamma = 0.74\ mJ.mol^{-1}.deg^{-2}$ foi tomado do trabalho de Corak et. al.[79].

A curva (θ - T) para o cobre obtida dos dados de calor específico, também reproduzem muito bem os resultados experimentais, havendo um desvio de 3%.

Owen e Willians[80], Chipman e Paskin[81] e Flinn et. al.[82] mediram as intensidades dos raios X em diferentes temperaturas. Para comparação com os presentes resultados, nós escolhemos o trabalho de Flinn et. al.[82] por ser mais realístico e recente. Flinn et. al. expressaram os seus resultados somente em termos da temperatura -

característica de Debye, calculada com a fórmula de Debye-Waller. Dos seus resultados nós deduzimos os valores experimentais de Y, $\langle u^2 \rangle$ e θ_M em diferentes temperaturas. Estes resultados estão plotados na figura .

Um estudo comparativo dos resultados teóricos e experimentais mostra que os valores calculados de Y, $\langle u^2 \rangle$ e θ_M estão em excelente acordo com os resultados experimentais.

B. Prata

Medidas das relações de dispersão para a prata tem sido realizadas recentemente usando-se a técnica de espalhamento inelástico de neutrons por Drexel et. al.[83], e, Kamitakahara e Brockhouse[84]. Um crítico estudo da figura 4 mostra que as curvas de dispersão de fonon da prata deu uma excelente descrição das curvas experimentais de Kamitakahara e Brockhouse[84]. Para vetores de onda pequenos nossas curvas quase reproduziram os resultados experimentais. Uma pequena discrepância existe entre as curvas calculadas e as experimentais próximo à zona de Brillouin. O máximo desvio existente entre os dois conjuntos de resultados não excede mais que 8%, e que é observado ser no ramo longitudinal da direção (110).

Os valores experimentais das constantes elásticas foram obtidas do trabalho de Neighbours e Alers[85] e que foram calculadas na mesma temperatura que as frequências de fonons foram medidas, i.é, a temperatura ambiente.

Para o cálculo das constantes de força as frequências experimentais utilizadas foram:

$\nu_T = 3.25 \times 10^{12}$ Hz correspondente ao ponto $\vec{\xi} = (0.8,0,0)$

$\nu_L = 4.09 \times 10^{12}$ Hz correspondente ao ponto $\vec{\xi} = (0.7,0.7,0)$

$\nu_L = 5.07 \times 10^{12}$ Hz correspondente ao ponto $\vec{\xi}=(0.5,0.5,0.5)$

$\nu_T = 2.24 \times 10^{12}$ Hz correspondente ao ponto $\vec{\xi}=(0.5,0.5,0.5)$

As medidas do calor específico da prata tem sido realizadas por diversos pesquisadores como: Nernest e Lindemann[86], Griffiths[87], Clusius e Harteck[88], Madelssohm e Closs[89], e, Gianque e Meads. Os resultados teóricos foram comparados com os resultados de Gianque e Meads.[90] A fim de estimar a capacidade de calor da rede o coeficiente do calor específico eletronico tem sido subtraido do $C_v(T)$ experimental. Tal coeficiente, γ, foi tomado do trabalho de Hoare e Yates[91], e tem o valor $0,65 mJ.mol.^{-1}deg^{-2}$.

O estudo da figura 5 revela a informação que a curva teórica $(\theta - T)$ da prata tem reproduzido a forma dos resultados experimentais e a discrepância entre os resultados teóricos e experimentais é da ordem de 2%.

A prata é um metal que vários pesquisadores mediram a variação do fator de Debye-Waller com a temperatura. Entre todos os trabalhos, o de Haworth[92] e Simerská[93] são encontrados serem bastante similares.

Para comparação com os resultados experimentais, nos plotamos na figura 6 os valores experimentais das medidas de todos os pesquisadores.

Um crítico estudo da figura 6 revela que os valores calculados de γ, $\langle u^2 \rangle$ e θ_M concordam razoavelmente com os resultados experimentais.

C. Ouro

As curvas experimentais de dispersão tem sido determina -

das recentemente por Lynn et. al.[94]. A figura 7 mostra os nossos resultados teóricos como uma excelente descrição dos resultados experimentais, exceto em alguns poucos vetores de onda na região de altas frequências. As curvas calculadas quase reproduziram as experimentais dentro dos limites de êrros experimentais.

Para o cálculo das constantes de força as seguintes frequências experimentais foram utilizadas:

$\nu_T = 2.75 \times 10^{12}$ Hz correspondente ao ponto $\vec{\xi} = (1,0,0)$

$\nu_L = 4.61 \times 10^{12}$ Hz correspondente ao ponto $\vec{\xi} = (1,0,0)$

$\nu_L = 4.70 \times 10^{12}$ Hz correspondente ao ponto $\vec{\xi} = (1,1,1)$

$\nu_T = 1.86 \times 10^{12}$ Hz correspondente ao ponto $\vec{\xi} = (1,1,1)$

As constantes elásticas à temperatura ambiente do ouro foram tomadas do trabalho de Neighbours e Alers[85].

Para efeito de comparação o C_v do ouro foi o do trabalho de Geballe e Gianque[95], e para estimar o calor específico da rede tomamos o coeficiente γ dado por Corak et. al.[79] e que tem o valor $0.74 m\ J.mol.^{-1}deg.^{-2}$.

O estudo da figura 8 revela o fato que a curva $(\theta - T)$ calculada do ouro reproduziu a forma dos dados experimentais e a discrepância é da ordem de 2%.

Owen e Willians[80] fizeram medidas das intensidades integradas das reflexões dos raios X para o ouro no intervalo de temperatura de 293°K a 921°K. Eles tabularam os valores de Y em temperaturas selecionadas. Seus resultados foram utilizados para o "plot" de Y, $\langle u^2 \rangle$, e θ_M na figura 9 onde os valores teóricos destas quantidades são também mostrados.

Um estudo da figura 9 revela que os resultados calculados são encontrados em razoável acordo com os resultados experimentais em todas as temperaturas.

VII.2 - Metais de transição

Nosso sucesso nos metais nobres levou-nos ao estudo da dinâmica de rede de metais mais complicados. Nós escolhemos os metais de transição pelos dois fatos seguintes:

1. Para todos eles extensivas medidas dos dados elásticos e térmicos existem medidas experimentais da curva de dispersão de fonons para eles também existem.

2. Os eletrons de condução para estes metais desvia de um comportamento do eletron livre. A despeito da controvérsia existente sobre sua valência, nós temos a oportunidade para testá-los como metais divalentes.

A. Niquel

O níquel é um metal de transição ferromagnético, e tem sido estudado pelos físicos teóricos e experimentais com bastante cuidado. A estrutura de banda eletrônica e a superfície de Fermi se acredita serem similares sob certos aspectos àquelas do cobre, enquanto a camada eletronica incompleta d e as propriedades ferromagnéticas do níquel demonstra sua semelhança com o ferro e o cobalto. A simples estrutura (f.c.c.) e os parâmetros nucleares favoráveis do níquel faz possível, em princípio, um estudo de várias de suas propriedades por meio de técnicas bem conhecidas de espalhamento inelástico de neutrons. Birgeneau et. al.[96] determinaram experimentalmente as curvas de dispersão para os modos normais de vibração de um simples cristal de níquel não magnetizado, à temperatura ambiente, por meio da técnica de espalhamento inelástico coerente de neutrons. Na figura 10 encontram-se estes resultados experimentais ao lado dos obtidos pelo nosso modelo e observamos um

bom acordo entre ambos em todas direções de simetria, exceto o ramo transversal da direção (111). O desvio máximo nas frequências calculadas das experimentais é da ordem de 10%. O valor das constantes elásticas à temperatura ambiente foram tomadas do trabalho de Rayne.[97]

Para o cálculo das constantes de força utilizamos as seguintes frequências experimentais:

$\nu_L = 8.74 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (1,0,0)$

$\nu_T = 6.20 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (1,0,0)$

$\nu_L = 8.73 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (1,1,1)$

$\nu_T = 4.06 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (1,1,1)$

O níquel é o único metal f.c.c. para o qual a curva $g(\nu)$ experimental existe. Tais medidas foram feitas por tres diferentes grupos de pesquisadores, Tchernokenkov et. al.,[98] Brugger[99] e Mozer et. al.[100] Os picos obtidos nas curvas teóricas correspondem a $\nu_1 = 4.2$ TH$_z$, $\nu_2 = 4.8$ TH$_z$, $\nu_3 = 5.6$ TH$_z$ e $\nu_4 = 8.6$ TH$_z$. Nenhumadas curvas experimentais são encontradas exibirem todos os picos na curva teórica. As curvas experimentais diferem largamente e a nossa curva teórica parece mostrar um bom compromisso entre elas.

O calor específico da rede do Niquel tem sido medido por Keeson e Clark,[101] Busey e Gianque[102] e por Rayne e Kemp[103]. Para esimar o calor específico da rede a contribuição das ondas de spin ao lado da contribuição eletronica foram subtraídas dos dados experimentais.

Rayne e Kemp obtiveram as curvas experimentais (θ -T) deste metal. O valor da contribuição eletronica foi tomado igual a 7.05 m J.mol.$^{-1}$deg.$^{-2}$ e a contribuição das ondas de Spin foi $C_m = 8.8 \times 10^{-2}\ T^{3/2}$ m J.mol.$^{-1}$deg.$^{3/2}$. Na figura 12 apresenta-

mos a comparação entre os resultados experimentais e os teóricos. Tal comparação revela um desvio de apenas 2%. Tal resultado é bem melhor do que o obtido por Shukla e Closs usando o modelo Axalmente simêtrico modificado.

A determinação experimental do fator de Debye-Waller para o níquel foi feita por Simerská[93] e Wilson et. al.[104] Ambos os resultados são bastante similares em todas as temperaturas. Nós plotamos na figura 13 os resultados experimentais de u^2, θ_M e Y em todas as temperaturas dos resultados experimentais de ambos grupos de pesquisadores.

O estudo da figura 13 revela que o valor calculado de Y mostra razoável acordo com os resultados experimentais. Os valores calculados de θ_M e $\langle u^2 \rangle$ mostram um razoável acordo com os resultados experimentais somente abaixo 400°K .

B. Platina

As frequências de fonons da platina foram medidas por Dutton et. al.[105] a 90°K e por Ohrlich e Drexel[106] à temperatura ambiente.

Um crítico estudo da figura 14 mostra que as curvas de dispersão de fonons calculadas da platina deu um bom acordo com os resultados experimentais ao longo de todas as direções principais de simetria. As frequências de fonons calculadas e as experimentais coincidem para pequenos vetores de onda e mostram alguma discrepância entre êles no limite da zona de Brillouin. Mas em nenhum caso os dois resultados diferem mais que 10%. Os resultados experimentais são os encontrados por Dutton.

As constantes elásticas medidas experimentalmente à tem

peratura de 90°K foram extraídas do trabalho de Mc-farlene et. al.[107].

Para o cálculo das constantes de força as seguintes frequências experimentais foram utilizadas:

$\nu_L = 5.80 \times 10^{12}$ correspondente a $\vec{\xi} = (1,0,0)$

$\nu_T = 3.84 \times 10^{12}$ correspondente a $\vec{\xi} = (1,0,0)$

$\nu_L = 5.85 \times 10^{12}$ correspondente a $\vec{\xi} = (1,1,1)$

$\nu_T = 2.90 \times 10^{12}$ correspondente a $\vec{\xi} = (1,1,1)$

A figura 15 mostra que a curva $(\theta\text{-}T)$ calculada tem reproduzido a forma dos resultados experimentais. Nós comparamos a curva teórica com as observações experimentias de Shoemake e Rayne[108] e aquela de Cluisius et. al.[109] Nossos resultados são encontrados reproduzir muito bem os resultados de Clusius et. al.[109] O coeficiente γ foi tomado do trabalho de Shimzu et. al.[110] e tem o seguinte valor:

$\gamma = (15.55 - 1.149 \times 10^{-2}T + 0.728 \times 10^{-6}T) \times 10^{-4}$ cal.mol.$^{-1}$deg^{-2}

Medidas experimentais de γ, $\langle u^2 \rangle$ e θ_M não foram ainda realizadas para a platina. As curvas teóricas apresentadas na figura 16 é apenas para informação aos experimentalistas.

C. Paládio

As medidas das relações de dispersão para o Paládio foram feitas recentemente, usando-se a técnica de espalhamento inelástico de neutrons, em quatro temperaturas diferentes, 120°K, 296°K, 673°K, e 853°K, por Miller e Brockhouse.[76] Para comparação com os resultados calculados utilizamos somente as relações de dispersão observadas à temperatura ambiente. Os valores das constantes elásticas foram tomadas do trabalho de Rayne.[97] Para pequenos -

vetores de onda as curvas calculadas quase reproduziram os resultados experimentais. Algumas discrepâncias apreciáveis existem entre os dois conjuntos de resultados somente no extremo de altas - frequências, mas mesmo assim não diferem mais que 10% das encontradas experimentalmente.

Para o cálculo das constantes de força as seguintes frequências experimentais foram utilizadas:

$\nu_L = 6.70 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (1,0,0)$

$\nu_T = 4.56 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (1,0,0)$

$\nu_L = 6.86 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (1,1,1)$

$\nu_T = 3.21 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (1,1,1)$

O estudo da figura 18 indica que as curvas (θ-T) calculadas do paládio tem reproduzido a forma da curva experimental. Enquanto a curva calculada mostra uma saturação na região de alta temperatura, a curva experimental mostra um rápido crescimento para cima. O C_v experimental tem sido tomado do trabalho de Clusius et. al.[109]. O coeficiente γ foi considerado igual a 13.0m J.mol^{-1} - deg^{-2} do trabalho de Veal e Rayne.[111]

Para o Paládio nenhuma observação experimental foi realizada a respeito de Y, $\langle u^2 \rangle$ e θ_M. Neste trabalho apresentamos na figura 19 os resultados teóricos destas quantidades apenas para - informação aos experimentalistas.

D. Alumínio

As relações de dispersão para o alumínio foram medidas, - usando o processo de espalhmaneto inelástico de neutrons, por - Brockhouse e Stewart[112], Carter et. al.[113], Larsson et. al.[114], Yarnell e

Warren[115], e, Stedman e Nilsson[116]. Entre eles os resultados de Stedman e Nilsson[116], que calcularam à temperatura de 80°K e 300°K, são os mais recentes e foram usados para comparar com os resultados teóricos. Os valores experimentais das constantes elásticas foram obtidos do trabalho de Kamm e Alers[117]. Há uma excelente concordância entre os resultados teóricos e os experimentais na região de $\vec{q}$ - pequenos. Uma discrepância da ordem de 6 a 8 por cento existe entre as curvas teóricas e as experimentais em todas as direções de simetria, para valores das frequências altas, especialmente próximo da zona de - Brilouin.

Para o cálculo das constantes de fôrças, as seguintes frequências experimentais foram utilizadas:

$\nu_L = 9.68 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (1,0,0)$

$\nu_L = 7.98 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (0.7,0.7,0)$

$\nu_L = 9.64 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (0.5,0.5,0.5)$

$\nu_T = 4.08 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (0.5,0.5,0.5)$

As medidas experimentais para os calores específicos do alumínio foram feitas por Nernst e Scwers[118], Gianque e Meads[90], Kok e Keesom[119], e, Howling et. al.[120]. Com o objetivo de comparar as curvas - experimentais (θ -T) com as teóricas, usamos os resultados do calor específico de Gianque e Meads. O coeficiente foi extraído do trabalho de Howling[120], com o valor $\gamma = 3.27 \times 10^{-4}$ cal.mol.$^{-1}$deg.$^{-2}$.

As medidas da intensidade de raio X em diferentes temperaturas para o alumínio foram realizadas por James et. al.[121], Owen e - Williams[80] e por Chipman[122]. As medidas de Owen e Williams[80] foram no - "range" de 293K até 900K e aquelas de Chipman[122] no "range" de 60 K a 880K. Para comparação com os resultados experimentais, os valores- experimentais de Y, $\langle u^2 \rangle$ e θ_M deduzidos das medidas de todos os pes

quisadores estão plotados na figura 22 .

Um estudo detalhado da figura 22 revela que os valores calculados de Y e Θ_M mostram um bom acordo com os resultados experimentais abaixo de 500K e acima a curva teórica mostra um desacordo com as observações experimentais. Os valores calculados de u^2 mostram razoáveis acordos com os resultados experimentais em todas as temperaturas.

