

MODELO AXIALMENTE SIMÉTRICO MODIFICADO  
PARA A DINÂMICA DE REDE DE METAIS FCC.

Huberto Closs

Tese de mestrado apresentada ao  
Instituto de Física Gleb Wata-  
ghin da Universidade Estadual  
de Campinas.

Orientador: Prof. Madan Mohan  
Shukla

Agosto, 1974

Este trabalho foi realizado com  
o suporte financeiro da FAPESP.

# Índice

|                                                                                   | pág |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Capítulo I      Sumário histórico -----                                           | 2   |
| Capítulo II      Alguns modelos fenomenológicos -----                             | 20  |
| 1 - A interação íon-íon -----                                                     | 20  |
| 1.1 Tensores de força -----                                                       | 20  |
| 1.2 Modelo axialmente simétrico -----                                             | 20  |
| 2 - A interação elétron-íon -----                                                 | 31  |
| 2.1 De Launay -----                                                               | 31  |
| 2.2 Bathia -----                                                                  | 35  |
| 2.3 Sharma e Joshi -----                                                          | 38  |
| 2.4 Lax e Krebs -----                                                             | 41  |
| Capítulo III      Modelo axialmente simétrico<br>modificado para metais fcc ----- | 45  |
| 1 - Introdução -----                                                              | 45  |
| 2 - Formulação geral -----                                                        | 47  |
| 3 - Cálculos numéricos -----                                                      | 58  |
| 4 - Discussão dos resultados -----                                                | 66  |
| 5 - Conclusão -----                                                               | 72  |
| Referências -----                                                                 | 122 |

## Resumo

Neste trabalho, o modelo axialmente simétrico de Lehman et al é modificado pela inclusão da interação elétron-íon com base na formulação de Krebs, e aplicado a dez metais de estrutura cúbica de faces centradas: cobre, prata, ouro, alumínio, níquel, platina, paládio, tório, cálcio e estrôncio.

Esses dois esquemas são situados em relação às demais abordagens fenomenológicas do problema, de forma a estabelecer a consistência física da presente modificação.

São então calculadas para aqueles metais as curvas de dispersão de fonons, distribuição de frequências, calor específico e temperatura de Debye, e comparadas aos resultados experimentais disponíveis.

No presente sumário restringimo-nos às origens históricas da pesquisa da dinâmica de redes cristalinas, até a formulação de Born e von Karman. Não é possível estabelecer aqui senão os marcos principais desse desenvolvimento, sem analisar pormenorizadamente as várias influências que, em maior ou menor grau, convergiram sobre os trabalhos mais relevantes. A densa investigação teórica realizada nas três últimas décadas, diversificada na natureza do problema atacado e mais notadamente no método de abordagem, não mereceu mais do que uma rápida menção, reservando-se maior atenção, no segundo capítulo, a alguns modelos formulados dentro de um esquema fenomenológico, no qual se baseia este trabalho.

Os primeiros modelos para redes cristalinas foram desenvolvidos visando à compreensão de fenômenos físicos específicos e não à análise de propriedades gerais. Pode-se dizer que historicamente a dinâmica de redes tem sua origem principal na pesquisa de modelos teóricos para explicar os valores do calor específico de sólidos.

A primeira observação experimental concernente ao comportamento do calor específico de elementos sólidos data de 1819, quando Dulong e Petit constataram que, à temperatura ambiente, o produto de  $C_p$  pela massa atômica era aproximadamente independente do elemento considerado. Mediante a relação  $C_p - C_v = \beta^2 KVT$  ( $\beta \equiv$  coeficiente de expansão térmica,  $K \equiv$  módulo volumétrico de rigidez), a capacidade térmica a volume constante de um átomo-grama era calculada em 6 cal/°K át-g.

O resultado de Dulong e Petit foi justificado teoricamente por Richardz em 1893, usando o teorema da equipartição da energia de Maxwell: num gás ideal os termos quadráticos da energia cinética de cada partícula, correspondentes aos três graus de liberdade de seu movimento, contribuem com  $kT/2$

cada para a energia total, resultando um calor específico molar  $3R/2$ ; num sólido monoatômico onde os átomos oscilem harmonicamente em torno de suas posições de equilíbrio, cada átomo acrescentará  $3kT/2$  correspondentes à energia potencial média desse movimento, o que leva a

$$C_v = 3R = 5,96 \text{ cal/}^\circ\text{K át-g.}$$

Nos anos que se seguiram, medidas experimentais e resultados teóricos colocavam em questão a validade da lei de Dulong e Petit. Verificava-se que  $C_v$  e  $C_p$  aumentavam para valores de  $T$  acima da temperatura ambiente e caíam - a certa altura pronunciadamente - para baixos valores de  $T$ ; à parte desse comportamento geral, algumas substâncias, como o diamante, deixavam de obedecer a lei já à temperatura ambiente, enquanto outras, como o chumbo, mantinham  $C_v \sim 3R$  mesmo a baixas temperaturas.

As hipóteses formuladas sobre o comportamento do calor específico a baixas temperaturas dividiam-se entre prever limites finitos diferentes de  $C_v$  para diferentes elementos ou sua convergência para um valor extremamente pequeno comum ou zero, com  $T \rightarrow 0$ . Por outro lado, a existência de uma estrutura interna complexa no átomo, sugerida por Drude em 1904 para, através das vibrações dessa, explicar a dispersão de frequências ultravioleta em sólidos, adicionava graus de liberdade não considerados na relação de Dulong e Petit, e que implicariam em valores mais altos para  $C_v$ .

Suportar teoricamente o comportamento qualitativo do calor específico de sólidos com a temperatura foi um dos primeiros sucessos da teoria quântica, cuja formulação se iniciava. Após ter conseguido justificar a partir da hipótese de Planck os resultados do efeito fotoelétrico, Einstein (1) aplicou-se ao desenvolvimento de uma teoria para o calor específico fundamentada em que também os osciladores mecânicos

deviam ser quantizados. Para tanto, supos que o movimento vibracional de cada átomo de um sólido monoatômico pode ser descrito associando-lhe três osciladores de Planck mutuamente perpendiculares, correspondentes aos três graus de liberdade vibracional do átomo. Esses osciladores obedecem a uma estatística de Boltzmann, isto é, a probabilidade de que um oscilador tenha energia  $nh\nu$  - onde  $n$  é um número inteiro,  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  o quantum de frequência - é proporcional a  $\exp(-nh\nu/kT)$ ; o valor médio da energia de vibração de um átomo é então

$$\bar{E} = 3h\nu \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/kT}} = 3h\nu [e^{-h\nu/kT} - 1]^{-1},$$

após alguma manipulação matemática e tendo em vista que  $0 < h\nu/kT < 1$ . Einstein fez a suposição de que todos os átomos do sólido vibram com mesma frequência de ressonância  $\nu$ ; a energia média de um mol é então o número de Avogadro vezes o valor acima, e o calor específico molar é obtido por derivação:

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

Nesta expressão,  $\nu$  é um parâmetro ajustável ao "fitting" de  $C_v(T)$ , e através do qual Einstein procurou justificar os desvios à lei de Dulong e Petit. De acordo com essa fórmula, as substâncias que obedecem a citada lei apresentam à temperatura ambiente frequências no infravermelho tais que  $kT/h\nu > 1$ , isto é,  $\lambda = c/\nu > 48\mu$  ( $\lambda$  = comprimento de onda,  $c$  = velocidade da luz no vácuo); substâncias com  $C_v < 3R$  são imediatamente explicadas como tendo  $\lambda < 48\mu$ . Por outro lado, a contribuição das vibrações atômicas internas propostas por Drude seria levada em conta adicionando-se à expressão de  $C_v$  uma parcela

$$3R \sum_i \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu_i/kT}}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)^2},$$

onde os  $\nu_i$  são as frequências ultravioleta dessas vibrações. Mas, conforme observou Einstein, tais frequências são suficientemente altas para que, a  $T=300^\circ\text{K}$ , sua contribuição torne-se desprezável.

A teoria de Einstein juntava-se ao teorema de Nernst no prever a anulação de  $C_v$  para  $T \rightarrow 0$ , e em consequência dava grande impulso ao levantamento experimental do calor específico dos sólidos a baixas temperaturas. Essa pesquisa veio demonstrar que  $C_v$  acabava por diminuir expressivamente com  $T$ , mesmo para substâncias que respeitavam a lei de Dulong e Petit dentro dos limites de baixa temperatura até então utilizados. Mas veio demonstrar também que não era possível obter com a fórmula de Einstein senão uma concordância qualitativa com os dados experimentais. Seu defeito fundamental - a suposição de uma única frequência de ressonância, de natureza ótica, comum a todos os átomos, foi esclarecido por Madelung em 1909 e Sutherland no ano seguinte, ao promoverem a consideração da natureza física das vibrações na elaboração de uma teoria para o calor específico de sólidos, argumentando com a existência de propagações de natureza elástica que dariam lugar à presença de frequências acústicas, além das infravermelhas: observavam que se o menor comprimento de onda para as ondas elásticas num sólido for tomado da ordem do dobro da distância interatômica, a frequência calculada empregando como velocidade de propagação a velocidade do som, ou utilizando as constantes elásticas, cai na faixa do infravermelho. Sugeriam, portanto, a consideração de um espectro acústico completo, com comprimentos de onda compreendidos entre esse limite mínimo e um máximo da ordem das dimensões do cristal.

As considerações propostas por Madelung e Sutherland foram seguidas simultaneamente em 1912 por Debye e Born e von Karman, mas de formas diversas. O tratamento dado por Debye baseava-se em suposições iniciais que, apesar de pouco realísticas, conferiam-lhe grande simplicidade, e teve ainda sucesso imediato na reprodução dos dados experimentalmente determinados à época de sua formulação, fatos que determinaram que as atenções dos pesquisadores no campo para ele derivassem sua atenção durante os vinte anos seguintes, em detrimento da melhor encaminhada mas mais complexa abordagem de Born e von Karman.

No modelo de Debye (2), o sólido é representado como um continuum não dispersivo ( o que lhe evita tratar explicitamente a natureza do acoplamento entre os átomos e simplificar o cálculo) onde a frequência única de Einstein é substituída por um espectro acústico cujo intervalo é limitado pela consideração da natureza real do meio, isto é, uma rede discreta de átomos. Assim, o espectro é representado pela distribuição de frequências  $g(\nu)$ , normalizada limitando o número de modos vibracionais de  $N_0$  átomos ( $3N_0$ ) através de uma frequência de corte  $\nu_D$ , característica de cada substância, e que deve corresponder aproximadamente ao máximo comprimento de onda proposto por Madelung:

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu = 3N_0$$

Supondo que a energia média de cada modo é a mesma associada por Einstein a cada oscilador com frequência  $\nu$ , a energia vibracional dos  $N_0$  átomos é

$$E = \int_0^{\nu_D} \frac{g(\nu) h\nu d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Debye adotou para  $g(\nu)$  a expressão da distribuição de

modos normais de frequência num sólido esférico, cujo resultado é equivalente ao de Rayleigh e Jeans ou ainda ao de Ortway para um paralelepípedo (pode-se demonstrar que a mesma distribuição assintótica é obtida assumindo qualquer forma, desde que as dimensões do sólido sejam suficientemente grandes): o número de modos por unidade de volume com frequências entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  é

$$g(\nu) d\nu = \frac{4\pi\nu^2}{v^3} d\nu$$

onde  $v$  é a velocidade de propagação. Representando por  $v_T$  e  $v_L$  respectivamente as velocidades dos dois modos transversais e do modo longitudinal, e por  $V$  o volume do cristal,

$$g(\nu) d\nu = 4\pi V \left( \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right) \nu^2 d\nu = \frac{9N_0}{v_D^3} \nu^2 d\nu ,$$

onde a última expressão é obtida aplicando a condição de normalização da página anterior. A energia vibracional é então

$$E = 9R \frac{T^4}{\theta^4} \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} ,$$

onde foi introduzida a variável  $x = h\nu/kT$  e definida uma temperatura característica da substância (conhecida como temperatura característica de Debye) através da relação  $k\theta = h\nu$ .

A teoria de Debye reproduz o valor de Dulong e Petit para temperaturas altas, o que pode ser visto tomando o limite da integral quando  $x \rightarrow 0$ . A integral pode também ser calculada diretamente para temperaturas extremamente baixas, considerando que a principal contribuição ao integrando provem de altas frequências, o que permite aproximar o extremo superior para infinito, obtendo

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{12 \pi^4 R}{5} \left( \frac{T}{\theta} \right)^3$$

Para valores finitos de  $T$ ,  $C_v$  é dado por uma série in finita, ainda função do parâmetro ajustável  $\theta$ .

A teoria de Debye teve excepcional sucesso na reprodução dos resultados experimentais de  $C_v$  num grande intervalo de temperaturas, mediante escolha adequada de  $\theta$  para cada ma terial. Em especial, permitiu prever a dependência de  $C_v$  com  $T^3$ , a baixas temperaturas, que somente seria verificada expe rimentalmente no ano seguinte, por Eucken e Schwers, traba lhando com temperaturas até o limite inferior de 16°K.

Os dados experimentais a baixas temperaturas acumula dos nos anos seguintes evidenciaram as limitações da fórmula de Debye, com a qual nem sempre podiam ser reproduzidos me diante uma única constante característica  $\theta$ . Os valores de  $\theta$  computados separadamente para cada valor experimental de  $C_v$  variavam com a temperatura, especialmente para metais. Em 1928, Sommerfeld demonstrou que os elétrons de condução con tribuíam com um fator  $\gamma T$  para o calor específico dos metais. Mas em geral a dependência de  $\theta$  em  $T$  persistia, mesmo após removida a contribuição eletrônica. Os desvios à teoria e ram então atribuídos a fatores como a presença de impurezas ou imprecisão das medidas experimentais.

Somente a partir de 1935, através de Blackman, ficou demonstrado que esses desvios podiam ser previstos calculando os calores específicos a partir dos espectros de frequência obtidos com base na teoria de Born e von Karman.

Esses dois pesquisadores não foram os primeiros a es tudar o movimento de uma rede unidimensional discreta. Hamilton, por exemplo, obteve uma solução exata para o movimento dê cada partícula, considerando as interações até o segundo

vizinho mais próximo, e apresentou-a também, em forma integral, para uma rede bidimensional com a interação tomada apenas com os vizinhos mais próximos; não preocupou-se, porém, com as propriedades termodinâmicas do sistema e, além disso, deixou de publicar, na época, grande parte desse trabalho. Já Kelvin enfatizou o significado físico dos resultados matemáticos do estudo da propagação de ondas em redes discretas, sugerindo que determinados fenômenos óticos podiam ser explicados por modelos mecânicos; chegou a tratar as propriedades de redes diatômicas, obtendo o gap proibido na relação de dispersão (frequência versus vetor de onda).

Born e von Karman (3) investigaram as relações de dispersão e o espectro vibracional de uma rede unidimensional de partículas puntiformes que interagem harmonicamente com, os vizinhos mais próximos e ainda de uma rede tridimensional cúbica simples, onde as interações foram consideradas também com os segundos vizinhos mais próximos; demonstraram então que as constantes de força que entravam nas relações de dispersão podiam ser relacionadas com as constantes elásticas experimentais.

A essência do método de Born e von Karman pode ser facilmente apreendida através do exemplo mais simples de uma rede monoatômica linear, representada como uma cadeia de  $N$  partículas de massa  $m$  afastadas quando em equilíbrio de uma distância constante  $a$  e que se acham ligadas por uma força elástica de constante  $\alpha$  atuante apenas entre partículas vizinhas. Se o deslocamento da  $n$ -ésima partícula de seu ponto de equilíbrio é representado por  $u_n$ , a energia potencial total da rede é

$$U = \sum_n \frac{1}{2} \alpha (u_{n+1} - u_n)^2,$$

e o movimento de cada partícula é governado por uma equação

do tipo

$$m\ddot{u}_n = \alpha (u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n).$$

Born e von Karman sujeitaram o sistema a condições de contorno cíclicas, isto é,

$$u_n = u_{n+N}$$

que sugerem uma solução da forma

$$u_n = \exp [i(\omega t + qna)]$$

com

$$q = \pm \frac{\pi s}{Na}, \quad s = 1, 2, 3 \dots N.$$

Mediante substituição da solução proposta se obtém entre  $\omega$  e  $q$  a relação

$$\omega = \omega_0 \left| \sin \frac{qa}{2} \right|, \quad \omega_0 = \left( \frac{\alpha}{m} \right)^{1/2}$$

que contém os  $N$  modos normais de frequência  $\nu = \omega/2\pi$  correspondentes aos valores de  $q$  compreendidos na zona de Brillouin  $[-\pi/\lambda_{\max}, +\pi/\lambda_{\max}]$ , onde  $\lambda_{\max} = 2a$  é o menor valor assumido pelos comprimentos de onda  $\lambda = 2\pi/q$ .

O espectro de frequências é derivado reescrevendo as frequências normais em função de  $s$  e considerando o caso limite em que  $s$  pode ser tratado como variável contínua:

$$\nu = \nu_0 \left| \sin \frac{s\pi}{2N} \right|,$$

$$\frac{d\nu}{ds} = \frac{\pi\nu_0}{2N} \cos \frac{\pi s}{2N}$$

e, como o número de frequências  $g(\nu)d\nu$  entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$  fica definido por  $(ds/d\nu)d\nu$ ,

$$g(v) dv = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{(v_0^2 - v^2)^{1/2}}.$$

No limite de ondas longas, a rede linear discreta comporta-se como um continuum, o que pode ser verificado, por exemplo, notando que  $v$  tende a ser linear com  $q$ , que as velocidades de fase e de grupo das ondas elásticas tendem a um valor comum  $a(\alpha/m)^{1/2}$  e que o espectro tende a uma constante (igual ao valor de Debye), para  $q \rightarrow 0$ . De fato, como a dimensão finita da rede impõe um valor finito  $\pi/Na$  ao vetor de onda mínimo, o limite nulo de  $q$  é obtido mediante  $Na \rightarrow \infty$ , que é facilmente visualizável como a passagem de uma cadeia discreta a um continuum elástico.

O mesmo tratamento foi estendido a casos particulares de redes bidimensionais e obtidas soluções exatas por Montroll e Bowers e Rosenstock. No caso tridimensional, Born e von Karman confinaram sua análise a uma rede de Bravais cúbica simples contendo uma partícula de massa  $m$  por célula, que interage através de forças elásticas com seus primeiros e segundos vizinhos. As partículas são referidas à origem do sistema cartesiano  $(x,y,z)$  da rede através de índices inteiros  $l, m$  e  $n$  obtidos de seus vetores-posição  $a(l\hat{e}_x + m\hat{e}_y + n\hat{e}_z)$ , e as componentes dos deslocamentos de cada partícula segundo as direções cartesianas são representadas respectivamente por  $u, v$  e  $w$ , mais os índices que identificam a partícula considerada. Seguindo Blackman (4) em seu artigo de revisão, representamos as constantes de força relativas às interações elásticas entre primeiros e segundos vizinhos respectivamente por  $\alpha$  e  $\gamma$  e, para maior simplicidade, deixamos de incluir aqui forças dependentes da variação dos ângulos das ligações entre as partículas, consideradas na formulação original de Born e von Karman; este segundo tipo parece a Blackman não ter sido então abordado de forma completa.

De modo análogo ao caso unidimensional, são montadas as equações diferenciais que relacionam as componentes da amplitude do movimento de cada partícula às constantes de força:

$$\begin{aligned}
 m \ddot{u}_{l,m,n} = & \alpha \left[ u_{l+1,m,n} + u_{l-1,m,n} - 2 u_{l,m,n} \right] \\
 & + \gamma \left[ u_{l+1,m,n+1} + u_{l+1,m+1,n} + u_{l+1,m,n-1} + u_{l+1,m-1,n} \right. \\
 & - 4 u_{l,m,n} + u_{l-1,m,n+1} + u_{l-1,m+1,n} + u_{l-1,m,n-1} \\
 & + u_{l-1,m-1,n} - 4 u_{l,m,n} + v_{l+1,m+1,n} + v_{l-1,m-1,n} \\
 & - v_{l+1,m-1,n} - v_{l-1,m+1,n} + w_{l+1,m,n+1} + w_{l-1,m,n-1} \\
 & \left. - w_{l+1,m,n-1} - w_{l-1,m,n+1} \right]
 \end{aligned}$$

e equações similares para  $\ddot{v}$  e  $\ddot{w}$ .

As dimensões da rede são limitadas tratando-a como um cubo de lados  $Na$  ( $a$ = parâmetro de rede) e se impõe condições de contorno cíclicas nas superfícies do cubo, isto é,

$$u_{l+N,m+N,n+N} = u_{l,m,n} \quad , \text{ etc.}$$

Então soluções

$$u_{l,m,n} = u_0 \exp \left[ i(\omega t + q_x l a + q_y m a + q_z n a) \right]$$

$$v_{l,m,n} = v_0 \exp \left[ i(\omega t + q_x l a + q_y m a + q_z n a) \right]$$

$$w_{l,m,n} = w_0 \exp \left[ i(\omega t + q_x l a + q_y m a + q_z n a) \right]$$

levam às restrições

$$q_x = \pm \frac{\pi p}{Na} \quad , \quad q_y = \pm \frac{\pi r}{Na} \quad , \quad q_z = \pm \frac{\pi s}{Na} \quad ,$$

onde  $p$ ,  $r$  e  $s$  são inteiros compreendidos no intervalo  $[1, N]$ .

Por substituição das soluções propostas para  $u$ ,  $v$  e  $w$  nas equações de movimento, resulta um sistema de três equações simultâneas em  $\omega(q_x, q_y, q_z)$ , cuja condição de compatibilidade é

$$|D(\vec{q}) - m\omega^2 I| = 0,$$

onde  $D_{ii}(\vec{q}) = 2\alpha(1 - C_i) + 4\gamma(2 - C_i C_j - C_i C_k)$

e  $D_{ij}(\vec{q}) = 4\gamma S_i S_j$

com  $C_i = \cos(aq_i)$   $S_i = \sin(aq_i)$

são os elementos da "matriz dinâmica"  $D(\vec{q})$  e  $I$  é a matriz identidade de ordem 3; nas expressões acima se fez corresponder o conjunto cíclico de índices  $i$ ,  $j$  e  $k$  às direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Os autovalores  $\omega(\vec{q})$  de  $D$  são conhecidos como os três ramos acústicos da propagação na direção  $\vec{q}$ .

Onze anos após sua formulação inicial, o modelo de Born e von Karman foi estendido por Born (5) em forma de uma teoria mais geral das vibrações cristalinas com base em interações centrais. As partículas no interior de uma célula de vetores unitários  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  são enumerados por um índice  $k$ ; a posição de uma partícula qualquer da rede é então descrita por um vetor

$$\vec{r}_k^l = \vec{r}_k + \vec{r}^l$$

onde  $\vec{r}_k$  é seu vetor posição na célula unitária 1, e esta achase referida a uma origem na rede pelo vetor

$$\vec{r}^l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

Em equilíbrio, a energia potencial total da rede é a soma de parcelas

$$V(|\vec{r}_{kk'}^{ll'}|) = V(|\vec{r}_k^l - \vec{r}_{k'}^{l'}|) = V(r)$$

correspondentes à energia potencial do par formado por uma

partícula  $k$  da célula  $l$  e uma partícula  $k'$  localizada na célula  $l'$ ; quando cada partícula  $(l, k)$  acha-se deslocada de  $\vec{u}_k^l$  em relação a sua posição de equilíbrio, a energia potencial do par passa a ser

$$V(r) = V\left(\left|\vec{r}_{kk'}^{ll'} + \vec{u}_{kk'}^{ll'}\right|\right)$$

onde

$$\vec{u}_{kk'}^{ll'} = \vec{u}_k^l - u_{k'}^{l'}$$

Essa energia potencial é expandida numa série de potências em relação às componentes cartesianas  $u_{k_i}^l$  ( $i=x, y$  ou  $z$ ) dos deslocamentos  $\vec{u}_k^l$ , em torno de  $\vec{u}_k^l = 0$ . Na expressão da energia potencial total da rede os termos de primeira ordem dessas expansões anulam-se para satisfazer às condições de equilíbrio quando  $\vec{u}_k^l = 0$ , e os termos de terceira ordem e ordens mais altas são desprezados - correspondem a interações não harmônicas entre as partículas. O movimento da partícula  $(l, k)$  é então governado por três equações do tipo

$$m_k \ddot{u}_{k_i}^l - \sum_{k'} \sum_{l'} \sum_j \left(\phi_{kk'}^{ll'}\right)_{ij} u_{k'_j}^{l'} = 0,$$

onde  $m$  é a massa da partícula  $k$  e

$$\left(\phi_{kk'}^{ll'}\right)_{ij} = \frac{\partial^2 V_{kk'}^{ll'}}{\partial u_{k_i}^l \partial u_{k'_j}^{l'}} \Big|_{u_{kk'}^{ll'}=0}$$

Born generalizou as condições cíclicas para uma rede de forma qualquer considerando-a como um paralelepípedo de lados  $n\vec{a}_1$ ,  $n\vec{a}_2$  e  $n\vec{a}_3$ , e portando com  $n^3$  células unitárias, imersa numa rede infinita do mesmo tipo, impondo então

$$\vec{u}_k^{l_1+n, l_2+n, l_3+n} = \vec{u}_k^{l_1, l_2, l_3}$$

Assim, os valores permitidos das componentes  $q_i$  do vetor de onda ficam restringidos ao intervalo

$$\left[ -\frac{s_i \pi}{2na_i}, +\frac{s_i \pi}{2na_i} \right], \quad s_i = 1, 2, \dots, n$$

Supõe-se que as soluções são ondas planas

$$\vec{u}_k^l = \vec{A}_k e^{-i\omega t} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_k^l}$$

através das quais se obtém um conjunto de  $3s$  equações do tipo

$$\omega^2 m_k A_{ki} + \sum_{k'=1}^s \sum_j \left[ \begin{matrix} k k' \\ i j \end{matrix} \right] A_{k'j} = 0,$$

onde  $s$  é o número de partículas na célula unitária e

$$\left[ \begin{matrix} k k' \\ i j \end{matrix} \right] = \sum_l \left( \phi_{kk'}^l \right)_{ij} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_{kk'}^l}$$

são os elementos da matriz dinâmica.

Para cada valor permitido de  $q_i$  existem  $3s$  soluções não triviais de  $\omega$ ; três delas anulam-se para  $\vec{q} \rightarrow 0$  e são chamadas ramos acústicos; as  $(3s-3)$  restantes assumem valores constantes nesse limite e são referidas como ramos óticos.

No limite para longos comprimentos de onda, as equações podem ser resolvidas expandindo os deslocamentos e as frequências em séries de potências em  $q$ ; as equações de segunda ordem em  $q$  podem ser comparadas então às equações para a propagação de ondas num continuum elástico, que determinam o comportamento vibracional do cristal para comprimentos de onda suficientemente longos comparados às dimensões de uma célula unitária. As constantes de força podem então ser relacionadas com as constantes elásticas determinadas experimentalmente.

Deve-se a Blackman (6), que numa série de trabalhos publicados entre 1935 e 1937 retomou a teoria de Born e von Karman para calcular o espectro vibracional de redes a uma, duas e três dimensões, o desvinculamento da dinâmica de redes ao modelo contínuo de Debye. A partir desses espectros, Blackman computou os calores específicos e comparou-os com os resultados de Debye; evidenciava assim que a variação de  $\theta$  com a temperatura devia-se à inadequabilidade da teoria de Debye. Os espectros então calculados para redes bi e tridimensionais não cresciam monotonamente com a frequência, como na aproximação de Debye, mas apresentavam singularidades cuja natureza os métodos numéricos empregados por Blackman impediram-no de identificar. Montroll o faria em parte dez anos mais tarde, quando conseguiu expressar analiticamente o espectro de uma rede bidimensional quadrada e verificou que as descontinuidades correspondiam a pontos de inflexão nas curvas  $v = \text{constante}$  no espaço dos vetores de onda para cada ramo das curvas de dispersão; uma análise mais completa da ocorrência dessas singularidades só foi fornecida por Van Hove, em 1953, atribuindo-as de modo geral a pontos críticos nos ramos das curvas de dispersão vinculados à periodicidade da rede.

Depois de revisto por Blackman, o esquema de Born e von Karman foi amplamente explorado, servindo de base também a inúmeros modelos em dinâmica de redes. Mas as principais contribuições ocorridas nos anos seguintes prendem-se à obtenção de dados experimentais. Em 1942, Born sugeria a determinação experimental das curvas de dispersão através do estudo da distribuição de intensidade dos raios X espalhados pelas vibrações térmicas dos sólidos cristalinos, enquanto Weinstock, em 1944, estudava teoricamente o espalhamento inelástico de neutrons lentos por essas vibrações, que oito anos depois seria demonstrado por Placzek e van Hove servir

também à determinação de relações de dispersão e espectros de frequência. Em 1948 pela primeira vez utilizou-se o espalhamento de raios X na determinação de curvas de dispersão, enquanto as experiências em espectroscopia de neutrons iniciavam em 1955, impondo-se rapidamente sobre as de raios X como instrumento de obtenção das propriedades dinâmicas de cristais. Esses progressos experimentais, que se estendiam também à medida de constantes elásticas a baixas temperaturas com grande precisão através de técnicas de pulsos ultrassônicos e à obtenção de dados calorimétricos a temperaturas cada vez mais baixas, ditaram os esforços que se seguiram na construção de modelos para a dinâmica de redes de cristais. A par da disponibilidade de resultados experimentais, essa pesquisa teórica, como de resto quase todos os ramos da física, foi impulsionada de forma definitiva pelo advento dos computadores, que tornavam possível traduzir numericamente resultados teóricos de grande complexidade, a fim de compará-los aos dados provenientes dos laboratórios. A densidade da pesquisa teórica desenvolvida em dinâmica de redes nas últimas três décadas não permite que se estabeleça aqui senão suas linhas gerais.

As determinações experimentais passaram a exigir a construção de modelos mais elaborados. Assim, por exemplo, para buscar uma melhor concordância dos resultados teóricos com as curvas de dispersão obtidas por espectroscopia de neutrons, fez-se necessário abandonar a representação simplificada de íons em cristais iônicos como cargas puntiformes, passando a levar em conta sua polarizabilidade e deformabilidade. Já para metais as discrepâncias em relação aos dados experimentais conduziram inicialmente à inclusão, além das interações centrais, de interações não centrais entre os átomos, e posteriormente à consideração explícita da interação entre os íons metálicos e os elétrons de condução; verificou

-se que essa interação, de difícil abordagem por constituir essencialmente um problema de muitos corpos, podia ser razoavelmente tratada via teorias fenomenológicas, que então mereceram grande atenção e dentro de cujo esquema acha-se inserido o presente trabalho.

Outro avanço importante a citar ocorreu à época da formulação das primeiras teorias acerca da utilização de raios X e neutrons lentos como instrumentos na investigação experimental da dinâmica de redes cristalinas, através do desenvolvimento por Lifchitz de uma teoria para a contribuição de imperfeições às propriedades dinâmicas do cristal; seus trabalhos abrangeram desde a previsão de modos vibracionais localizados induzidos por impurezas - constatada experimentalmente dezesseis anos após - até o estudo dos efeitos da existência de superfícies livres e das propriedades vibracionais e termodinâmicas de cristais desordenados. A área de pesquisa fundada por Lifchitz é atualmente uma das mais importantes na dinâmica de redes teórica e experimental.

Finalmente, cabe citar o estudo das propriedades vinculadas aos termos anarmônicos da energia potencial cristalina. A variação de volume com temperatura nos sólidos era considerada no estabelecimento de suas propriedades térmicas já no início do século, e em 1914 Debye procurava explicar a resistividade térmica de isolantes atribuindo-a à interação entre propagações ondulatórias proporcionada pelos termos anarmônicos do potencial. Born e Brady em 1921 investigavam sua contribuição ao calor específico a altas temperaturas e Pauli em 1925 invocava-os para explicar aspectos da absorção infravermelha dos quais a teoria harmônica não dava conta. Esse campo desenvolveu-se grandemente a partir de 1950, através de Leibfried e colaboradores, tendo também sofrido o impacto das técnicas de raios X e espalhamento de neutrons; a análise teórica de propriedades anarmônicas exigiu o desen-

volvimento de métodos de grande complexidade, desde teorias de perturbação de muitos corpos até cálculos auto-consistentes para sólidos cujo grau de anarmonicidade não permite sua abordagem como perturbação.