E. Tório

O tório metálico é um supercondutor que esperaríamos ter uma grande interação eletron-fon. Devido a não avaliabilidade de cristaiss simples da série dos actínidos, o tório é o único da série que as curvas de dispersão foram observadas experimentalmente por Reese et. al.[123] e os valores experimentais das constantes elásticas foram reportados por Armstrong et. al.[124] Na figura vimos discrepâncias no máximo de 5% quando comparamos os resultados teóricos com os experimentais.

Para o cálculo das constantes de força as seguintes frequências foram utilizadas:

$\nu_T = 2.259 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (1,0,0)$

$\nu_T = 1.883 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (0.75,0.75,0)$

$\nu_L = 3.240 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (0.5,0.5,0.5)$

$\nu_T = 1.280 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (0.5,0.5,0.5)$

As curvas (θ-T) não foram encontradas experimentalmente. A curva calculada foi comparada com aquela computada por Reese et. al.[123] Embora esta comparação não tem muito significado ela indica que os dois conjuntos de resultados tem formas similares

Para o tório não temos dados experimentais de Y, $\langle u^2 \rangle$ e θ_M, assim que os resultados teóricos estão mostrados na figura apenas para uma informação aos experimentalistas.

F. Chumbo

As relações de dispersão experimentais de fonons, usadas para comparação com aquelas obtidas teoricamente foram encontradas por 3 rockhouse et. al.[125] à temperatura de 100°K. Os valores experimentais das constantes elásticas, a 100°K, foram retirados do trabalho de Waldorf e Alers[126]. As figuras 26 27 28, revelam que os resultados teóricos reproduzem muito bem os experimentais. As curvas de dispersão experimentais exibem anomalia Kohn, que não são reproduzidas pelas curvas teóricas.

Exceto na região de anomalia Kohn, onde o desvio é da ordem de 20%, o desvio entre os resultados teóricos e experimentais não excede mais de 10%.

No cálculo das constantes de força as seguintes frequências experimentais foram utilizadas:

$\nu_L = 2{,}01 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (0.7, 0.7, 0)$

$\nu_L = 2{,}15 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (0.5, 0.5, 0.5)$

$\nu_L = 2{,}05 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (0{,}9,\ 0,\ 0)$

$\nu_T = 0{,}89 \times 10^{12}$ Hz para $\vec{\xi} = (1{,}0,\ 0)$

Os valores experimentais do calor específico do chumbo foram extraídos dos trabalhos de Hoeven e Keesom[127] para temperaturas abaixo de 15°K e do trabalho de Meads et. al.[128] para temperaturas superiores a 15°K. O valor de $\gamma = 0.75$ mJ $mol^{-1} deg^2$ foi tomado do trabalho de Daunt[129]. O desvio das curvas experimentais e as nossas calculadas teoricamente, para (0-T) é da ordem de 5%.

Apresentamos na figura 28 os valores calculados de Y, $\langle u^2 \rangle$, e θ_M para uma informação aos experimentalistas, uma vez que medidas experimentais destas quantidades para o chumbo não foram ainda realizadas.

G. Cálcio e Estrôncio

Não existem dados experimentais para a dispersão de fonons e o calor específico dessas terras raras. A disponibilidade das constantes elásticas permitiu estudá-los considerando interações apenas até o primeiro vizinho mais próximo. Os resultados do cálcio e do estrôncio encontram-se nas figuras 29 e 30. Gurskii e Krasko[130] Animalu[131] e Swaroop et. al.[132] estudaram teoricamente a dinâmica de redes desses metais. Nossos resultados para as curvas de dispersão estão mais próximas dos calculados por Gurskii e Krasko.[130]

No cálculo das constantes de força desses metais não foram utilizadas frequências experimentais.

Para estes metais resultados experimentais de Y, $\langle u^2 \rangle$ e θ_M não existem e portanto as curvas teóricas não estão apresentadas.

CAPITULO VIII

CONCLUSÃO

Nas páginas anteriores apresentamos o estudo teórico da dinâmica de rede e propriedades térmicas de quase todos metais f.c.c. Entre eles encontram-se os metais nobres, metais de transição, alumínio, chumbo, tório, cálcio e estrôncio. Exceto o cálcio e o estrôncio, as relações de dispersão de fonons experimentais existem.

Nossas predições teóricas mostram um estreito acôrdo com os resultados experimentais. Como foi mostrado anteriormente por nós, o teste crítico de um modêlo teórico de dinâmica de rede é sua reprodução das relações de dispersão de fonons experimentais. Nossos estudos tem, assim, estabelecido que o modêlo de Bhatia modificado pode ser considerado um modêlo de dinâmica de rede razoavelmente bom.

Foi considerado também o calculo das propriedades térmicas dos metais f.c.c. com base no modêlo apresentado aqui para testar sua aplicabilidade na região toda do espectro de fonons. Para tal propósito a curva $g(\nu)$ contra e várias propriedades derivadas do espectro de fonons foram calculadas. Entre essas propriedades encontram-se a capacidade de calor da rede a volume constante, temperatura característica de Debye, fator de Debye-Waller, deslocamento quadrático médio dos átomos e também um teste da validade do critério de fusão adotado por Lindemann. Para todos os metais em estudo, exceto o cálcio e o estrôncio, os resultados experimentais de todas essas propriedades existem. Uma análise comparativa dos resultados experimentais com as nossas predições teóricas mostram que os resultados apresentados estão em estreita concordância com os experimentais.

A hipótese de Lindemann que γ_m deve ser o mesmo para todos os metais na temperatura de fusão foi suspeitada e um cálculo dos valores de γ_m foi executado usando o nosso modelo, para as vibrações atômicas, que é mais realístico que o de Debye adotado por Lindemann. Os nossos cálculos de γ_m assim como os dos trabalhos na referência 39, é de certa forma censurado, uma vez que o

o valor $E = K_B T$ é válido para a temperatura de fusão e o valor de $g(\nu)$, para obter u^2/R_0^2, foi usado na temperatura ambiente. Assim nem se calcula o parâmetro γ à temperatura ambiente e nem na temperatura de fusão.

Uma outra propriedade importante dos metais f.c.c. encontrada no presente estudo é que a blindagem("screening") eletrônica nestes metais é governada pela teoria de Bohn e Pines. Esta conclusão está de acôrdo com as teorias mais realísticas dos metais . Apontamos que o modêlo de Bhatia, assim como os seus seguidores e inclusive o modêlo desenvolvido por Chevéau[67] estão baseados na teoria de Thomas-Fermi para o parâmetro de blindagem K_c.

Conclue-se do presente trabalho que o modêlo de Bhatia modificado encontrou bastante sucesso nos estudos teóricos da dinâmica de rede de metais f.c.c. . Para testar sua aplicabilidade em todos os metais cúbicos é altamente desejado o trabalho para os de estrutura b.c.c. . Estudos anteriores feitos no sódio por Shukla e Salzberg[48] já suportaram este ponto. Outras estruturas podem também ser estudados com o formalismo geral que desenvolvemos e as interações podem ser restritas a tantas camadas de vizinhos quanto julgarmos necessárias e convenientes. Neste trabalho nós nos limitaremos até a terceira camada sòmente.

Outra característica é a que diz respeito às interações fon-fon onde podemos dizer que o modêlo apresentado é o mais completo dos existentes na literatura.

Embora o modêlo apresentado, bem como todos os outros nesta linha,[48 67] seguem o modêlo de Sommerfeld, que considera os eletron como livres ,tenha apresentado resultados satisfatórios é desejável verificar as mudanças causadas pela introdução de eletrons de Bloch e as modificações provenientes do emprego de superfícies de Fermi mais realísticas que as esféricas.

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

APÊNDICE A

Neste apêndice vamos encontrar a equação IV.3. Para tanto seja a distância relativa entre duas partículas deslocadas das posições $\vec{\ell}$ e $\vec{\ell}'$ de equilíbrio dada por:

$$d = |x_{\ell'}\,\hat{z} + y_{\ell'}\,\hat{j} - x_{\ell}\,\hat{z} - y_{\ell}\,\hat{j}| \qquad A.1$$

onde $\hat{z}$ está ao longo de $\vec{R}$ e $\hat{j}$ ao longo de $\vec{\delta} \times \vec{R}$. Agora

$$d = |\{(x_{\ell'} - x_{\ell})\hat{i} + (y_{\ell'} - y_{\ell})\hat{j}\}^2|^{1/2} \quad \text{ou}$$

$$d = |\{(x_{\ell'} - x_{\ell})^2 + (y_{\ell'} - y_{\ell})^2\}|^{1/2}, \qquad A.2$$

desde que $\hat{i} \cdot \hat{j} = 0$.

Podemos dividir $W(|\vec{R} + \vec{\delta}|)$ em 2 partes: uma devido ao deslocamento ao longo da cadeia, ou seja, ao longo de $\hat{i}$, e que vai dar origem a uma parcela do primeiro termo, do segundo, do quarto, e outros de ordem superior, a outra parte seria devido aos deslocamentos na direção perpendicular à cadeia, ou seja, ao longo de $\hat{j}$ que vai dar origem a outra parcela do primeiro termo, o terceiro termo e outros de ordem superior. Escrevemos isto na seguinte forma

$$W(|\vec{R} + \vec{\delta}|) = W_{//}(|\vec{R} + \vec{\delta}|) + W_{\perp}(|\vec{R} + \vec{\delta}|) \qquad A.3$$

Fixemos a nossa atenção somente no termo $W_{\perp}(\vec{R} + \vec{\delta})$. Então podemos assumir que não existe deslocamento da partícula ao longo da cadeia contribuindo a este termo, assim que

$$x_{\ell'} - x_{\ell} = R \qquad \text{e}$$

$$d = |R^2 + (y_{R'} - y_{\ell})^2|^{1/2}$$

$$d = R\left|1 + \frac{(y_{\ell',m} - y_{\ell})^2}{R^2}\right|^{1/2} \qquad A.4$$

Expandindo d em série de potência de $(y_{\ell'} - y_{\ell})^2$ e tornando

somente o termo de ordem mais baixa, temos

$$d = R + \frac{1}{2} \frac{(y_{\ell,m} - y_{\ell})^2}{R} \qquad A.5$$

Esta expansão se justifica pelo fato do deslocamento $\vec{\delta}$ ser arbitrariamente pequeno. Agora

$$W\left(\left|\vec{R} + \vec{\delta}\right|\right) = W(d) = W\left|R + \frac{(y_{\ell,} - y_{\ell})^2}{2R}\right| \qquad A.6$$

Expandindo W (d) em série de Taylor, nós obtemos

$$W(d) = W(R) + W'(R) \frac{(y_{\ell,} - y_{\ell})^2}{2R} + \frac{1}{2} W''(R) \cdot \frac{(y_{\ell,} - y_{\ell})^4}{4R} + \ldots\ldots$$

$$W(d) = W(R) + W'(R) \frac{(\vec{\delta} \times \frac{\vec{R}}{R})^2}{2R} + \ldots\ldots$$

$$W\left(\left|\vec{R} + \vec{\delta}\right|\right) = W(R) + \frac{1}{2R} W'(R) \left(\vec{\delta} \times \frac{\vec{R}}{R}\right)^2 \qquad A.7$$

$$W\left(\left|\vec{R} + \vec{\delta}\right|\right) = W(R) + \frac{1}{2} R^{-3} W(R) \left(\vec{\delta} \times \vec{R}\right)^2$$

Finalmente obtemos

$$W(\vec{R} + \vec{\delta}) = W + W_{//} = W(R) + W'(R) R^{-1} (\vec{\delta} \cdot \vec{R}) + \frac{1}{2} R^{-3} W'(R) (\vec{\delta} \times \vec{R})^2 + \frac{1}{2} W''(R) R^{-2} (\vec{\delta} \cdot \vec{R})^2 + \ldots$$

termos de ordem superior

Esta expressão é a equação IV.3.

APÊNDICE B

Seja $R = R(x_\alpha, x_\beta)$ a separação entre 2 íons num cristal, - então $V(R)$ é agora uma função de função e então devemos derivá-la- pela regra da cadeia. Da definição de constantes de força temos

$$\Phi_{\alpha\beta}(R) = \frac{\partial^2 V(R)}{\partial x_\alpha \, \partial x_\beta}\Bigg|_{\vec{\delta}=0}$$

$$\frac{\partial V(R)}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial R}{\partial x_\alpha}\frac{\partial V}{\partial R}$$

como $R = |x_\alpha^2 + x_\beta^2|^{1/2}$ temos que

$$\frac{dR}{d x_\alpha} = \frac{x_\alpha}{R} \quad \text{e} \quad \frac{dR}{d x_\beta} = \frac{x_\beta}{R}$$

Então

$$\frac{d V(R)}{d x_\alpha} = \frac{x_\alpha}{R}\frac{dV}{dR} \quad \text{e} \quad \frac{d V(R)}{d x_\beta} = \frac{x_\beta}{R}\frac{dV}{dR}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_\beta \, \partial x_\alpha} V(R) = \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} V(R)\right) = \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{x_\alpha}{R} \cdot \frac{dV}{dR}\right) =$$

$$= \frac{x_\alpha}{R}\frac{d}{dx_\beta}\left(\frac{dV}{dR}\right) + \frac{\partial}{\partial x_\beta}\left(\frac{x_\alpha}{R}\right) \cdot \frac{dV}{dR} \qquad \text{B.1}$$

$$\frac{d}{dx_\beta}\left(\frac{dV}{dR}\right) = \frac{d}{dR}\left(\frac{dV}{dR}\right) \cdot \frac{dR}{dx_\beta} = \frac{x_\beta}{R}\frac{d^2}{dR^2} V \qquad \text{B.2}$$

$$\frac{d}{dx_\beta}\left(\frac{x_\alpha}{R}\right) = -\frac{x_\alpha x_\beta}{R^3} \qquad \alpha \neq \beta \qquad \text{B.3}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} V(R) = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} V(R)\right) = \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{x_\alpha}{R}\frac{dV}{dR}\right) =$$

$$= \frac{x_\alpha}{R}\frac{d}{dx_\alpha}\left(\frac{dV}{dR}\right) + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\frac{x_\alpha}{R}\right)\frac{dV}{dR} \qquad \text{B.4}$$

$$\frac{d}{dx_\alpha}\left(\frac{dV}{dR}\right) = \frac{x_\alpha}{R}\,\frac{d^2}{dx_\alpha^2}\,V(R) \qquad \text{B.5}$$

$$\frac{d}{dx_\alpha}\left(\frac{x_\alpha}{R}\right) = \frac{R - (x_\alpha^2/R)}{R^2} = \frac{1}{R} - \frac{x_\alpha^2}{R^3} \qquad \alpha = \beta \qquad \text{B.6}$$

Das relações (B.3) e (B.6) temos uma relação mais geral

$$\frac{d}{dx_\beta}\left(\frac{x_\alpha}{R}\right) = \frac{1}{R}\,\delta_{\alpha\beta} - \frac{x_\alpha\, x_\beta}{R^3} \qquad \begin{matrix}\alpha = 1,2,3\\ \beta = 1,2,3\end{matrix} \qquad \text{B.7}$$

Substituindo (B.2) ou (B.5) e (B.7) em (B.1) temos

$$\Phi_{\alpha\beta}(R) = \frac{1}{R}\,\frac{dV}{dR}\left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{R_\alpha\, R_\beta}{R^2}\right) + \frac{R_\alpha\, R_\beta}{R^2}\,\frac{d^2V}{dR^2} \qquad \text{B.8}$$

Esta relação para as constantes de força é válida somente-se derivada de um potencial central de dois corpos, em outros ca - sos o potencial seria uma função complicada de R e a relação não seria mais válida.