Pode-se demonstrar que, se apenas forças centrais são supostas numa rede cúbica, as constantes elásticas satisfazem a relação clássica

$$C_{12} - C_{44} = 0 ,$$

conhecida como condição de Cauchy. Observa-se experimentalmente que metais deixam de satisfazer a condição de Cauchy. Por um lado, essa dificuldade pode ser contornada considerando-se interações não centrais e buscando estabelecer as constantes de força, em número portanto maior, lançando mão de mais parâmetros experimentais ou impondo um pequeno alcance às interações. Por outro lado, pode-se considerar explicitamente a natureza das interações num metal, e atribuir a desigualdade  $C_{12} \neq C_{44}$  à presença dos elétrons de condução. As interações íon-íon e elétron-íon são então calculadas na aproximação adiabática. Dois modelos relevantes formulados dentro do primeiro esquema acham-se descritos nos parágrafos 1.1 e 1.2 enquanto as principais contribuições que examinam fenomenologicamente a interação elétron-íon são apresentadas nos parágrafos 2.1 a 2.4.

## 1 - A interação íon-íon

### 1.1 Tensores de força

A teoria de Born e von Karman foi ainda reformulada por Born e Begbie (7) em 1947, quando nenhuma restrição foi imposta ao tipo de forças existentes entre os átomos. Seu desenvolvimento é formalmente análogo à generalização de Born esboçada no capítulo anterior, somente que aqui as constantes de força são definidas em termos das derivadas de segun-

da ordem de um potencial total da rede, escrito como função dos deslocamentos das partículas de suas posições de equilíbrio e expandido numa série de potências nas componentes desses deslocamentos. Pequenas vibrações da rede são então controladas por coeficientes

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial u_{k_i}^{\ell} \partial u_{k'_j}^{\ell'}} \right)_0 \equiv \phi_{ij}(\ell \ell') ,$$

isto é, a força sobre um átomo devida ao deslocamento de outro átomo da rede de sua posição de equilíbrio é representada por um tensor  $\phi(\ell \ell')$  cujos elementos são as constantes de força, segundo cada direção do referencial da rede, relacionadas a cada componente do deslocamento do segundo átomo. A matriz dinâmica  $D(\vec{q})$  é a transformada de Fourier desse tensor. Como as frequências de fonons em planos ou direções de simetria estão relacionadas a forças respectivamente entre linhas e planos atômicos na rede, é possível por inspeção dos resultados dessa formulação tensorial estabelecer o tipo de informação fornecida por determinado tipo de propagação e assim a limitação de parâmetros determináveis em presença de dada disponibilidade de informação experimental. É evidente, portanto, que a importância da formulação tensorial esteve diretamente vinculada à progressiva disponibilidade de resultados experimentais sobre a propagação de fonons em redes cristalinas.

Seguindo a notação de Squires (8) para cristais cúbicos monoatômicos, a constante de força interatômica  $\phi_{ij}^P$  é definida como a força na direção  $i$  que atua num átomo tomado como origem do sistema de coordenadas quando um átomo localizado no ponto  $P$  sofre um deslocamento unitário na direção  $j$ . Para redes cúbicas, a matriz  $\phi^P$  é simétrica, e seus elementos são representados por

$$\phi^P = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_3 & \beta_2 \\ \beta_3 & \alpha_2 & \beta_3 \\ \beta_2 & \beta_3 & \alpha_3 \end{bmatrix}$$

Por considerações de simetria da rede cristalina decorrem elementos nulos ou iguais em  $\phi^P$ . Como o átomo em P faz parte de um conjunto de  $n$  vizinhos equivalentes (equidistantes do átomo-origem), as matrizes  $\phi^P$  de um mesmo conjunto consistem de rearranjos dos mesmos elementos. Esses conjuntos são então representados por índices  $s=1,2,3,\text{etc.}$ , correspondentes respectivamente aos primeiros vizinhos, segundos vizinhos, etc.; o índice superior  $s$  distingue os  $\alpha^s$  e  $\beta^s$  de conjuntos diferentes. As constantes de força para cada conjunto  $s$  são definidas através de átomos situados em pontos  $(a/2)(h_1^s, h_2^s, h_3^s)$ , onde os  $h_i^s$  são índices inteiros positivos com  $h_1^s \geq h_2^s \geq h_3^s$ . Finalmente, o número de átomos da rede no conjunto  $s$  é representado por  $n^s$ . Com esta notação, o primeiro, segundo e terceiro vizinhos mais próximos típicos numa rede f.c.c. têm índices  $h_i$

$$[110] \quad [200] \quad [211]$$

com  $n^1 = 12$ ,  $n^2 = 6$ , e  $n^3 = 24$ , e as matrizes de força correspondentes são, respectivamente,

$$\begin{bmatrix} \alpha_1^1 & \beta_3^1 & 0 \\ \beta_3^1 & \alpha_1^1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2^1 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \alpha_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2^2 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \alpha_1^3 & \beta_3^3 & \beta_3^3 \\ \beta_3^3 & \alpha_2^3 & \beta_1^3 \\ \beta_3^3 & \beta_1^3 & \alpha_2^3 \end{bmatrix}$$

(onde  $\phi_{13} = \phi_{31}$  para  $s=3$  de modo a garantir a hermiticidade da matriz dinâmica e não para satisfazerem a condições de simetria da rede).

Ainda para redes fcc monoatômicas, os elementos da matriz dinâmica  $D(\vec{q})$  em

$$|D(\vec{q}) - m\omega^2 I| = 0$$

considerados tantos conjuntos de vizinhos quantos se queira, isto é, para s qualquer, são

$$D_{ii}(\vec{q}) = 8 \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j \alpha_j^s [2 - C_{ji}^s (C_{j+1,i+1}^s C_{j+2,i+2}^s + C_{j+2,i+1}^s C_{j+1,i+2}^s)]$$

$$D_{i,i+1}(\vec{q}) = 8 \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j \beta_j^s C_{j,i+2}^s [S_{j+1,i}^s S_{j+2,i+2}^s + S_{j+2,i}^s S_{j+1,i+1}^s]$$

onde

$$C_{ji}^s = \cos ah_j^s q_i \quad S_{ji}^s = \sin ah_j^s q_i$$

No limite para ondas longas, as seguintes relações entre os  $\alpha_i^s$  e  $\beta_i^s$  e as constantes elásticas ficam estabelecidas:

$$aC_{11} = 8 \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j (h_j^s)^2 \alpha_j^s$$

$$aC_{44} = 4 \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j [(h_{j+1}^s)^2 + (h_{j+2}^s)^2] \alpha_j^s$$

$$a(C_{12} + C_{44}) = 16 \sum_s \frac{n^s}{48} \sum_j h_{j+1}^s h_{j+2}^s \beta_j^s$$

Das expressões acima e observando os três tensores de força apresentados anteriormente, fica claro que se somente as constantes elásticas são conhecidas num cristal fcc, a determinação das constantes de força em função destas últimas só é possível se se impõe a centralidade das forças interatômicas e se limita seu alcance aos segundos átomos vizinhos mais próximos; isso equivale a introduzir naqueles tensores as restrições

$$\alpha_2^1 = 0$$

$$\beta_3^1 = \alpha_1^1$$

$$\alpha_2^2 = 0$$

$$\alpha_i^s = \beta_i^s = 0, \quad s > 2$$

Se nenhuma restrição é feita à natureza das forças interatômicas, cinco constantes de força precisam ser determinadas limitando-se o alcance daquelas à camada dos segundos vizinhos mais próximos, nove limitando-o aos terceiros vizinhos e assim por diante. De modo a não restringir severamente o alcance das forças interatômicas, um número cada vez maior de constantes de força precisam, portanto, ser determinadas, o que só pode ser feito buscando relações adicionais entre estas, obtidas das curvas de dispersão.

Assim, por exemplo, para propagações em que o vetor de onda  $\vec{q}$  é paralelo a um dos eixos de simetria  $[100]$ ,  $[110]$  e  $[111]$ , os átomos situados em planos da rede perpendiculares a  $\vec{q}$  movem-se como um todo, esse movimento podendo ser analisado em termos de constantes de força interplanares; para esses fonons, um dos vetores de polarização é paralelo a  $\vec{q}$  (modo longitudinal puro) enquanto que as frequências dos dois modos transversais são iguais - correspondentes a vetores de polarização em planos perpendiculares a  $\vec{q}$  - para as direções  $[100]$  e  $[111]$ , e geralmente diferentes - correspondendo a polarizações nos planos  $[110]$  e  $[001]$  - para a direção  $[110]$ . Sete tipos de constantes de força interplanares ficam assim definidas. Por exemplo, para  $\vec{q} = (q, 0, 0)$  há constantes de força interplanares longitudinais e transversais; representando os planos atômicos perpendiculares a  $\vec{q}$  como pontos de uma rede monoatômica e indicando esses pontos por  $n$ , a constante longitudinal  $\Pi_{\ell}^n$  é definida através da força  $N\Pi_{\ell}^n$  ( $N$ = número de átomos no plano  $n$  da rede tridimensional) que atua num ponto-origem na direção  $[100]$  em resposta a um

deslocamento unitário do ponto  $n$  nessa mesma direção, a partir de sua posição de equilíbrio, isto é,

$$\pi_l^n = \sum_v \sum_w \phi_{11}^{nvw},$$

onde  $n$ ,  $v$  e  $w$  são inteiros positivos ou negativos que definem pontos na rede tridimensional; os termos à direita podem ser reordenados para corresponder à contribuição de sucessivos conjuntos  $s$ ,

$$\pi_l^n = \sum_s m^s \alpha_l^s,$$

onde os  $m^s$  são inteiros que dependem dos índices  $h_i^s$  (por exemplo,  $m^s = 0$  se todos os  $h_i^s \neq n$ ). De forma análoga são definidos os coeficientes transversais  $\pi_t^n$ , e reduzidos à forma

$$\pi_t^n = \frac{1}{2} \sum_s m^s (\alpha_j^s + \alpha_k^s).$$

As propagações nas direções de simetria  $[110]$  e  $[111]$  estão relacionadas respectivamente a coeficientes interplanares

$$\rho_l^n, \rho_{t_2}^n, \rho_{t_4}^n \quad \text{e} \quad \sigma_l^n, \sigma_t^n.$$

Das curvas de dispersão nessas três direções de simetria, através das relações entre as constantes interplanares e os elementos dos tensores de força  $\phi^s$ , é possível determinar todos os 12 elementos dos  $\phi^s$  até  $s = 4$ . Sete relações entre as constantes interplanares sempre ocorrem, quatro delas porque os sete valores de  $dw/dq$  no limite de ondas longas são fixados pelas constantes elásticas e outras três porque os vetores de onda  $(2\pi/a, 2\pi/a, 0)$  e  $(2\pi/a, 0, 0)$  representam ondas equivalentes.

O modelo tensorial foi inicialmente aplicado a redes fcc por Jacobsen (10) e Walker (11), que através das curvas de dispersão nas três direções de simetria determinadas por

análise de espalhamento difuso de raios X obtiveram valores das nove primeiras constantes de força respectivamente para o cobre e o alumínio; com as constantes assim determinadas, um "fitting" rezoável das curvas de dispersão foi obtido.

## 1.2 Modelo axialmente simétrico

Um cálculo das nove primeiras constantes de força do cobre com base em primeiros princípios, desenvolvido por White (12) em 1958, apresentou resultados bem diversos daqueles obtidos por Jacobsen três anos antes. Suas constantes de força apresentavam simetria axial, que era mantida nos resultados de Walker para o alumínio mas que deixava de ocorrer entre as de Jacobsen, também para o cobre.

Se se considerar que as forças num cristal originam-se de potenciais  $V(r)$  entre pares de partículas que dependem somente de sua distância, relações adicionais são introduzidas entre as constantes de força independentes definidas entre esses átomos no parágrafo precedente. O potencial  $V(r)$  pode, porém, depender do tipo de vizinho considerado, e as forças dele derivadas são chamadas por Brockhouse (13) "axialmente simétricas". Já se  $V(r)$  for uma função idêntica da distância para todos os tipos de átomos vizinhos e não existem outras forças interatômicas além das descritas por  $V(r)$ , mais um conjunto de relações entre as constantes de força é acrescentado através da condição de minimização do potencial total  $U(r)$  no estado de equilíbrio. Forças derivadas de potenciais desse tipo são então chamadas "centrais". As restrições adicionais sobre as constantes de força definidas a partir do potencial total  $U(r)$  sem impor a centralidade das forças interatômicas são obtidas quando se considera o potencial  $V(r)$  entre cada par de partículas, por exemplo entre uma partícula-origem e cada uma das partículas que a envolvem; demonstra-se então que

$$-\phi_{ij}(r) = \left[ \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left( \delta_{ij} - \frac{r_i r_j}{r^2} \right) + \frac{r_i r_j}{r^2} \frac{d^2V}{dr^2} \right]_{r_0}$$

onde  $r_0$  é a distância de equilíbrio entre o par considerado. Há assim apenas dois parâmetros independentes - as derivadas de primeira e segunda ordem de  $V$  em  $r$  - para cada camada de partículas equidistantes da escolhida como origem, e portanto apenas duas constantes  $\phi_{ij}$  independentes.

Por exemplo, para a primeira camada de vizinhos no

fcc:

$$\alpha_1^i = \frac{1}{a\sqrt{2}} \left( \frac{dV}{dr} \right)_{r_0} + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r_0}$$

$$\beta_3^i = -\frac{1}{a\sqrt{2}} \left( \frac{dV}{dr} \right)_{r_0} + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2V}{dr^2} \right)_{r_0}$$

$$\alpha_2^i = \frac{\sqrt{2}}{a} \left( \frac{dV}{dr} \right)_{r_0}$$

ou  $\alpha_1^i - \alpha_2^i = \beta_3^i$ .

Em 1962, Lehman, Wolfram e De Wames (14) propuseram a consideração das interações entre íons de metais com base numa formulação mais simples do que o modelo tensorial, e onde a simetria axial da interação é considerada explicitamente; nesse "modelo axialmente simétrico" (A-S) apenas seis constantes são requeridas de modo a incluir interações até a camada dos terceiros vizinhos mais próximos nos metais simples fcc, enquanto nove se faziam necessárias no modelo tensorial; essas nove constantes podem ainda ser determinadas a partir das seis constantes empregadas no modelo A-S; finalmente, conforme camadas de átomos mais distantes são consideradas, as constantes do modelo A-S tendem a zero, ao passo que no modelo tensorial elas podem assumir valores negativos de módulos significantes.

Lehman dividiu o potencial de interação entre um par

de íons metálicos da rede deslocados de suas posições de equilíbrio em uma parcela correspondente à distensão de sua ligação e outra associada à deflexão dessa ligação; a primeira aparece como um termo quadrático na componente do deslocamento relativo  $\vec{u}$  dos íons segundo o vetor  $\vec{R}$  que liga suas posições de equilíbrio, a segunda como um termo quadrático na componente de  $\vec{u}$  perpendicular a  $\vec{R}$ . Todas as direções num plano normal a  $\vec{R}$  são consideradas equivalentes, o que se traduz então na simetria axial do potencial e portanto das forças.

Escrevendo a energia potencial de interação entre um par de íons em função de sua separação  $\vec{R}$ , na expansão de  $V(|\vec{R} + \vec{u}|)$  em torno do equilíbrio,

$$V(|\vec{R} + \vec{u}|) = V(R) + \frac{dV}{dR} R^{-1} (\vec{u} \cdot \vec{R}) + \frac{1}{2} \frac{dV}{dR} R^{-2} (\vec{u} \times \vec{R})^2 + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dR^2} R^{-2} (\vec{u} \cdot \vec{R})^2 + \dots,$$

os dois últimos termos considerados dão origem, respectivamente, a uma força de restauração da direção de equilíbrio da ligação entre os íons e a uma força de restauração da distância de equilíbrio desses. A parte desse potencial que determina o espectro vibracional da rede numa aproximação harmônica é então escrita para um átomo  $(0, \alpha)$  da célula unitária 0, tomado como origem do sistema de coordenadas:

$$V(0, \alpha) = \frac{1}{2} \sum_{\beta} \sum_j |R_j^{\alpha\beta}|^{-2} \left[ C_1(j, \alpha\beta) (\vec{R}_j^{\alpha\beta} \cdot \Delta \vec{R}_j^{\alpha\beta})^2 + C_2(j, \alpha\beta) (\vec{R}_j^{\alpha\beta} \times \Delta \vec{R}_j^{\alpha\beta})^2 \right],$$

onde  $\vec{R}_j^{\alpha\beta}$  é o vetor posição do átomo  $(j, \beta)$  em relação a essa origem no equilíbrio,  $\Delta$  um operador que produz pequenas variações;  $C_1(j, \alpha\beta)$  e  $C_2(j, \alpha\beta)$  são as constantes de força efe

tivas respectivamente da força de distensão e da força de de flexão entre o átomo  $\beta$  da célula  $j$  e o átomo-origem  $(0, \alpha)$ . Por simplicidade, consideramos o caso de uma rede com um átomo por célula unitária; os elementos da matriz dinâmica  $D(\vec{q})$  na habitual equação secular

$$|D(\vec{q}) - m\omega^2 I| = 0$$

são então

$$D_{ij}(\vec{q}) = A(0) - A(\vec{q}),$$

com

$$A(\vec{q}) = \sum_s \left[ -k_1(s) |R_{n(s)}|^{-2} \left( \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} \right) + C_B(s) \delta_{ij} \right] G(s),$$

onde  $\vec{R}_{n(s)}$  é o vetor posição do  $n$ -ésimo átomo da camada  $s$  de vizinhos em relação ao átomo tomado como origem,  $G(s)$  uma função geratriz para a camada  $s$ , dada por

$$G(s) = \sum_{n(s)} \exp [i \vec{q} \cdot \vec{R}_{n(s)}],$$

$\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker e

$$k_1(s) = C_1(s) - C_B(s).$$

Varshni e R.C. Shukla (15) derivaram uma expressão geral para os geradores  $G(s)$  para redes cúbicas fcc ou bcc:

$$G(s) = 8 (n^s/48) \left\{ C_{1x} [C_{2y} C_{3z} + C_{3y} C_{2z}] + C_{1y} [C_{2z} C_{3x} + C_{3z} C_{2x}] + C_{1z} [C_{2x} C_{3y} + C_{3x} C_{2y}] \right\},$$

onde

$$C_{ji} = \cos a h_j^s q_i;$$

aqui os inteiros positivos  $h_i^s$  correspondem, como no parágrafo 1.1, a um átomo típico  $(a/2)(h_1^s, h_2^s, h_3^s)$  da camada  $s$ , escolhido com  $h_1^s \geq h_2^s \geq h_3^s$ .

Apresentamos os elementos da matriz dinâmica para uma rede monoatômica fcc, incluídas interações até os terceiros

vizinhos mais próximos:

$$D_{ii}(\vec{q}) = 4C_B(1) \left[ 3 - C_i C_j - C_j C_k - C_k C_i \right] + 2C_B(2) \left[ 3 - C_{2i} \right. \\ \left. - C_{2j} - C_{2k} \right] + 8C_B(3) \left[ 3 - C_{2i} C_j C_k - C_{2j} C_i C_k - C_{2k} C_i C_j \right] \\ + 2k_1(1) \left[ 2 - C_i (C_j + C_k) \right] + 2k_1(2) \left[ 1 - C_{2i} \right] \\ + \frac{4}{3} k_1(3) \left[ 6 - 4 C_{2i} C_j C_k - C_i (C_{2j} C_k + C_{2k} C_j) \right] \\ \text{e } D_{ij}(\vec{q}) = 2k_1(1) S_i S_j + \frac{4}{3} k_1(3) \left[ S_i S_j C_{2k} + 2C_k (S_{2i} S_j + S_{2j} S_i) \right],$$

onde  $C_{ni} = \cos n a q_i$   $S_{ni} = \sin n a q_i$ ,  $n = 1$  ou  $2$ .

Os seis parâmetros do modelo A-S para o cobre e o alumínio foram calculados por Lehman, Wolfram e De Wames, por meio das relações

$$C_B(1) + C_B(2) + 6 C_B(3) = \frac{1}{4} a (2 C_{44} - C_{12} - C_{44})$$

$$k_1(2) = \frac{1}{4} a (2 C_{11} - C_{12} - 3 C_{44})$$

$$k_1(1) + 6 k_1(3) = a (C_{12} + C_{44}),$$

vinculando-os às constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$  no limite de ondas longas ( $k_1(2)$  fica já univocamente determinado) igualando os autovalores  $\hat{v}$  a três frequências do espectro, próximas aos extremos da zona de Brillouin, o que fornece três equações adicionais. Selecionando diferentes conjuntos de pontos experimentais das curvas de dispersão, valores quase idênticos foram obtidos para as seis constantes, cujas médias são apresentadas no trabalho original.

Mediante comparação entre os elementos das matrizes

dinâmicas construídas com base no modelo tensorial, as seguintes relações são obtidas entre as constantes de força de finidas nos dois formalismos:

$$\alpha_1^1 = C_B(1) + \frac{1}{2} k_1(1)$$

$$\alpha_2^1 = C_B(1)$$

$$\beta_3^1 = \alpha_1^1 - \alpha_2^1 = \frac{1}{2} k_1(1)$$

$$\alpha_1^2 = C_B(2) + k_1(2)$$

$$\alpha_2^2 = C_B(2)$$

$$\alpha_1^3 = C_B(3) + \frac{2}{3} k_1(3)$$

$$\alpha_2^3 = C_B(3) + \frac{1}{6} k_1(3)$$

$$\beta_1^3 = (\alpha_1^3 - \alpha_2^3)/3 = \frac{1}{6} k_1(3)$$

$$\beta_3^3 = 2\beta_1^3 = \frac{1}{3} k_1(3)$$

A terceira e as duas últimas das igualdades acima expressam a simetria axial das forças interatômicas.

## 2 - A interação elétron-íon

### 2.1 De Launay

Em 1935 e 1936, Fuchs (16) estudou quanticamente a contribuição dos elétrons de condução das redes metálicas às constantes elásticas, propondo que essa contribuição restringia-se àquelas constantes envolvidas em variação de volume. Para metais cúbicos, isso implica em

$$C_{11} - C_{12} = C'_{11} - C'_{12}$$

$$C_{44} = C'_{44} ,$$

onde os símbolos  $C'_{ij}$  são as constantes elásticas da rede iônica sem o gás eletrônico.

Em 1953, de Launay (17) aproveitou essa hipótese e formulou um modelo para metais cúbicos fcc e bcc no qual a rede de íons metálicos está imersa num gás eletrônico. Os íons são considerados como partículas puntiformes que interagem através das forças descritas no modelo simples de Born e von Karman, e de Launay limitou essa interação até a camada de segundos vizinhos mais próximos: isso lhe permitia lidar apenas com duas constantes  $\alpha$  e  $\gamma$ , reservando o terceiro parâmetro independente determinável pelas constantes elásticas à descrição da interação elétron-íon.

O gás eletrônico é, em sua aproximação, um continuum compressível com módulo volumétrico de rigidez ("bulk modulus")  $K_e$ , mas sem módulo de rigidez de cisalhamento ("shear modulus"); para um gás eletrônico de Sommerfeld,  $K_e$  é da mesma ordem de grandeza das constantes elásticas metálicas.

Quando a combinação rede mais gás eletrônico acha-se sujeita a uma propagação elástica, o gás deve acompanhar aproximadamente o movimento dos íons, de modo que não ocorram grandes valores de carga localizada. De Launay supôs então que os elétrons afetam somente a parte longitudinal das propagações. Isso pode ser compreendido considerando que, se uma pressão  $\Delta p$  é aplicada ao metal, os dois meios sofrem a mesma variação de volume  $\Delta V$ , com

$$\Delta p_R = -K_R \Delta V / V$$

$$\Delta p_e = -K_e \Delta V / V, \quad K_e = C_{11}^e$$

(o índice R associado à rede iônica e o índice e ao gás de elétrons), ou seja

$$\Delta p = \Delta p_R + \Delta p_e = K \frac{\Delta V}{V} = (K_R + K_e) \frac{\Delta V}{V}$$

Para propagações na direção  $[100]$ , por exemplo, espera-se que as relações clássicas de dispersão sejam então

$$4\pi^2 \rho v_L^2 / q^2 = C_{11} = C'_{11} + K_e$$

$$4\pi^2 \rho v_T^2 / q^2 = C_{44} = C'_{44} .$$

Como apenas para determinadas direções de simetria da propagação existem modos puramente longitudinais e puramente transversais, de Launay dividiu a amplitude de qualquer onda em uma componente longitudinal e uma componente transversal, corrigindo então a componente longitudinal para levar em conta a contribuição do gás eletrônico. Assim, se  $\hat{n}$  e  $\hat{e}$  são respectivamente um versor perpendicular e um versor paralelo ao vetor de onda  $\vec{q}$ , a amplitude é escrita como

$$\vec{A} = \vec{A}_L + \vec{A}_T = A (\cos \psi \hat{e} + \sin \psi \hat{e}^\perp),$$

onde  $\psi$  é o ângulo entre  $\vec{A}$  e  $\vec{q}$ . Se  $p, r$  e  $s$  são os cossenos diretores de  $\vec{q}$  e  $p', r'$  e  $s'$  os de  $\vec{A}$  em relação aos eixos da rede, as três componentes de  $\vec{A}_L$  e de  $\vec{A}_T$  segundo esses eixos, representadas por  $u, v$  e  $w$  mais o índice L ou T, são então

$$u_L = A p \cos \psi \quad v_L = A r \cos \psi \quad w_L = A s \cos \psi$$

$$u_T = A (p' - p \cos \psi) \quad v_T = A (r' - r \cos \psi) \quad w_T = A (s' - s \cos \psi)$$

Nas expressões de Born e von Karman para  $u, v$  e  $w$ , as componentes  $u, v$  e  $w$  são então substituídas pelas somas  $u_L + u_T, v_L + v_T, w_L + w_T$ ; as constantes  $\alpha$  e  $\gamma$  são mantidas quando coeficientes de componentes transversais, e constantes  $\alpha'$  e  $\gamma'$  passam a ser os coeficientes das componentes longitudinais. A matriz dinâmica é então obtida por introdução das soluções  $u, v$  e  $w$ ; no limite de ondas longas, a condição de que o gás eletrônico não modifique a forma de  $D(\vec{q})$  para ondas acústicas impõe de imediato que

$$2\alpha' - 3\gamma' = 2\alpha - 3\gamma$$

restringindo, assim, a três o número de parâmetros independentes, que podem então ser determinados em função das constantes elásticas. Para metais fcc, de Launay obtem

$$D_{ii} = 2\alpha [2 - C_i (C_j + C_k)] + 4\gamma S_i^2 + 2(\alpha - \alpha') p_i T_i$$

$$D_{ij} = 2\alpha S_i S_j + 2(\alpha - \alpha') p_i T_j$$

com 
$$T_i = p_i \left[ 2 + S_i^2/2 - C_i (C_j + C_k) \right] + p_i S_i S_j + p_k S_i S_k$$

$$p_1 = p, \quad p_2 = r, \quad p_3 = s$$

$$C_i = \cos \frac{aq_i}{2}, \quad S_i = \sin \frac{aq_i}{2}$$

e ainda

$$\alpha = a C_{44}$$

$$\gamma = \frac{a}{4} (C_{11} - C_{12} - C_{44})$$

$$\alpha' = \frac{a}{3} (C_{12} + 2 C_{44})$$

$$\gamma' = \gamma + (\alpha' - \alpha)/4$$

Das relações acima, segue-se que  $C_{11} - C_{12}$  e  $C_{44}$  independem do gás eletrônico. Por outro lado, se a contribuição dos elétrons é levantada, fazendo-se  $\alpha' = \alpha$  e  $\gamma' = \gamma$ , a relação de Cauchy é obtida; se esse não é o caso, ela é substituída por

$$C_{12} - C_{44} = 3(\alpha' - \alpha)/a$$

Finalmente, voltando ao exemplo da propagação na direção [100], onde para grandes comprimentos de onda

$$4\pi^2 \rho v^2 / q^2 = C_{11} = C_{11}^R + C_{11}^e = C_{11}^R + K_e,$$

temos (fazendo  $p=1$ ,  $r=s=0$  e  $\rho = 4m/a^3$ )

$$4\pi^2\rho\dot{v}^2/\dot{q}^2 = (3\alpha' - \alpha + 4\gamma)/a = 2(\alpha + 2\gamma)/a + 3(\alpha' - \alpha)/a$$

ou

$$K_e = 3(\alpha' - \alpha)/a$$

Segue-se que

$$C_{12} - C_{44} = K_e ,$$

isto é, a discrepância na relação de Cauchy é justamente o módulo volumétrico de rigidez do gás eletrônico.

De Launay obteve bons resultados para as propriedades térmicas de metais, como o calor específico e a temperatura de Debye, mas sua teoria não foi capaz de fornecer uma concordância satisfatória com os resultados experimentais para as curvas de dispersão em direções de simetria.

## 2.2 Bathia

Bathia (18), em 1955, obteve também as relações propostas por Fuchs por meio de uma abordagem diferente, na qual a interação elástica entre íons é limitada aos vizinhos mais próximos e as energias dependentes apenas do volume atômico, devidas à presença de elétrons livres, são calculadas pela variação do potencial eletrostático do metal perturbado por propagações elásticas.

A parcela da energia potencial do cristal vinculada apenas às coordenadas dos íons mais próximos em relação ao íon-origem do sistema é

$$U = \sum_{l,m,n} V(|\vec{r}_{lmn}^0 + \vec{u}_{lmn} - \vec{u}_0|),$$

onde  $\vec{u}_0$  e  $\vec{u}_{lmn}$  são os deslocamentos de suas posições de equilíbrio do íon tomado como origem e do íon localizado no ponto  $(l,m,n)$ , e  $\vec{r}_{lmn}^0$  o vetor-posição deste na rede estática.