APÊNDICE C

Da equação IV.6, temos para um átomo por cela unitária o seguinte

$$|D(\vec{q})|_{xy} = m^{-1} \; |-A^{bb'}(\vec{q})|_{xy} \qquad C.1$$

onde neste caso $|A^{bb'}(\vec{q})|_{xy}$ é dado por

$$|-A^{bb'}(\vec{q})|_{xy} = \sum_{S=1}^{3} \left[-k_1(s) \; \rho_S^{-2} \; \frac{\partial^2}{\partial q_x \, \partial q_y} + C_B(s) \; \delta_{xy}\right] G(s)$$

$$x = 1,2,3 \qquad y = 1,2,3 \qquad C.2$$

$$= \left[-K_1(1) \; \rho_1^{-2} \; \frac{\partial^2}{\partial q_x \, \partial q_y} \; G(1) + C_B(1) \; \delta_{xy} \; G(1)\right] +$$

$$+ \left[-K_1(2) \; \rho_2^{-2} \; \frac{\partial^2}{\partial q_x \, \partial q_y} \; G(2) + C_B(2) \; \delta_{xy} \; G(2)\right] +$$

$$+ \left[-K_1(3) \; \rho_3^{-2} \; \frac{\partial^2}{\partial q_x \, \partial q_y} \; G(3) + C_B(3) \; \delta_{xy} \; G(3)\right] =$$

Agora $\dfrac{\partial^2}{\partial q_x^2} \; G(1) = - \; a^2 \; C_x \; (C_y + C_z)$

$$\frac{\partial}{\partial q_x \, \partial q_y} \; G(1) = a^2 \; S_x \; S_y$$

$$\frac{\partial^2}{\partial q_x^2} \; G(2) = - \; 2a^2 \; C_{2x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial q_x^2} G(3) = 8 \frac{\partial^2}{\partial q_x^2} \left[C_x (C_{2y} + C_z + C_y C_{2z}) + C_{2x} C_y C_z\right] =$$

$$= - 2a^2 C_x (C_{2y} C_z + C_y C_{2z}) - 8a^2 C_{2x} C_y C_z$$

$$\frac{\partial}{\partial q_x \partial q_y} G(3) = 8 \frac{\partial}{\partial q_x \partial q_y} \left[C_x (C_{2y} + C_z + C_y C_{2z}) + \right.$$

$$\left. + C_{2x} + C_y C_z\right] = 8 \frac{1}{2} a^2 S_x S_{2y} C_z +$$

$$+ \frac{1}{4} a^2 S_x S_y C_{2z} + \frac{1}{2} a^2 S_y S_{2x} C_z =$$

$$= 4 a^2 C_z (S_x S_{2y} + S_y S_{2x}) + 2 a^2 S_x S_y C_{2z}$$

como $\rho_1^2 = \frac{a^2}{2}$ $\rho_2^2 = a^2$ e $\rho_3^2 = \frac{3}{2} a^2$

Então

$$A_{xx}^{(\vec{q})} = \left|+ K_1(1) \frac{2}{a^2} a^2 C_x(C_y + C_z) + 4C_B(1) \{C_x C_y + \right.$$

$$\left. + C_y C_z + C_z C_x\}\right| + \left|+ K_1(2) \frac{2}{a^2} a^2 C_{2x} + 2C_B^{(2)}\right.$$

$$\left.(C_{2x} + C_{2y} + C_{2z})\right| + \left|+ K_1(3) \frac{2}{3a^2} \{2a^2 C_x\right.$$

$$(C_{2y} C_z + C_y C_{2z}) + 8a^2 C_{2x} C_y C_z\} + 8C_B(3)$$

$$(C_x C_y C_z + C_{2y} C_x C_y + C_{2z} C_y C_x)$$

$$A_{xy}(\vec{q}) = - K_1(1) \frac{2}{q^2} a^2 S_x S_y - K_1(3) \frac{4}{3} a^2 \{2a^2 C_z$$

$$(S_x S_{2y} + S_y S_{2x}) + a^2 S_x S_y C_{2z}\}$$

$$A_{xx}(0) = |K_1(1)\ 4 + 12\ C_B(1)| + |2\ K_1(2) + 6\ C_B(2)| +$$

$$+ \left|+ \frac{4}{3} K_1(3)\ (2+4) + 8\ C_B(3) \times 3\right|$$

Então

$$m\ D_{xx}(\vec{q}) = 4\ C_B(1)\ |3 - C_x C_y - C_y C_z - C_z C_x| +$$

$$2\ C_B(2)\ |3 - C_{2x} - C_{2y} - C_{2z}| +$$

$$8\ C_B(3)\ |3 - C_{2x} C_y C_z - C_{2y} C_x C_y - C_{2z} C_y C_x| +$$

$$2\ K_1(1)\ |2 - 2C_x(C_y + C_z)| + 2\ K_1(2)\ |1 - C_{2x}| +$$

$$\frac{4}{3} K_1(3)\ |6 - C_x(C_{2y} C_z + C_y C_{2z}) - 4\ C_{2x} C_y C_z|$$

$$m\ D_{xy}(\vec{q}) = - (- 2\ K_1(1)\ S_x S_y - \frac{4}{3} K_1(3)\ |2\ C_z(S_x S_{2y} +$$

$$+ S_y S_{2x}) + S_x S_y C_{2z}|)$$

APÊNDICE D

Temos de equação IV.33 que

$$\nabla.\vec{n} = i\ |q_x + q_y + q_z|\ A\ e^{i(\vec{q}\ .\ \vec{r}\ -\ \omega t)}$$

Agora

$$\nabla(\nabla.\vec{n}) = i\ |q_x + q_y + q_z|\ \nabla\ A\ e^{i(\vec{q}\ .\ \vec{r}\ -\ \omega t)}$$

$$= -\ |q_x + q_y + q_z|\ |q_x\hat{i} + q_y\hat{j} + q_z\hat{k}|\ A\ e^{i(\vec{q}\ .\ \vec{r}\ -\ \omega t)}$$

$$\nabla(\nabla.\vec{u}) = -\ |q_x\ q_x + q_x\ q_y + q_x\ q_z|\ \hat{i}\ A\ e^{i(\vec{q}\ .\ \vec{r}\ -\ \omega t)}$$

$$-\ |q_y\ q_x + q_y\ q_y + q_y\ q_z|\ \hat{j}\ A\ e^{i(\vec{q}\ .\ \vec{r}\ -\ \omega t)}$$

$$-\ |q_z\ q_x + q_z\ q_y + q_z\ q_z|\ \hat{k}\ A\ e^{i(\vec{q}\ .\ \vec{r}\ -\ \omega t)}$$

Daí

$$\vec{F} = \frac{4\pi\ e^2\ N_o}{K^2 + 4\pi\ e\eta}\ \nabla(\nabla.\vec{u}) = -\ \frac{4\pi\ e^2\ N_o}{q^2 + 4\pi\ e\eta}\ |q_x\ q_x + q_x\ q_y +$$

$$+\ q_x\ q_z|\ A\ e^{i(\vec{q}\ .\ \vec{r}\ -\ \omega t)}\ \hat{r}$$

$$-\ \frac{4\pi\ e^2\ N_o}{q^2 + 4\pi\ e\eta}\ |q_y\ q_x + q_y\ q_y + q_y\ q_z|\ A\ e^{i(\vec{q}\ .\ \vec{r}\ -\ \omega t)}\hat{j}$$

$$-\ \frac{4\pi\ e^2\ N_o}{q^2 + 4\pi\ e\eta}\ |q_z\ q_x + q_z\ q_y + q_z\ q_z|\ A\ e^{i(\vec{q}\ .\ \vec{r}\ -\ \omega t)}\hat{k}$$

$$= F_x\hat{i} + F_y\hat{j} + F_z\hat{k}\ .$$

Esta equação vetorial pode ainda ser escrita na forma matricial seguinte

$$\begin{vmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{vmatrix} = - \frac{4\pi e^2 N_o}{q^2 + 4\pi e\eta} \begin{vmatrix} q_x q_x & q_x q_y & q_x q_z \\ q_y q_x & q_y q_y & q_y q_z \\ q_z q_x & q_z q_y & q_z q_z \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A\, e^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)} \\ A\, e^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)} \\ A\, e^{i(\vec{q}.\vec{r} - \omega t)} \end{vmatrix}$$

Esta é a expressão matricial da equação: $\vec{F} = - \mathbb{K} \cdot \vec{u}$.

APÊNDICE E

Apresentamos neste apêndice os elementos da matriz dinâmica, usada neste modelo, necessários para encontrar as auto frequências de ondas propagando-se nas principais direções de simetria. Das equações . , temos

Direção |100|

$$D_{11}^{l-l}(\vec{q}) = 4(2\alpha_1 + \beta_1)\,|1 - C_1| + 4(\alpha_2 + \beta_2)\,|1 - C_1^2| +$$

$$+ \frac{16}{3}(2\beta_3 + 3\alpha_3)\,|1 - C_1^2| + \frac{8}{3}(\beta_3 + 6\alpha_3)$$

$$|1 - C_1|.$$

$$D_{33}^{l-l}(\vec{q}) = 2(2\alpha_1 + \beta_1)\,(1 - C_1) + 4\alpha_1(1 - C_1) +$$

$$+ 4\alpha_2(1 - C_1^2) + \frac{8}{3}(2\beta_3 + 3\alpha_3)\,(1 - C_1) +$$

$$+ \frac{8}{3}(\beta_3 + 6\alpha_3)\,|1 + \frac{1}{2}(1 + C_1)\,(1 - 2C_1)|.$$

$$D_{28} = D_{33} \qquad D_{12} = D_{13} = D_{23} = 0$$

Direção |110|

$$D_{11}^{l-l}(\vec{q}) = 2(2\alpha_1 + \beta_1)\,|2 - C_1^2 - C_1| + 4\alpha_1|1 - C_1| +$$

$$+ 4(2\alpha_2 + \beta_2)\,|1 - C_1^2| + (\frac{16}{3}\beta_3 + 8\alpha_3)$$

$$|1 + C_1 - C_1^3| + (\frac{8}{3}\beta_3 + 16\alpha_3)\,|1 + \frac{1}{2}C_1 -$$

$$- \frac{1}{2}C_1^2 - C_1^3|$$

$$D_{12}^{i-i}(\vec{q}) = 2\beta_1 S_1^2 + \frac{4}{3}\beta_3 S_1^2|4(2C_1) + 1| =$$

$$D_{33}^{i-i}(\vec{q}) = 4(2\alpha_1 + \beta_1)(1 - C_1) + 4\alpha_1(1 - C_1^2) + 8\alpha_2(1 - C_1^2) +$$

$$+ \frac{8}{3}(2\beta_3 + 3\alpha_3)(1 - C_1^2) + \frac{8}{3}(\beta_3 + 6\alpha_3)(1 + C_1 -$$

$$- 2C_1^3).$$

$$D_{22} = D_{11} \qquad D_{13} = D_{23} = 0$$

Direção |111|

$$D_{11}^{i-i}(\vec{q}) = 2(2\alpha_1 + \beta_1)|2 - 2C_1^2| + 4\alpha_1|1 - C_1^2| + 4(\alpha_2 + \beta_2)$$

$$|1 - C_1^2| + 4\alpha_2|2 - 2C_1^2| + \frac{8}{3}(2\beta_3 + 3\alpha_3)$$

$$1 + C_1^2(1 - 2C_1^2) + \frac{8}{3}(\beta_3 + 6\alpha_3)|1 + C_1^2(1 - 2C_1^2)|$$

$$D_{12}^{i-i}(\vec{q}) = 2\beta_1 S_1^2 + \frac{4}{3}\beta_3 S_1^2(10C_1^2 - 1)$$

$$D_{12} = D_{13} = D_{23}$$

$$D_{11} = D_{22} = D_{33}$$

Da equação IV.57 temos

$$D_{ij}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{k_e n_0^{-1} q_i q_j}{1 + q^2/k_C^2}$$

Direção |100|

Neste caso temos $q_2 = q_3 = 0$

$$D_{11}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{k_e\, n_0^{-1}\, q_1^2}{1 + q^2/k_c^2}$$

$$D_{22}^{i-e} = D_{33}^{i-e} = D_{12}^{i-e} = D_{21}^{i-e} = D_{32}^{i-e} = D_{23}^{ie} = D_{13}^{ie} = D_{31}^{ie} = 0$$

Direção |110|

Neste caso temos $q_1 = q_2$ e $q_3 = 0$

$$D_{11}^{ie}(\vec{q}) = D_{22}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{k_e\, n_0^{-1}\, q_1^2}{1 + q^2/K_c^2} = D_{12}^{i-e} = D_{21}^{i-e}$$

$$D_{33}^{i-e} = D_{13}^{ie} = D_{23}^{ie} = D_{32}^{ie} = 0$$

Direção |111|

Neste caso temos $q_1 = q_2 = q_3$

$$D_{11}^{i-e} = D_{22}^{i-e} = D_{33}^{i-e} = \frac{k_e\, n_0^{-1}\, q^2}{1 + q^2/k_c^2} = D_{12}^{i-e} = D_{21}^{i-e} = D_{13}^{i-e} =$$

$$= D_{31}^{i-e} = D_{23}^{i-e} = D_{31}^{i-e}$$

De acordo com as equações VI.1 vemos que o gás eletronico não modifica as ondas de rede transversais propagando nestas 3 direções de simetria.

APÊNDICE F

$$4\pi^2 M\nu_L^2|1/2,1/2,1/2| = 12\alpha_1 + 8\beta_1 + 12\alpha_2 + 4\beta_2 + 24\alpha_3 +$$

$$+ \frac{16}{3} + 3|zz| \text{ aKe}$$

$$4\pi^2 M\nu_T^2|1/2,1/2,1/2| = 12\alpha_1 + 2\beta_1 + 12\alpha_2 + 4\beta_2 + 24\alpha_3 +$$

$$+ 8\beta_3 + 0$$

$$4\pi^2 M\nu_L^2|1,0,0| = 16\alpha_1 + 8\beta_1 + 0 + 0 + 32\alpha_3 + \frac{16}{3}\beta_3 +$$

$$+ |xx| \text{ aKe}$$

$$4\pi^2 M\nu_T^2|1,0,0| = 16\alpha_1 + 4\beta_1 + 0 + 0 + 32\alpha_3 + \frac{40}{3}\beta_3 + 0$$

$$4\pi^2 M\nu_T^2|3/4,3/4,0| = 4(\frac{5}{2} + \sqrt{2})\alpha_1 + 2(1 + \frac{1}{\sqrt{2}})\beta_1 + 4\alpha_2 +$$

$$+ 2\beta_2 + 20\alpha_3 + \frac{4}{3}(\frac{11}{2} + \frac{2}{\sqrt{2}})\beta_3 + 0$$

$$4\pi^2 M\nu_T^2|3/4,3/4,0| = 2(5 + \frac{4}{\sqrt{2}})\beta_1 + 4(1 + \frac{1}{\sqrt{2}})\beta_1 + 4\alpha_2 +$$

$$+ 0 + 20\alpha_3 + \frac{16}{3}\beta_3 + 0$$

$$4\pi^2 M\nu_T^2|0.8,0,0| = 14.472\alpha_1 + 3.618\beta_1 + 1.3820\alpha_2 + 12.9813\beta_2 +$$

$$+ 34.4718\alpha_3 + \beta_3$$

$$4\pi^2 M\nu_T^2|0.6,0.6,0| = 14.09018\alpha_1 + 2.713\beta_1 + 7.236\alpha_2 +$$

$$+ 3.618\beta_2 + 19\alpha_3 + 10.163\beta_3$$

$$4\pi^2 M\nu_T^2|0.6,0.6,0| = 14.090\alpha_1 + 5.236\beta_1 + 7.236\alpha_2 +$$

$$+ 19.236\alpha_3 + 7.490\beta_3$$

$$4\pi^2 M\nu_L^2|0.7,0.7,0| = 15.3204\alpha_1 + 5.7936\beta_1 + 5.236\alpha_2 +$$

$$+ 2.618\beta_2 + 16.704\alpha_3 + 2.014\beta_3 +$$

$$+ 2|yy|\ aKe$$

onde

$$|xx| = \left[\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 / \left(1 + \pi^2 \frac{1}{a^2 k_c^2}\right)\right]$$

$$|yy| = \left[(0.7)^2 \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 / \left(1 + \frac{(0.7\ \pi)^2\ 2}{a^2\ k_c^2}\right)\right]$$

$$|zz| = \left[\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 / \left(1 + \frac{\sqrt{3}}{4} \frac{\pi^2}{a^2} \frac{1}{k_c^2}\right)\right]$$