Quando essa parcela é expandida até termos de segunda ordem em  $r$  ( $r = |\vec{r}_{lmn}|$ ),

$$U = \sum_{l,m,n} \left\{ \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\}_{r_0} \left[ \vec{r}_{lmn}^0 \cdot (\vec{u}_{lmn} - \vec{u}_0) + \frac{1}{2} |\vec{u}_{lmn} - \vec{u}_0|^2 \right] \\ + \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) \right\}_{r_0} \left[ \vec{r}_{lmn}^0 \cdot (\vec{u}_{lmn} - \vec{u}_0) \right]^2,$$

a derivada de primeira ordem de  $V$  não é zero, visto que  $U(r)$  não é o potencial total que determina a distância de equilíbrio  $r_0$ . Há, portanto, duas constantes de força relacionadas a  $U$ . A força na partícula  $(0,0,0)$  devida a essa interação é então

$$- \nabla_{u_0} U$$

Bathia emprega a aproximação de Thomas-Fermi para calcular a variação do potencial eletrostático  $\varphi$  da rede quando os íons são deslocados; ela é aqui considerada como um contínuo: na ausência de vibrações, segundo o modelo de Sommerfeld, as densidades de carga iônica e eletrônica são iguais e constantes ao longo do metal, e o potencial eletrostático é uma constante  $\varphi_0$ . Para ondas elásticas de pequena amplitude, em que as variações  $\varphi_1(\vec{r})$  em

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi_0 + \varphi_1(\vec{r})$$

são pequenas em comparação com o comprimento de onda de de Broglie dos elétrons de Fermi, a densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  acha-se relacionada a  $\varphi(\vec{r})$  por

$$n(\vec{r}) = \left( \frac{8\pi}{3h^3} \right) (2me)^{3/2} [\varphi(\vec{r})]^{3/2},$$

onde  $m$  e  $-e$  são a massa e a carga eletrônicas, e se supos que a energia  $E_m$  do nível mais alto ocupado por um elétron de condução mantém-se constante por depender de variações de

volume do metal, e se escolheu  $\varphi(\vec{r})=0$  tal que  $E_m=0$ . Como  $\varphi_1 \ll \varphi_0$ , pode-se escrever para a densidade eletrônica, que é função de ponto no metal,

$$\Delta n(\vec{r}) = n(\vec{r}) - n_0 = \eta' \varphi_1(\vec{r}),$$

onde 
$$\eta' = (4\pi m e / \hbar^2) (3/\pi)^{1/3} n_0^{1/3}$$

e  $n_0$  é a densidade média de elétrons no equilíbrio ( $= N_0$ , densidade média de íons), obtida fazendo  $\varphi = \varphi_0$ . Por sua vez, a densidade iônica no ponto  $\vec{r}$  decorre do deslocamento do íon localizado em  $\vec{r}$ , isto é

$$\Delta N(\vec{r}) = N - n_0 = -N_0 \operatorname{div} \vec{u}(\vec{r}).$$

O potencial  $\varphi_1(\vec{r})$  é obtido através da equação de Poisson,

$$\nabla^2(\varphi_0 + \varphi_1) = \nabla^2 \varphi_1 = -4\pi \rho = 4\pi e [\eta' \varphi_1 - \Delta N(\vec{r})],$$

isto é, pode-se escrever para  $\varphi_1(r)$  a expressão

$$\varphi_1(\vec{r}) = -4\pi e \Delta N(\vec{r}) / (\nabla^2 - 4\pi e \eta').$$

A força sobre o íon em  $r$  é então

$$\vec{F} = -e \operatorname{grad} \varphi = -e \operatorname{grad} \varphi_1(\vec{r}).$$

A interação de troca entre os elétrons é incluída pela modificação de Dirac ao resultado de Thomas-Fermi, e seu efeito corresponde a trocar  $\eta'$  por  $\eta$ , onde

$$\eta = (\eta')^{-1} - \frac{1}{3} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e n_0^{-2/3}.$$

A solução

$$\vec{u}(\vec{r}) = \vec{A} \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)]$$

é proposta para descrever os deslocamentos iônicos; na contribuição apresentada acima, ela dá origem a uma força

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{q} \frac{4\pi e^2 N_0 (\hat{e} \cdot \vec{q})}{4\pi e \eta' + q^2} A \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)]$$

atuando no íon situado em  $\vec{r}$ ;  $\hat{e}$  é aqui o versor na direção do deslocamento  $\vec{u}$ . Combinando essa parcela à referente à interação elástica entre íons derivada anteriormente, a equação de movimento do íon-origem é

$$m \ddot{u}_0 = -\nabla_{u_0} V + F(0).$$

A matriz dinâmica é obtida na forma usual e, como em de Launay, contem três parâmetros  $\beta$ ,  $\delta$  e  $K$  a serem determinados pelas constantes elásticas, e onde  $\beta$  e  $\delta$  acham-se relacionados às derivadas de primeira e segunda ordem de  $V$  na expansão de  $U$  e  $K = en_0^2 \eta^{-1}$ . Procedendo ao limite para ondas longas, Bathia demonstra que suas constantes de força satisfazem

$$C_{11} - C_{12} = 8\beta + \delta$$

$$C_{44} = 4\beta + \delta,$$

isto é,  $C_{44}$  e  $(C_{11} - C_{12})$  independem de  $K$ , ficando completamente determinadas pelo potencial  $V(r)$ , logo de acordo com a hipótese de Fuchs. Por outro lado, se a interação de troca entre os elétrons é desprezada (isto é,  $\eta = \eta'$ ),

$$K = \left( \frac{\hbar^2}{4\pi m} \right) \left( \frac{\pi}{3} \right)^{1/3} n_0^{5/2}$$

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

### 2.3 Sharma e Joshi

A única inovação acrescentada ao problema pelo modelo publicado em 1963 por Sharma e Joshi (19) consiste em introduzir a periodicidade da rede no cálculo da contribuição do

gás eletrônico. Novamente dois parâmetros servem à descrição das interações íon-íon, consideradas centrais e até segundos vizinhos mais próximos; a força no íon-origem na direção  $i$  é então

$$-\sum_{s=1}^3 \sum_n \sum_j \phi_{ij}^n u_j^n,$$

onde  $u_j^n$  é a componente  $j$  do deslocamento  $\vec{u}^n$  do íon  $n$  de sua posição  $\vec{R}^n$  de equilíbrio, e  $\phi_{ij}^n$  são os elementos das matrizes de força (veja parágrafo 1.1) correspondentes aos íons das duas primeiras camadas, após reduzidas para a aproximação central; para metais fcc,  $\phi_{ij}^n = \alpha_1^i$  ou  $\alpha_1^2$ .

Para calcular a parcela da energia potencial cristalina vinculada à compressibilidade do gás de elétrons de condução,

$$\frac{1}{2} K_e \int_V \chi^2(\vec{r}) dV,$$

Sharma e Joshi tomaram o valor médio da deformação compressiva  $\chi(r)$  ao longo de uma esfera de Wigner-Seitz; a deformação  $\chi(r)$  do meio eletrônico no ponto  $\vec{R}^n + \vec{r}$  no interior de uma esfera de Wigner-Seitz centrada em  $\vec{R}^n$ , associada a um deslocamento da forma

$$\vec{u}^n(\vec{r}) = \vec{A} \exp \left\{ i \left[ \vec{q} \cdot (\vec{R}^n + \vec{r}) - \omega t \right] \right\}$$

do meio nesse ponto, é então

$$\chi^n(\vec{r}) = -\text{div } \vec{u}^n(\vec{r}),$$

e sua média no volume  $\Omega = 4\pi r_o^3/3$  da esfera ( $r_o$  tal que  $\Omega$  é o volume por átomo) vale

$$\langle \chi^n \rangle = -i(\vec{A} \cdot \vec{q}) \exp \left\{ i \left[ \vec{q} \cdot \vec{R}^n - \omega t \right] \right\} g(qr_o),$$

onde

$$g(x) = 3x^{-3}(\sin x - x \cos x).$$

A média temporal da integral de  $\chi^2$  no volume  $V$  do cristal fornece então a parcela dependente de volume da energia potencial,

$$U_e = \frac{1}{4} (\vec{A} \cdot \vec{q})^2 q^2 (qr_0) K_e V.$$

A força exercida num íon devido à compressibilidade do gás eletrônico é na direção do gradiente da deformação compressiva, e portanto do vetor de onda  $\vec{q}$ , e a componente da amplitude do movimento iônico nessa direção vale  $\vec{A} \cdot \vec{q}/q$ , logo a força exercida num íon  $n$  por ação das deformações do gás de elétrons é da forma

$$(F^n)_e = -C \frac{\vec{q}}{q^2} (\vec{A} \cdot \vec{q}) \exp [i(\vec{q} \cdot \vec{R}^n - \omega t)],$$

onde  $C$  é determinado igualando a energia potencial média do movimento harmônico mantido por  $(F^n)_e$  a  $U_e$ , e vale

$$C = K_e \Omega q^2 q^2 (qr_0).$$

Observe-se que o fator  $(\vec{A} \cdot \vec{q})$  na expressão de  $(F^n)_e$  determina que apenas a componente longitudinal das propagações seja afetada pela presença dos elétrons; esse efeito é por sua vez controlado por  $q^2(qr_0)$ , que diminui com aumento da frequência.

$K_e$  é então o terceiro parâmetro da matriz dinâmica de Sharma e Joshi, que obtêm para metais fcc, no limite de ondas longas, as relações

$$\alpha_1^1 = -\frac{a}{2} C_{44}$$

$$\alpha_1^2 = -\frac{a}{4} (C_{11} - C_{12} - C_{44})$$

e, como de Launay,

$$K_e = C_{12} - C_{44}.$$

## 2.4 Lax e Krebs

Um dos modelos fenomenológicos mais bem sucedidos no estudo da dinâmica de redes metálicas foi proposto por Krebs (20) em 1964, baseado no resultado de Lax (21) para a interação elétron-íon. Lax observou que os tratamentos fenomenológicos até então formulados para metais (parágrafos 2.1 a 2.3) violavam as condições de simetria no espaço recíproco: se as frequências calculadas para redes de íons pontiformes são periódicas no espaço recíproco, essa periodicidade é porém destruída pela inclusão de um continuum eletrônico, ao qual correspondem deslocamentos diferentes para vetores de onda  $\vec{q}$  e  $\vec{q} \pm \vec{K}$  ( $\vec{K}$  = vetor da rede recíproca). Lax demonstrou então que essa dificuldade podia ser superada considerando os processos de umklapp na derivação da matriz dinâmica. Seu desenvolvimento é formalmente análogo ao de Bathia, isto é, os íons metálicos interagem via um potencial coulombiano blindado. O deslocamento  $\vec{u}_n$  do íon  $n$ , de carga  $Z_n e$ , de sua posição de equilíbrio, provoca no íon  $m$ , de carga  $Z_m e$ , uma força

$$\vec{F}_{mn} = Z_m Z_n e^2 \nabla \nabla \varphi(r) \cdot \vec{u}_n ,$$

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

$$\vec{F}_{mn} = -K_{mn} \cdot \vec{u}_n$$

O potencial blindado é escrito fazendo

$$\varphi(r) = \frac{1}{r} e^{-K_c r} ,$$

onde  $K_c$  é um parâmetro de blindagem. A matriz dinâmica correspondente à interação elétron-íon é então a transformada de Fourier da matriz de força  $K_{mn}$ ,

$$D_{ij}^e(\vec{q}) = \sum_n K_{nn} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}).$$

A função  $\varphi(r)$  em  $K_{nn}$  é convenientemente escrita por sua transformada de Fourier, após substituição de  $k_c^2$  por uma função de blindagem mais geral  $\lambda(\vec{k})$ , que pode variar com  $\vec{k}$ :

$$\varphi(r) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \int \frac{\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})}{k^2 + \lambda(\vec{k})} d\vec{k},$$

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

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

$$\begin{aligned} D_{ij}^e(\vec{q}) &= \sum_n \frac{Z_n Z_m 4\pi e^2}{(2\pi)^3} \int \frac{k_i k_j \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r})}{k^2 + \lambda(\vec{k})} d\vec{k} \\ &= \frac{Z_n Z_m 4\pi e^2}{(2\pi)^3} \int \frac{k_i k_j d\vec{k}}{k^2 + \lambda(\vec{k})} \sum_n \exp[i(\vec{q} - \vec{k}) \cdot \vec{r}] \end{aligned}$$

É facilmente demonstrável que

$$\sum_n \exp[i(\vec{q} - \vec{k}) \cdot \vec{r}] = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_{\vec{K}} \delta(\vec{q} - \vec{k} + \vec{K}),$$

onde  $\vec{K}$  é um vetor da rede recíproca e  $\Omega$  é o volume da célula unitária. Mediante substituição da expressão acima,

$$D_{ij}^e(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2 Z_n Z_m}{\Omega} \sum_{\vec{K}} \frac{(q_i + k_i)(q_j + k_j)}{|\vec{q} + \vec{K}|^2 + \lambda(\vec{q} + \vec{K})} + C,$$

onde  $C$  é determinado de forma a satisfazer a condição de in-

variança translacional da rede para deslocamentos infinitesimais, o que implica em

$$D_{ij}^e(0) = 0, \text{ ou } C = - \frac{4\pi e^2 z_n z_m}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \frac{k_i k_j}{k^2 + \lambda(\vec{k})}.$$

Para pequenos valores de  $\vec{q}$ , pode-se escrever

$$\lambda(\vec{q}) \cong \lambda(\vec{q} + \vec{k}) \cong k_c^2,$$

e a expressão final dos elementos da matriz dinâmica para a interação elétron-íon é

$$D_{ij}^e(\vec{q}) = \frac{4\pi z_n z_m e^2}{\Omega} \sum_{\vec{k}} \left[ \frac{(q_i + k_i)(q_j + k_j)}{|\vec{q} + \vec{k}|^2 + k_c^2} - \frac{k_i k_j}{k^2 + k_c^2} \right]$$

Krebs introduziu no resultado de Lax duas modificações em bases empíricas. A primeira refere-se ao parâmetro de blindagem, que Langer e Vosko (22) demonstraram depender do vetor  $\vec{k}$  num gás de elétrons de grande densidade; Krebs substituiu  $k_c^2$  pela expressão proposta por aqueles autores,

$$k_c^2 = k_c^2 f(t), \quad f(t) = \frac{1}{2} + \frac{1-t^2}{4t} \ln \left| \frac{1+t}{1-t} \right|,$$

com  $t = k/2k_F$ . Para  $k_c$ , empregou o valor fornecido pela teoria de Thomas-Fermi,

$$k_c = \left( \frac{4}{\pi} \frac{k_F}{a_0} \right)^{1/2} = 0,814 \left( \frac{r_0}{a_0} \right)^{1/2} k_F,$$

onde  $r_0$  é a distância interiônica no equilíbrio e  $a_0$  o raio de Bohr, e a modificação proposta por Pines (23)

$$k_c = 0,353 \left( \frac{r_0}{a_0} \right)^{1/2} k_F.$$

Em segundo lugar, Krebs multiplicou ao resultado de Lax a função

$$g^2(x) = \left[ 3x^{-3} (\sin x - x \cos x) \right]^2, \quad x = r_0 |\vec{q} + \vec{k}|,$$

já utilizada por Sharma e Joshi, e que torna o potencial efetivo suficientemente pequeno para grandes valores de  $\vec{k}$ , correspondentes às regiões próximas ao caroço iônico. Segundo Woll e Kohn (24), o aparecimento de  $g^2$  é a modificação essencial introduzida nos resultados para elétrons livres ao assumir-se que as funções de onda eletrônicas são do tipo de Bloch.

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

$$D_{ij}^e(\vec{q}) = A \sum_{\vec{k}} \left[ \frac{(q_i + k_i)(q_j + k_j)}{|\vec{q} + \vec{k}|^2 + k_c^2} g^2(r_0 |\vec{q} + \vec{k}|) - \frac{k_i k_j}{k^2 + k_c^2} g^2(r_0 k) \right]$$

onde a constante A, dependente das cargas iônicas efetivas, é um parâmetro determinável no limite de ondas longas. Restam assim duas constantes a calcular por meio das constantes elásticas, para metais cúbicos; Krebs considerou então as interações íon-íon com base no esquema de Born e von Karman (capítulo I), limitando-as às duas camadas mais próximas de íons vizinhos. O resultado obtido para A,

$$A = \frac{a^3}{4} (C_{12} - C_{44}) k_c^2,$$

volta a atribuir à presença dos elétrons a discrepância na relação de Cauchy. Para metais fcc, as constantes de força da interação íon-íon são relacionadas às constantes elásticas por

$$\alpha = a C_{44}, \quad \gamma = \frac{a}{4} (C_{11} - C_{12} - C_{44}).$$

# CAPÍTULO III      MODELO AXIALMENTE SIMÉTRICO MODIFICADO PARA METAIS FCC

## 1 - Introdução

Ao formular uma teoria que levasse em conta a simetria axial das forças interatômicas, Lehman et al (14) obtiveram como produto colateral uma economia dos parâmetros necessários à reprodução de resultados experimentais, que exigiam um grande número de constantes de força definidas no esquema de Born (7), indicando assim a existência de interações de maior alcance. Por outro lado, a disponibilidade de bons dados experimentais sobre as curvas de dispersão permitiu que se lançasse mão de mais parâmetros teóricos do que o número determinável apenas pelas constantes elásticas no limite para ondas longas. Essa restrição levou de Launay (17), Sharma e Joshi (19) e Krebs (20) a limitarem o alcance das forças interiônicas à segunda camada de íons mais próximos, enquanto o esquema de Bathia (18) permitiu-lhe considerar apenas a primeira camada. Algumas dessas teorias foram estendidas por Shukla e colaboradores (25) de forma a incluir um número arbitrário de camadas iônicas, às custas de frequências extraídas das curvas de dispersão experimentais. Se essa generalização proporcionou melhores ajustamentos às curvas experimentais, não alterou, porém, suposições básicas insatisfatórias contidas naquelas formulações, a começar pela centralidade do potencial interiônico. O mérito da formulação axialmente simétrica de Lehman et al consiste em que ela é capaz de reproduzir os elementos dos tensores de força do

parágrafo II-1.1 - a teoria menos restritiva que se pode fazer para interações entre partículas pontiformes dentro dos limites da aproximação harmônica - após conferir-lhes a simetria

tria axial. Nela baseamo-nos, então, para descrever as interações entre os íons metálicos em estruturas fcc; se mais do que três camadas iônicas precisam ser consideradas, pode-se lançar mão da extensão de Varsnhi e R.C.Shukla (15) para o modelo A-S.

Mais do que a não observância da relação de Cauchy pelas constantes elásticas metálicas - pois essa relação é por demais restritiva -, o progressivo sucesso das teorias para a interação elétron-íon em bases fenomenológicas na reprodução das curvas de dispersão aponta, porém, a necessidade de considerar os elétrons de condução na dinâmica de redes metálicas. O modelo de Lehman, Wolfram e De Wames deixa de considerá-los. Bajpai e Neelakandan (26) adicionaram a ele a abordagem de Sharma e Joshi para os elétrons de condução, mas conforme demonstrado por Lax (21) tanto esta como as de de Launay e Bathia têm em comum o defeito de não incluírem o efeito da periodicidade da rede recíproca ao descreverem o comportamento do gás eletrônico em presença de propagações elásticas no metal. Em Bathia a contribuição eletrônica é calculada apenas nos pontos onde estão localizados os íons; já Sharma e Joshi consideram o efeito médio dessa contribuição numa esfera de Wigner-Seitz; mas somente em Krebs, através da introdução de termos de umklapp se impõe aos vetores de onda eletrônicos a periodicidade da rede recíproca.

Ao tratamento axialmente simétrico das interações iônicas acrescentamos então o resultado de Krebs para o efeito de blindagem exercido pelos elétrons, que contém a citada periodicidade. O modelo proposto por Krebs, por sua vez, é insatisfatório por simplificar as interações iônicas tratando-as no esquema de Born e von Karman.

Paralelamente a nossa aplicação do modelo A-S modificado a metais simples de estrutura fcc, Shukla, Lima e Brescansin atacaram sua aplicação a metais bcc, mais especifica-

mente ao sódio, com resultados excelentes (27) para as curvas de dispersão em direções de simetria, que obtínhamos também, logo após, para o cobre (28).

## 2 - Formulação geral

O metal simples é então representado como uma rede cúbica de faces centradas composta por íons pontiformes de carga  $Ze$  imersa num gás de elétrons de condução. Os íons interagem elasticamente através de forças axialmente simétricas de finidas com base no esquema de Lehman et al (14); o alcance dessa interação foi limitado a uma, duas ou três camadas de íons vizinhos, conforme exigiram quer a necessidade de um melhor ajustamento às curvas de dispersão, para os diferentes metais simples fcc analisados ao longo do presente trabalho.

A matriz dinâmica para o sistema é a soma de duas parcelas

$$D^{i-i} + D^{i-e}, \quad (1)$$

onde  $D^{i-i}$ , de elementos

$$\begin{aligned} D_{ii}^{i-i} = & 4A_1 [3 - C_i C_j - C_j C_k - C_k C_i] + 2A_2 [3 - C_{2i} - C_{2j} - C_{2k}] \\ & + 8A_3 [3 - C_{2i} C_j C_k - C_{2j} C_k C_i - C_{2k} C_i C_j] + 2B_1 [2 - C_i (C_j + C_k)] \\ & + 2B_2 [1 - C_{2i}] + \frac{4}{3} [6 - 4C_{2i} C_j C_k - C_i (C_{2j} C_k + C_{2k} C_j)] \end{aligned} \quad (2)$$

$$D_{ij}^{i-i} = 2B_1 S_i S_j + \frac{4}{3} B_3 [S_i S_j C_{2k} + 2C_k (S_{2i} S_j + S_{2j} S_i)]$$

dá conta das interações interiônicas e é extraída do trabalho de Lehman et al, e  $D^{i-e}$  - relacionada às energias que dependem do volume atômico - será abordada mais adiante, com base em Krebs.

Nas equações (1), as constantes definidas por Lehman foram reescritas por símbolos  $A_i$  e  $B_i$ ,  $i = 1 - 3$ , para maior simplicidade na leitura, e são traduzidas para a notação original através de

$$C_B(i) = A_i$$

$$k_1(i) = B_i$$

Cada camada iônica considerada estabelece, portanto, duas constantes de força a determinar; para limitar o alcance das forças a uma ou duas camadas vizinhas basta cancelar os  $A_i$  e  $B_i$  para  $i=1$  e  $i=1$  e 2, respectivamente.

$C_{ni}$  e  $S_{ni}$  são funções definidas por

$$C_{ni} = \cos(nq_i a/2) \quad S_{ni} = \sin(nq_i a/2), \quad (3)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede,  $i = x, y$  ou  $z$ , e  $q_i$  é a componente  $i$  do vetor de onda  $\vec{q} = (q_x, q_y, q_z)$  da propagação elástica

$$\vec{u}(\vec{r}) = \vec{A} \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (4)$$

O sistema xyz é definido na rede direta pela forma usual, isto é, os vetores primitivos  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ , e  $\vec{a}_3$  são relacionados aos versores  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$  por

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2}\right)(\hat{x} + \hat{y}) \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{a}{2}\right)(\hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{a}_3 = \left(\frac{a}{2}\right)(\hat{z} + \hat{x}). \quad (5)$$

Nesse referencial, os três primeiros conjuntos de íons vizinhos equidistantes de um íon escolhido na origem (0,0,0) têm vetores de posição

$$\begin{aligned} \vec{r} &= n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \\ &= \frac{a}{2} \left[ (n_1 + n_2) \hat{x} + (n_2 + n_3) \hat{y} + (n_3 + n_1) \hat{z} \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{a}{2} (h_1, h_2, h_3), \quad (6)$$

onde os  $n_i$ , e portanto os  $h_i$ , são inteiros; a soma destes últimos é necessariamente par, pois

$$\sum_1^3 h_i = 2 \sum_1^3 n_i.$$

As três primeiras camadas iônicas vizinhas, já citadas no parágrafo II-1.1, são

| s | $h_1 \geq h_2 \geq h_3$ |   |   | $n_s$ |
|---|-------------------------|---|---|-------|
| 1 | 1                       | 1 | 0 | 12    |
| 2 | 2                       | 0 | 0 | 6     |
| 3 | 2                       | 1 | 1 | 24    |

A parcela  $D^{i-e}$  tem elementos (20)

$$D_{ij}^{i-e} = \frac{a^3 K_c^2 K_e}{4} \sum_{\vec{K}} \left[ \frac{(q_i + K_i)(q_j + K_j)}{|\vec{q} + \vec{K}|^2 + K_c^2 f(t_1)} \bar{q}^2(u_1) - \frac{K_i K_j}{K^2 + K_c^2 f(t_2)} \bar{q}^2(u_2) \right] \quad (7)$$

onde - com base nos resultados obtidos por Krebs com interações centrais entre os íons, que relacionam seu parâmetro A (veja parágrafo II-2.4) ao módulo volumétrico de rigidez do gás eletrônico - estabelecemos  $K_e$  como parâmetro ajustável numericamente. Assim, uma constante adicional às 2s anteriores ( $s$  = número de camadas iônicas consideradas em  $D^{i-i}$ ) fica definida em  $D^{i-e}$ ; que ela possa ser associada ao módulo  $K_e$ , fica sugerido não somente pelo resultado de Krebs, mas por todos os outros cálculos apresentados nos parágrafos II-2. Com exceção do ouro, cálcio e estrôncio, para os quais não se dispôs de dados experimentais para as curvas de dispersão, a determinação de  $K_e$  é, portanto, numérica, envolvendo o emprego de frequências experimentais; assim, essa constante não fica, como naqueles trabalhos à excessão do de

Sharma e Joshi, literalmente definida em função das constantes elásticas.

O somatório em  $D^{i-e}$  é sobre os vetores da rede recíproca. Os vetores primitivos nessa rede,

$$\vec{a}_i^* = \frac{2\pi}{V} \vec{a}_j \times \vec{a}_k, \quad (8)$$

onde  $V = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = a^3$  é o volume da célula unitária, são

$$\begin{aligned} \vec{a}_1^* &= \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \\ \vec{a}_2^* &= \frac{2\pi}{a} (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{a}_3^* &= \frac{2\pi}{a} (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \end{aligned} \quad (9)$$

Os vetores sobre os quais o somatório na eq. (7) é efetuado são, então, da forma

$$\begin{aligned} \vec{K} &= h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \\ &= \frac{2\pi}{a} [(h-k+l)\hat{x} + (h+k-l)\hat{y} + (-h+k+l)\hat{z}] \\ &= \frac{2\pi}{a} (K_1, K_2, K_3) \end{aligned} \quad (10)$$

Os inteiros  $K_i$  para um mesmo vetor  $\vec{K}$  são todos pares ou todos ímpares, pois são obtidos uns dos outros por adição de um número par. As doze primeiras camadas de pontos equidistantes da origem no espaço recíproco estão listados no quadro 1.

A soma em  $\vec{K}$  na expressão de Krebs deve ser de alguma forma limitada; esse limite é estabelecido pelo fator  $g^2$ , que tende a zero com aumento de  $K = |\vec{K}|$ . Ao longo dos cálculos, estabelecemos o corte pela convergência de  $D^{i-e}$  com  $\vec{K}$ : ela ocorre já com a terceira camada de pontos  $K$  ( $n_K = 27$ , computado  $\vec{K} = 0$ ) para interações interiônicas consideradas

até os primeiros e segundos vizinhos mais próximos e com a oitava camada ( $n_k = 113$ ) quando essas interações são estendidas aos terceiros vizinhos mais próximos.

| QUADRO 1 |   |   |   |       |
|----------|---|---|---|-------|
| s        | K | K | K | $n_k$ |
| 1        | 1 | 1 | 1 | 8     |
| 2        | 2 | 0 | 0 | 6     |
| 3        | 2 | 2 | 0 | 12    |
| 4        | 3 | 1 | 1 | 24    |
| 5        | 2 | 2 | 2 | 8     |
| 6        | 4 | 0 | 0 | 6     |
| 7        | 3 | 3 | 1 | 24    |
| 8        | 4 | 2 | 0 | 24    |
| 9        | 4 | 2 | 2 | 24    |
| 10       | 3 | 3 | 3 | 8     |
| 11       | 5 | 1 | 1 | 24    |
| 12       | 4 | 4 | 0 | 12    |

Para o parâmetro de blindagem  $K_c$  escrevemos

$$K_c = C(\tau_0/a_0)^{1/2} k_F . \quad (11)$$

Aqui,  $a_0$  é o raio de Bohr,

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA} , \quad (12)$$

e  $r_0$  a distância interiônica, definida a partir da densidade eletrônica  $n_e$  :

$$\tau_0 = \left( \frac{3}{4\pi n_e} \right)^{1/3} \quad (13)$$

Para um metal fcc cujos íons têm valência  $Z$

$$n_e = \frac{4Z}{a^3} , \quad (14)$$

visto que a célula unitária de volume  $a^3$  contém 4 íons. O vetor de onda de Fermi dos elétrons foi calculado na aproximação de elétrons livres,

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3} \quad (15)$$

Krebs obteve melhores resultados para as curvas de dispersão empregando para  $C$  o valor de Pines 0,353. Esse valor foi inicialmente testado fazendo-o variar de 0,3 a 0,8 em intervalos de 0,05, e adotando como critério a reprodução das curvas de dispersão; confirmou-se então que seu valor ótimo acha-se no entorno de 0,35 para todos os metais aqui calculados para os quais se lançou mão de frequências na determinação das constantes de força; os resultados finais para estes foram calculados usando o valor de Pines. Para os três metais dos quais não se dispõe de curvas de dispersão, foi utilizado  $C = 0,814$  da teoria de Thomas-Fermi, com o qual Shukla e Dayal (29) obtiveram melhores valores para o calor específico do ouro (não há resultados experimentais para  $C_v$  do Ca e Sr).

Finalmente,

$$f(t) = \frac{1}{2} + \frac{1-t^2}{4t} \ln \left| \frac{1+t}{1-t} \right| \quad (16)$$

$$t_1 = \frac{|\vec{q} + \vec{k}|}{2k_F} \quad t_2 = \frac{\kappa}{2k_F}$$

e

$$g(u) = 3u^3 (2u u - u \cos u) \quad (17)$$

$$u_1 = r_0 |\vec{q} + \vec{k}| \quad u_2 = r_0 \kappa$$

As seis constantes de força mais o parâmetro  $\kappa$  são determinados:

- através das constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$ , mediante relações obtidas no limite  $\vec{q} \rightarrow 0$ ; três equações são obtidas nessa etapa;

- através de frequências das curvas de dispersão determinadas experimentalmente para direções de simetria, com elas fazendo coincidir os valores obtidos pela solução da equação secular; quatro relações adicionais são necessárias quando três camadas iônicas são consideradas.

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

A matriz dinâmica no limite para grandes comprimentos de onda é então

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D(\vec{q}) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D^{i-i}(\vec{q}) + \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D^{i-e}(\vec{q}). \quad (18)$$

A primeira parcela é calculada substituindo as funções  $C_{ni}$  e  $S_{ni}$  na eq. (2) por suas expansões de Taylor e desprezando termos de ordem superior a 2:

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} C_{ni} \cong 1 - \frac{(\pi q_i a/2)^2}{2} \quad (19)$$

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} S_{ni} \cong \pi q_i a/2$$

Obtem-se então

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ii}^{i-i}(\vec{q}) = & \frac{a^2}{4} \left[ (4A_1 + 4A_2 + 24A_3 + B_1 + 6B_3) q^2 \right. \\ & \left. + (B_1 + 6B_3 + 4B_2) q_i^2 \right] \end{aligned} \quad (20)$$

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ij}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{a^2}{4} \left[ 2(B_1 + 6B_3) q_i q_j \right]$$

Por outro lado, para  $\vec{q} \rightarrow 0$  o gás eletrônico passa a comportar-se como um meio isotrópico, e

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ii}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{a^3 k_e}{4} q_i^2 \quad (21)$$

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ij}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{a^3 k_e}{4} q_i q_j ,$$

isto é,

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ii}(\vec{q}) = \frac{a^2}{4} \left[ (4A_1 + 4A_2 + 24A_3 + B_1 + 6B_3) q_i^2 \right. \\ \left. + (B_1 + 6B_3 + a k_e + 4B_2) q_i^2 \right] \end{aligned} \quad (22)$$

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ij}(\vec{q}) = \frac{a^2}{4} \left[ (2B_1 + 12B_3 + a k_e) q_i q_j \right] .$$

Nesse limite, a matriz dinâmica deve corresponder aos resultados para propagações acústicas num cristal cúbico, isto é,

$$\left| \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D(\vec{q}) - \omega^2 \rho I \right| = 0 \quad (23)$$

com

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ii}(\vec{q}) &= (C_{11} - C_{44}) q_i^2 + C_{44} q_i^2 \\ \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ij}(\vec{q}) &= (C_{12} + C_{44}) q_i q_j ; \end{aligned} \quad (24)$$

a densidade  $\rho$  para um metal fcc é calculada por

$$\rho = \frac{4m}{a^3} \quad (25)$$

São assim obtidas as relações

$$\begin{aligned} 2(B_1 + 6B_3) + ake &= a(C_{12} + C_{44}) \\ B_1 + 6B_3 + ake + 4B_2 &= a(C_{11} - C_{44}) \\ 4(A_1 + A_2 + 6A_3) + B_1 + 6B_3 &= aC_{44} \end{aligned} \quad (26)$$

As constantes elásticas são isoladas por manipulação algébrica das eqs. (26), obtendo-se

$$\begin{aligned} aC_{11} &= 4A_1 + 4A_2 + 24A_3 + 2B_1 + 4B_2 + 12B_3 + ake \\ aC_{12} &= -4A_1 - 4A_2 - 24A_3 + B_1 + 6B_3 + ake \\ aC_{44} &= 4A_1 + 4A_2 + 24A_3 + B_1 + 6B_3 \end{aligned} \quad (27)$$

Das duas últimas eqs. (27) segue-se que

$$ake = a(C_{12} - C_{44}) + 8(A_1 + A_2 + 6A_3) \quad (28)$$

ficando claro que na teoria de Krebs o gás eletrônico não modifica somente as componentes longitudinais das amplitudes de propagação.