APÊNDICE G

n_1	n_2	n_3	n
20	10	0	6
20	8	2	16
20	8	0	12
20	6	4	16
20	6	2	24
20	6	2	12
20	4	4	12
20	4	2	24
20	4	0	12
20	2	2	12
20	2	0	12
20	0	0	3
19	9	1	48
19	7	3	48
19	7	1	48
19	5	5	24
19	5	3	48
19	5	1	48
19	3	3	24
19	3	1	48
19	1	1	24
18	12	0	8
18	10	2	24
18	10	0	24
18	8	4	24
18	8	2	48
18	8	0	24
18	6	6	12
18	6	4	48
18	6	2	48
18	6	0	24
18	4	4	24
18	4	2	48
18	4	0	24
18	2	2	24
18	2	0	24
18	0	0	6
17	11	1	48
17	9	3	48
17	9	1	48
17	7	5	48
17	7	3	48
17	7	1	48
17	5	5	24
17	5	3	48
17	5	1	48
17	3	3	24
17	3	1	48
17	1	1	24
16	14	0	8
16	12	2	24
16	12	0	24
16	10	4	24
16	10	2	48
16	10	0	24
16	8	6	24
16	8	4	48
16	8	2	48
16	8	0	24
16	6	6	24
16	6	4	48
16	6	2	48
16	6	0	24
16	4	4	24
16	4	2	48
16	4	0	24
16	2	2	24
16	2	0	24
16	0	0	6
15	13	1	48
15	11	3	48
15	11	1	48
15	9	5	48
15	9	3	48
15	9	1	48
15	7	7	24
15	7	5	48
15	7	3	48
15	7	1	48
15	5	5	24
15	5	3	48
15	5	1	48
15	3	3	24
15	3	1	48
15	1	1	24
14	14	2	12
14	14	0	12
14	12	4	24
14	12	2	48
14	12	0	24
14	10	6	24
14	10	4	48
14	10	2	48
14	10	0	24
14	8	8	12
14	8	6	48
14	8	4	48
14	8	2	48
14	8	0	24
14	6	6	24
14	6	4	48
14	6	2	48
14	6	0	24
14	4	4	24
14	4	2	48
14	4	0	24
14	2	2	24
14	2	0	24
14	0	0	6
13	13	3	24
13	13	1	24
13	11	5	48
13	11	3	48
13	11	1	48
13	9	7	48
13	9	5	48
13	9	3	48
13	9	1	48
13	7	7	24
13	7	5	48
13	7	3	48
13	7	1	48
13	5	5	24
13	5	3	48
13	5	1	48
13	3	3	24
13	3	1	48
13	1	1	24
12	12	6	12
12	12	4	24
12	12	2	24
12	12	0	12
12	10	8	24
12	10	6	48
12	10	4	48
12	10	2	48
12	10	0	24
12	8	8	24
12	8	6	48
12	8	4	48
12	8	2	48
12	8	0	24
12	6	6	24
12	6	4	48
12	6	2	48
12	6	0	24
12	4	4	24
12	4	2	48
12	4	0	24
12	2	2	24
12	2	0	24
12	0	0	6
11	11	7	24
11	11	5	24
11	11	3	24
11	11	1	24
11	9	9	24
11	9	7	48
11	9	5	48
11	9	3	48
11	9	1	48
11	7	7	24
11	7	5	48
11	7	3	48
11	7	1	48
11	5	5	24
11	5	3	48
11	5	1	48
11	3	3	24
11	3	1	48
11	1	1	24
10	10	10	4
10	10	8	24
10	10	4	24
10	10	6	24
10	10	2	24
10	10	0	12
10	8	8	24
10	8	6	48
10	8	4	48
10	8	2	48
10	8	0	24
10	6	6	24
10	6	4	48
10	6	2	48
10	6	0	24
10	4	4	24
10	4	2	48
10	4	0	24
10	2	2	24
10	2	0	24
10	0	0	6
9	9	9	8
9	9	7	24
9	9	5	24
9	9	3	24
9	9	1	24
9	7	7	24
9	7	5	48
9	7	3	48
9	7	1	48
9	5	5	24
9	5	3	48
9	5	1	48
9	3	3	24
9	3	1	48
9	1	1	24
8	8	8	8
8	8	6	24
8	8	4	24
8	8	2	24
8	8	0	12
8	6	6	24
8	6	4	48
8	6	2	48
8	6	0	24
8	4	4	24
8	4	2	48
8	4	0	24
8	2	2	24
8	2	0	24
8	0	0	6
7	7	7	8
7	7	5	24
7	7	3	24
7	7	1	24
7	5	5	24
7	5	3	48
7	5	1	48
7	3	3	24
7	3	1	48
7	1	1	24
6	6	6	8
6	6	4	24
6	6	2	24
6	6	0	12
6	4	4	24
6	4	2	48
6	4	0	24
6	2	2	24
6	2	0	24
6	0	0	6
5	5	5	8
5	5	3	24
5	5	1	24
5	3	3	24
5	3	1	48
5	1	1	24
4	4	4	8
4	4	2	24
4	4	0	12
4	2	2	24
4	2	0	24
4	0	0	6
3	3	3	8
3	3	1	24
3	1	1	24
2	2	2	8
2	2	0	12
2	0	0	6
1	1	1	8
0	0	0	1

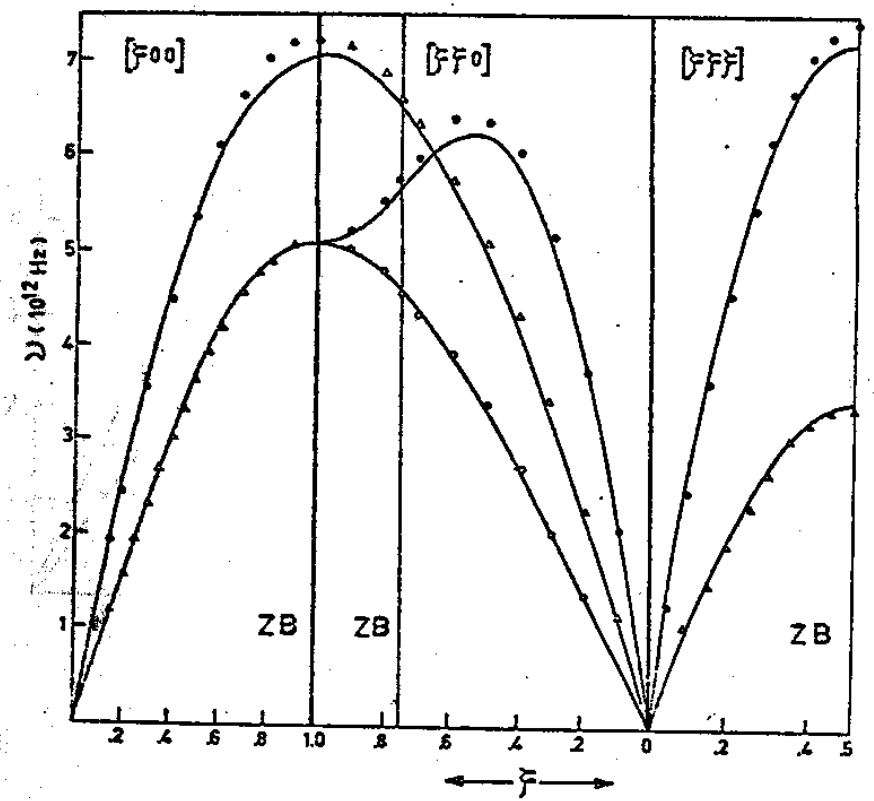


Fig 1. Relações de dispersão de fonons do cobre ξ é o vetor de onda na escala reduzida. Os pontos experimentais estão mostrados pelos símbolos • para os ramos longitudinais e pelos símbolos ○ e △ para os ramos tranversais.

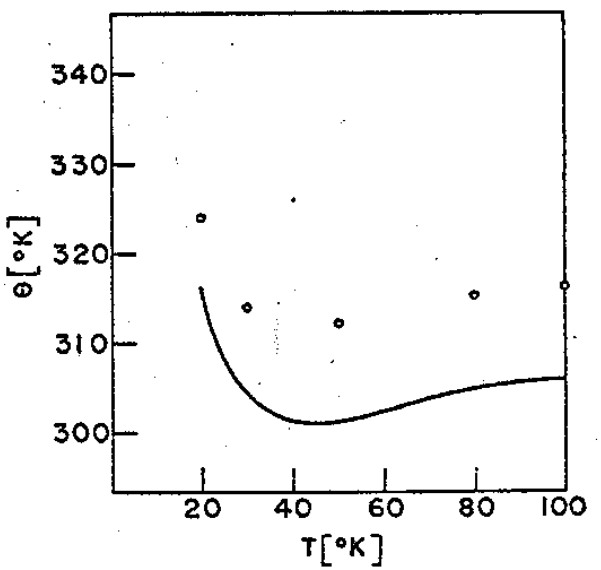


Fig 2. Curva (θ_D - T) para o cobre. A curva teórica é mostrada pela linha contínua. Os pontos experimentais estão mostrados pelos símbolos o .

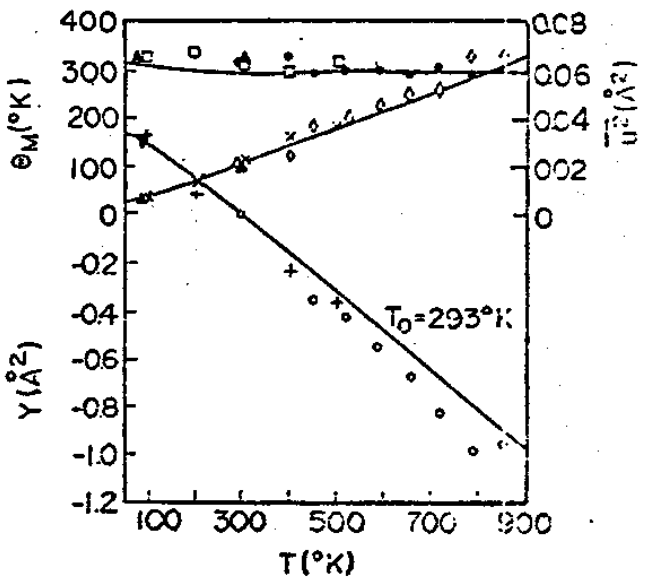


Fig 3. Dependencia na temperatura de Y, $\langle u^2 \rangle$ e θ_μ para o cobre. As linhas contínuas mostram o presente cálculo. Os pontos experimentais: ▽ × □ Flinn et al.; ○ ◇ ● Owen e Williams; ▲ △ Chipman.

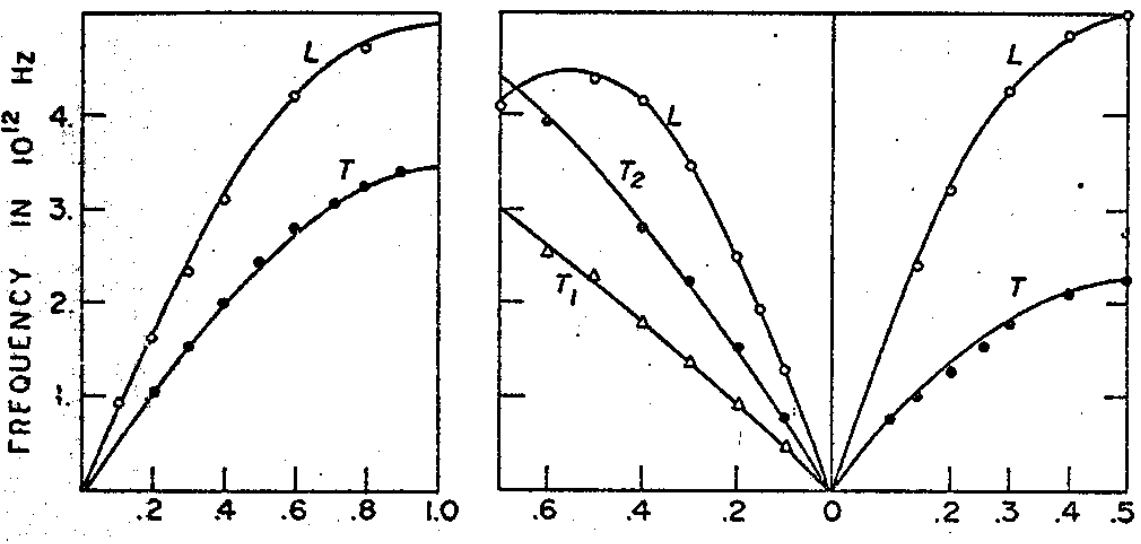


Fig 4. Relações de dispersão da prata. As curvas calculadas estão mostradas pelas linhas sólidas. Os pontos experimentais - pelos símbolos o , • e Δ

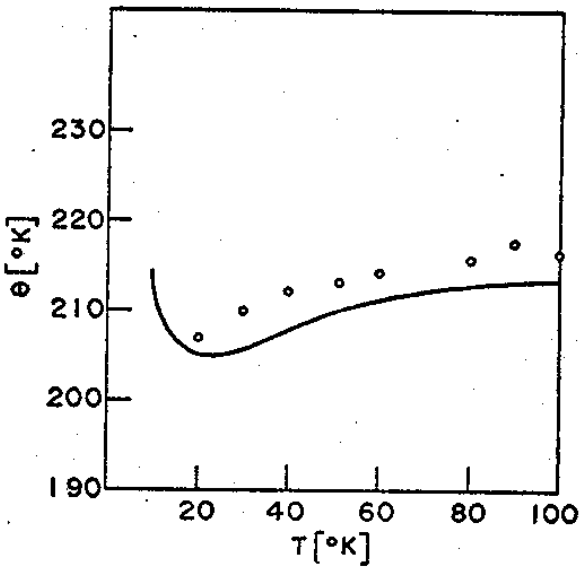


Fig 5. Curva(θ_D - T) da prata . Os símbolos o representam os pontos experimentais e - a linha contínua a curva calculada.

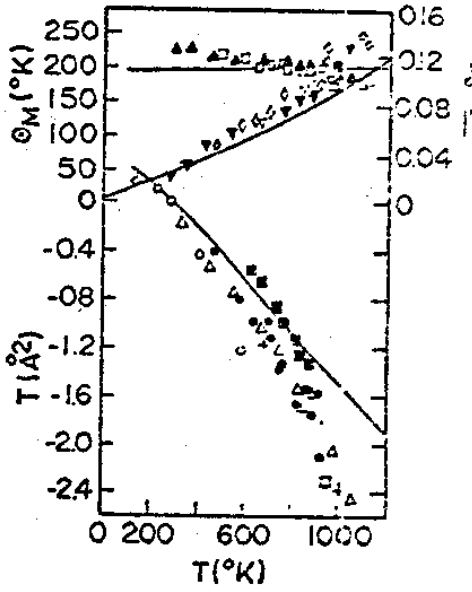


Fig 6.

Variação com a temperatura de γ, $\langle u^2 \rangle$ e - θ_M para a prata. As linhas contínuas mostram o presente calculo.

Medidas experimentais: o Boskovits et al; ■ Andriessen; + Spreadborough e Christian; • , ◊ , □ Haworth. ▽ , ▼ , Δ Simerská.

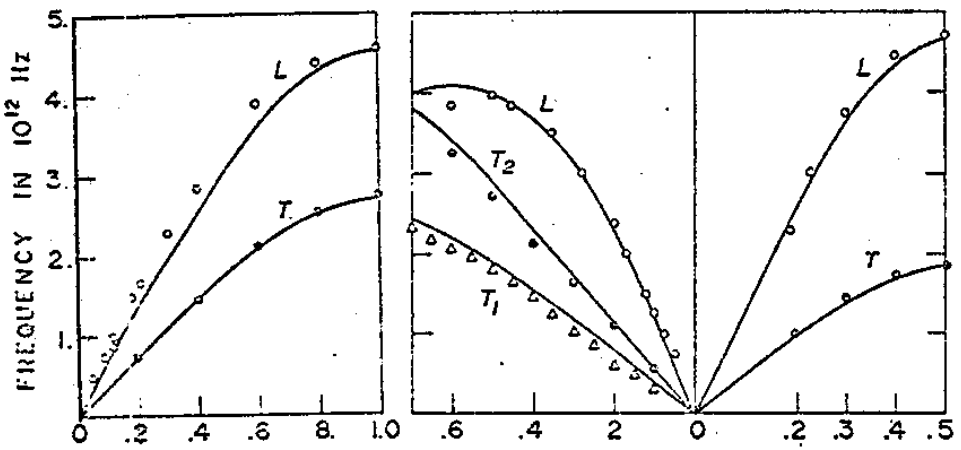


Fig 7. Relações de dispersão do ouro. As curvas calculadas estão mostradas pelas - linhas sólidas. Os pontos experimentais são representados pelos mesmos símbolos da fig 4.

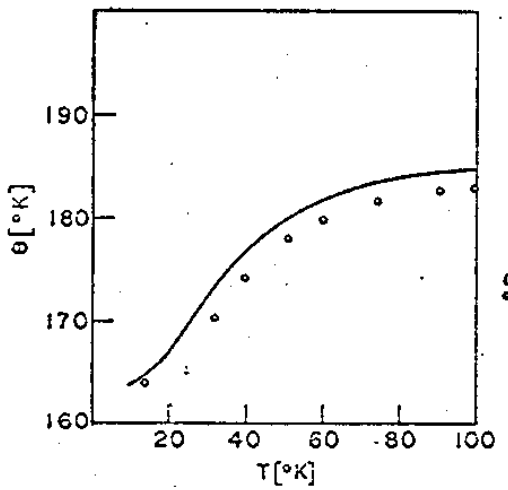


Fig 8. Curva (θ_D - T) do ouro. Os símbolos O representam os pontos experimentais e a linha contínua a curva calculada.