A diagonalização de  $D(\vec{q})$  através da resolução da equação secular

$$|D(\vec{q}) - m\omega^2 I| = 0 \quad (29)$$

é particularmente simples para  $\vec{q}$  escolhido em determinadas direções de simetria; para metais fcc, essas direções são  $[100]$ ,  $[110]$  e  $[111]$ , isto é, o vetor de onda tem componentes  $(q, 0, 0)$ ,  $(1/\sqrt{2})(q, q, 0)$  e  $(1/\sqrt{3})(q, q, q)$ , e mediante sua substituição na matriz dinâmica se obtém:

direção  $[100]$

$$\begin{aligned} D_{12} = D_{13} = D_{23} = 0 & \quad D_{22} = D_{33} \\ m\omega_L^2 = D_{11} & \quad m\omega_T^2 = D_{22} \end{aligned} \quad (30a)$$

direção  $[110]$

$$\begin{aligned} D_{13} = D_{23} = 0 & \quad D_{11} = D_{22} \\ m\omega_L^2 = D_{11} + D_{12} & \end{aligned} \quad (30b)$$

$$m\omega_{T1}^2 = D_{11} - D_{12} \quad m\omega_{T2}^2 = D_{33}$$

direção  $[111]$

$$\begin{aligned} D_{12} = D_{13} = D_{23} & \quad D_{11} = D_{22} = D_{33} \\ m\omega_L^2 = D_{11} + 2D_{12} & \quad m\omega_T^2 = D_{11} - D_{12} \end{aligned} \quad (30c)$$

Nas eqs. (30), o índice L indica propagações longitudinais, T transversais polarizadas paralelamente aos eixos y ou z,  $T_1$  e  $T_2$  transversais com polarização respectivamente paralela e perpendicular ao eixo z.

Quaisquer quatro das sete eqs. (30), escolhidos quatro pontos das curvas de dispersão, completam assim o sistema de sete equações lineares para a determinação dos  $A_i$ ,  $B_i$  e  $K_e$ . Os coeficientes dessas quatro equações foram computados numericamente, visto que só assumem valores simples para  $\vec{q}$  escolhido nos extremos da zona de Brillouin, e mesmo nesse caso o coeficiente de  $K_e$  (veja eq. (7)) envolve um somatório sobre vetores da rede recíproca. Essas sete equações podem ser mais explicitadas substituindo-se as expressões dos elementos de  $D^{L-i}$  (eqs. (20)) nas eqs. (30):

direção  $[100]$

$$m\omega_L^2 = 16S_1 A_1 + 4S_2 A_2 + 16(2S_1 + S_2) A_3 + 8S_1 B_1 \\ + 4S_2 B_2 + \frac{16}{3}(S_1 + 2S_2) B_3 + D_{11}^{i-e}$$

$$m\omega_T^2 = 16S_1 A_1 + 4S_2 A_2 + 16(2S_1 + S_2) A_3 + 4S_1 B_1 \\ + \frac{8}{3}(5S_1 + S_2) B_3 + D_{22}^{i-e} \quad (31a)$$

direção  $[110]$

$$m\omega_L^2 = 4(4S_1 + S_2) A_1 + 8S_2 A_2 + 8(2S_1 + S_2 + 2S_3) A_3 \\ + 4(S_1 + S_2) B_1 + 4S_2 B_2 + \frac{4}{3}(S_1 + 2S_2 + 9S_3) B_3 + D_{11}^{i-e} + D_{12}^{i-e}$$

$$m\omega_{T1}^2 = 4(4S_1 + S_2) A_1 + 8S_2 A_2 + 8(2S_1 + S_2 + 2S_3) A_3 \\ + 4S_1 B_1 + 4S_2 B_2 + \frac{4}{3}(9S_1 + S_3) B_3 + D_{11}^{i-e} - D_{12}^{i-e}$$

$$m\omega_{T2}^2 = 4(4S_1 + S_2) A_1 + 8S_2 A_2 + 8(2S_1 + S_2 + 2S_3) A_3 \\ + 8S_1 B_1 + \frac{8}{3}(S_1 + 2S_2 + S_3) B_3 + D_{33}^{i-e} \quad (31b)$$

direção  $[111]$

$$m\omega_L^2 = 12S_2 A_1 + 12S_2 A_2 + 12(2S_2 + S_4) A_3 + 8S_2 B_1 + 4S_2 B_2 \\ + \frac{16}{3}(S_2 + 2S_4) B_3 + D_{11}^{i-e} + 2D_{12}^{i-e}$$

$$m\omega_T^2 = 12S_2 A_1 + 12S_2 A_2 + 12(2S_2 + S_4) A_3 + 2S_2 B_1 + 4S_2 B_2 \\ + \frac{2}{3}(14S_2 + S_4) B_3 + D_{11}^{i-e} - D_{12}^{i-e} \quad (31c)$$

onde

$$S_i = \mu^2 \left( \frac{aq'}{4} \right), \quad (32)$$

$$q' = q \quad \text{para } [100] \quad , \quad q' = \frac{q}{\sqrt{2}} \quad \text{para } [110] \quad , \quad q' = \frac{q}{\sqrt{3}} \quad \text{para } [111]$$

As eqs.(31) foram escritas para  $\vec{q}$  contido na primeira zona de Brillouin, isto é,

$$0 \leq \frac{a}{2\pi} q' \leq 1 \quad \text{em (31a)}$$

$$0 \leq \frac{a}{2\pi} q' \leq 0,75 \quad \text{em (31b)}$$

$$0 \leq \frac{a}{2\pi} q' \leq 0,5 \quad \text{em (31c)}$$

### 3 - Cálculos numéricos

No quadro 2 acham-se listados os parâmetros de entrada empregados nos cálculos para os metais incluídos no presente trabalho. As constantes de força para o ouro, cálcio e estrôncio foram calculadas unicamente pelas eqs.(27), com  $A_i = B_i = 0$ ,  $i = 2,3$ , posto que para esses metais a falta de curvas de dispersão experimentais implica em considerar interações somente entre primeiros vizinhos. Essas interações foram consideradas até segundos vizinhos para o cobre, prata, alumínio, platina e tório. Níquel e paládio exigiram estendê-las até os terceiros vizinhos para se obter um bom "fitting" das curvas de dispersão. Para os oito últimos metais, as constantes de força são obtidas resolvendo numericamente o sistema composto pelas equações (27) e (31), com  $A_3 = B_3 = 0$ , e portanto apenas duas das eqs.(31), à exceção do Ni e do Pd. Essas constantes, cujos valores estão no quadro 3, são então injetadas nas eqs.(2) e (7) para os elementos  $D_{ij}$  e computa-

QUADRO 2

Dados de entrada para o  
cálculo das constantes de força

| substância | $m (10^{-22} \text{g})$ | $a_0 (\text{\AA})$ | $C_{11}$<br>( $10^{12} \text{ dyn cm}^{-2}$ ) | $C_{12}$<br>( $10^{12} \text{ dyn cm}^{-2}$ ) | $C_{44}$ | ref.<br>* |
|------------|-------------------------|--------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------|-----------|
| cobre      | 1,055                   | 3,615              | 1,6839                                        | 1,2142                                        | 0,7539   | (31)      |
| prata      | 1,791                   | 4,086              | 1,2399                                        | 0,9367                                        | 0,4612   | (32)      |
| ouro       | 3,270                   | 4,0704             | 1,923                                         | 1,631                                         | 0,420    | (32)      |
| alumínio   | 0,448                   | 4,025              | 1,1373                                        | 0,6191                                        | 0,3128   | (33)      |
| níquel     | 0,975                   | 3,5239             | 2,246                                         | 1,5                                           | 1,22     | (34)      |
| platina    | 3,239                   | 3,9237             | 3,467                                         | 2,507                                         | 0,765    | (35)      |
| paládio    | 1,767                   | 3,8904             | 2,271                                         | 1,761                                         | 0,717    | (36)      |
| tório      | 3,852                   | 5,0843             | 0,753                                         | 0,489                                         | 0,478    | (37)      |
| cálcio     | 0,665                   | 5,56               | 0,2456                                        | 0,1106                                        | 0,0735   | (38)      |
| estrôncio  | 1,455                   | 6,05               | 0,2034                                        | 0,0791                                        | 0,0608   | (38)      |

\* para as constantes elásticas.

| substância | $\vec{\xi}_1 = a\vec{q}_1/2\pi$ | $\nu_1(\xi_1)$<br>( $10^{12} \text{ Hz}$ ) | $\nu_2(\xi_1)$ | $\xi_2 = a\vec{q}_2/2\pi$ | $\nu_1(\xi_2)$<br>( $10^{12} \text{ Hz}$ ) | $\nu_2(\xi_2)$ | ref. |
|------------|---------------------------------|--------------------------------------------|----------------|---------------------------|--------------------------------------------|----------------|------|
| cobre      | (1 0 0)                         | 7,19                                       | 5,08           | --                        | --                                         | --             | (39) |
| prata      | (0,8 0 0)                       | 4,71                                       | 3,25           | --                        | --                                         | --             | (40) |
| ouro       | --                              | --                                         | --             | --                        | --                                         | --             | --   |
| alumínio   | (1 0 0)                         | 9,68                                       | --             | (0,5 0,5 0,5)             | 9,64                                       | --             | (41) |
| níquel     | (1 0 0)                         | 8,55                                       | 6,27           | (0,3 0,3 0,3)             | 7,44                                       | 3,37           | (42) |
| platina    | (1 0 0)                         | 5,80                                       | 3,84           | --                        | --                                         | --             | (43) |
| paládio    | (1 0 0)                         | 6,70                                       | 4,56           | (0,5 0,5 0,5)             | 6,86                                       | 3,21           | (44) |
| tório      | (1 0 0)                         | 3,474                                      | 2,259          | --                        | --                                         | --             | (45) |
| cálcio     | --                              | --                                         | --             | --                        | --                                         | --             | --   |
| estrôncio  | --                              | --                                         | --             | --                        | --                                         | --             | --   |

QUADRO 3

Constantes de força calculadas  
( $10^3 \text{ dyn cm}^{-1}$ )

| substância | $A_1$   | $A_2$   | $A_3$   | $B_1$   | $B_2$   | $B_3$ | aKe     |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|---------|
| cobre      | 0,923   | 0,425   | -       | 21,862  | - 3,916 | -     | 27,423  |
| prata      | 0,256   | - 0,206 | -       | 18,616  | - 1,662 | -     | 19,803  |
| ouro       | - 1,302 | -       | -       | 22,304  | -       | -     | 38,868  |
| alumínio   | - 3,026 | - 2,331 | -       | 34,019  | 7,424   | -     | -30,529 |
| níquel     | - 2,186 | - 0,663 | 0,608   | 34,233  | - 3,092 | 1,851 | 16,276  |
| platina    | - 4,289 | - 4,287 | -       | 64,321  | 10,489  | -     | - 0,259 |
| paládio    | 0,809   | 0,328   | - 0,451 | 33,978  | - 0,443 | 0,066 | 28,051  |
| tório      | - 2,592 | 0,858   | -       | 31,239  | - 0,986 | -     | -13,313 |
| cálcio     | 0,855   | -       | -       | 0,667   | -       | -     | 8,901   |
| estrôncio  | 0,960   | -       | -       | - 0,163 | -       | -     | 8,791   |

das numericamente as frequências para vetores de onda  $\vec{q}$  nas três direções de simetria, através das eqs.(30). Às curvas de dispersão assim obtidas foram acrescentados, para comparação, valores determinados experimentalmente.

Os espectros de frequência foram calculados pelo método de amostragem: são computadas as frequências para um grande número de pontos  $\vec{q}$  uniformemente distribuídos na primeira zona de Brillouin e medida a incidência de valores contidos em pequenos intervalos de frequência. Aqui, os vetores  $\vec{q}$  não estão, portanto, em apenas uma das três direções de simetria citadas no parágrafo anterior; não se pode mais lançar mão das relações de dispersão (30), e a matriz dinâmica é 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, portanto, de 24000 frequências utilizadas na determinação do espectro. A simetria espacial da rede recíproca permite que apenas 1/48 da primeira zona de Brillouin sejam considerados, reduzindo a 262, incluída a origem, o número de diferentes vetores para os quais é necessário resolver a equação secular. A rede recíproca do fcc tem estrutura cúbica de corpo centrado, e a primeira zona de Brillouin é a célula de Wigner-Seitz desta; a fração irredutível da primeira zona está representada na fig.1, escolhida de forma a se ter sempre

$$q_1 \geq q_2 \geq q_3 \geq 0 ,$$

isto é,

$$20 \geq n_1 \geq n_2 \geq n_3 \geq 0 , \quad (33)$$

onde as coordenadas inteiras

$$n_i = 20 \frac{a}{2\pi} q_i \quad (34)$$

são mais adequadas à representação dos pontos  $\vec{q}$ .

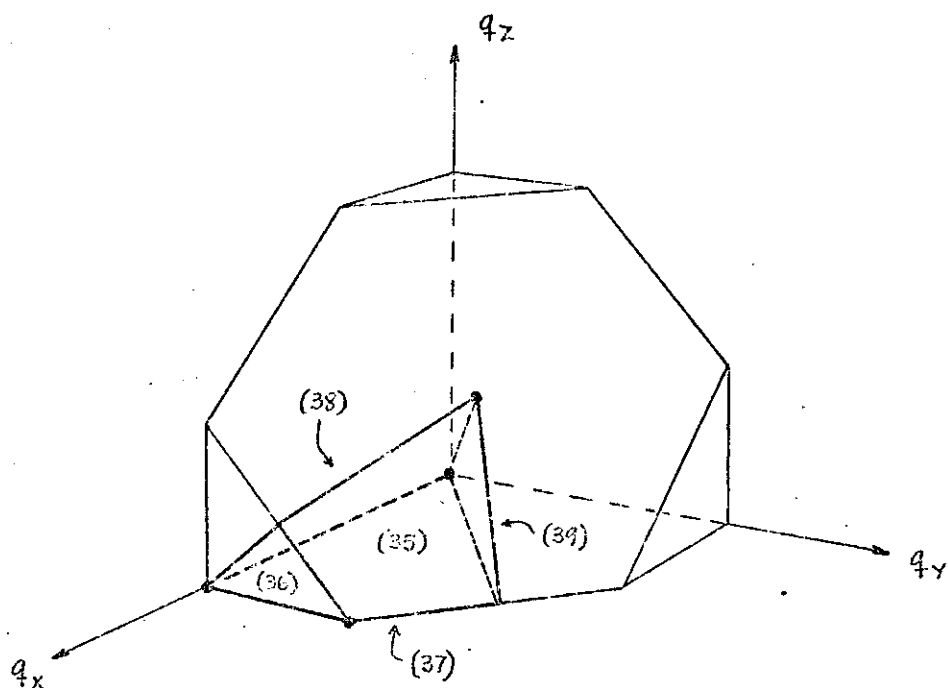


Fig. 1

Esses pontos são facilmente calculados lembrando que, além de satisfazer à condição (33), estão contidos num poliedro determinado pelos planos

$$n_1 + n_2 + n_3 = 30 \quad (35)$$

$$n_1 = 20 \quad (36)$$

$$n_3 = 0 \quad (37)$$

$$n_2 = n_3 \quad (38)$$

$$n_1 = n_2 \quad (39)$$

e que os  $n_i$  são simultaneamente pares ou simultaneamente ímpares (veja eq.(10)). Os pontos assim computados acham-se listados no quadro 4; para o cálculo do número de pontos equivalentes, que entram como peso estatístico de cada ponto no levantamento da distribuição de frequências, basta consi-

| $n_1$ | $n_2$ | $n_3$ | $n$ | $n_1$ | $n_2$ | $n_3$ | $n$ | $n_1$ | $n_2$ | $n_3$ | $n$ | $n_1$ | $n_2$ | $n_3$ | $n$ |
|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-----|
| 20    | 10    | 0     | 6   | 16    | 2     | 2     | 24  | 12    | 10    | 8     | 24  | 9     | 7     | 5     | 48  |
| 20    | 8     | 2     | 16  | 16    | 2     | 0     | 24  | 12    | 10    | 6     | 48  | 9     | 7     | 3     | 48  |
| 20    | 8     | 0     | 12  | 16    | 0     | 0     | 6   | 12    | 10    | 4     | 48  | 9     | 7     | 1     | 48  |
| 20    | 6     | 4     | 16  | 15    | 13    | 1     | 48  | 12    | 10    | 2     | 48  | 9     | 5     | 5     | 24  |
| 20    | 6     | 2     | 24  | 15    | 11    | 3     | 48  | 12    | 10    | 0     | 24  | 9     | 5     | 3     | 48  |
| 22    | 6     | 0     | 12  | 15    | 11    | 1     | 48  | 12    | 8     | 8     | 24  | 9     | 5     | 1     | 48  |
| 20    | 4     | 4     | 12  | 15    | 9     | 5     | 48  | 12    | 8     | 6     | 48  | 9     | 3     | 3     | 24  |
| 20    | 4     | 2     | 24  | 15    | 9     | 3     | 48  | 12    | 8     | 4     | 48  | 9     | 3     | 1     | 48  |
| 20    | 4     | 0     | 12  | 15    | 9     | 1     | 48  | 12    | 8     | 2     | 48  | 9     | 1     | 1     | 24  |
| 20    | 2     | 2     | 12  | 15    | 7     | 7     | 24  | 12    | 8     | 0     | 24  | 8     | 8     | 8     | 8   |
| 20    | 2     | 0     | 12  | 15    | 7     | 5     | 48  | 12    | 6     | 6     | 24  | 8     | 8     | 6     | 24  |
| 20    | 0     | 0     | 3   | 15    | 7     | 3     | 48  | 12    | 6     | 4     | 48  | 8     | 8     | 4     | 24  |
| 19    | 9     | 1     | 48  | 15    | 7     | 1     | 48  | 12    | 6     | 2     | 48  | 8     | 8     | 2     | 24  |
| 19    | 7     | 3     | 48  | 15    | 5     | 5     | 24  | 12    | 6     | 0     | 24  | 8     | 8     | 0     | 12  |
| 19    | 7     | 1     | 48  | 15    | 5     | 3     | 48  | 12    | 4     | 4     | 24  | 8     | 6     | 6     | 24  |
| 19    | 5     | 5     | 24  | 15    | 5     | 1     | 48  | 12    | 4     | 2     | 48  | 8     | 6     | 4     | 48  |
| 19    | 5     | 3     | 48  | 15    | 3     | 3     | 24  | 12    | 4     | 0     | 24  | 8     | 6     | 2     | 48  |
| 19    | 5     | 1     | 48  | 15    | 3     | 1     | 48  | 12    | 2     | 2     | 24  | 8     | 6     | 0     | 24  |
| 19    | 3     | 3     | 24  | 15    | 1     | 1     | 24  | 12    | 2     | 0     | 24  | 8     | 4     | 4     | 24  |
| 19    | 3     | 1     | 48  | 14    | 14    | 2     | 12  | 12    | 0     | 0     | 6   | 8     | 4     | 2     | 48  |
| 19    | 1     | 1     | 24  | 14    | 14    | 0     | 12  | 11    | 11    | 7     | 24  | 8     | 4     | 0     | 24  |
| 18    | 12    | 0     | 8   | 14    | 12    | 4     | 24  | 11    | 11    | 5     | 24  | 8     | 2     | 2     | 24  |
| 18    | 10    | 2     | 24  | 14    | 12    | 2     | 48  | 11    | 11    | 3     | 24  | 8     | 2     | 0     | 24  |
| 18    | 10    | 0     | 24  | 14    | 12    | 0     | 24  | 11    | 11    | 1     | 24  | 8     | 0     | 0     | 6   |
| 18    | 8     | 4     | 24  | 14    | 10    | 6     | 24  | 11    | 9     | 9     | 24  | 7     | 7     | 7     | 8   |
| 18    | 8     | 2     | 48  | 14    | 10    | 4     | 48  | 11    | 9     | 7     | 48  | 7     | 7     | 5     | 24  |
| 18    | 8     | 0     | 24  | 14    | 10    | 2     | 48  | 11    | 9     | 5     | 48  | 7     | 7     | 3     | 24  |
| 18    | 6     | 6     | 12  | 14    | 10    | 0     | 24  | 11    | 9     | 3     | 48  | 7     | 7     | 1     | 24  |
| 18    | 6     | 4     | 48  | 14    | 8     | 8     | 12  | 11    | 9     | 1     | 48  | 7     | 5     | 5     | 24  |
| 18    | 6     | 2     | 48  | 14    | 8     | 6     | 48  | 11    | 7     | 7     | 24  | 7     | 5     | 3     | 48  |
| 18    | 6     | 0     | 24  | 14    | 6     | 4     | 48  | 11    | 7     | 5     | 48  | 7     | 5     | 1     | 48  |
| 18    | 4     | 4     | 24  | 14    | 8     | 2     | 48  | 11    | 7     | 3     | 48  | 7     | 3     | 3     | 24  |
| 18    | 4     | 2     | 48  | 14    | 8     | 0     | 24  | 11    | 7     | 1     | 48  | 7     | 3     | 1     | 48  |
| 18    | 4     | 0     | 24  | 14    | 6     | 6     | 24  | 11    | 5     | 5     | 24  | 7     | 1     | 1     | 24  |
| 18    | 2     | 2     | 24  | 14    | 6     | 4     | 48  | 11    | 5     | 3     | 48  | 6     | 6     | 6     | 8   |
| 18    | 2     | 0     | 24  | 14    | 6     | 2     | 48  | 11    | 5     | 1     | 48  | 6     | 6     | 4     | 24  |
| 18    | 0     | 0     | 6   | 14    | 6     | 0     | 24  | 11    | 3     | 3     | 24  | 6     | 6     | 2     | 24  |
| 17    | 11    | 1     | 48  | 14    | 4     | 4     | 24  | 11    | 3     | 1     | 48  | 6     | 6     | 0     | 12  |
| 17    | 9     | 3     | 48  | 14    | 4     | 2     | 48  | 11    | 1     | 1     | 24  | 6     | 4     | 4     | 24  |
| 17    | 9     | 1     | 48  | 14    | 4     | 0     | 24  | 10    | 10    | 10    | 4   | 6     | 4     | 2     | 48  |
| 17    | 7     | 5     | 48  | 14    | 2     | 2     | 24  | 10    | 10    | 8     | 24  | 6     | 4     | 0     | 24  |
| 17    | 7     | 3     | 48  | 14    | 2     | 0     | 24  | 10    | 10    | 4     | 24  | 6     | 2     | 2     | 24  |
| 17    | 7     | 1     | 48  | 14    | 0     | 0     | 6   | 10    | 10    | 6     | 24  | 6     | 2     | 0     | 24  |
| 17    | 5     | 5     | 24  | 13    | 13    | 3     | 24  | 10    | 10    | 2     | 24  | 6     | 0     | 0     | 6   |
| 17    | 5     | 3     | 48  | 13    | 13    | 1     | 24  | 10    | 10    | 0     | 12  | 5     | 5     | 5     | 8   |
| 17    | 5     | 1     | 48  | 13    | 11    | 5     | 48  | 10    | 8     | 8     | 24  | 5     | 5     | 3     | 24  |
| 17    | 3     | 3     | 24  | 13    | 11    | 3     | 48  | 10    | 8     | 6     | 48  | 5     | 5     | 1     | 24  |
| 17    | 3     | 1     | 48  | 13    | 11    | 1     | 48  | 10    | 8     | 4     | 48  | 5     | 3     | 3     | 24  |
| 17    | 1     | 1     | 24  | 13    | 9     | 7     | 48  | 10    | 8     | 2     | 48  | 5     | 3     | 1     | 48  |
| 16    | 14    | 0     | 8   | 13    | 9     | 5     | 48  | 10    | 8     | 0     | 24  | 5     | 1     | 1     | 24  |
| 16    | 12    | 2     | 24  | 13    | 9     | 3     | 48  | 10    | 6     | 6     | 24  | 4     | 4     | 4     | 8   |
| 16    | 12    | 0     | 24  | 13    | 9     | 1     | 48  | 10    | 6     | 4     | 48  | 4     | 4     | 2     | 24  |
| 16    | 10    | 4     | 24  | 13    | 7     | 7     | 24  | 10    | 6     | 2     | 48  | 4     | 4     | 0     | 12  |
| 16    | 10    | 2     | 48  | 13    | 7     | 5     | 48  | 10    | 6     | 0     | 24  | 4     | 2     | 2     | 24  |
| 16    | 10    | 0     | 24  | 13    | 7     | 3     | 48  | 10    | 4     | 4     | 24  | 4     | 2     | 0     | 24  |
| 16    | 8     | 6     | 24  | 13    | 7     | 1     | 48  | 10    | 4     | 2     | 48  | 4     | 0     | 0     | 6   |
| 16    | 8     | 4     | 48  | 13    | 5     | 5     | 24  | 10    | 4     | 0     | 24  | 3     | 3     | 3     | 8   |
| 16    | 8     | 2     | 48  | 13    | 5     | 3     | 48  | 10    | 2     | 2     | 24  | 3     | 3     | 1     | 24  |
| 16    | 8     | 0     | 24  | 13    | 5     | 1     | 48  | 10    | 2     | 0     | 24  | 3     | 1     | 1     | 24  |
| 16    | 6     | 6     | 24  | 13    | 3     | 3     | 24  | 10    | 0     | 0     | 6   | 2     | 2     | 2     | 8   |
| 16    | 6     | 4     | 48  | 13    | 3     | 1     | 48  | 9     | 9     | 9     | 8   | 2     | 2     | 0     | 12  |
| 16    | 6     | 2     | 48  | 13    | 1     | 1     | 24  | 9     | 9     | 7     | 24  | 2     | 0     | 0     | 6   |
| 16    | 6     | 0     | 24  | 12    | 12    | 6     | 12  | 9     | 9     | 5     | 24  | 1     | 1     | 1     | 8   |
| 16    | 4     | 4     | 24  | 12    | 12    | 4     | 24  | 9     | 9     | 3     | 24  | 0     | 0     | 0     | 1   |
| 16    | 4     | 2     | 48  | 12    | 12    | 2     | 24  | 9     | 9     | 1     | 24  |       |       |       |     |
| 16    | 4     | 0     | 24  | 12    | 12    | 0     | 12  | 9     | 7     | 7     | 24  |       |       |       |     |

derar que esse número é reduzido de 48 para pontos pertencentes a planos, eixos ou vértices de simetria:

pontos localizados nos planos (35) e (36) são comuns a duas células de Wigner-Seitz; os planos (37), (38) e (39) são comuns a duas frações irredutíveis da primeira zona de Brillouin; pontos situados nas arestas determinadas pelas intersecções dos planos (35) e (36) são comuns a três células, dos planos (35) e (37) a três células e duas frações de célula, dos planos (36) e (37), (36) e (38), (35) e (39), a duas células e duas frações, dos planos (37) e (38), (38) e (39) a oito frações, dos planos (37) e (39) a quatro frações; o vértice (20,0,0) é comum a duas células e a oito frações, o (10,10,10) a duas células e oito frações, o (20,10,0) a três células e duas frações; os vértices (15,15,0) e (20,5,5) violam a condição de paridade comum imposta aos  $n_i$ ; a origem é comum às 48 frações equivalentes.

O espectro foi calculado enumerando intervalos de frequência de  $10^{10}$  Hz e associando-lhes acumuladores  $n(\bar{\nu}_m)$  -  $\bar{\nu}_m$  = valor médio de frequência no intervalo - aos quais são adicionados os pesos dos vetores  $\vec{q}$  para os quais  $\bar{\nu}$  cai dentro dos respectivos intervalos. Para efeito de representação gráfica, valores médios foram computados para  $g(\bar{\nu})$  em intervalos 10 vezes maiores.

A partir desse espectro foi então computada a curva de calor específico atômico versus temperatura, com base na expressão de Einstein para  $C_v$ ; essa expressão pode ser generalizada, quando se conhece a distribuição de frequências, para

$$C_v = \frac{3R}{N} \int_{\bar{\nu}=0}^{\bar{\nu}_{\max}} g(\bar{\nu}) \left( \frac{h\bar{\nu}}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\bar{\nu}/kT}}{(e^{h\bar{\nu}/kT} - 1)^2} d\bar{\nu}, \quad (40)$$

onde N é o número total de modos vibracionais considerados.

A eq.(40) é, portanto, uma média, sobre todo o espectro, dos valores de  $C_v$  na teoria de Einstein. Com a primeira zona de Brillouin dividida em 8000 pontos, a constante de normalização  $N$  é 24000, e a média é sobre valores discretos de  $\nu$  :

$$C_v(T) = \frac{3k}{24 \times 10^3} \sum_{i=1}^{262} n(\nu_i) \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu_i/kT}}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)^2}, \quad (41)$$

onde  $n(\nu_i)$  é o número de pontos  $(n_1, n_2, n_3)$  resultantes da divisão da primeira zona para os quais

$$\nu_i - 0,5 \times 10^{10} \text{ Hz} \leq \nu \leq \nu_i + 0,5 \times 10^{10} \text{ Hz}$$

$C_v(T)$  foi calculado no intervalo 10 - 300 °K para valores múltiplos de 10°K. Os resultados obtidos foram comparados aos dados experimentais após subtraída desses a contribuição eletrônica  $\gamma T$ .

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

$$C_v(T) = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\theta/T} \frac{h\nu}{kT} \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (42)$$

para aqueles valores discretos da temperatura.

Para tanto, utilizou-se os valores tabulados por Pitzer e Brewer (30) para  $\theta/T$  em função de  $C_v/3R$ . Essa tabela está apresentada no quadro 5.  $\theta(C_v)$  foi obtido por interpolação numérica. Para pequenos valores de  $C_v$  ( $C_v/3R < 0,01902$ ),  $\theta$  foi calculado pela aproximação ali indicada,

$$\theta = T \left[ \frac{77,927 \times 3R}{C_v} \right]^{1/3}. \quad (43)$$

# QUADRO 5

Calor específico de Debye,  $C_V/3R$   
em função de  $\Theta/T$

| $\Theta/T$ | 0.0     | 0.1    | 0.2    | 0.3    | 0.4    | 0.5    | 0.6    | 0.7    | 0.8    | 0.9    | 1.0     |
|------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| 0.0        | 1.0000  | 0.9998 | 0.9995 | 0.9993 | 0.9990 | 0.9987 | 0.9982 | 0.9979 | 0.9987 | 0.9986 | 0.9917  |
| 0.1        | 0.9917  | 0.9813 | 0.9615 | 0.9363 | 0.9055 | 0.8690 | 0.8228 | 0.7692 | 0.7050 | 0.6404 | 0.5254  |
| 0.2        | 0.5254  | 0.4109 | 0.2912 | 0.1764 | 0.0722 | 0.0094 | 0.7291 | 0.7123 | 0.6961 | 0.6791 | 0.6628  |
| 0.3        | 0.6628  | 0.6461 | 0.6293 | 0.6122 | 0.5955 | 0.5787 | 0.5617 | 0.5450 | 0.5284 | 0.5118 | 0.5031  |
| 0.4        | 0.5031  | 0.4863 | 0.4695 | 0.4525 | 0.4356 | 0.4187 | 0.4017 | 0.3847 | 0.3679 | 0.3507 | 0.3335  |
| 0.5        | 0.3335  | 0.3166 | 0.2995 | 0.2824 | 0.2653 | 0.2482 | 0.2311 | 0.2140 | 0.1969 | 0.1798 | 0.1626  |
| 0.6        | 0.1626  | 0.1455 | 0.1283 | 0.1112 | 0.0940 | 0.0769 | 0.0597 | 0.0426 | 0.0255 | 0.0084 | 0.1903  |
| 0.7        | 0.1903  | 0.1732 | 0.1560 | 0.1388 | 0.1217 | 0.1045 | 0.0874 | 0.0702 | 0.0531 | 0.0360 | 0.1382  |
| 0.8        | 0.1382  | 0.1211 | 0.1039 | 0.0867 | 0.0696 | 0.0524 | 0.0353 | 0.0182 | 0.0011 | 0.1210 | 0.1015  |
| 0.9        | 0.1015  | 0.0844 | 0.0672 | 0.0500 | 0.0329 | 0.0157 | 0.0086 | 0.0015 | 0.0944 | 0.0772 | 0.07582 |
| 1.0        | 0.07582 | 0.0587 | 0.0415 | 0.0243 | 0.0071 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.05172 |
| 1.1        | 0.05172 | 0.0346 | 0.0174 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.04178 |
| 1.2        | 0.04178 | 0.0246 | 0.0074 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.03183 |
| 1.3        | 0.03183 | 0.0147 | 0.0075 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.02188 |
| 1.4        | 0.02188 | 0.0077 | 0.0078 | 0.0001 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.01193 |
| 1.5        | 0.01193 | 0.0022 | 0.0021 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.00192 |

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

## 4 - Discussão dos resultados

Os valores calculados para as curvas de dispersão de fonons nas três principais direções de simetria,  $[100]$ ,  $[110]$  e  $[111]$ , função distribuição de frequências  $g(\nu)$ , calor específico molar  $C_V(T)$  da rede e temperatura de Debye  $\Theta(T)$  para os dez metais fcc estudados acham-se apresentados graficamente nas figs. 2 a 49, comparados sempre que possível a dados experimentais. A seguir, consideramos separadamente os resultados obtidos para cada metal.

### Cobre

As curvas de dispersão calculadas para o cobre (figs. 2 e 3), considerando interações até a segunda camada de íons vizinhos, concordam satisfatoriamente com os resultados experimentais de Svensson et al (39), à exceção de pequenas dis-

crepâncias nos ramos longitudinais nas direções  $[110]$  e  $[111]$  para valores altos do vetor de onda.

Não há resultados experimentais aos quais comparar a curva de distribuição de frequências obtida teoricamente (fig. 4). Os resultados para o calor específico foram comparados, na fig. 5, aos valores medidos por Martin (9), após subtraída destes a contribuição eletrônica  $\gamma T$ , com  $\gamma = 0,69 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$  (46).

A curva  $\Theta(T)$  calculada (fig. 6) apresenta valores aproximadamente 3% abaixo dos experimentais, reproduzindo-lhes a forma.

#### Prata

Há boa concordância entre os valores calculados e os resultados experimentais de Kamitakahara e Brockhouse (40) para as curvas de dispersão (figs. 7 e 8), exceto por diferenças da ordem de 4% na metade superior do ramo  $L \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right]$ ,  $\xi_i = aq_i/2\pi$ . Como não se dispõe de resultados experimentais para as frequências longitudinal e transversal no limite  $\vec{\xi} = (1,0,0)$  da zona de Brillouin, utilizou-se os dados mais próximos,  $\nu_L(0,8,0,0)$  e  $\nu_T(0,8,0,0)$ , no cálculo das constantes de força para primeiros e segundos vizinhos mais próximos.

Os valores de  $C_v(T)$  computados a partir de  $g(\nu)$  (fig. 9) são comparados na fig. 10 aos resultados de Meads et al (47), onde para o cálculo da contribuição eletrônica empregou-se  $\gamma = 0,65 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$  (48).

Como para o cobre, a curva computada teoricamente para  $\Theta(T)$  (fig. 11) reproduz bem o comportamento da curva experimental, com valores aproximadamente 3% mais baixos do que os obtidos a partir de  $C_v$  experimental.

#### Ouro

Como não se dispõe de curvas de dispersão experimen-

tais para o ouro, as interações foram limitadas à camada mais próxima de íons vizinhos, de forma a determinar as constantes de força através das constantes elásticas; as curvas de dispersão teóricas estão nas figs. 12 e 13 e a distribuição de frequências na fig. 14.

Para efeito de comparação conta-se apenas com as medidas de  $C_v(T)$ ; os resultados experimentais de Geballe e Giauque (49) - tendo-se utilizado  $\gamma = 0,74 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$  para calcular a parcela eletrônica subtraída destes - acham-se na fig. 15 comparados à curva teórica.

Verifica-se na fig. 16 que o comportamento das curvas teórica e experimental para  $\theta(T)$  coincidem, com um desvio máximo de 4,4% a  $90^\circ\text{K}$ .

#### Alumínio

Para o estudo do alumínio foram utilizados os dados experimentais de Stedman e Nilsson (41) para as curvas de dispersão a  $80^\circ\text{K}$ ; assim, os parâmetros de entrada para este metal (quadro 2) correspondem a  $80^\circ\text{K}$  e não à temperatura ambiente, como ocorre para os restantes dados lá indicados. Melhor concordância geral foi obtida para as curvas de dispersão (figs. 17 e 18) empregando duas frequências longitudinais correspondentes a extremos da zona de Brillouin. A maior diferença entre os valores teóricos e experimentais é então observada para os ramos transversais nas três principais direções de simetria, sendo no máximo da ordem de 6 a 7%.

A distribuição de frequências calculada acha-se na fig. 19. Os poucos pontos experimentais apresentados na fig. 20 para comparação com os resultados para  $C_v(T)$  foram obtidos de Giauque e Meads (50); para  $\gamma$  empregou-se  $1,37 \text{ mJ. mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$  (51).

A curva teórica para  $\theta(T)$  (fig. 21) difere pouco dos valores experimentais entre  $50$  e  $100^\circ\text{K}$ , enquanto uma discre-

pância maior próxima a  $T = 30^\circ\text{K}$  pode indicar a inadequabilidade do presente modelo a essa temperatura ou um maior erro experimental.

## Níquel

As interações interiônicas foram estendidas à terceira camada mais próxima para que se obtivesse uma melhor reprodução das curvas de dispersão experimentais do níquel; também em função dessa maior concordância geral, a escolha do segundo par de frequências de entrada para o cálculo das constantes de força desse metal (quadro 2) não obedeceu ao critério geral, isto é, pontos nos extremos da zona de Brillouin. Os resultados teóricos assim obtidos (figs. 22 e 23) ajustam-se satisfatoriamente às medidas experimentais de Birgeneau et al (42), com maior discrepância para o ramo  $T_1[100]$  e vetores de onda próximos aos limites da zona de Brillouin na direção  $[111]$ . A concordância é melhor nos ramos longitudinais do que nos transversais. Observe-se que Birgeneau et al empregaram um modelo axialmente simétrico com interações até a quinta camada vizinha no "fitting" de seus resultados, enquanto que com a inclusão da interação elétron-íon limitamos a consideração das interações à terceira camada.

Três diferentes curvas experimentais para  $g(\nu)$  versus  $\nu$  são disponíveis, correspondentes às medidas de Tchernoplekov et al (52), Brugger (53) e Mozer et al (54), e diferem consideravelmente entre si. Assim, o resultado teórico foi comparado às três na fig. 24 - aquelas respectivamente representadas por --, oo e oo, em escala arbitrária; o modelo não reproduz completamente nenhuma delas, mas descreve aproximadamente seus comportamentos gerais.

Como o níquel é ferromagnético abaixo de  $631^\circ\text{K}$ , aos valores experimentais de Busey e Giaugue (55) para o calor específico foi subtraída (56), além da contribuição eletrônica

co usual  $\gamma T$  ( $\gamma = 7,05 \text{ mJ cal}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$ ), a contribuição das ondas de spin  $C_m = 8,8 \times 10^{-2} T^{3/2} \text{ mJ mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ ; a curva  $C_v(T)$  acha-se na fig. 25.

A curva teórica para  $\theta(T)$  (fig. 26) reproduz a forma dos resultados experimentais determinados por Rayne e Kemp (56) a partir das medidas de Busey e Giaugue (55); os valores calculados são aproximadamente 7% mais baixos do que os experimentais.

## Platina

A curva de dispersão de fonons, calculada para interações até os segundos vizinhos mais próximos, apresenta concordância satisfatória (figs. 27 e 28) com os resultados de Dutton et al (43), exceção feita ao ramo  $T$  [110], cujos valores tornam-se insatisfatórios próximo ao limite da zona de Brillouin; o comportamento peculiar do ramo  $T_1$  da direção [110] não ficou explicado pelo presente cálculo. Dutton et al precisaram empregar 26 parâmetros disponíveis para reproduzir suas curvas experimentais.

A fig. 29 apresenta a curva obtida para a distribuição de frequências. Os resultados para  $C_p(T)$  acham-se na fig. 30. Dois diferentes conjuntos de determinações experimentais de  $\theta(T)$ , devidos a Shoemaker e Rayne (57) e a Clusius et al (58) acham-se apresentados - respectivamente por  $\circ$  e  $\Delta$  - na fig. 31; os resultados teóricos ajustam-se melhor aos de Clusius et al; a curva calculada apresenta, porém, um limite de saturação a alta temperatura que não concorda com nenhum dos resultados experimentais. Esse comportamento pode ser atribuído a fortes interações elétron-fonon ou efeitos anarmônicos, não considerados no presente modelo.

## Paládio

Uma melhor reprodução dos resultados experimentais de Miller e Brockhouse (44) exigiu considerar interações até os

terceiros vizinhos mais próximos. A concordância é muito boa (figs. 32 e 33), com exceção do ramo  $T_1$  da direção  $[110]$  e de poucos vetores também nessa direção de simetria. Miller e Brockhouse utilizaram 26 parâmetros para obter resultados não muito diversos.

A distribuição de frequências acha-se na fig. 34. Valores experimentais de  $C_v(T)$  foram obtidos de Pickard e Simon (59) e Clusius e Schachinger (60), subtraindo-lhes a contribuição eletrônica com  $\gamma = 13,0 \text{ mJ cal}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$ , e acham-se na fig. 35 junto aos resultados teóricos.

A curva teórica para  $\theta(T)$  (fig. 36) apresenta um limite de saturação a alta temperatura, enquanto os valores experimentais tendem a crescer; esse comportamento, que pode ser observado também no estudo da platina, pode provavelmente ser explicado se a forma apropriada da superfície de Fermi for levada em conta.

## Tório

A reprodução dos resultados experimentais de Reese et al (45) para as curvas de dispersão (figs. 37 e 38) é satisfatória a menos da direção  $[111]$ , para a qual observa-se grande discrepância na região de altas frequências. Considerando-se que o tório é um supercondutor, com forte interação elétron-fonon, enquanto que o presente modelo atribui um comportamento de elétrons livres aos elétrons de condução, e considerando ainda que Reese et al necessitaram de 24 parâmetros no "fitting" de seus resultados, aqui reduzidos a cinco, esse resultado é bom.

Na ausência de dados experimentais para  $C_v$ , limitamo-nos a apresentar as curvas calculadas para  $g(\nu)$ ,  $C_v(T)$  e  $\theta(T)$ , nas figs. 39 a 41.

## 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 os primeiros vizinhos mais próximos. Os resultados obtidos para o cálcio estão nas figs. 42 a 45 e para o estrôncio nas figs. 46 a 49. Gurskii e Krasko (61), Animalu (62) e Swaroop et al (63) estudaram teoricamente a dinâmica de redes desses metais. Nossos resultados para as curvas de dispersão estão mais próximos dos calculados por Gurskii e Krasko; cinco valores numéricos disponíveis das frequências por eles computadas estão representados nas figs. 42 e 46 para comparação.

## 5 - Conclusão

Apresentamos nas páginas anteriores a dinâmica de redes e propriedades térmicas de vários metais fcc para os quais existem em geral dados experimentais sobre as relações de dispersão, constantes elásticas e capacidades térmicas da rede. Um estudo crítico dos resultados aqui apresentados mostrou que em média as frequências de fonons obtidas teoricamente não diferem muito das experimentais e que a máxima discrepância entre os dois resultados costuma ocorrer em pontos da zona de Brillouin próximos ao limite da zona.

Embora a curva  $\theta(T)$  não constitua um índice muito seguro da validade do modelo, ela fornece um teste independente, de modo que foi calculada para todos os metais. Verificou-se que reproduzem relativamente bem o comportamento das curvas experimentais. Um desvio da ordem de 2 a 3% a altas temperaturas é consequência de não termos, para o cálculo de propriedades térmicas, computado as constantes de força na temperatura mais apropriada (zero graus Kelvin).

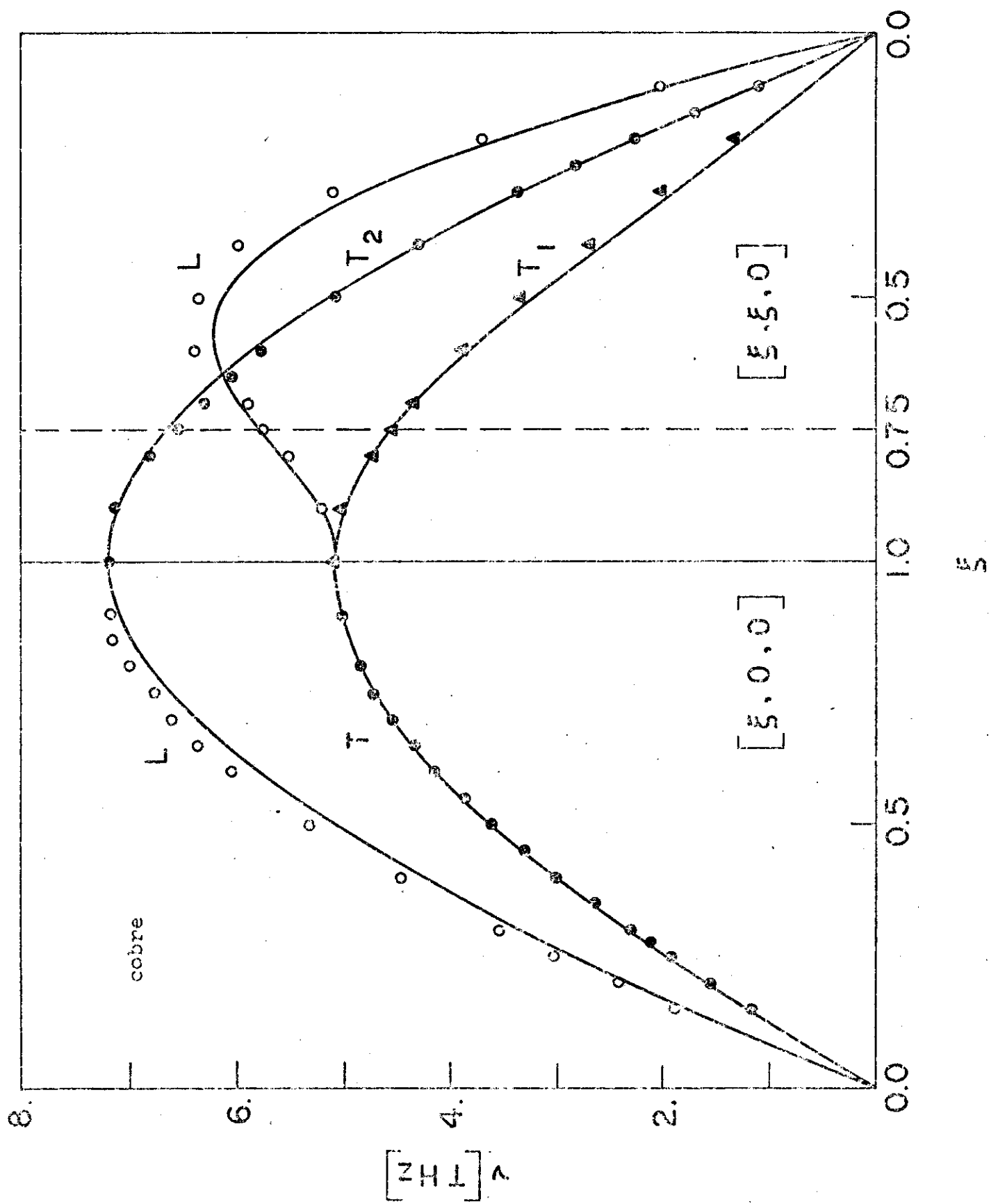
O presente estudo indica que este modelo, baseado na hipótese de que a interação entre os íons pontiformes é axialmente simétrica e que a interação elétron-ion é governa-

da por um potencial coulombiano blindado de longo alcance, foi bem sucedido. Anteriormente, alguns pesquisadores, como Lehman et al (14), L hteerkorva (64) e Bajpai e Neelakandan (26) tentaram também desenvolver modelos fenomenológicos em bases similares. Enquanto os trabalhos de Lehman et al e L hteerkorva ignoram a interação elétron- ion, Bajpai e Neelakandan incluíram esse termo no formalismo de Sharma e Joshi (19), que falha ao não prever a periodicidade das ondas na rede.

Em conclusão, podemos dizer que o presente modelo é consistente matematicamente e fisicamente. Ele cont m poucos parâmetros e prediz a dinâmica de redes de quase todos os metais fcc com relativo sucesso. Observe-se também que esquemas similares tiveram sucesso no estudo de metais bcc e hcp.

A única modificação possível seria considerar a blindagem eletrônica com base em outras aproximações (65) para a função dielétrica.

Fig. 2



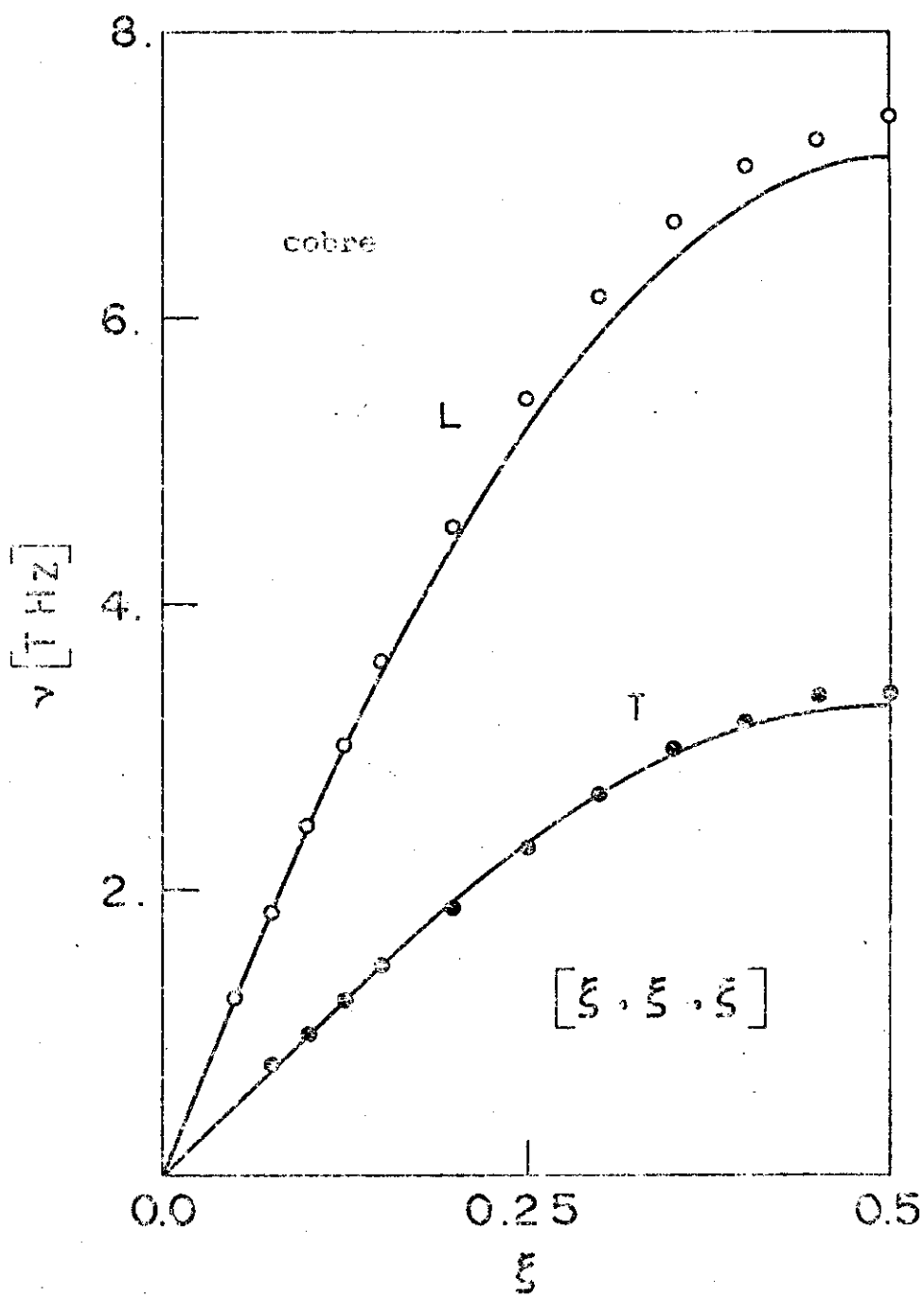
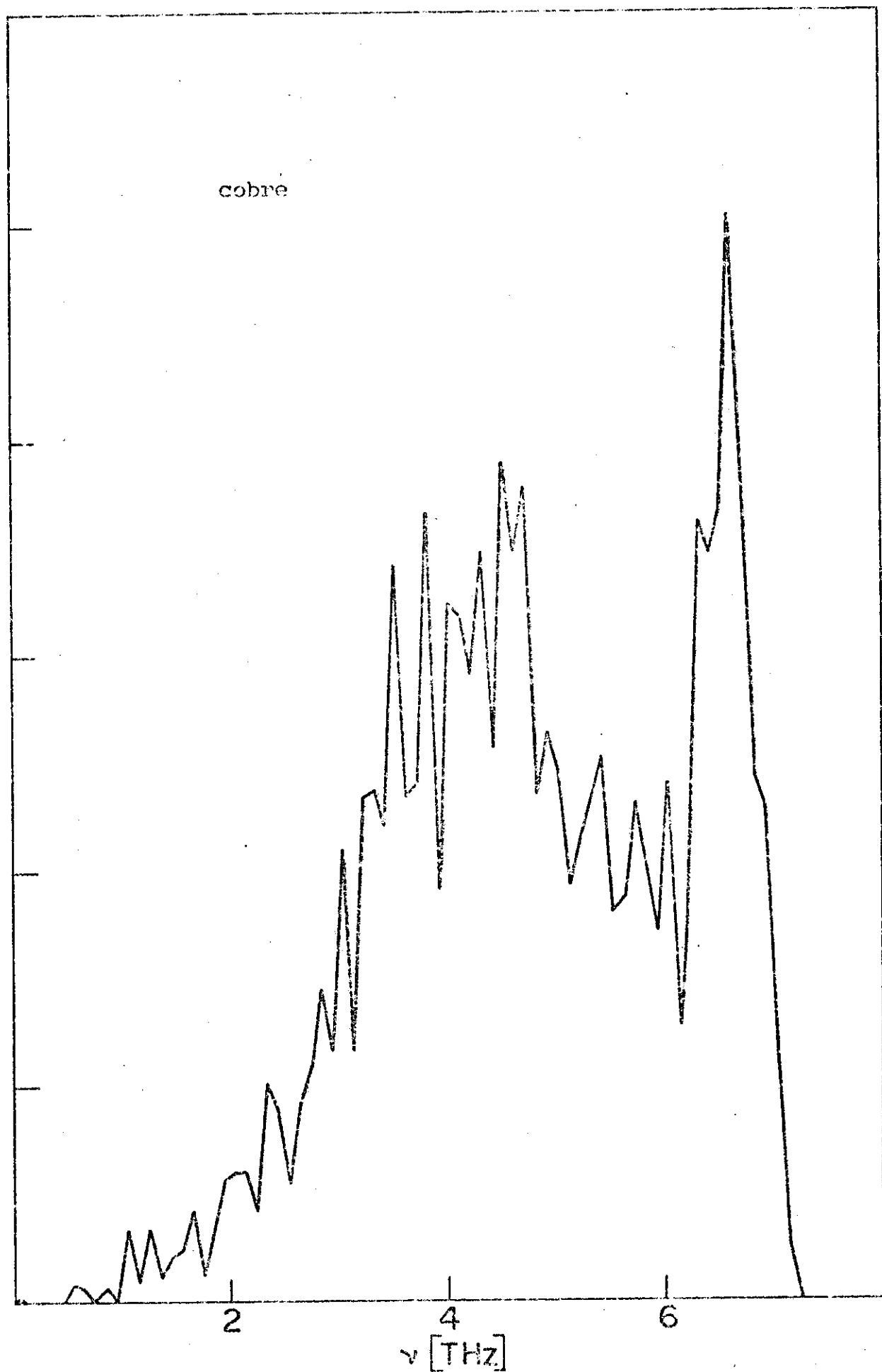


Fig. 3

Fig. 4

g( $\nu$ ) [ESCALA ARBITRÁRIA]