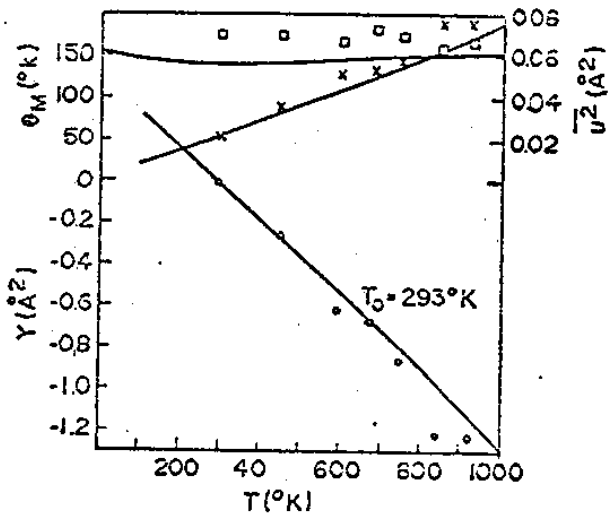


Fig 9. Variação com a temperatura de $Y, \langle u^2 \rangle$ e θ_M para o ouro. As linhas contínuas representam os cálculos presentes. Pontos experimentais: O , X , □ ,Owen e Williams.

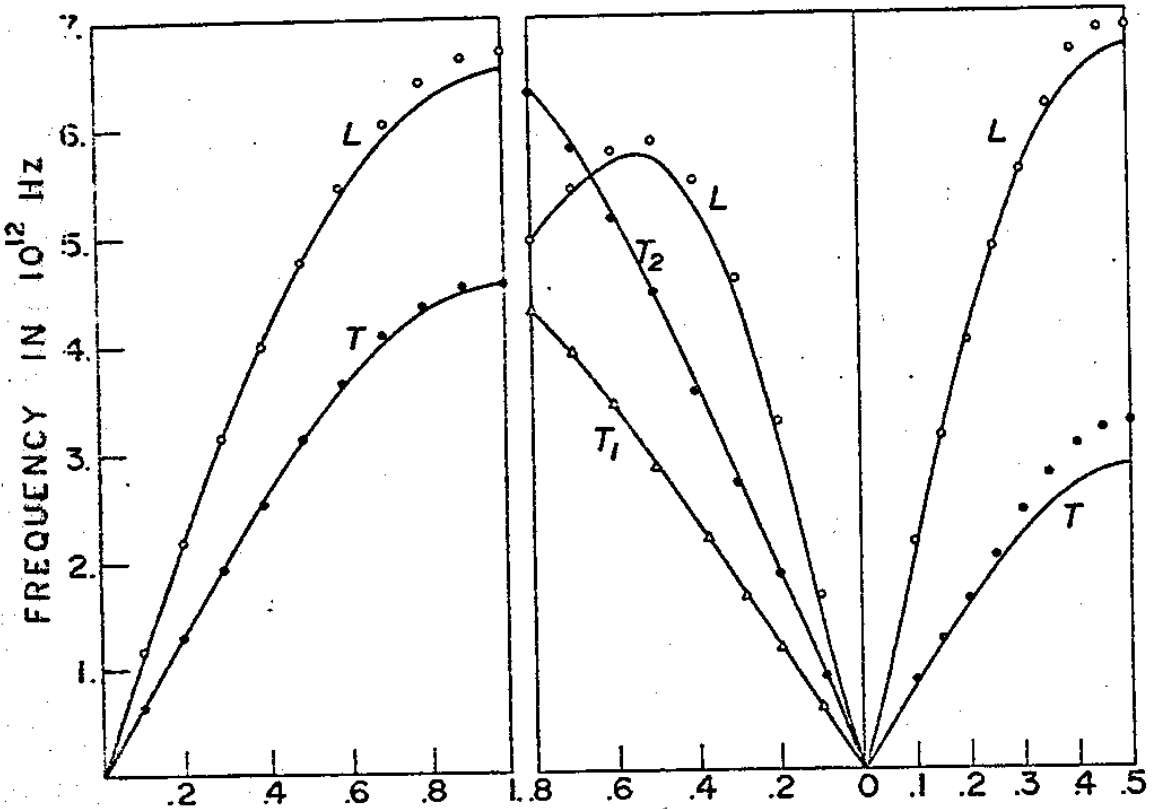


Fig 10. Relações de dispersão do níquel ao longo das principais direções de simetria. As curvas calculadas estão mostradas pelas linhas sólidas. Os pontos experimentais de Burgeneau et al estão mostrados por - o , ● , e Δ .

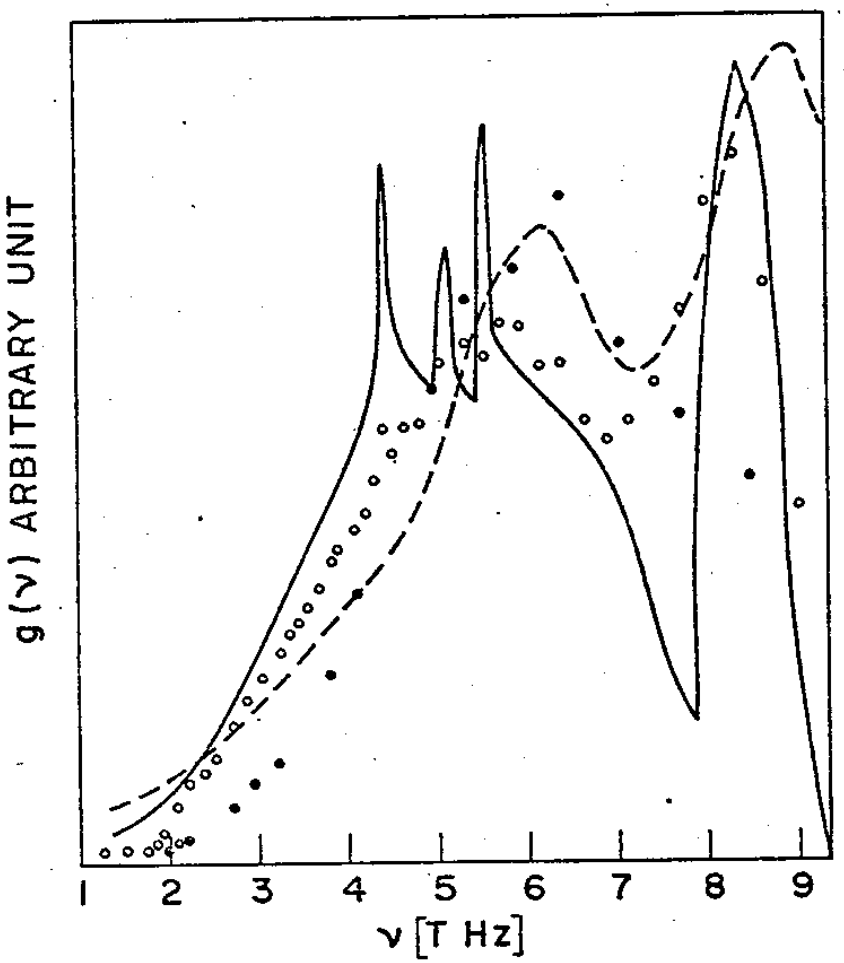


Fig 11. Curva g(ν) versus ν do níquel. A curva teórica está mostrada pela linha contínua. Os pontos experimentais são mostrados pelos símbolos — , o , ●

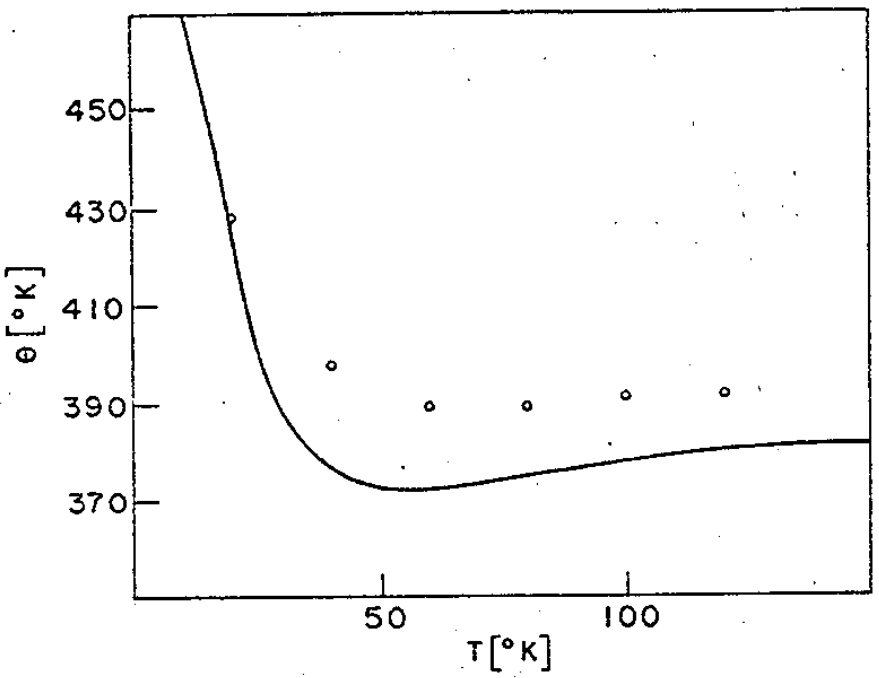


Fig 12. Curva (θ_D - T) do níquel. A curva teórica está mostrada pela linha sólida. Os pontos experimentais de Busey e Giauque são mostrados por O

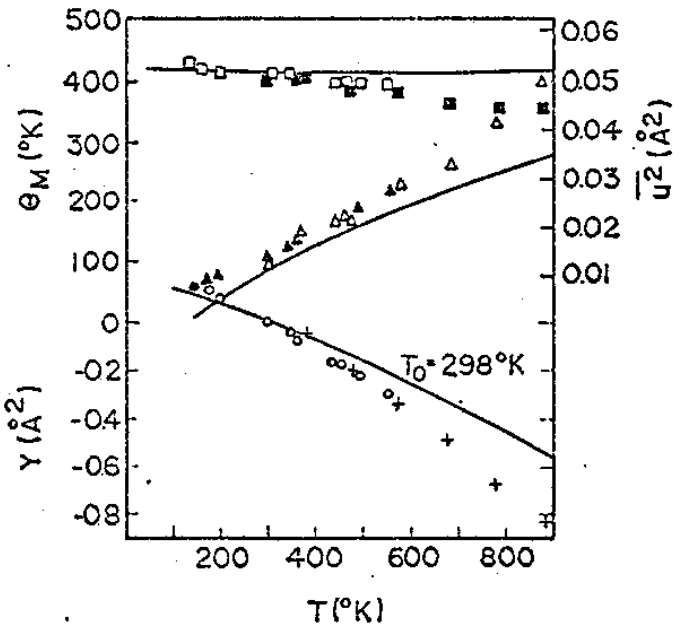


Fig 13. Variação com a temperatura de Y, u^2 e θ_M para o níquel. As linhas sólidas mostram o presente calculo.
Pontos experimentais: +, △, ▩ Simerská; O, ▲, □ Wilson et al.

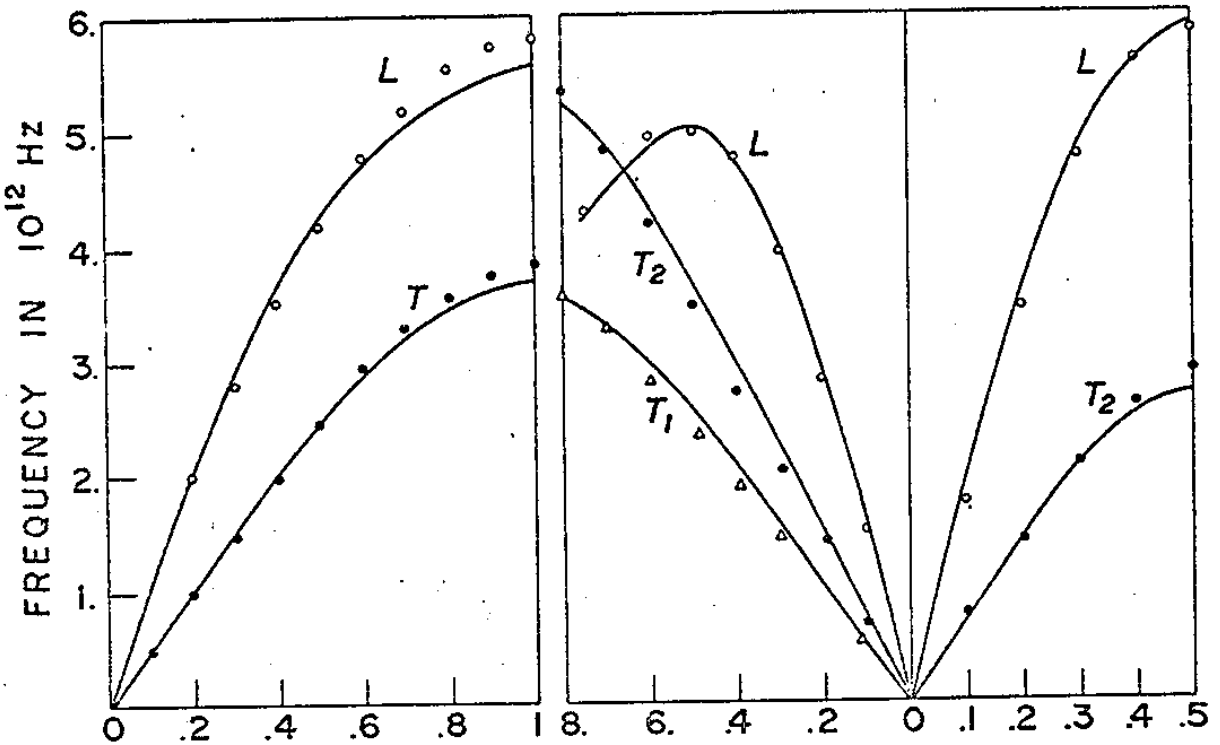


Fig 14. Relações de dispersão de fonons da platina ao longo das principais direções de simetrias. As curvas calculadas estão mostradas pelas linhas contínuas. Os pontos experimentais de Dutton et al estão mostrados por O , ● ,e △ .

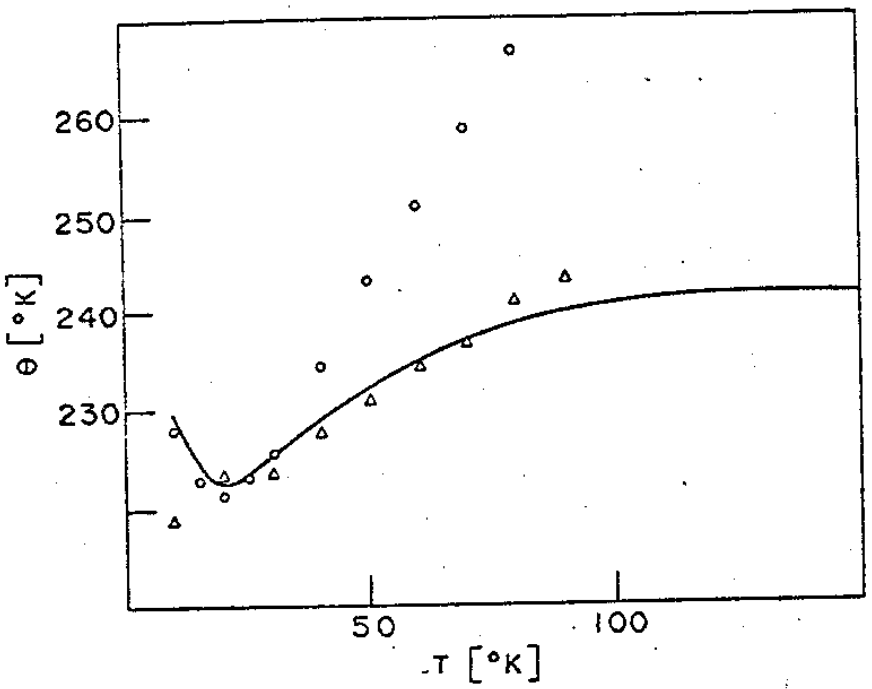


Fig 15. Curva (θ_D - T) da platina. A curva teórica está mostrada pela linha contínua . Os pontos experimentais são mostrados por O ddo trabalho de Shoemake e Rayne e △ aquele de Clusius et al.