cobre



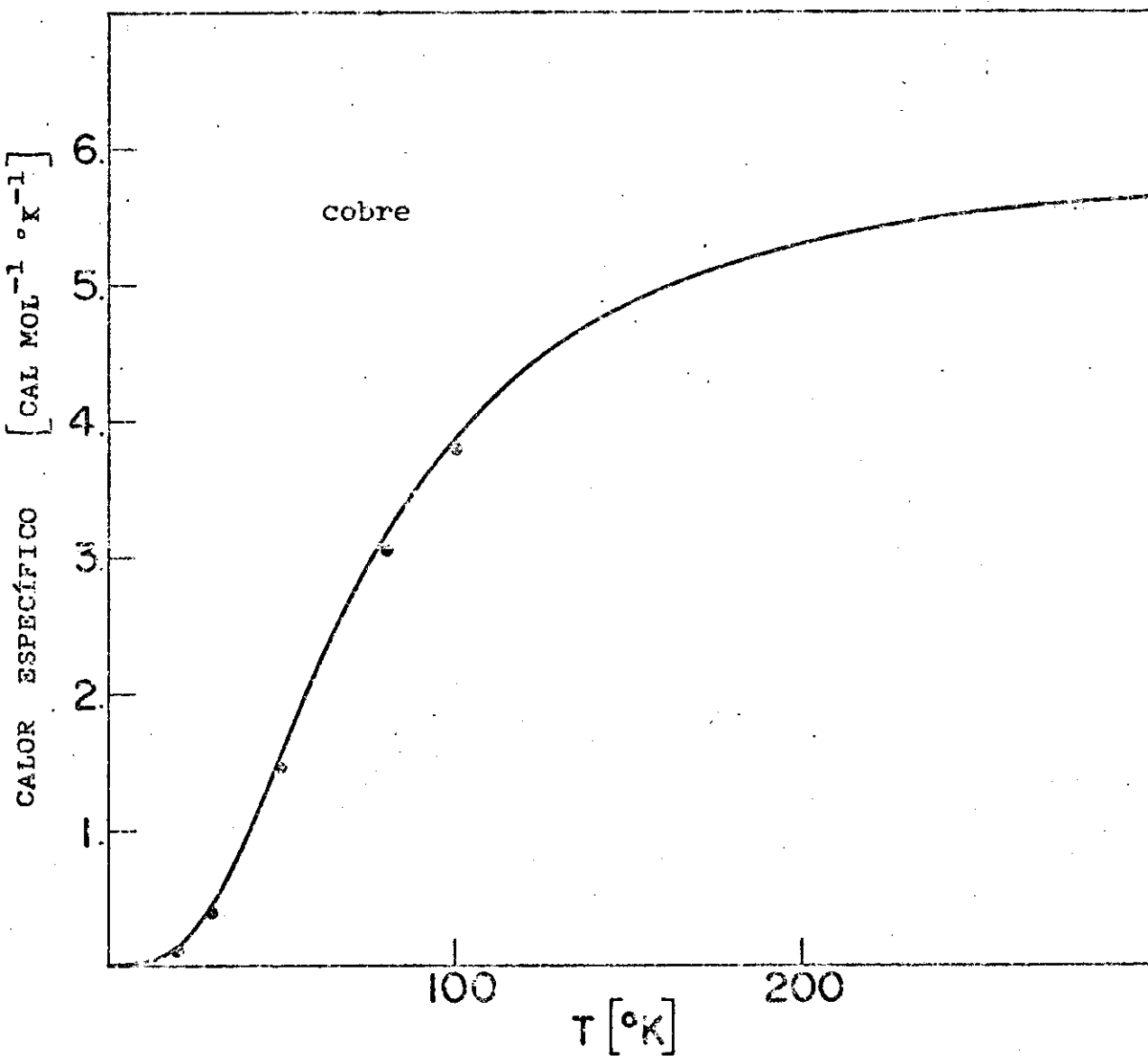


Fig. 5

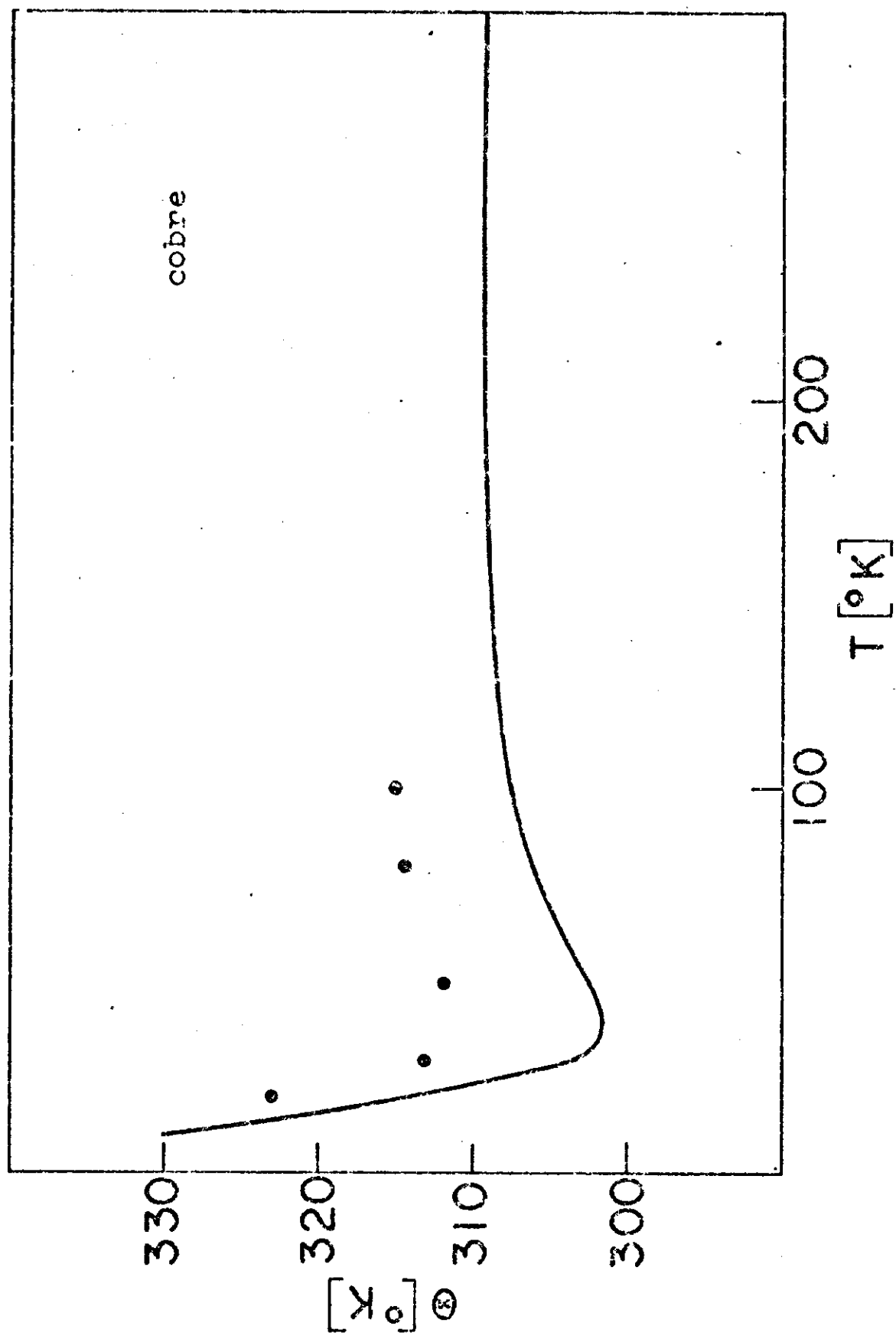


Fig. 6

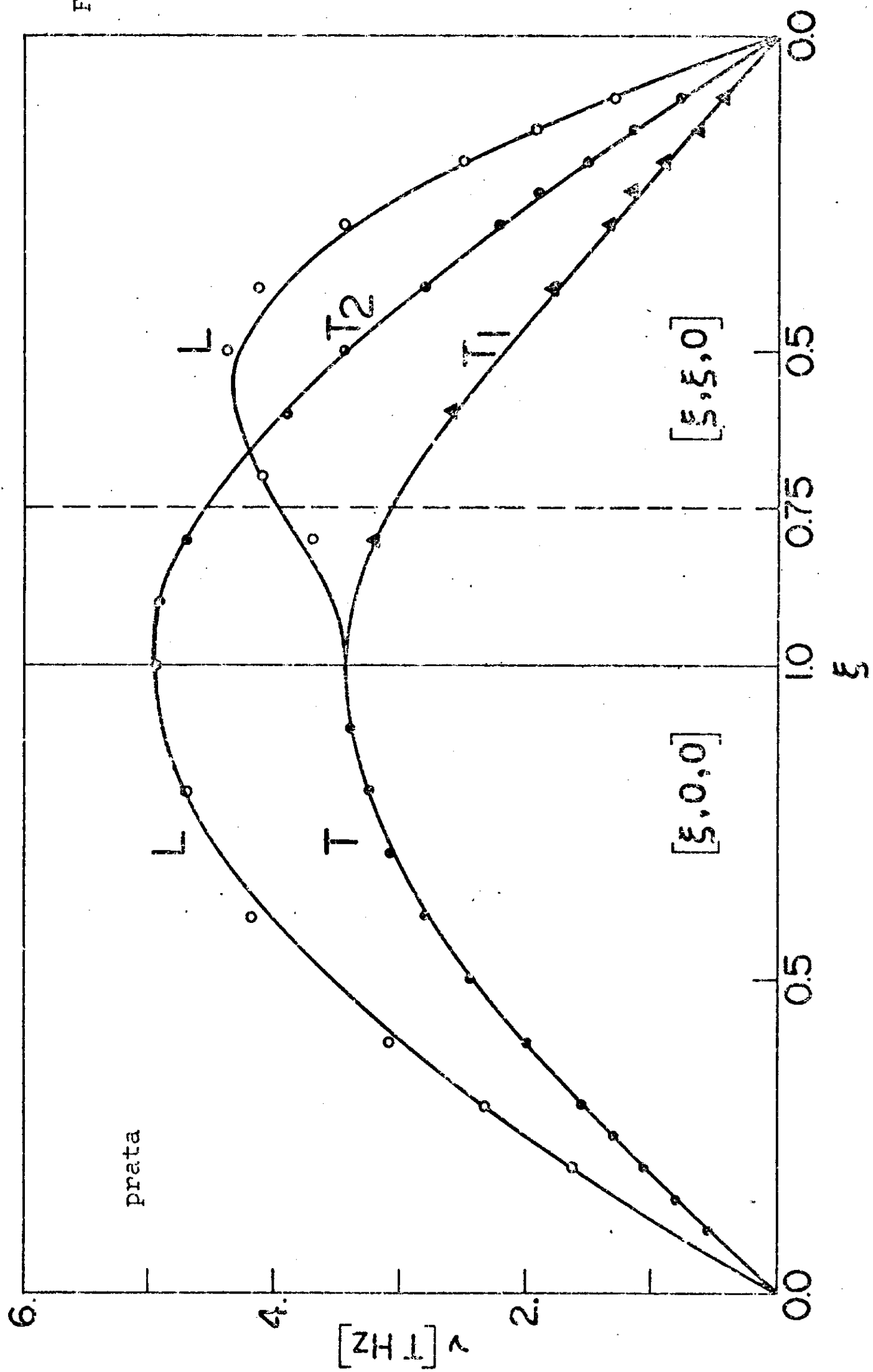


Fig. 7

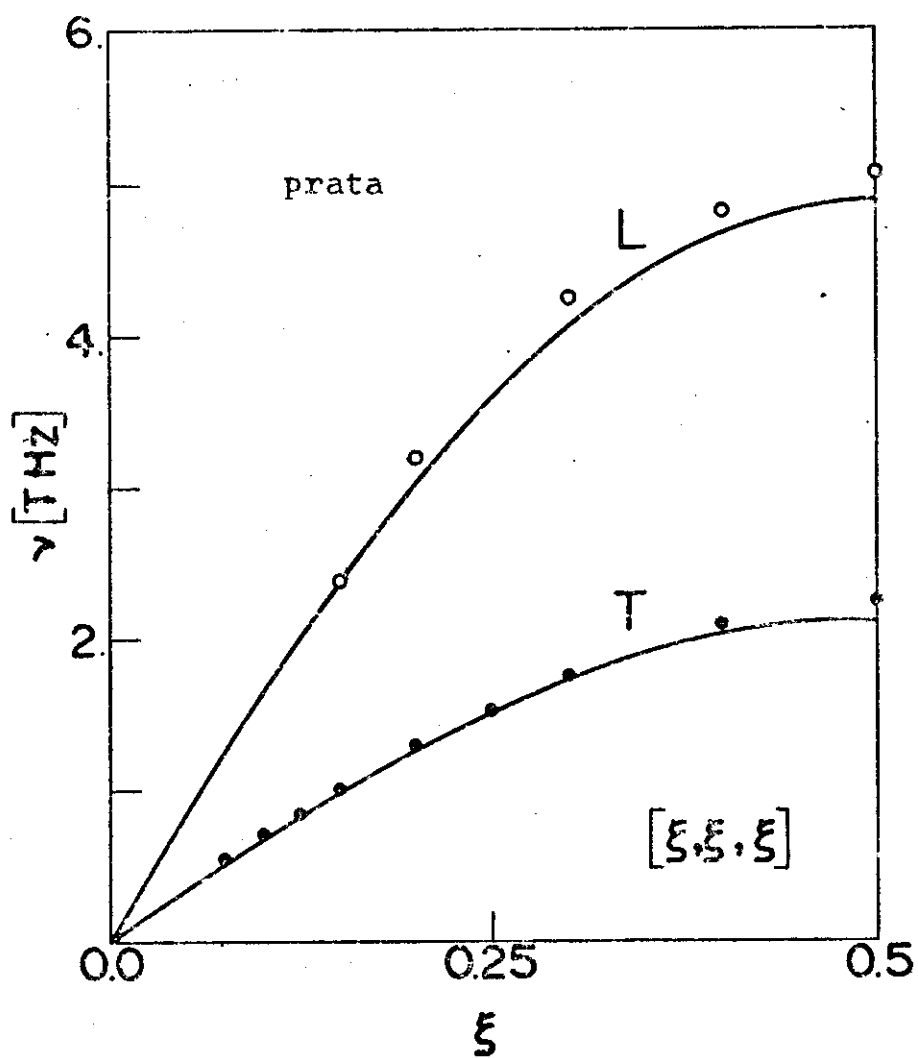


Fig. 8

Fig. 9

$g(\nu)$  [ESCALA ARBITRÁRIA]

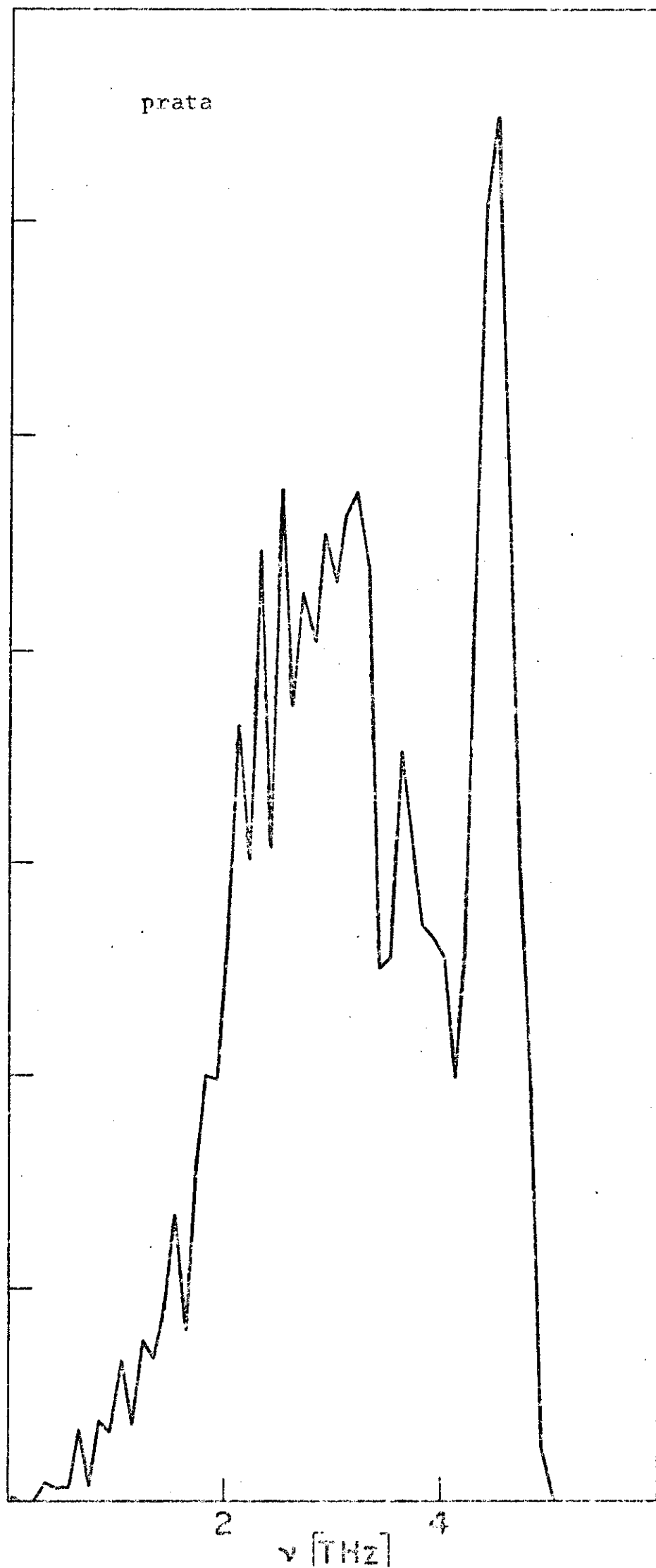


Fig. 10

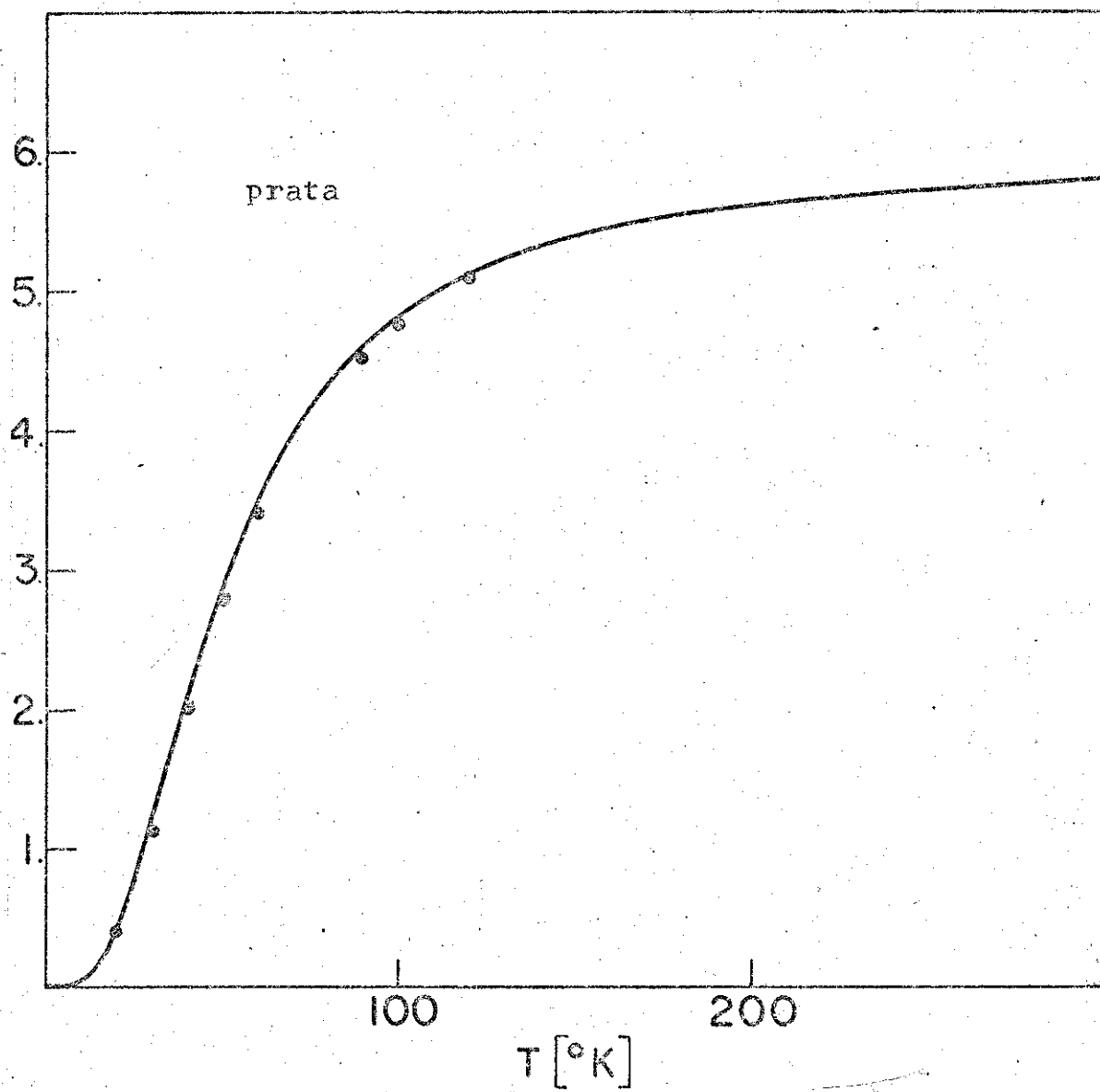
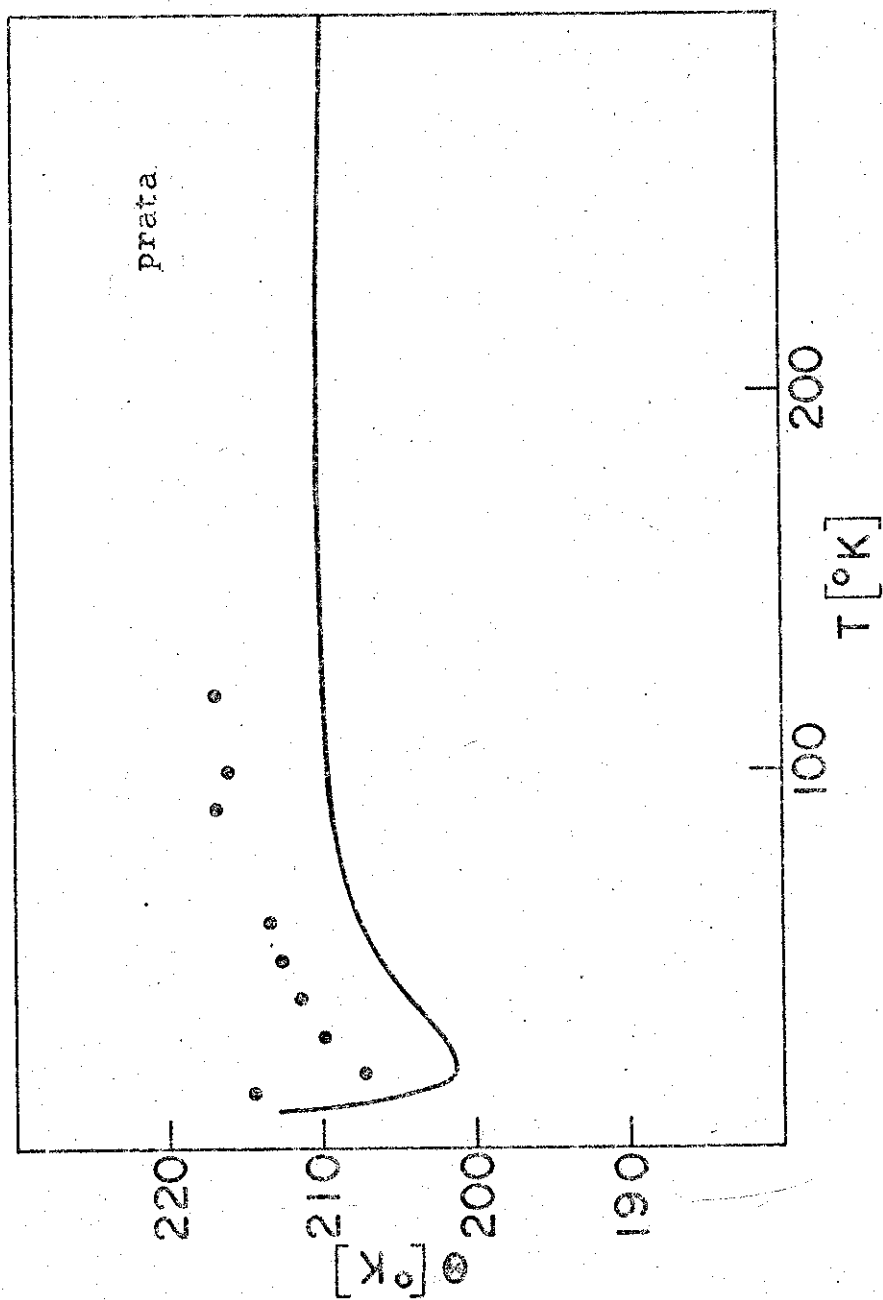
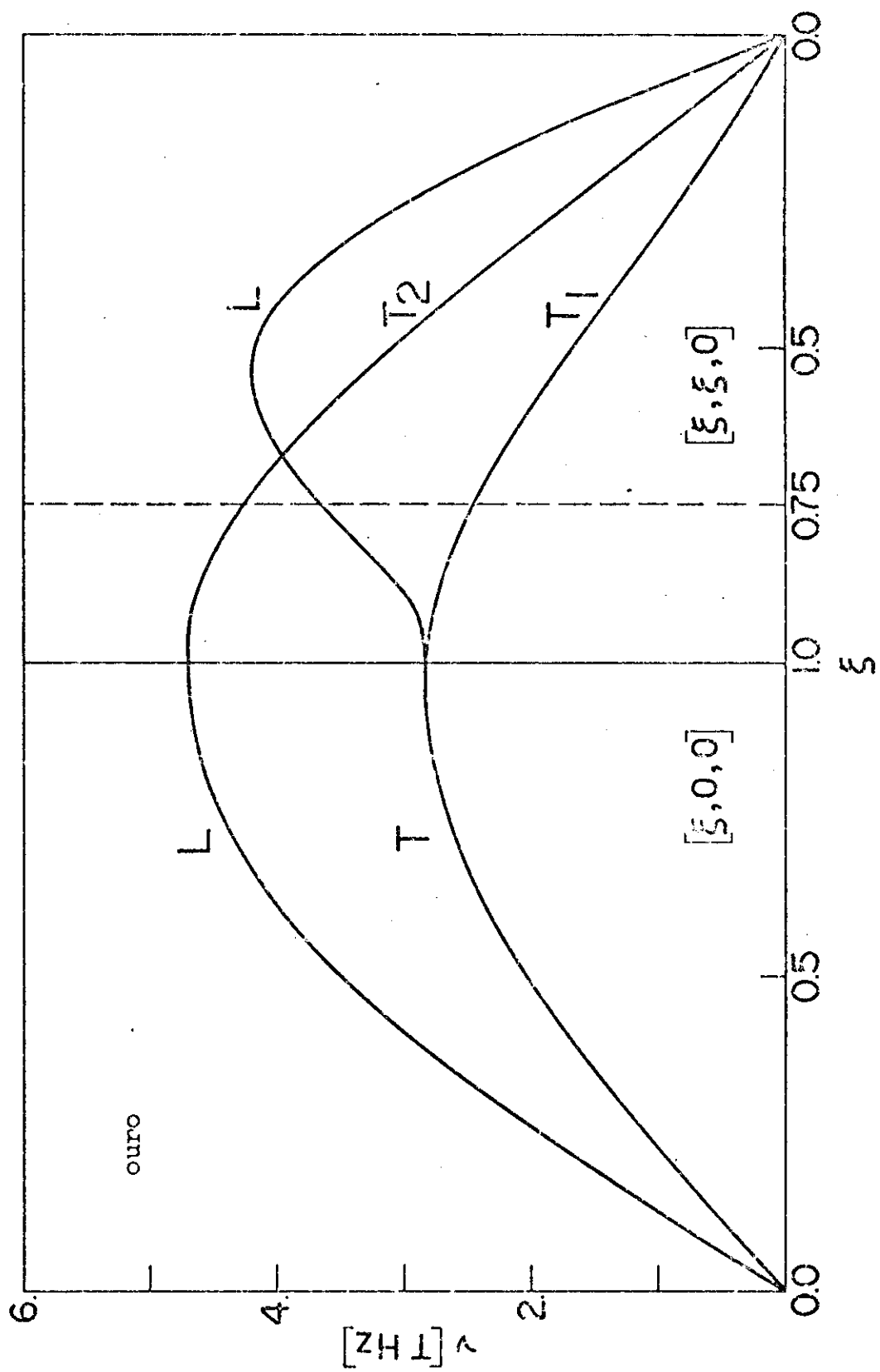


Fig. 11





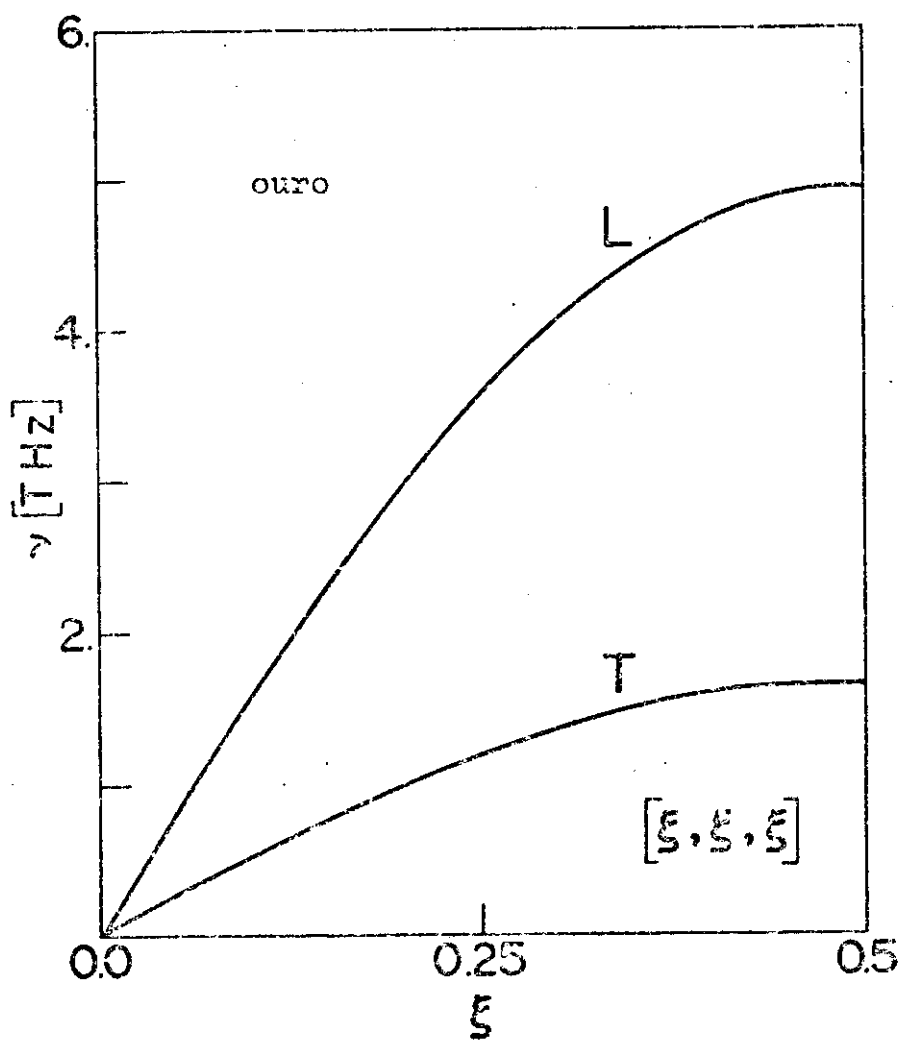


Fig. 13

Fig. 14

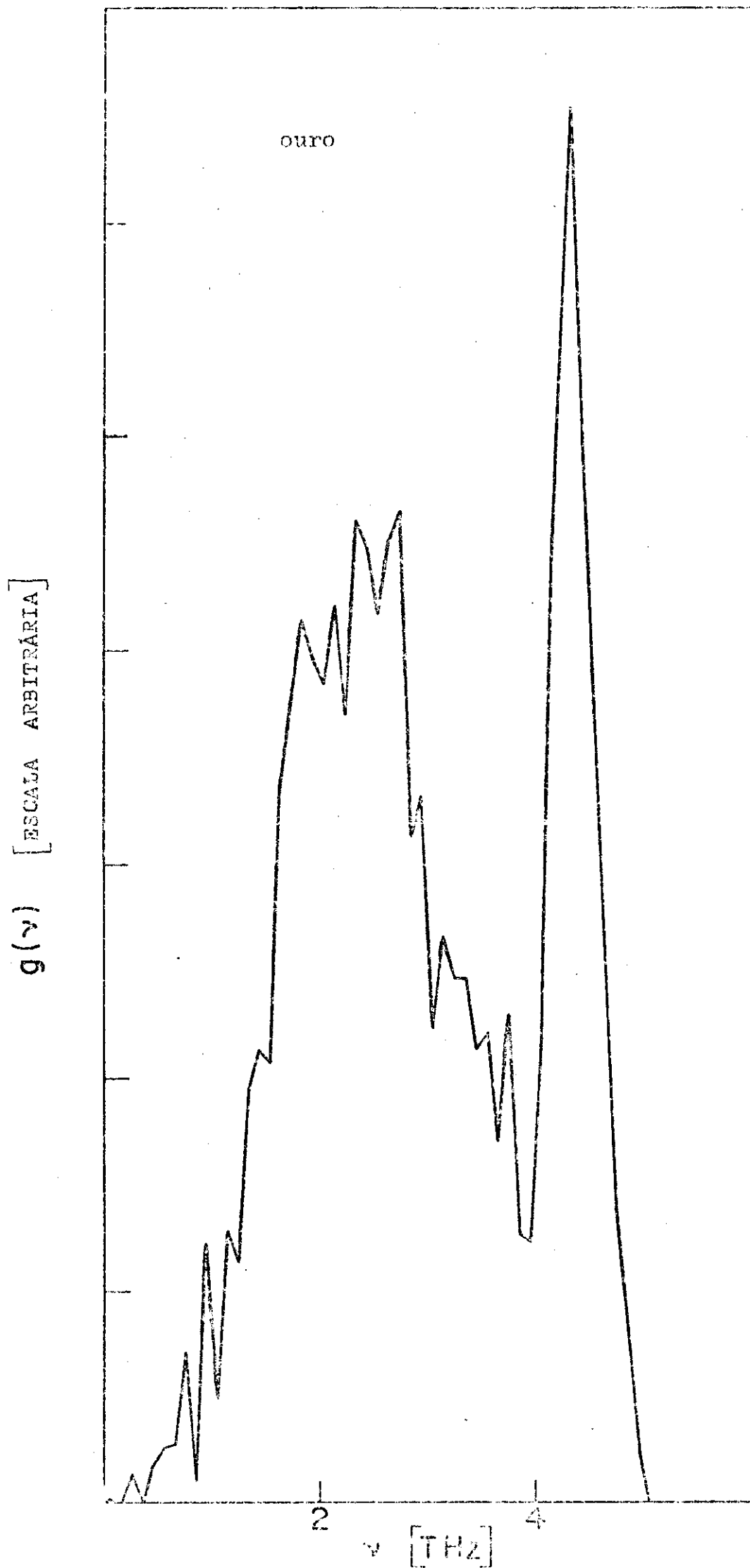
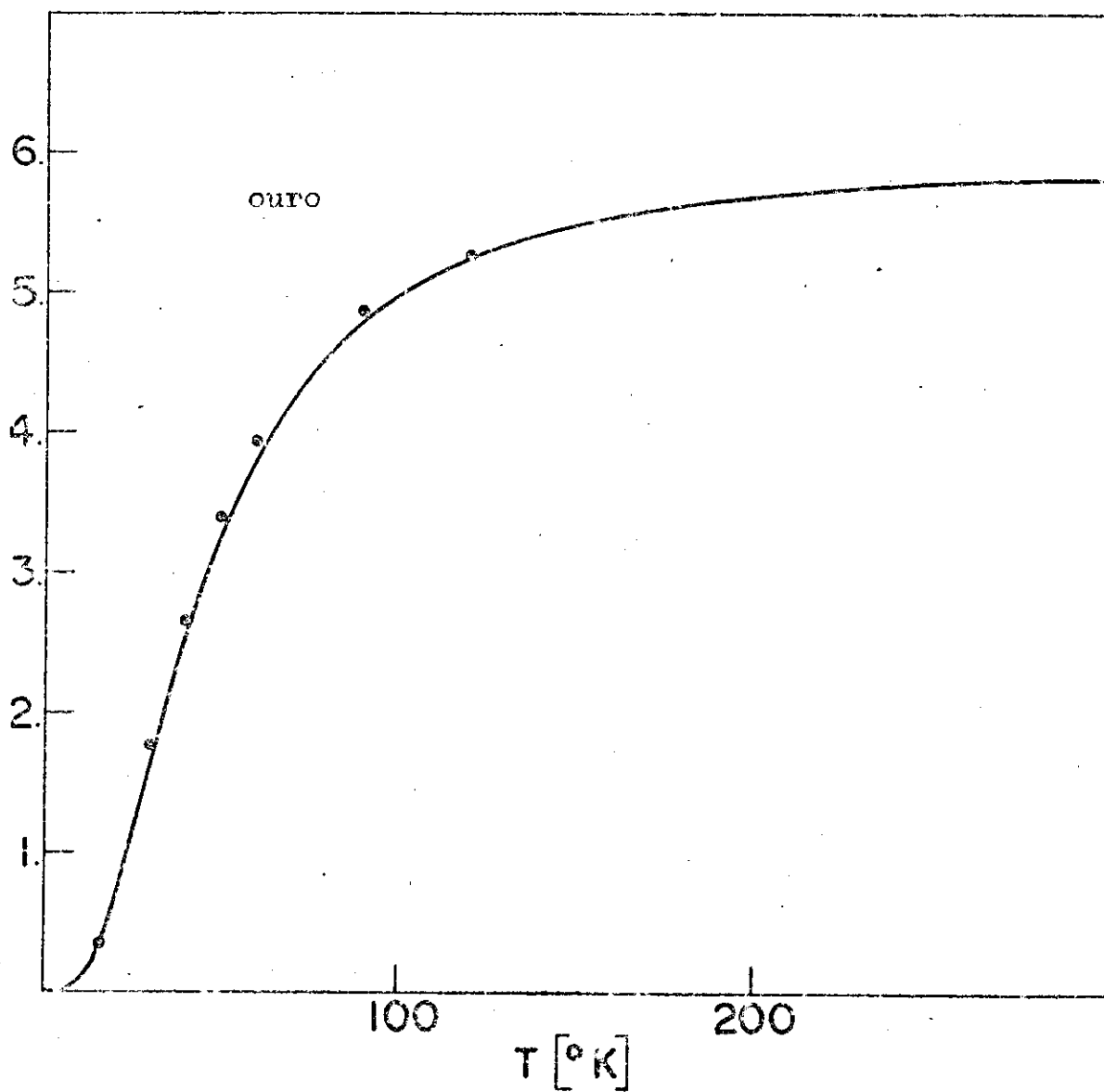


Fig. 15



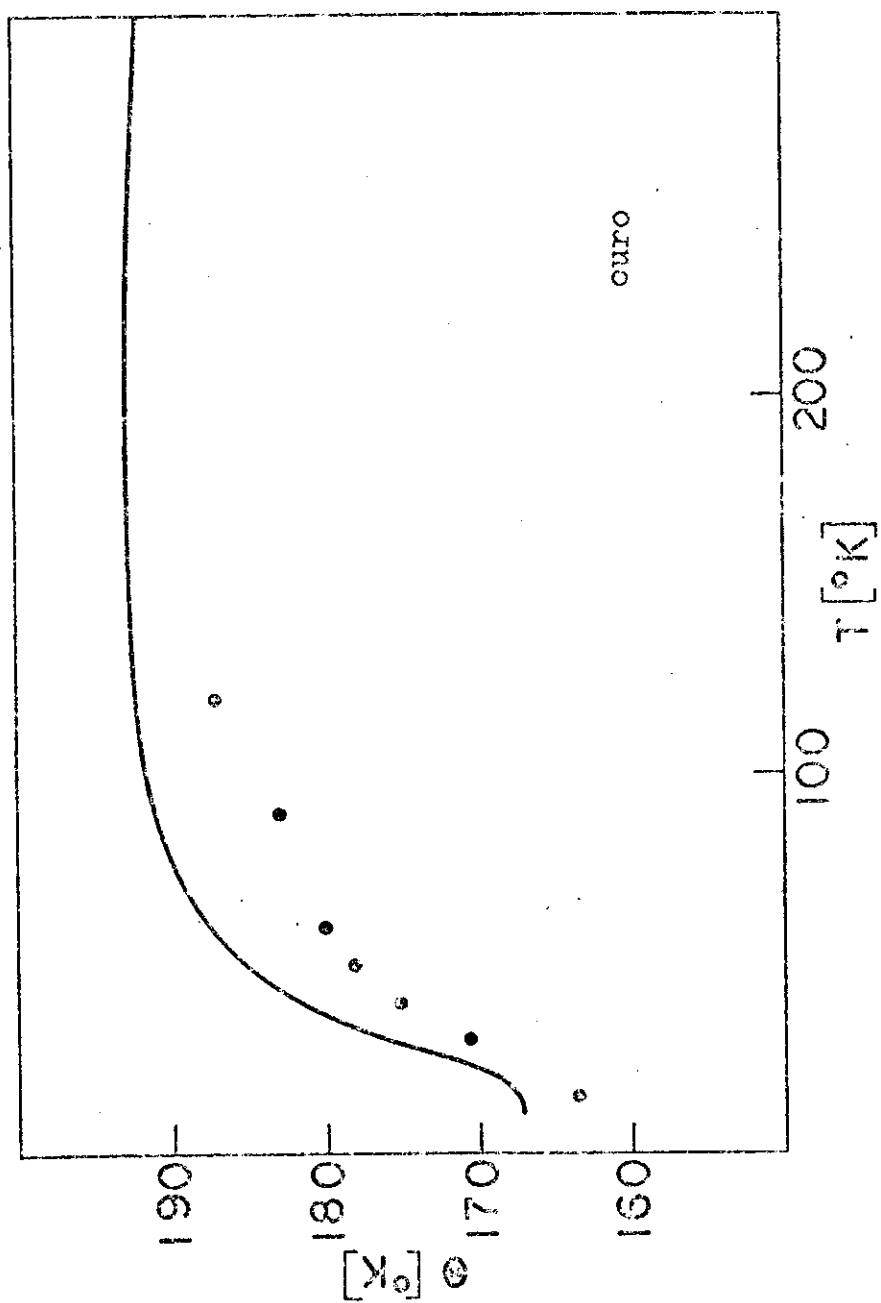
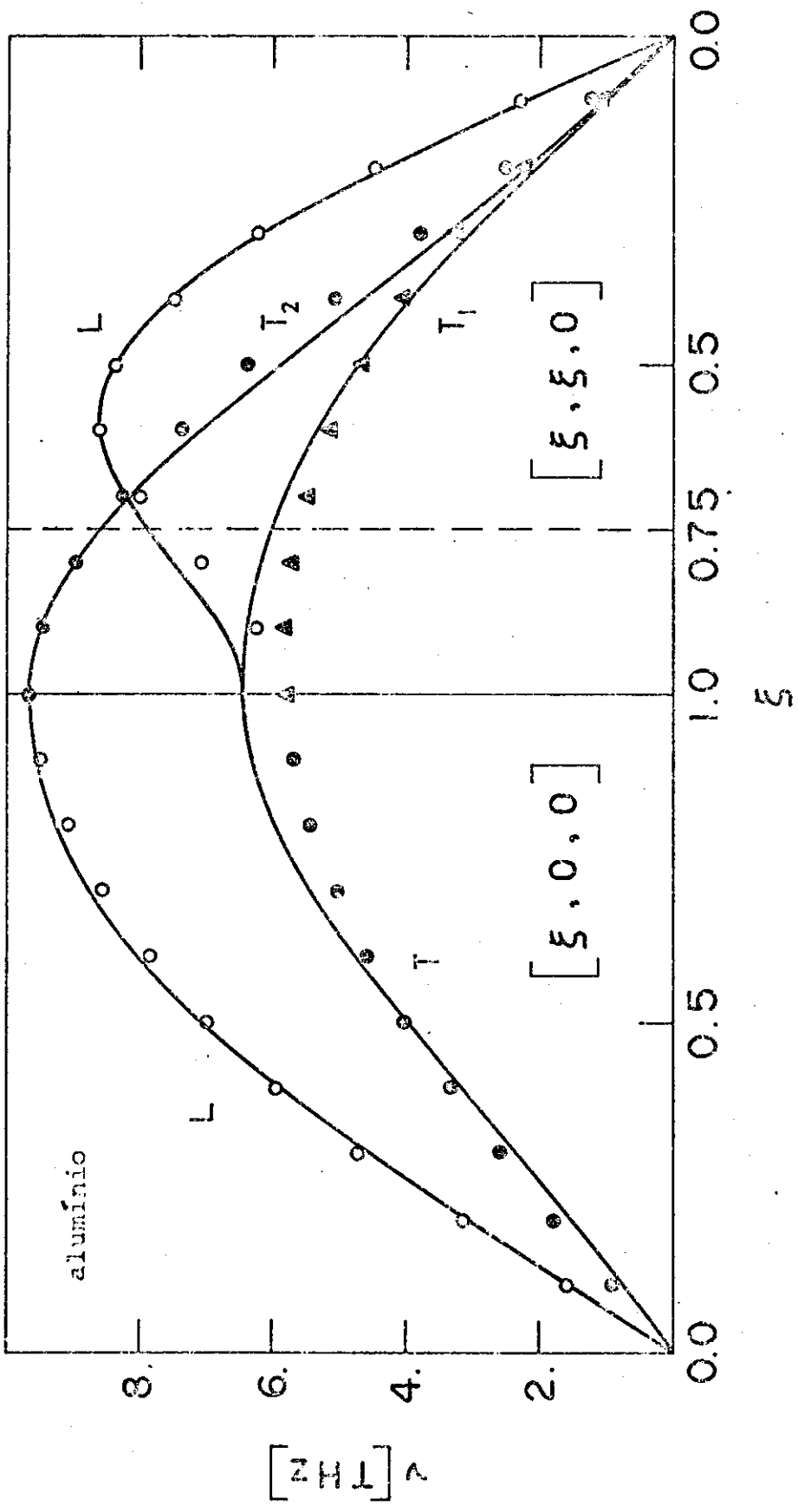


Fig. 16

Fig. 17



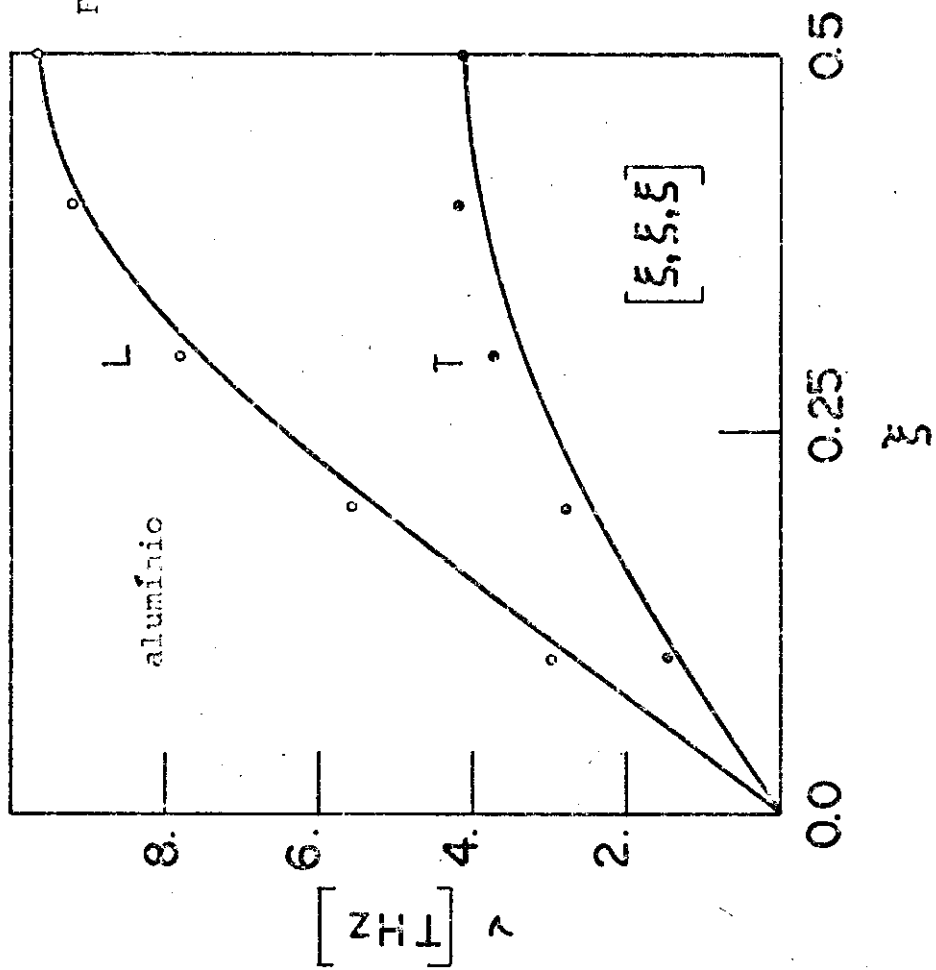


Fig. 18

Fig. 13

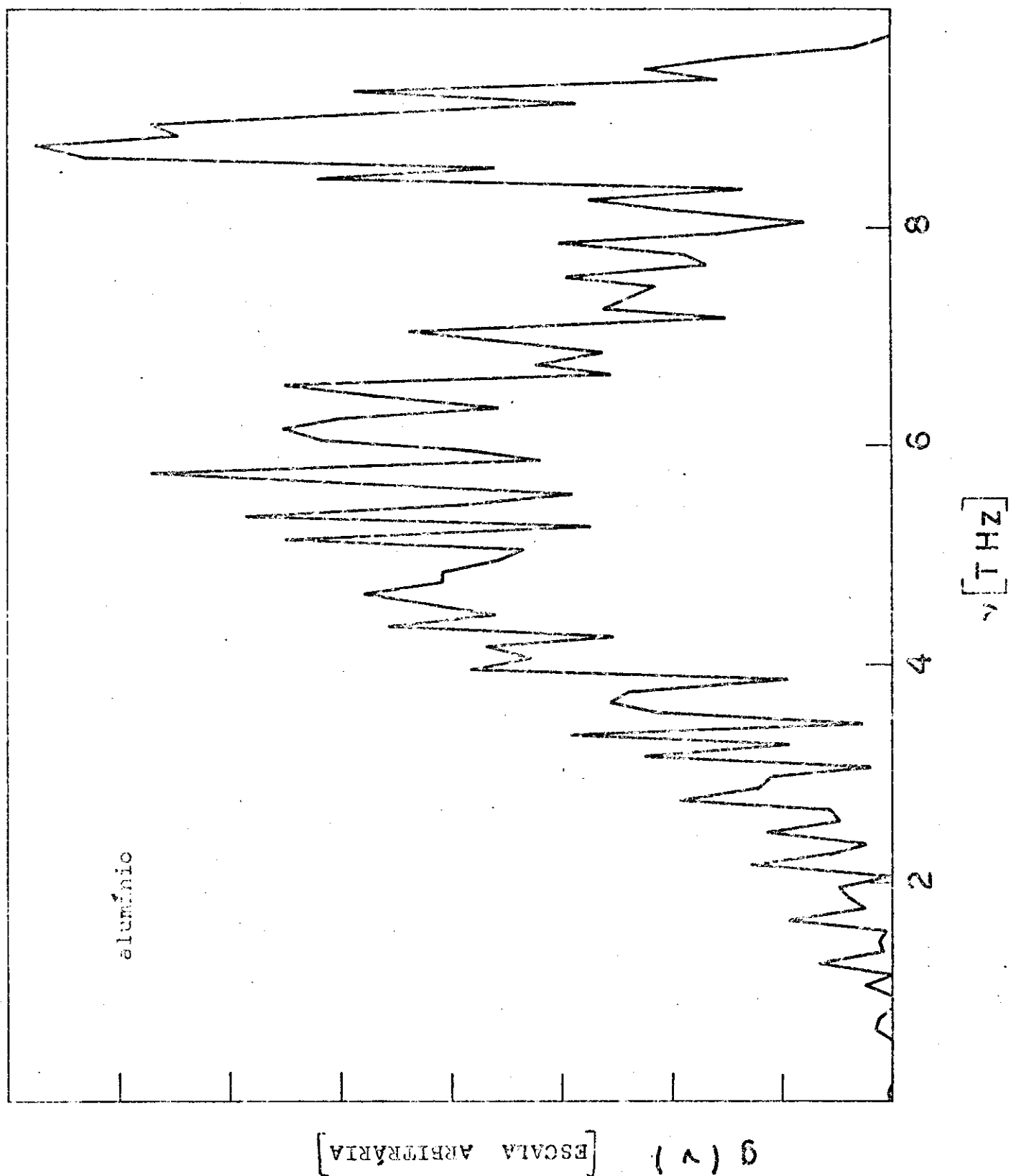


Fig. 20

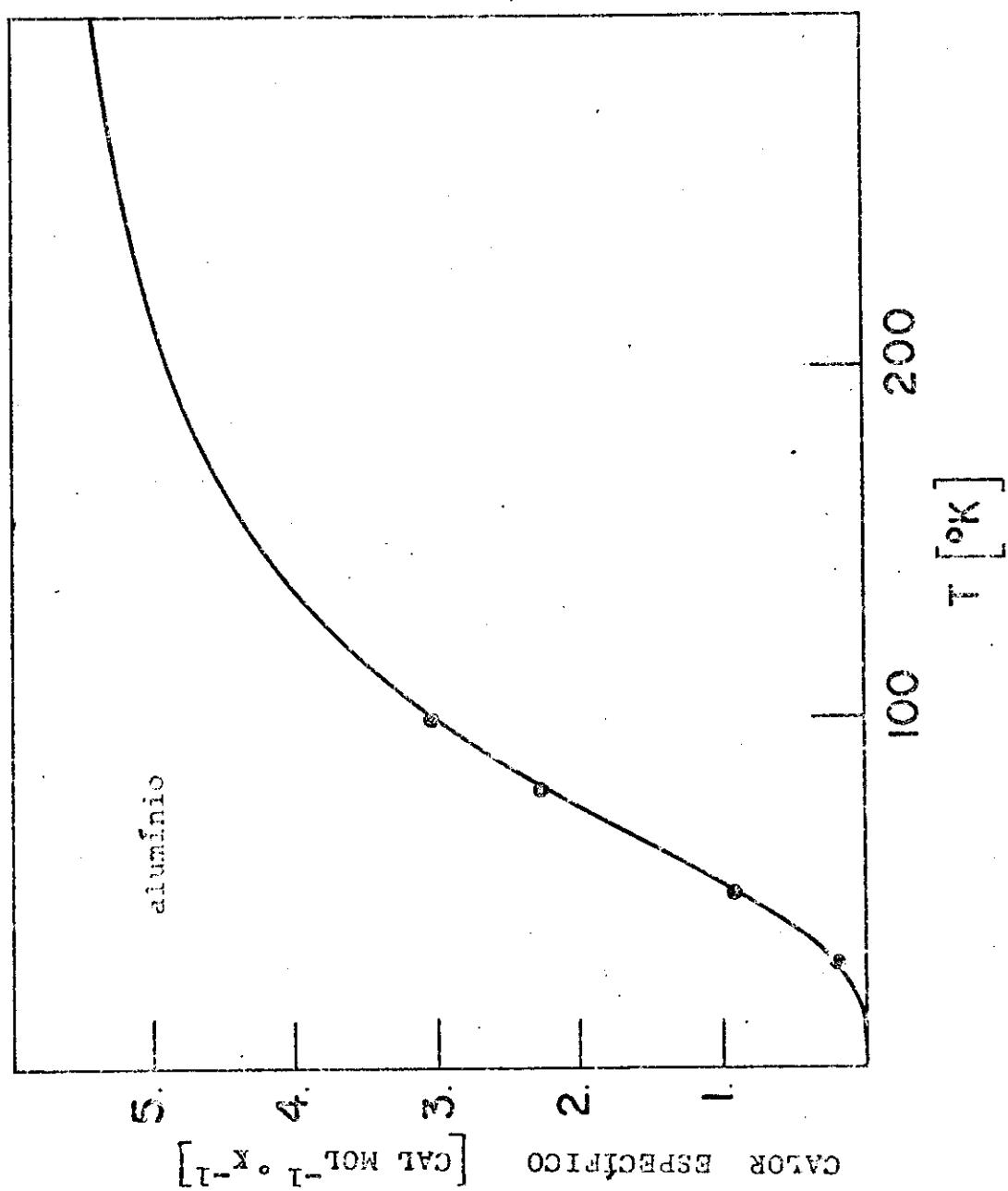
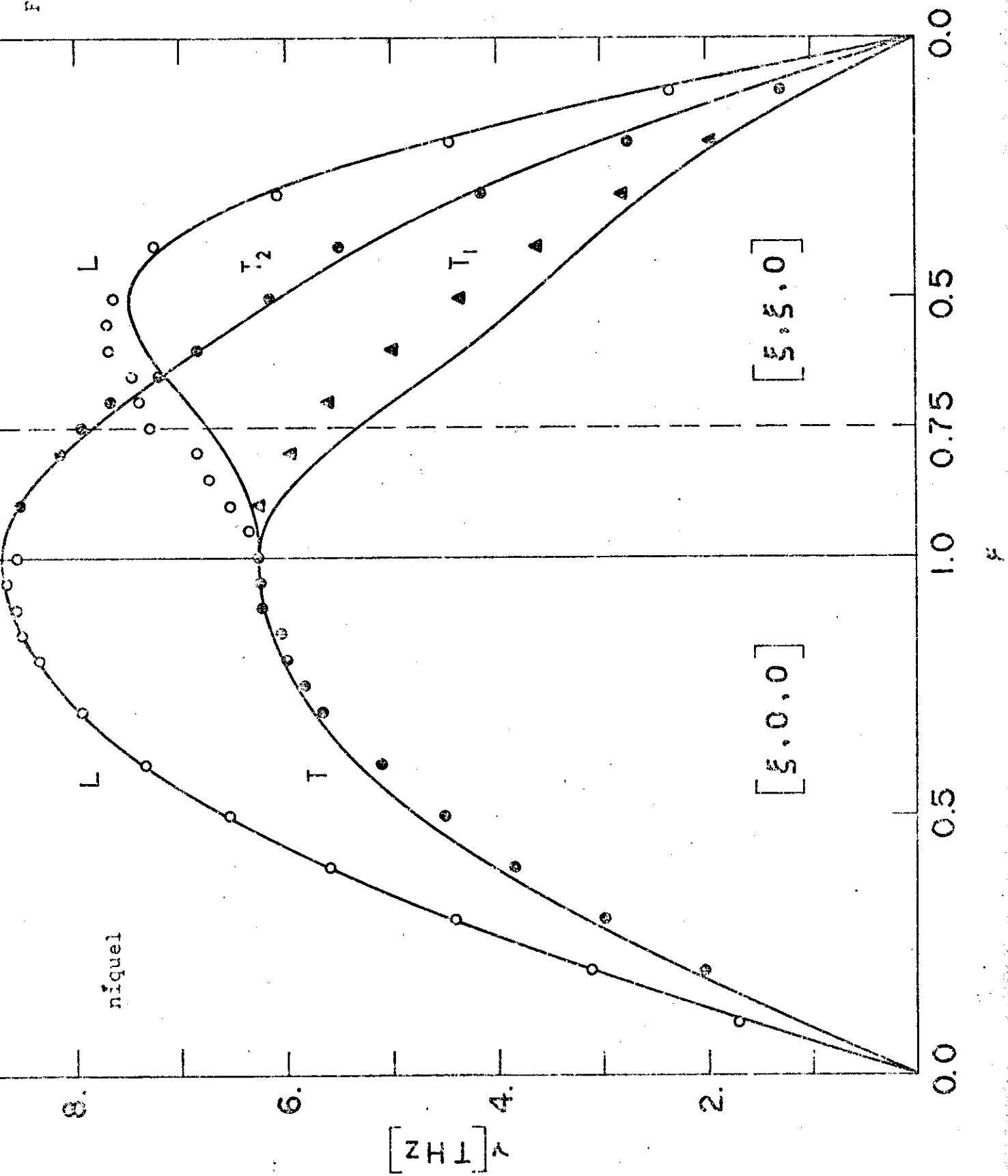