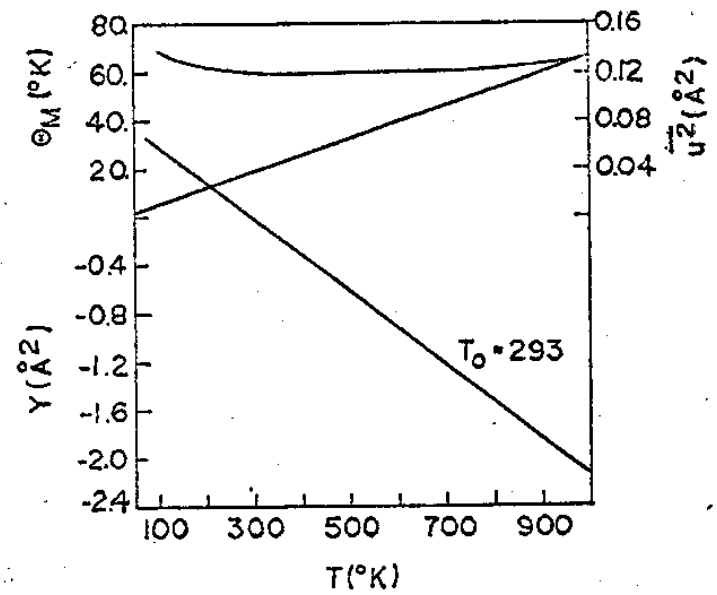


Fig 16. Valores calculados de Y, u^2 ,θ_M da platina

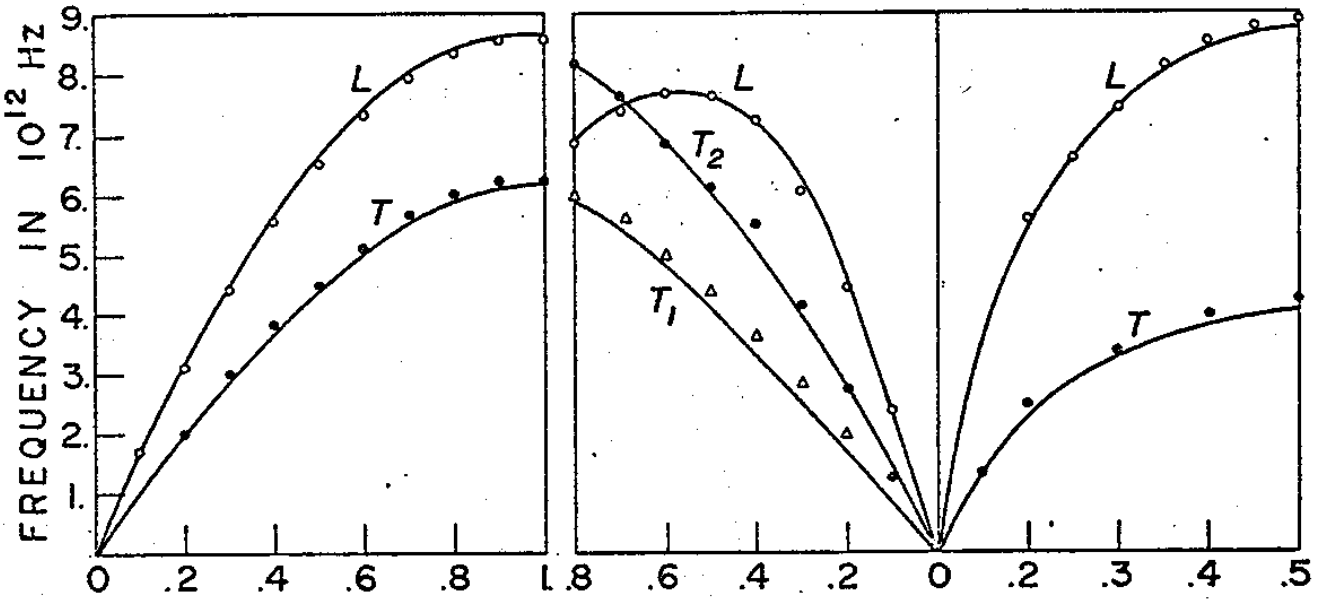


Fig 17. Relações de dispersão de fonon do paládio ao longo das principais direções de simetria. A curva calculada está mostrada pela linha contínua . Os pontos experimentais de Miller e Brockhouse estão mostrados pelos símbolos O , ● ,e △

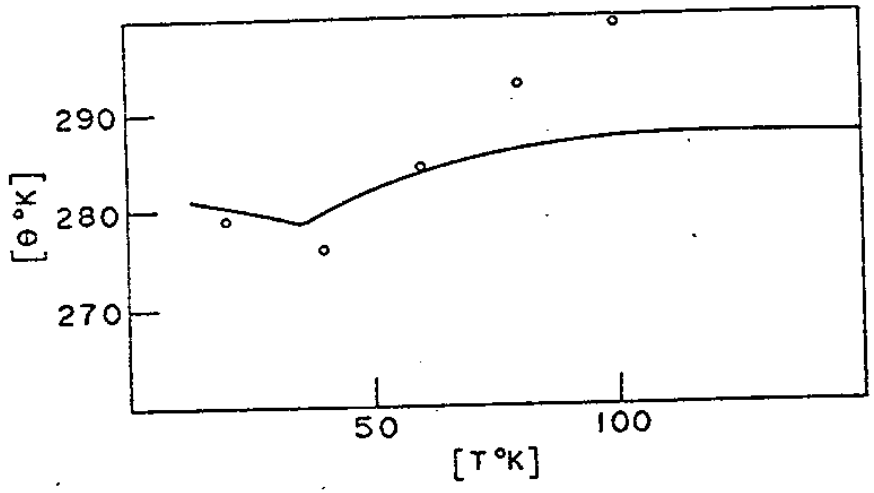


Fig 18. Curva (θ_D - T) do paládio. A curva teórica está mostrada pela linha contínua. Os pontos experimentais por O .

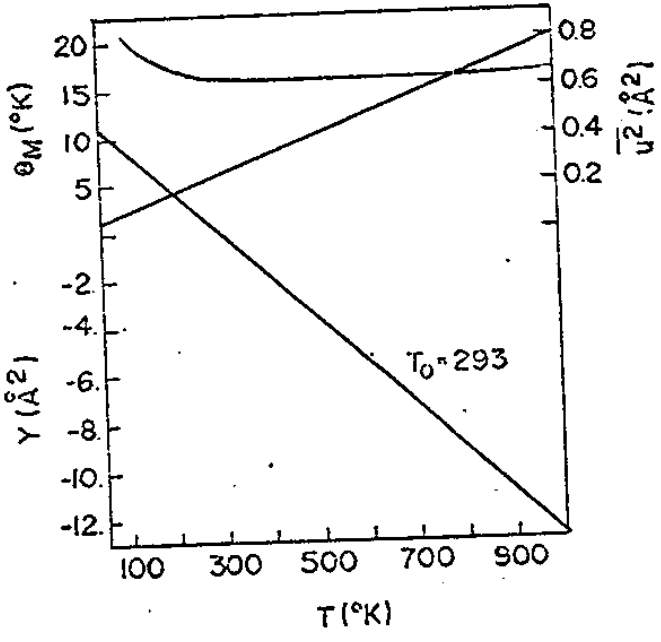


Fig 19. Valores calculados de Y, u^2 ,θ_M do paládio

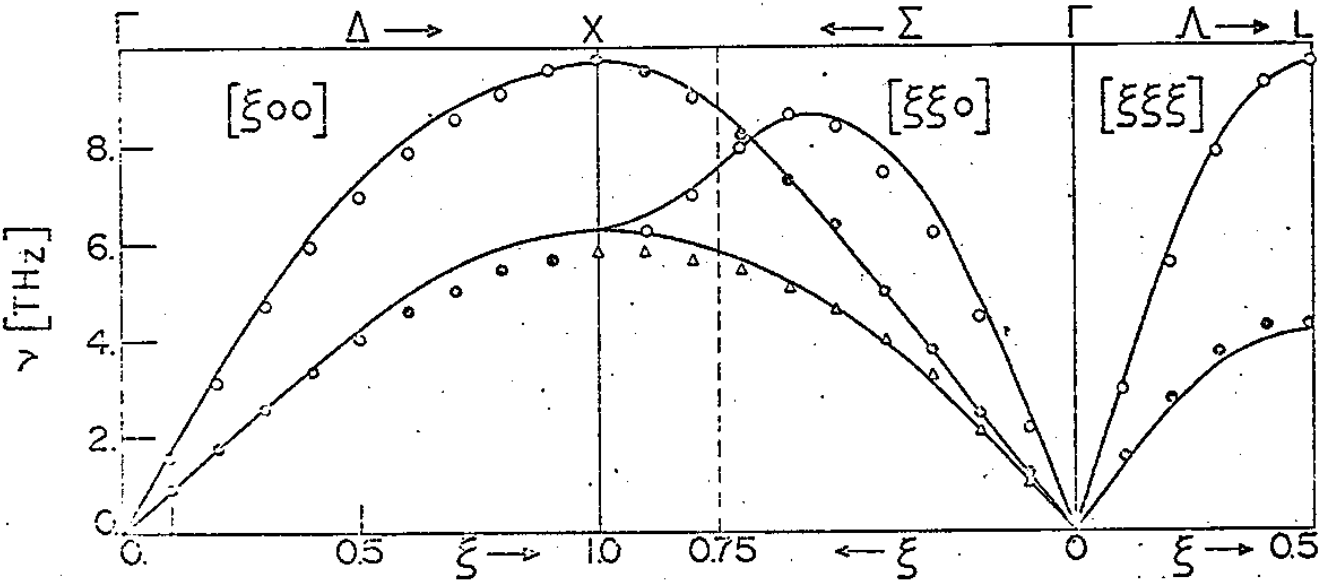


Fig 20. Relações de dispersão do Alumínio. As curvas calculadas são mostradas pelas linhas sólidas. Os pontos experimentais são mostrados por ○ , ● , △ .

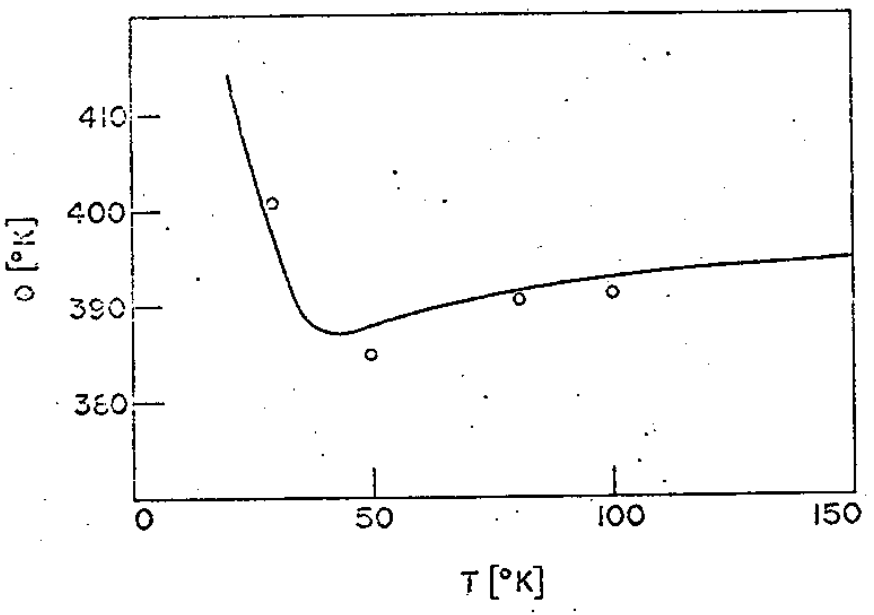


Fig 21. Curva(θ_D - T) do alumínio. A curva teórica é mostrada pela linha contínua e os pontos experimentais por ○ .

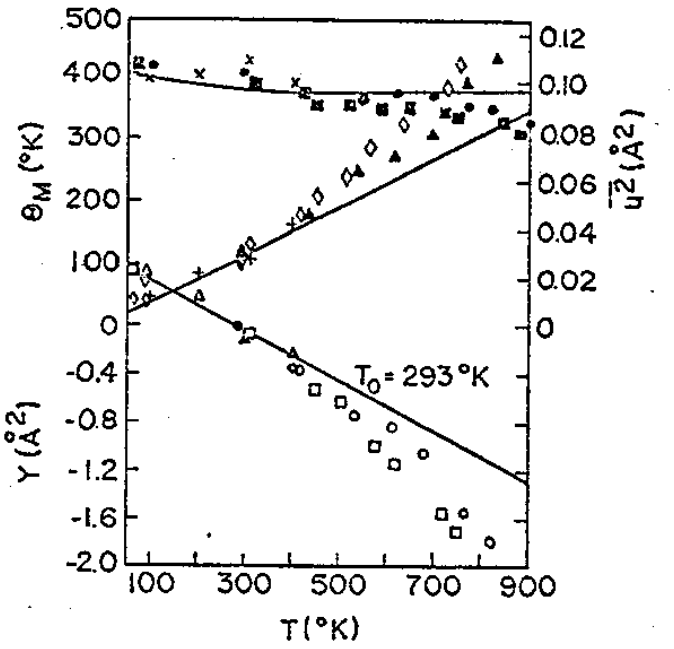


Fig 22. Dependencia com a temperatura de Y, u^2 , θ_M do alumínio. As linhas sólidas representam os calculos presentes.
Pontos experimentais: ▽ , ◆ , James et al; ○ , △ , ● Owen e Williams; □ , ◇ , ▣ , Chipman; △ , + , X , Flinn e Mc Manus.

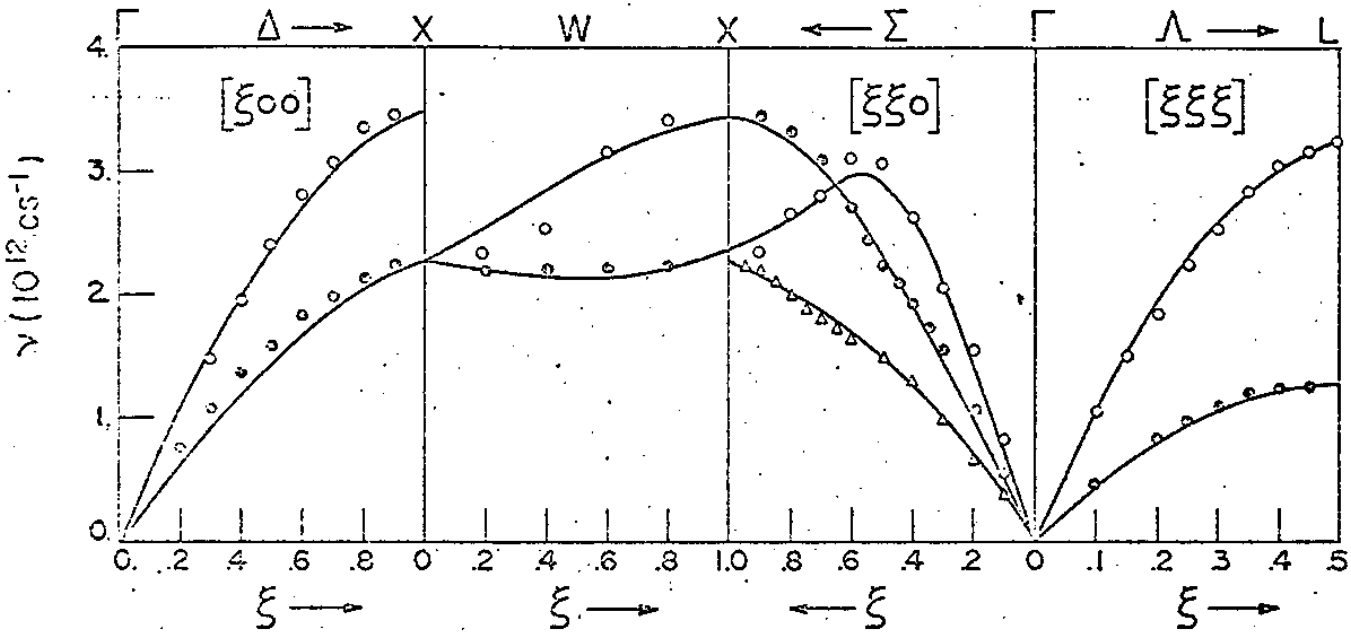


Fig 23. Relações de dispersão de fonons do tório.
Os símbolos são os mesmos da figura 20.

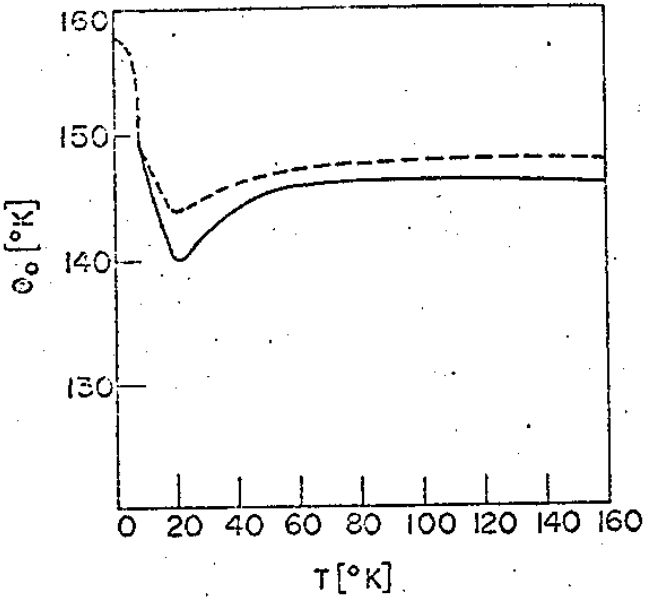


Fig 24. Curva (θ_0 - T) do tório

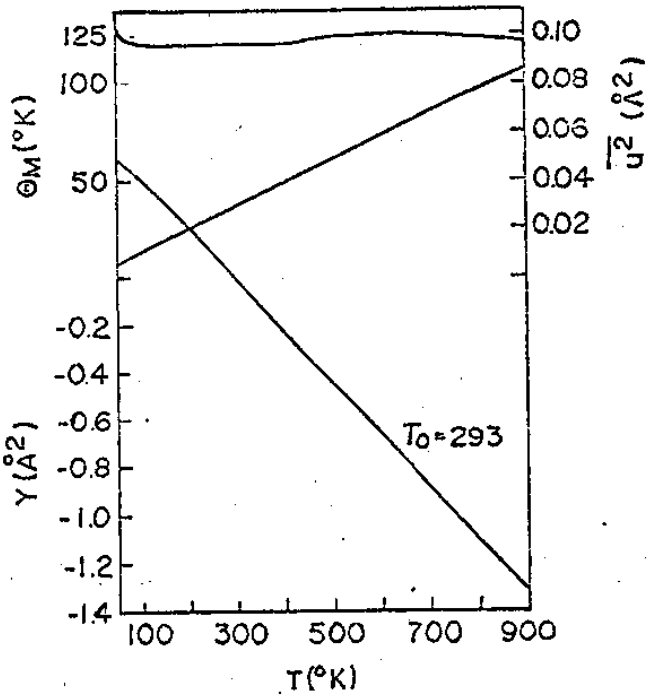


Fig 25. Valores calculados de Y, u^2 ,θ_M do tório.

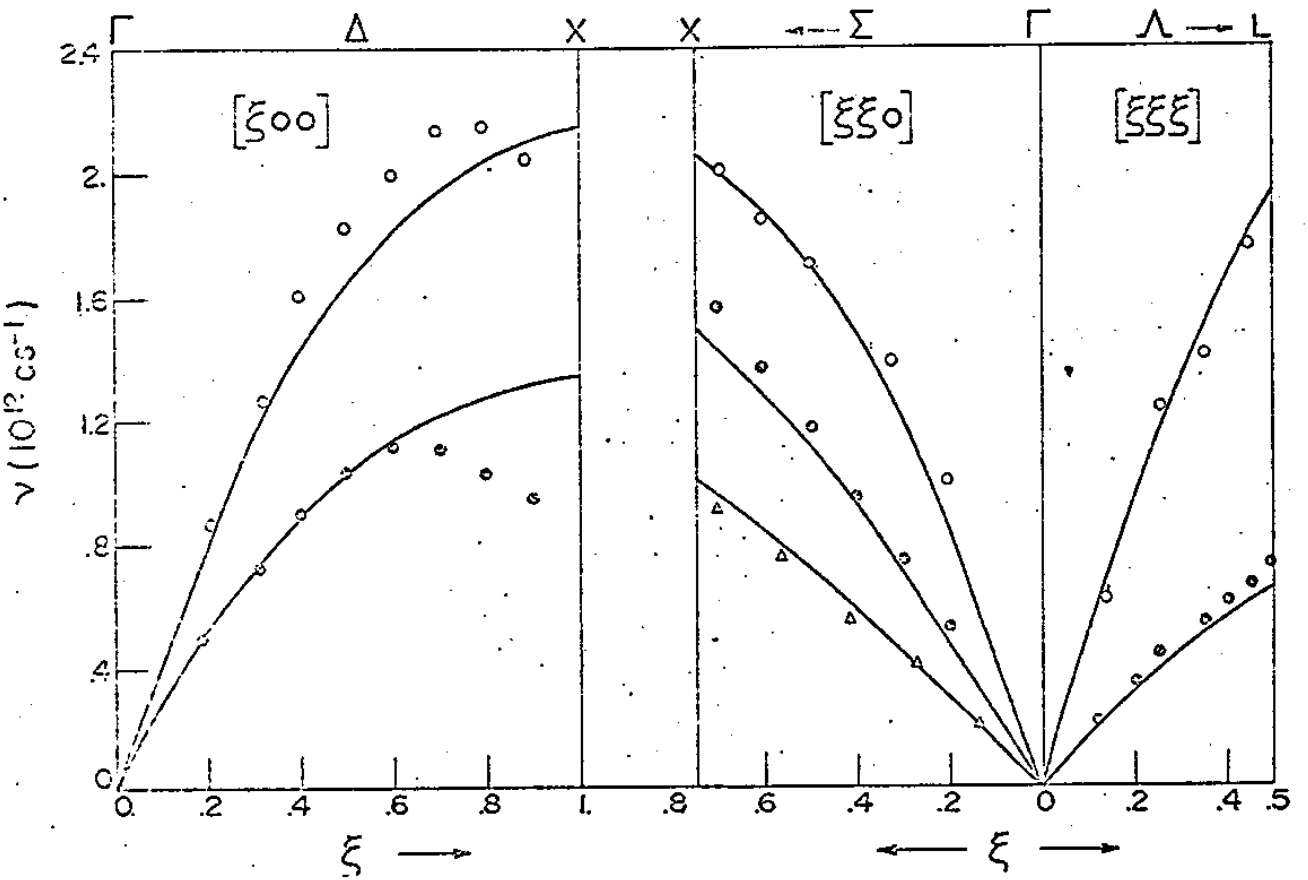


Fig 26. Relações de dispersão de fonons do Chumbo
Os símbolos são os mesmos da figura 23

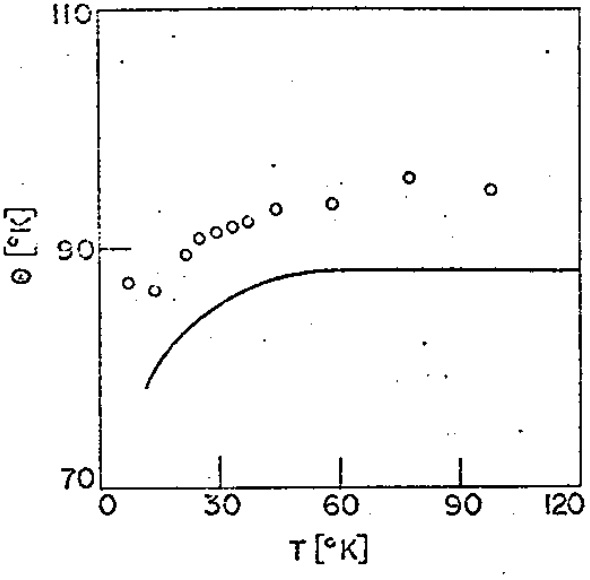


Fig 27. Curva (θ_D - T) do chumbo. Os símbolos são os mesmos da figura 21.

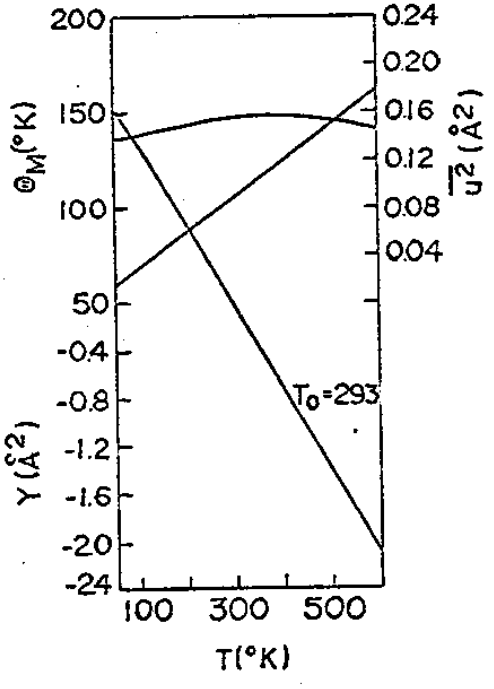


Fig 28. Valores de Y, u^2 ,θ_M do chumbo.

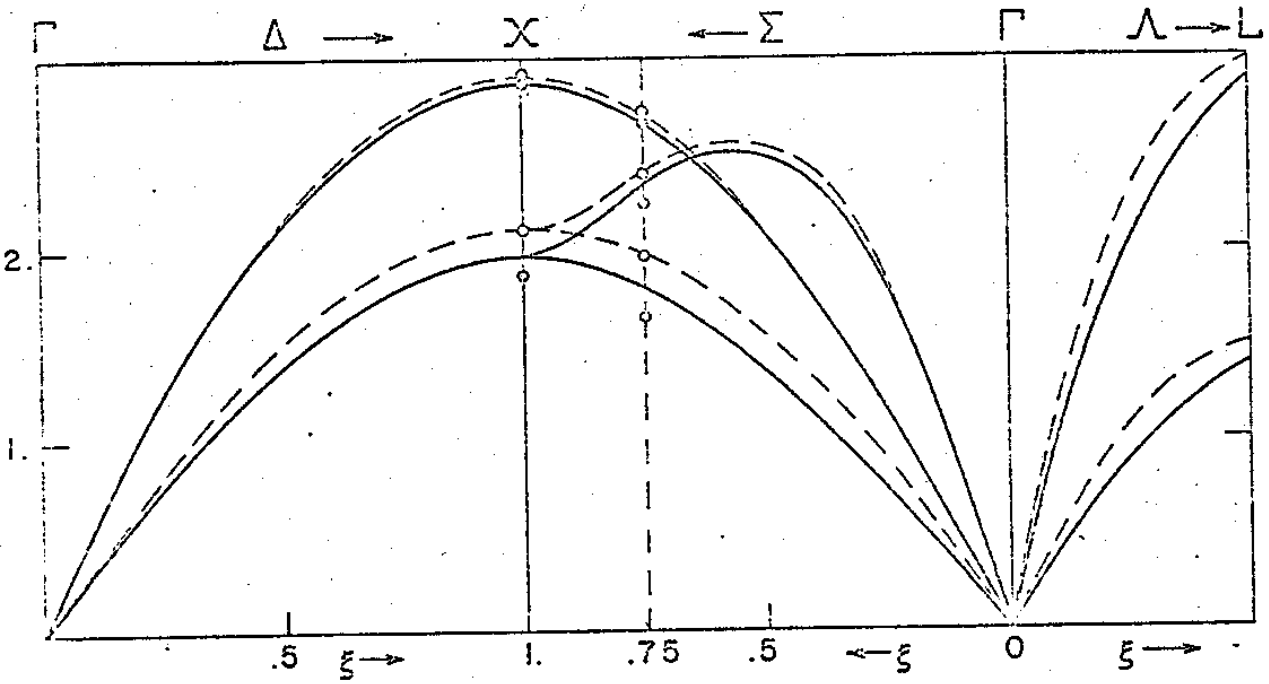


Fig 29. Relações de dispersão do cálcio

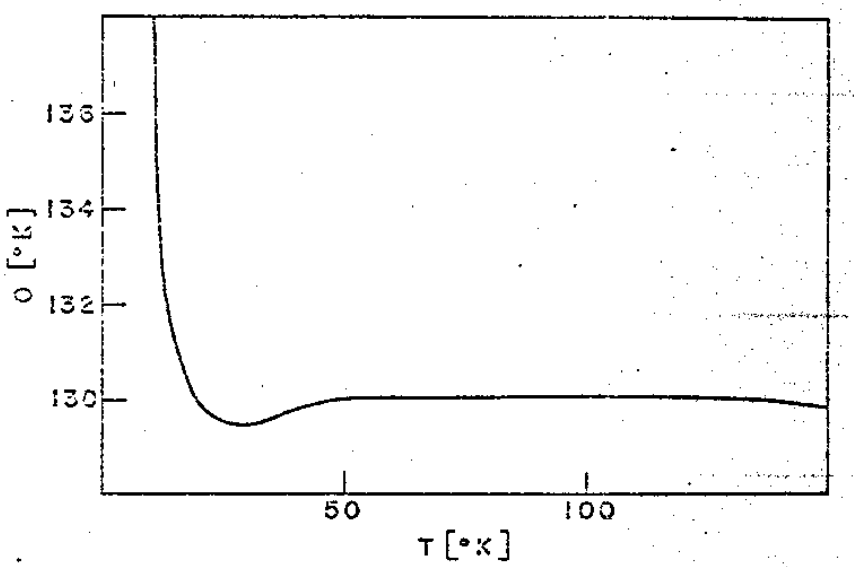


Fig 31. Curva(θ_D - T) do cálcio

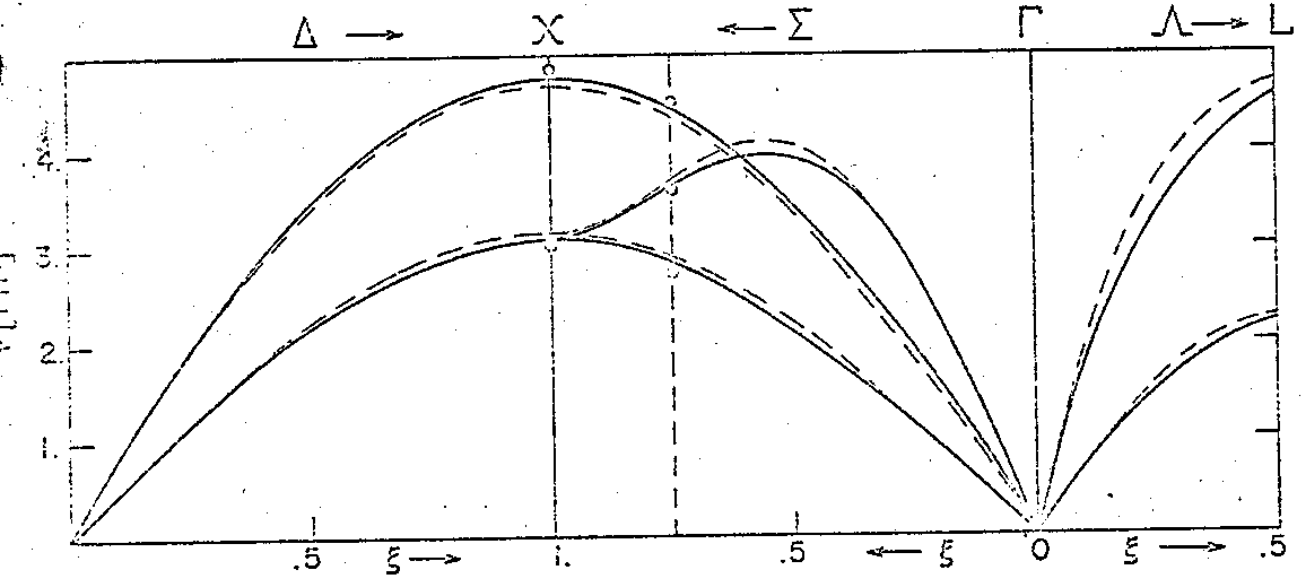


Fig 30. Relações de dispersão do estrôncio

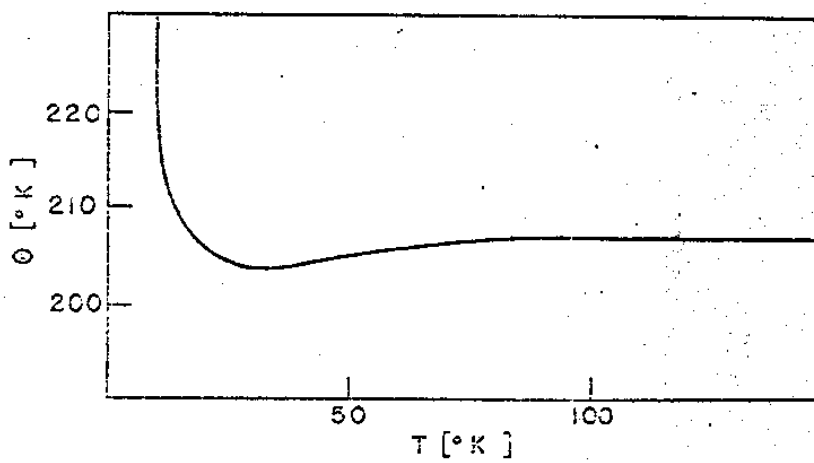


Fig 32. Curva (θ_D - T) do estrôncio

REFERÊNCIAS

(1) P. Debye, Ann. Phys. 39, 789 (1912).

(2) M. Born e T. von Kármánn, Physik. Z. 13, 297 (1912).

(3) M. Born e J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 (1927).

(4) S.K. Joshi e A.K. Rajagopal, "Lattice Dynamics of Metals", Solid State, Physics, vol. 22, p. 159 (1968).

(5) A. A. Maradudin, E. W. Montroll, e G. H. Weiss, "Theory of - Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation", Solid State Physics, suplemento 3 (1963).

(6) A. K. Ghatak e L. S. Kothari, "An Introduction to Lattice Dynamics", Addison - Wesley Publishing Company, (1971).
B. Donovan e J. F. Angress, "Lattice Vibrations", Chapman and Hall L.T.D., (1971).

(7) R. Cavalheiro, "Dinâmica de Rede para Metais Cúbicos e H.C.P.", Tese de Doutoramento em Fisica, "UNICAMP" (1974).

(8) H. Weyl, Math. Ann. 71, 441 (1911).

(9) E. W. Montroll, J. Chem. Phys., 10, 218 (1942), ibid 11, 418 - (1943),

(10) C. W. Garland e G. Jura, J. Chem. Phys., 22, 1108 (1954).

(11) H. Thirring, Phys. Z. 14, 867 (1913); 15, 127, 180 (1914).

(12) M. Born, "Atomtheorie des festen Zustandes", Berlim (1923).

(13) M. Born e C.H. Begbie, Proc. Roy. Soc. (London), A 188, 179, (1947).

(14) K. G. Aggarwal, J. Mahanty, e V.K. Tewary, Proc.Roy. Soc.(London) 86, 1225 (1965).

(15) J. Mahanty, Proc. Phys. Soc. (London) 83, 1011 (1966).

(16) W. V. Houston, Rev. Modern Phys. 20, 161 (1948).

(17) F. C. von der Lage e H. A. Bethe, Phys. Rev. 71, 612 (1947).

(18) Betts, Bhatia e Wyman, Phys. Rev. 104, 37 (1956).

(19) D.D. Betts, A. S. Bhatia e M. Wyman, Phys. Rev. 104, 37 - (1956).

(20) T. Nakamura, Progr. Theor. Phys. 5, 213 (1950).

(21) R. P. Gupta , Phys. Rev. 174, 714 (1968); P. K. Sharma e N. Singh, Phys. Rev. 1, 4635 (1970).

(22) M. Blackman, no Handbuch der Physik (ed. S. Flügge) vol. VII -1, 325 (1955).

(23) E. W. Kellermann, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A238, 513, (1940).

(24) G. Gilat e G. Dolling, Phys. Letters 8, 304 (1964).

(25) P. L. Dulong e A. T. Petit, Ann. Chim. et Phys. 2 10, 395 (1819).

(26) H. V. Regnault, Ann. Chim. et Phys. 1, 129 (1841).

(27) M. W. Zemansky, "Heat and Thermodynamics", Mc. Graw - Hill , N. York (1951).

(28) F. Richarz, Ann. Phys. 48, 708 (1893); ibid. 67, 702 (1899).

(29) A. Einstein, Ann. Physik 22, 180 (1907); ibid 22, 800 (1907).

(30) A. Eucken : Wien-Harms, Handbuch der experimentellen Physik- (1929).

(31) M. Blackman, Proc. Camb. Phil. Soc. 33, 94 (1937).

(32) M. Blackman, Proc. Roy. Soc. (London) A 148, 365 e A 149, - 117 (1935).

(33) M. Blackman, Reports on Progress in Physics 8, 11 (1941).

(34) A. Paskin, Acta Cryst. 10, 667 (1957).

(35) R.W. James "The Optical Principles of the Diffraction of X-rays" (G.Bell and Sons, London, 1954).

(36) H. Faxén, Ann. d. Physik, 54, 615 (1918); z. f. Physik, 17, 266 (1923).

(37) E. S. R. Gopal, "Specific Heat at Low Temperature", Plenum Press, (1966).

(38) F. A. Lindemann, Physik. Z., 11, 609 (1910).

(39) R.P. Gupta e P. K. Sharma, The Journal of Chem. e Physics - 48, 2451 (1968).

(40) J. J. Gilvary, Phys. Rev. 102, 308, 317, 325 (1956).

(41) D. Kuhlmann - Wilsdorf, Phys. Rev. 140, A1599 (1965).

(42) D. Pines, "Elementary Excitation in Solids" (W. A. Benjamin, Inc., New York, 1963).

(43) A. B. Bhatia, Phys. Rev. 97, 363 (1955).

(44) A. B. Bhatia e G.K. Horton, Phys. Rev. 98, 1715 (1955).

(45) F. B. Wilson, J. C. Decius e P. C. Cross, "Molecular Vibrations" (Mc. Graw - Hill Book Company, Inc., New York, 1955).

(46) G. W. Lehman, T. Wolfram e R. E. De Wames, Phys. Rev. 128, 1593 (1962).

(47) Y. P. Varshni e R. C. Shukla, J. Chem. Phys. 43, 3966 (1965).

(48) M. M. Shukla e J. B. Salzberg, Phys. Lett. A43, 429 (1973); J. Phys. F : Metal Phys. 3, L 99 (1973).

(49) J. Launay, "The theory of specific heats and lattice vibrations" Solid State Physics, vol. 2, p. 220, (1956).

(50) P. K. Sharma e S.K. Joshi, J. Chem. Phys. 39, 2633 (1963); 40, 662 (1964).

(51) P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 376 (1930)

(52) S.K. Joshi e M. P. Hemkar , J. Chem. Phys. 34, (1961); Phys. Rev. 122, 13 (1961); Jr. Phys. Soc. Japan 17, 754 (1962).

(53) R. P. Gupta, Phys. Rev. 174 , 714 (1968).

(54) S.K. Sangal e P. K. Sharma, Acta Physica et Chemica Hungary 15, 35 (1969); Acta Physica Acad. Sci. Hung. 29, 107 (1970); J. Prakash, B.S. Semwal e P.K. Sharma, Acta. Phys. Acad. Sci. Hung. 30, 231 (1971).

(55) M. M. Shukla e F. P. Camargo: Ciência e Cultura 26, (1974).

(56) D. Pines, Solid State Physics, 1 , 367 (1955).

(57) J. S. Langer e S.H. Vosko, Phys. Chem. Solids 12, 196 (1959).

(58) L. A. Bertolo e M. M. Shukla, Il Nuovo Cimento (submetido).

(59) D. J. W. Geldart e S. H. Vosko, Can. J. Phys. 48, 155 (1970); ibid 48, 167 (1970).

(60) L. Kleinman, Phys. Rev. 160; D. C. Langreth, Phys. Rev. 181, 753 (1969).

(61) A. W. Overhauser, Phys. Rev. B3, 1888 (1971).

(62) K. S. Singwi, Mo Po Tosi, R. H. Land, e A. Sjolander, Phys. Rev. B1, 1044 (1970).

(63) J. Hubbard, Proc. Royal Soc. A 240, 359 (1957).

(64) K. Krebs, Phys. Lett. 10, 12 (1964); Phys. Rev. A138, 143 (1965).

(65) M. Lax, Proc. Int. Conf. on Lattice Dynamics A24, Copenhagen (1963).

(66) E. J. Woll e W. Kohn, Phys. Rev. 126, 1693 (1962).

(67) L. Chevéau, Phys. Rev. 169, 496 (1968).

(68) Lonsdale, "International Tables for X-ray crystallography", editada por Kynoch Press, Pittisburgh, Polycrystal.

(69) N. F. Mott e H. Jones, "The Theory of the Properties of Metals and Alloys", (Oxford University Press, England, 1936) p. 148.

(70) (Kum)Sneh , Indian Jr. of Pure & Apllied Phys. 12, 89 (1974).

(71) Lewis e Randall, "Thermodynamics", Mc Graw-Hill (1961).

(72) W. Buhrer, T. Schneider e W. Gläser, Solid State Comm. 4, 443 (1966).

(73) R. M. Nicklow, G. Gilat, H. C. Smith, L. J. Raubenheimer e M. K. Wilkinson, Phys. Rev. 164, 922 (1967).

(74) S. K. Sinha, Phys. Rev. 143, 422 (1966).

(75) E. C. Svensson, B. N. Brockhouse e J. M. Rowe, Phys. Rev. 155, 619 (1967).

(76) A. P. Miller e B.N. Brockhouse, Phys. Rev. Letters 20, 798 (1960).

(77) W. C. Overon e J. Gaffney, Phys. Rev. 98, 969 (1955).

(78) D. L. Martin, Can. J. Phys. 38, 17 (1960).

(79) W. S. Corak, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite e A. Wexler Phys. Rev. 98, 1699 (1956).

(80) E. A. Owen e R. W. Williams, Proc. Roy.Soc. (London) A188, - 509 (1947).

(81) D. R. Chipman e A. Paskin, J. Appl. Phys. 30, 1992 (1959).

(82) P. A. Flinn, G. M. Mc Manus e J. A. Rayne, Phys. Rev. 123, 809 (1961).

(83) W. Drexel, W. Gläser e F. Compf, Phys. Letters 28A, 531,(1959).

(84) W. A. Kamitakahara e B. N. Brockhouse, Phys. Letters 29A, 639 (1969)

(85) J. R, Neighbours e G. A. Allers, Phys. Rev. 111, 707 (1958).

(86) W. Nerst e F. A. Lindemann, Z. Elektrochem. 17, 817 (1911).

(87) B. Griffiths, Proc. Roy, Soc. A88, 549 (1912).

(88) K. Clusius e C. Harteck, Z. Phys. Chem. 134, 243 (1928).

(89) A. B. Madelssohm e H. Closs, Z. f. Phys. Chem. B19, 291 (1932).

(90) P. F. Meads; W. R. Forsythe e W. F. Gianque, J. Am. Chem. Soc. 63, 1902 (1941).

(91) B. Yates e F. E. Hoare, Proc. Roy. Soc. A240, 42 (1957).

(92) C. W, Haworth, Phil. Mag. 5, 1229 (1960).

(93) M. Simerská, Acta Cryst. 14, 1259 (1961).

(94) J. W. Lynn, H. G. Smith e R.M. Nicklow, Phys. Rev. B 8, 3493 - (1973).

(95) T. H. Geballe e W. F. Gianque, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2368 - (1952).

(96) R.J. Birgeneau, J. Cordes, G. Dolling e A. D. B. Woods, Phys Rev. 136 A, 1387 (1964).

(97) J. A. Rayne e W. R. G. Kemp, Phil. Mag 1, 918 (1956).

(98) N. A. Tchernoplekov, M. G. Zemlyanov, A. G. Tchetserin e B.C. Lyashtchenko, "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids", vol. 2, 159 (1962).

(99) R. M. Brugger; A. E. R. E. (Harwell) Rept R4562 (1964).

(100) B. Mozer, K. Otnes e H. Palevsky, J. Phys. Chem. Sol. Supp. 1, 63 (1965).

(101) W.H. Keesom e C.W. Clark, Physica 2, 513 (1935).

(102) R. H. Busey e W. F. Gianque, J. Am. Chem. Soc. 74, 3157(1952).

(103) J. A. Rayne e W. R. G. Kemp, Phil. Mg. 1, 918 (1965).

(104) R. H. Wilson, E. F. Skelton e J. L. Katz, Acta Cryst. 21, 635 (1966).

(105) D. H. Dutton, B. N. Brockhouse e A. P. Miller, Can. Jr. Phys. 50, 2915 (1972).

(106) R. Ohrlich e W. Drexel, "Neutron Inelastic Scattering", (Proc. Intern. Symp. IV Copenhagen). vol. 1, p. 203 (1968).

(107) R. E. Mcfarlene, J. A. Rayne e C. K. Jones, Phys. Lett. 18, 91 (1965).

(108) C. E. Shoemake e J. A. Rayne, Phys. Letters, 26 A, 22 (1968).

(109) K. Clusius, C. G. Losa, e P. Franzosini, Z. Naturforsch 12, 34 (1957)..

(110) M. Shimizu, K. Takahashi e A. Katsuki, J. Phys. Soc. Japan 18, 240 (1963).

(111) B. W. Veal e J. A. Rayne, Phys. Lett. 26 A, 22 (1968).

(112) A. T. Stewart e B. N. Brockhouse, Rev. Mod. Phys. 30, 250 (1958), 109, 1046 (1958).

(113) R. S. Carter, H. Palevsky e D. J. Hughes, Phys. Rev. 106, 1168 (1957).

(114) K. E. Larsson, V. Dahlborg e S. Halmryd, Arkiv Fysik 17 369 (1960).

(115) J. L. Yarnell e J. L. Warren, J. Chem. Phys. 25, suppl. (1964).

(116) R. Stedman e G. Nilsson, no "Inelastic Scaterring of Neutrons", vol. 1, p. 211, IAEA, Vienna (1965).

(117) G. N. Kamm e G. A. Alers, J. Appl. Phys. 35, 327 (1964).

(118) W. Nerst e F. Schwers, Preuss. Akad. Wiss. Berlin 10, 335 (1914).

(119) J. A. Kok e W.H. Keesom, Leiden Comm. 248 e (1937); Physica 4, 835 (1937).

(120) D. H. Howling, E. Mendonza e J. E. Zimmerman, Proc. Roy. Soc. A229, 86 (1955).

(121) R. W. James, G. W. Brindley e R. G. Wood, Proc. Roy. Soc. A 125, 401 (1929).

(122) D. R. Chipman, J. Appl. Phys. 31, 2012 (1960).

(123) R. A. Reese, S. K. Sinha e D. T. Peterson, Phys. Rev. B 8, 1332 (1973).

(124) P. E. Armstrong, O. N. Carlson e J. F. Smith, J. Appl. Phys. 30, 36 (1959).

(125) B. N. Brochouse, T. Arase, G. Caglioti, K. R. Rao e A.D. B. Woods, Phys. Rev. 128, 1099 (1962).

(126) D. L. Waldorf e G. A. Allers, J. Appl. Phys. 33, 3266 (1962)

(127) B. J. C. van der Hoeven Jr. e P. H. Keeson, Phys. Rev. 137, A 103 (1965).

(128) P. F. Meads, W. R. Forsythe e W.F. Gianque, J. Am. Chem. Soc. 63, 1902 (1941).

(129) J. G. Daunt, Prog. in Low Temp. Phys. vol. I, (1955).

(130) Z. A. Gurskii e G. L. Krasko, Soviet Phys. 16, 298 (1971).

(131) A. O. E. Animalu, Phys. Rev. 161, 445 (1967).

(132) A. Swaroop, B. M. Bohra e L. M. Tiwari, Physica 66, 403 (1973).

RELAÇÃO DOS TRABALHOS PARA PUBLICAÇÃO COM BASE NA PRESENTE TESE

1-) "Modified Bhatia's Model for Lattice Dynamics of f.c.c. Transition Metals".

L. A. Bertolo e M. M. Shukla , Journal of the Phisical Societ of Japan, 38, 1439(1975).

2-) "Lattice Dynamics of Noble Metals on Modified Bhatia's Model" .

L. A. Bertolo e M. M. Shukla, Acta Physica Hungarica 39, (1975).

3-) "Lattice Dynamics of Aluminium, Lead and Thorium on Modified Bhatia's Model" .

L. A. Bertolo e M. M. Shukla
Submetido à publicação: Acta Physica Polonica.

4-) "A Calculation of Debye - Waller Factors for f.c.c. Metals".

L. A. Bertolo e M. M. Shukla
Submetido à publicação: Acta Physica Hungarica.