Fig. 22



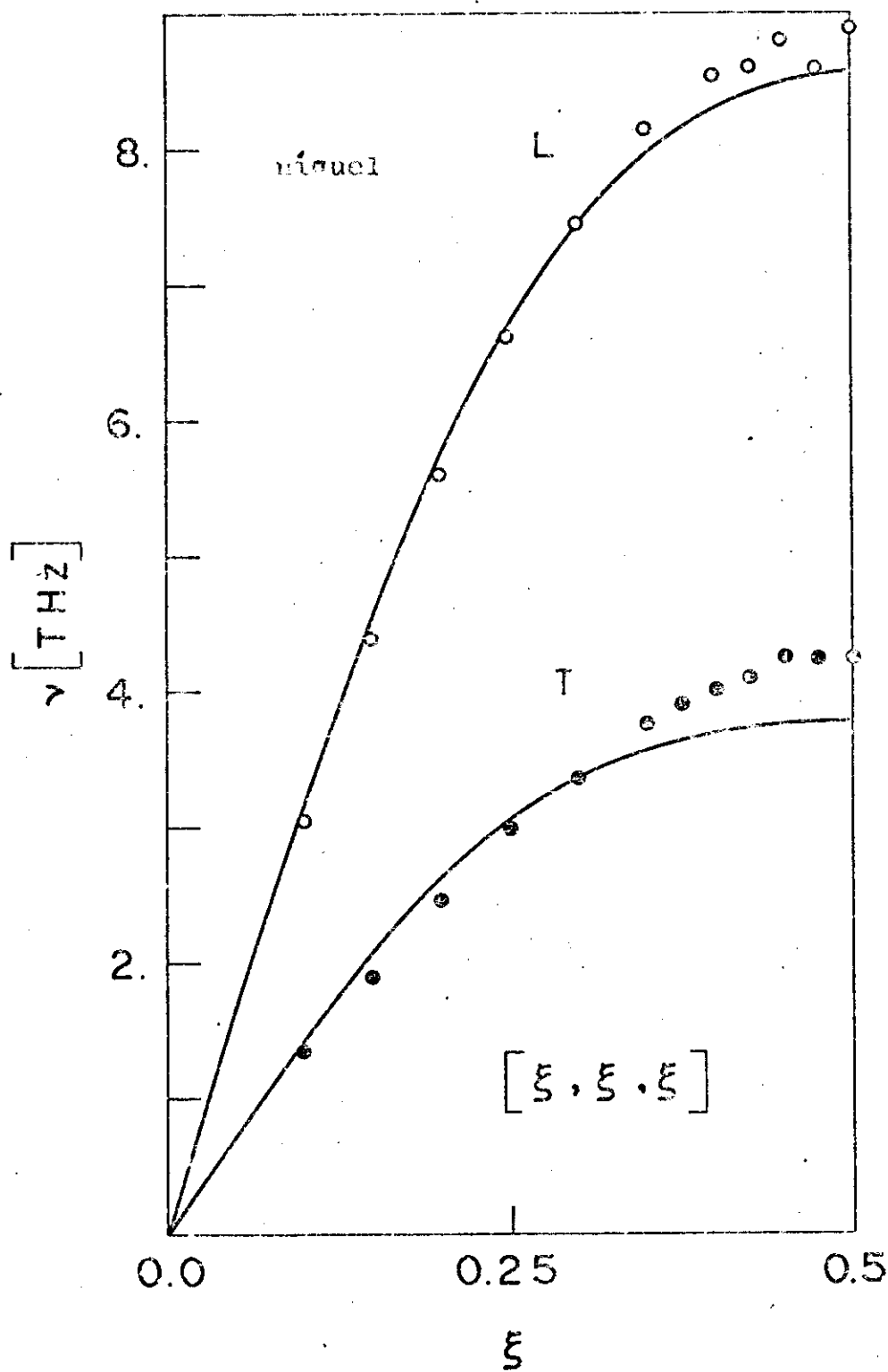


Fig. 23

ESCALA ARBITRARIA

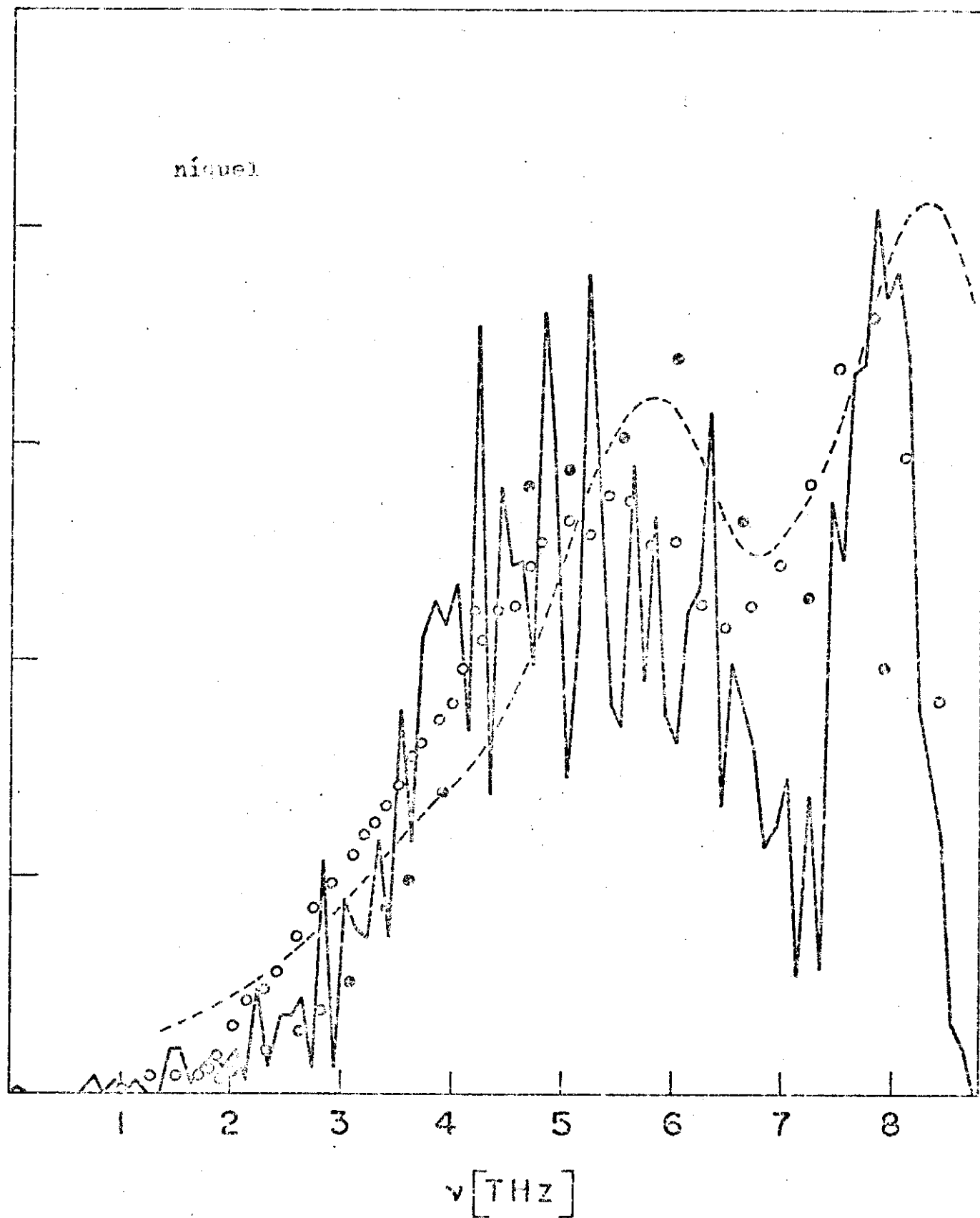


Fig. 25

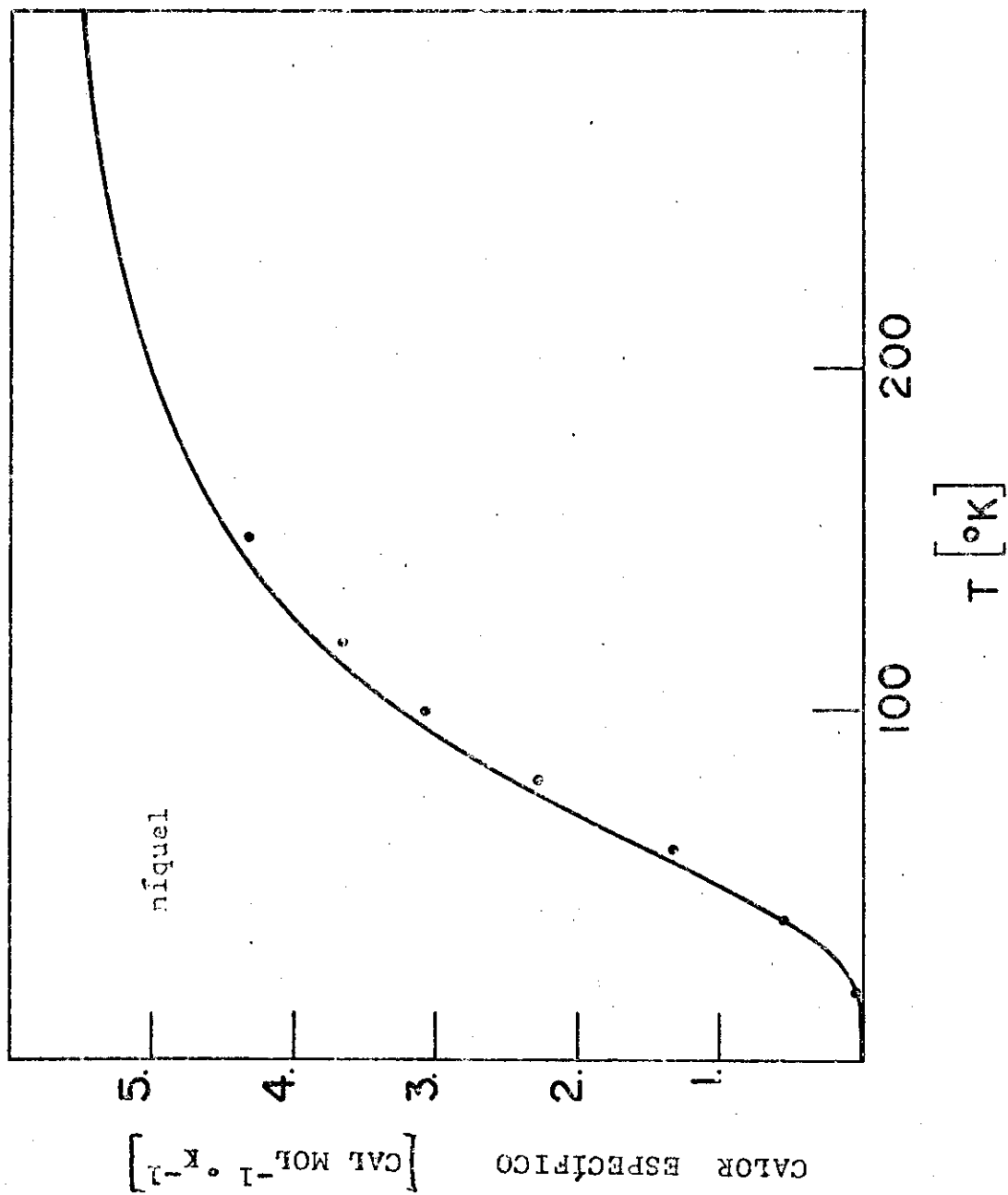


Fig. 28

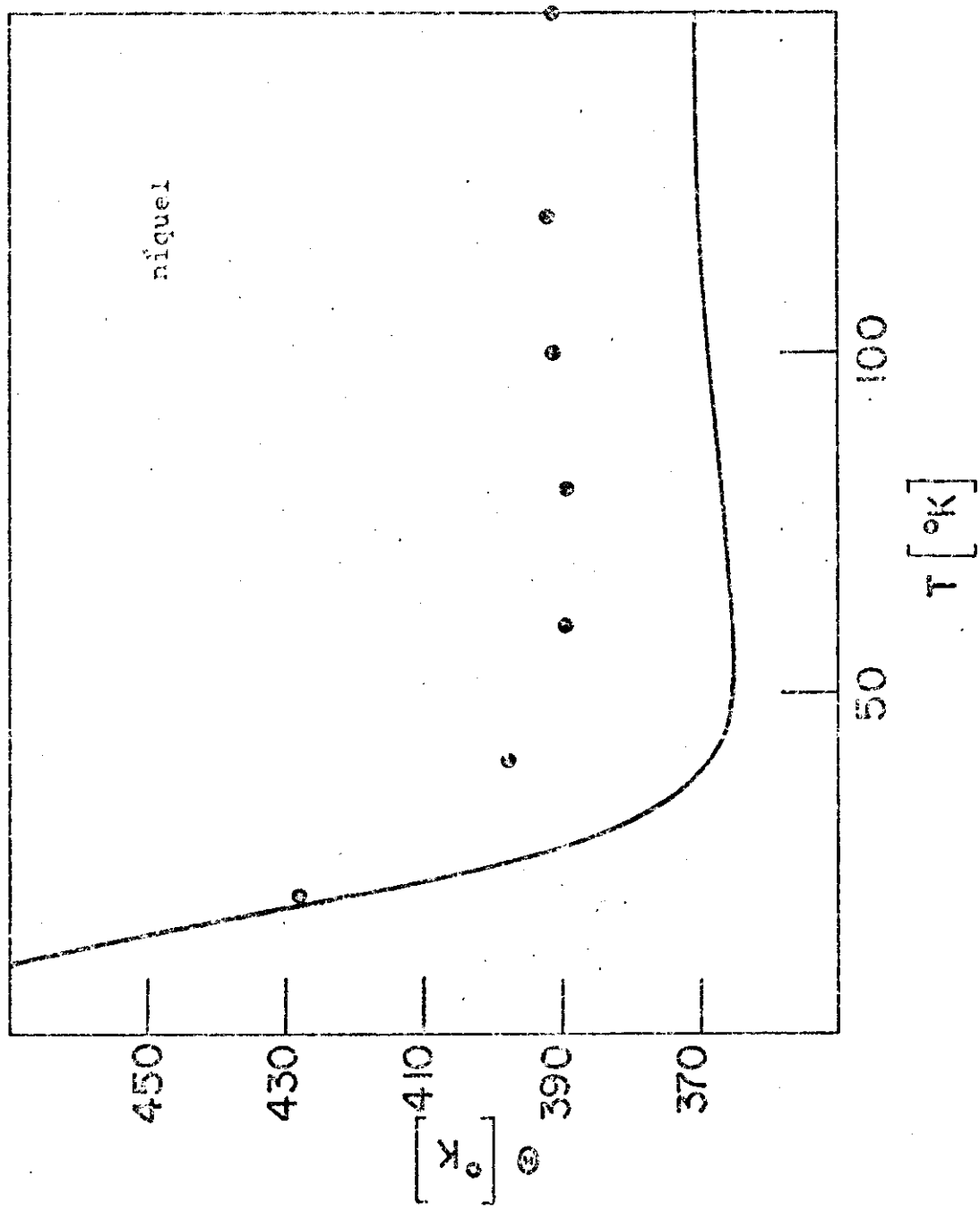
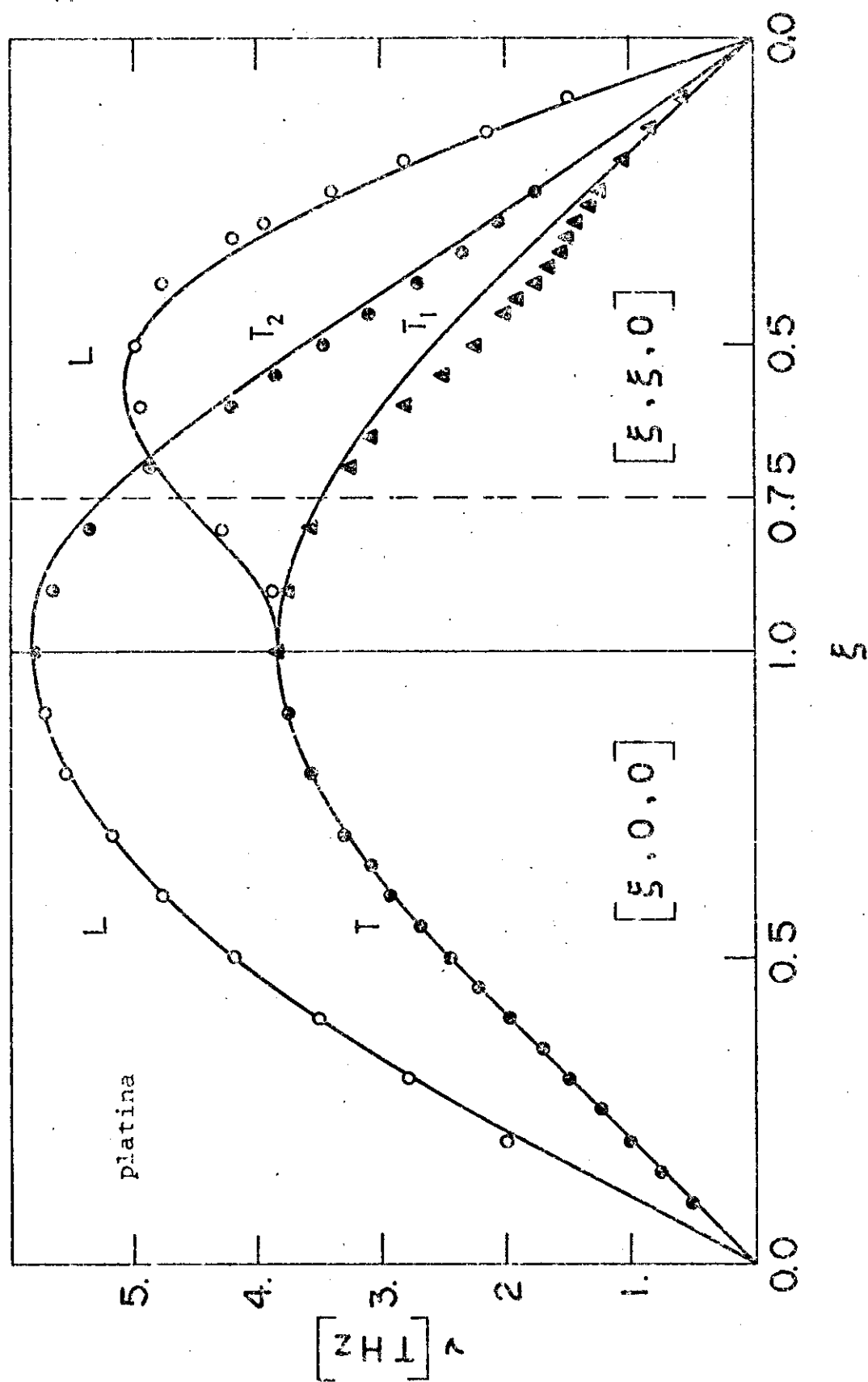


Fig. 27



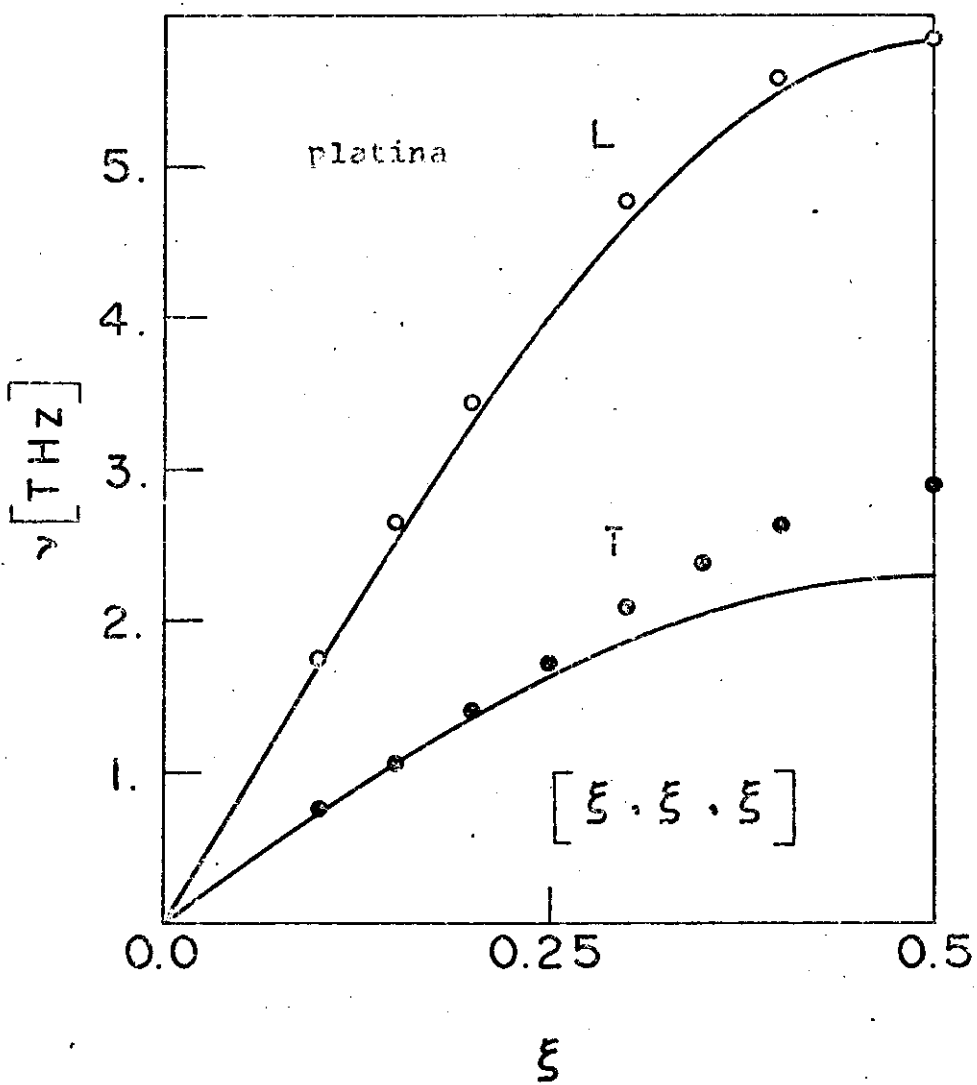
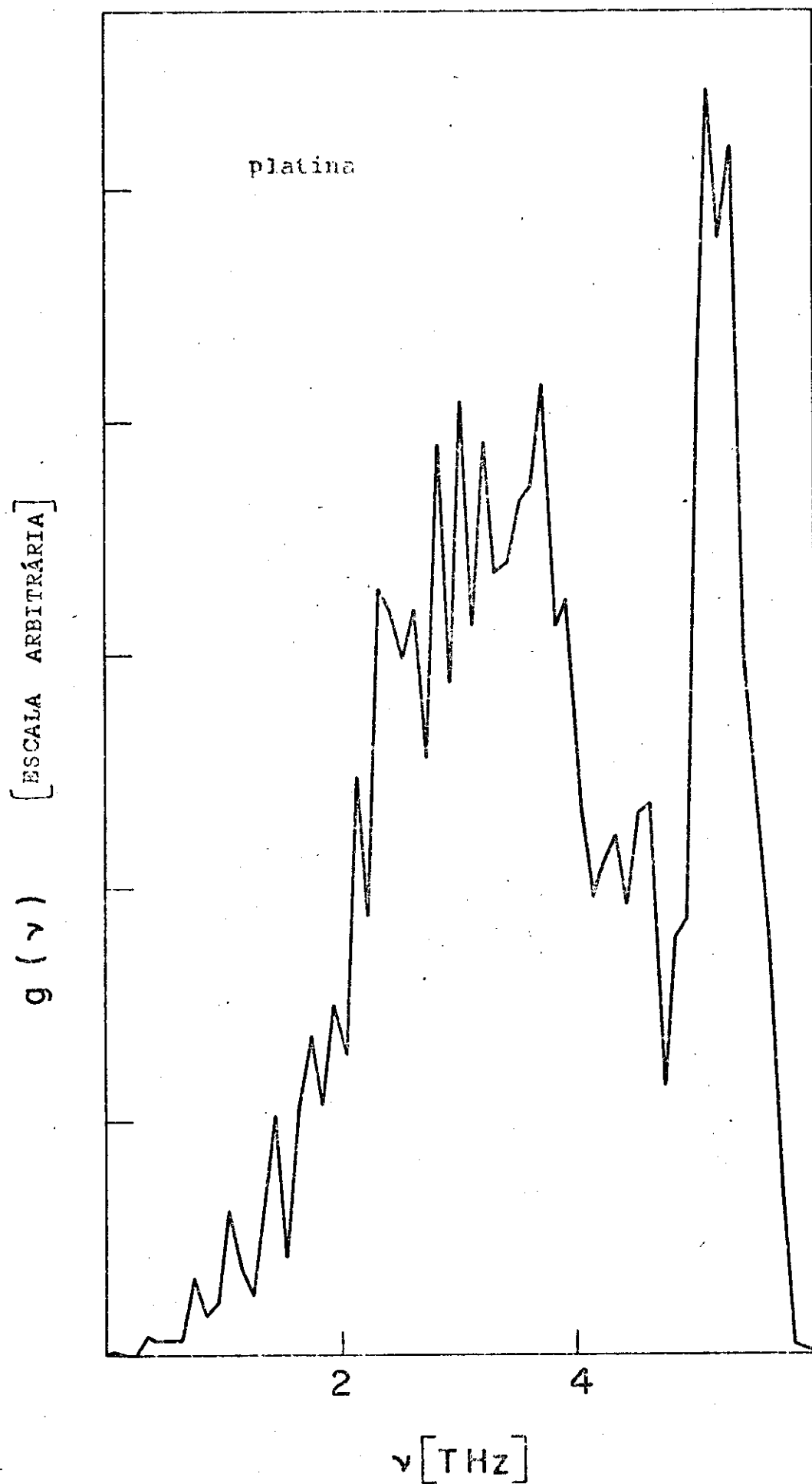


Fig. 28

Fig. 29



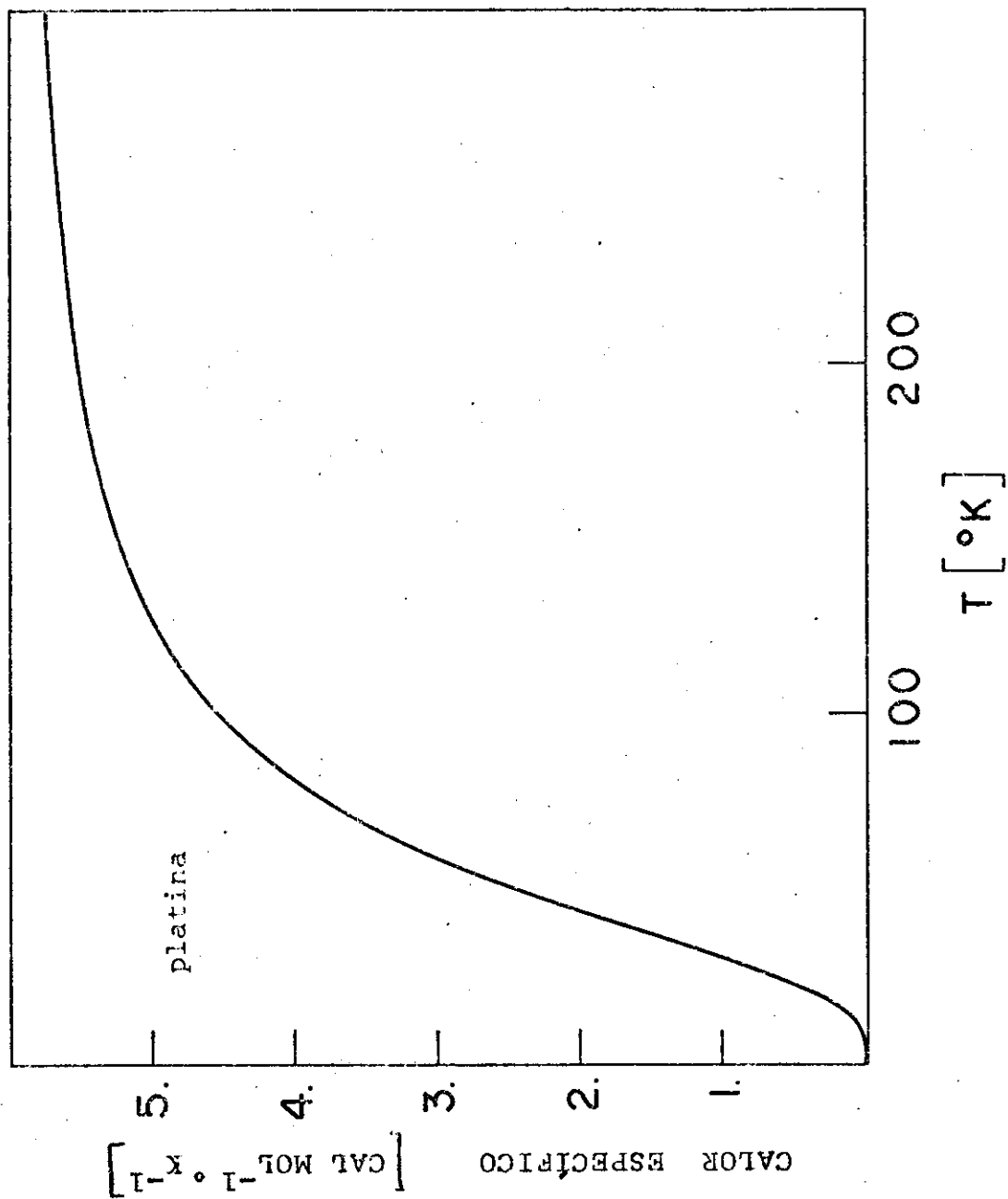


Fig. 30

Fig. 31

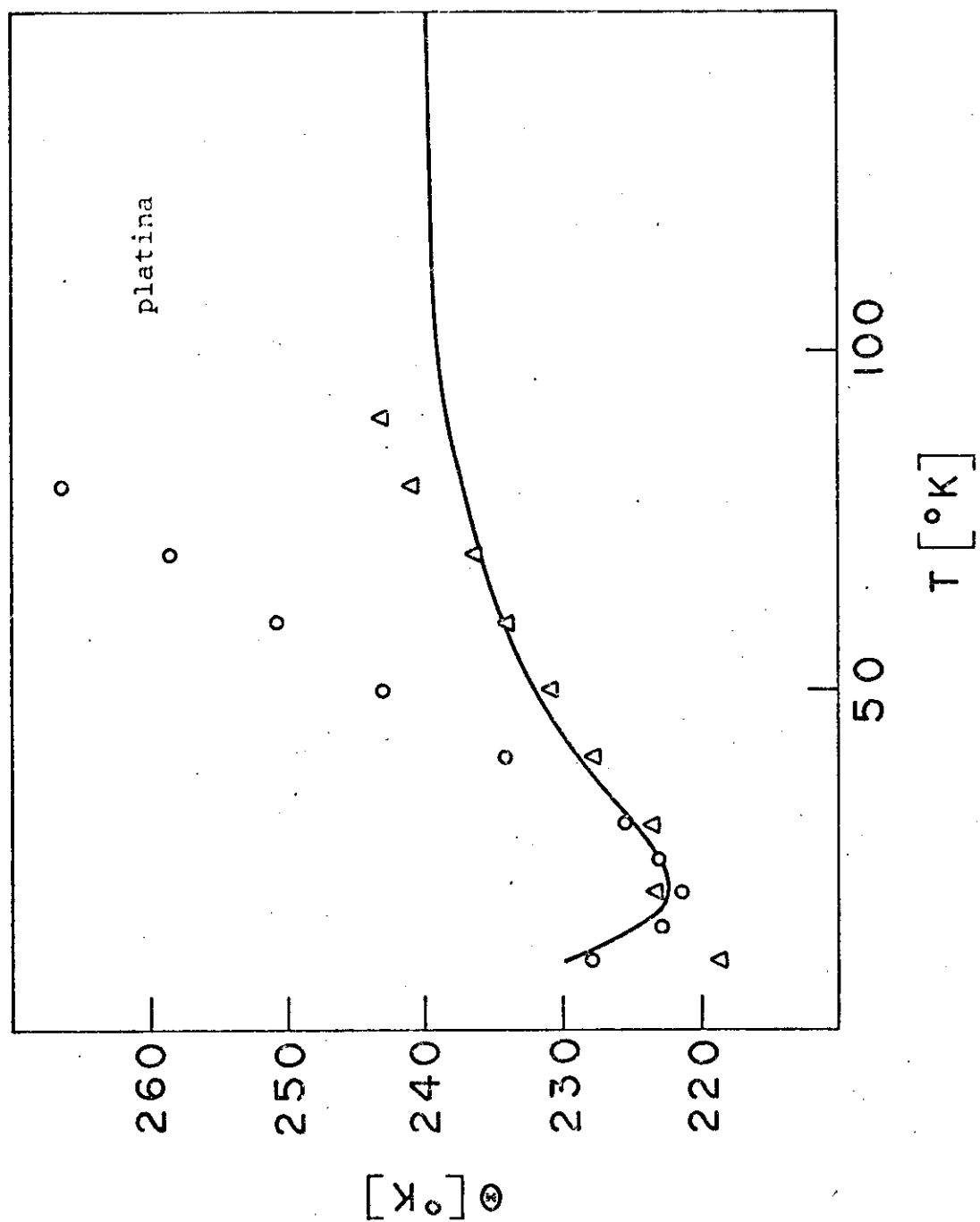


Fig. 32

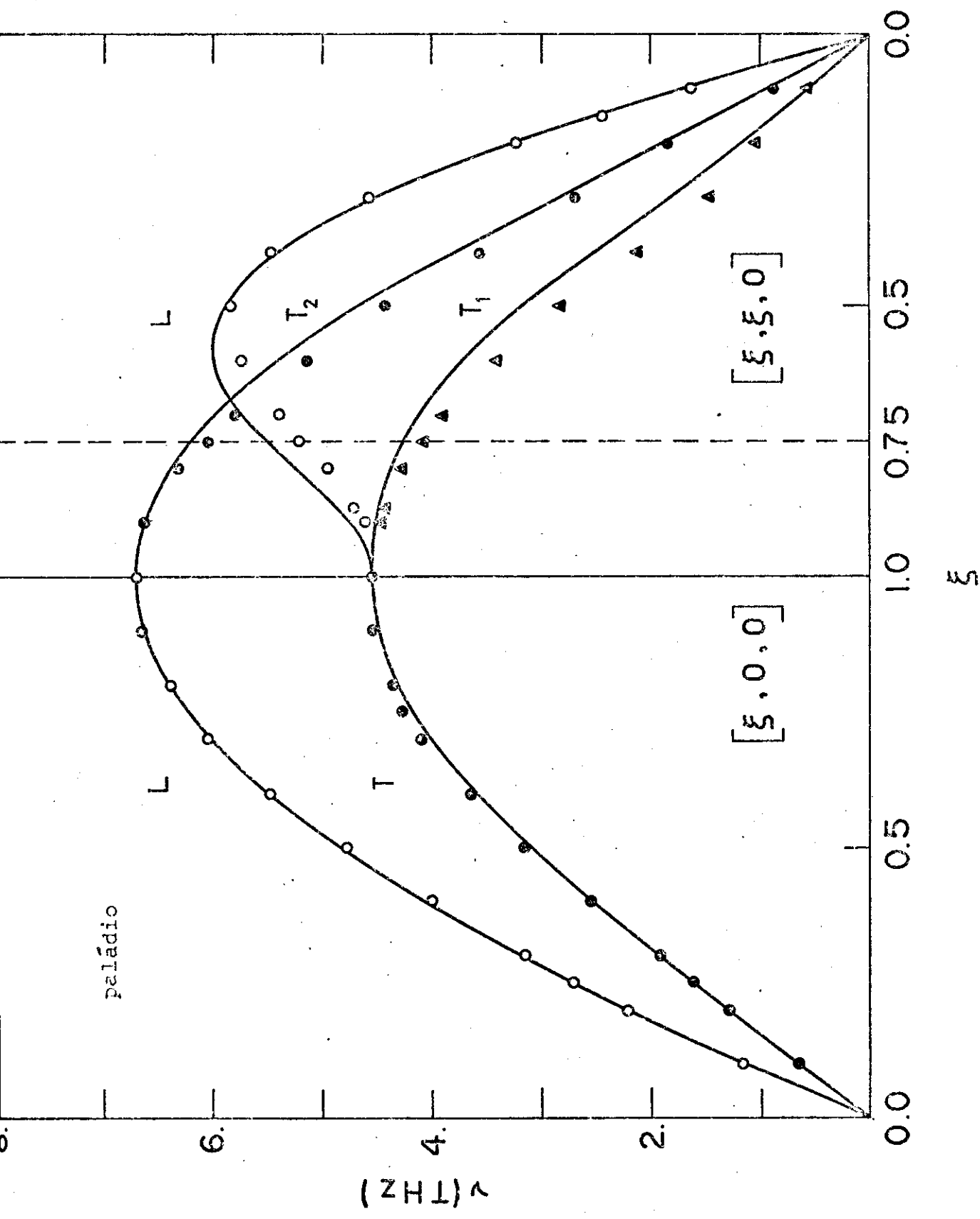


Fig. 33

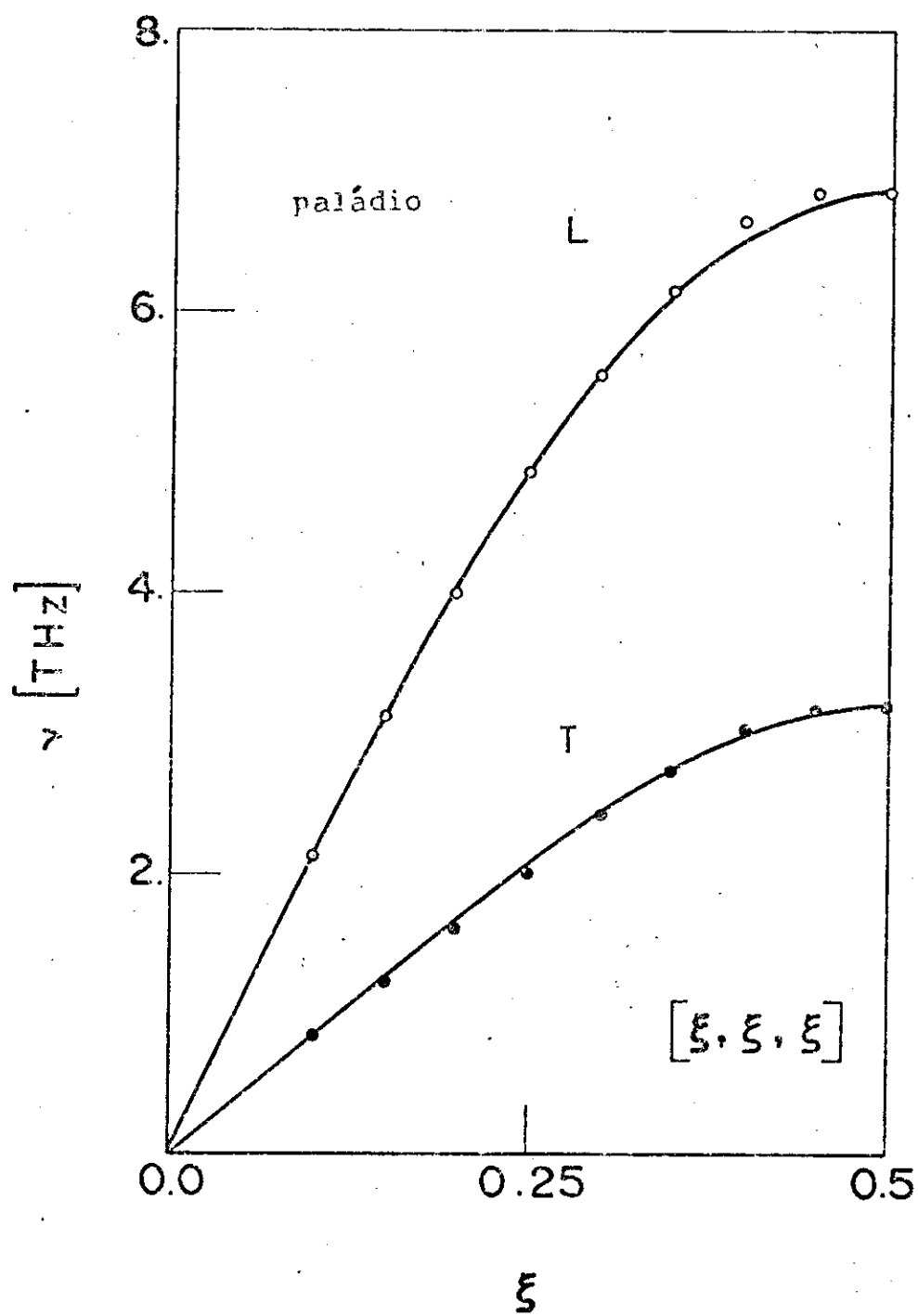


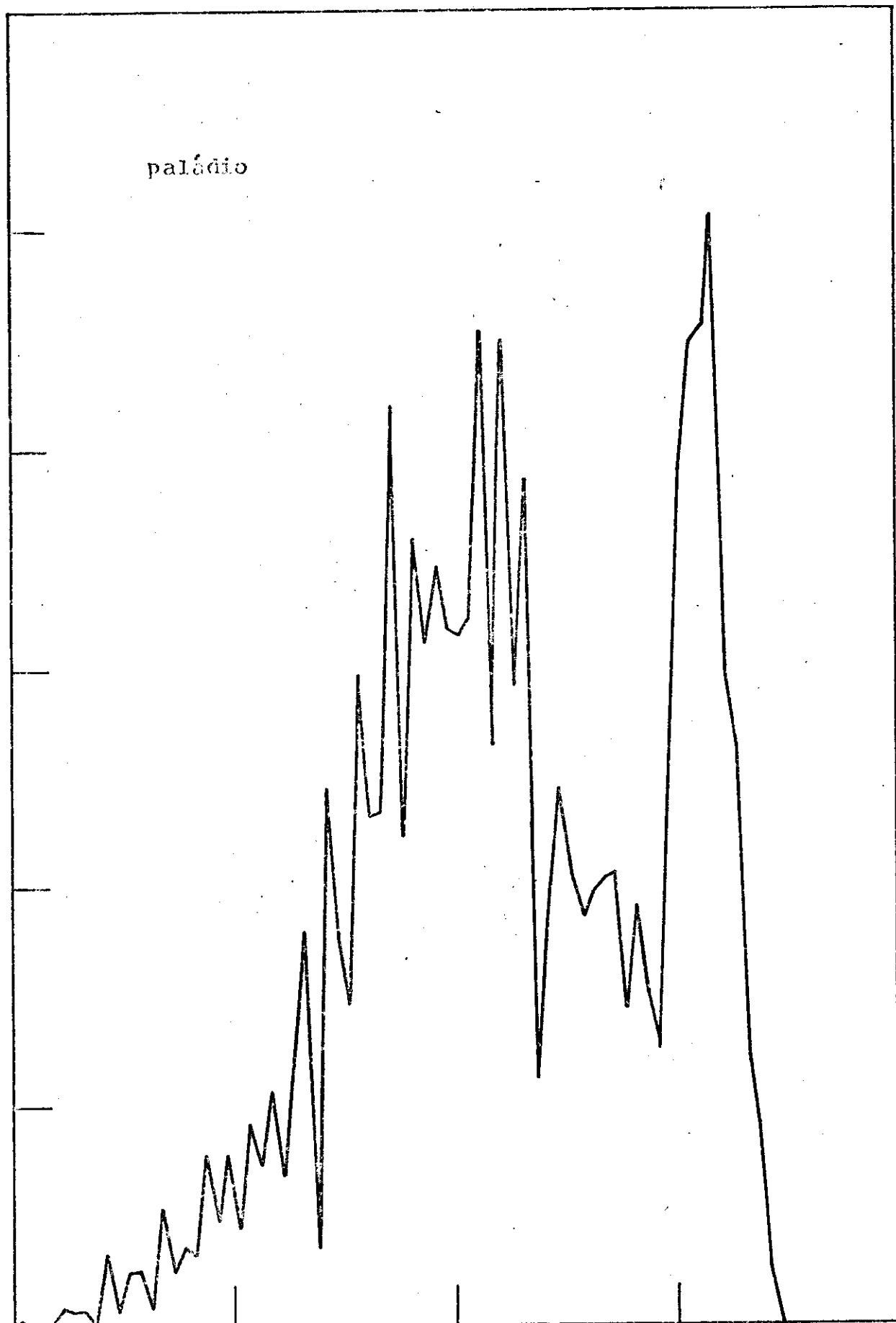
Fig. 34

ESCALA ARBITRÁRIA

$g(\nu)$

paládio

$\nu$  [THz]



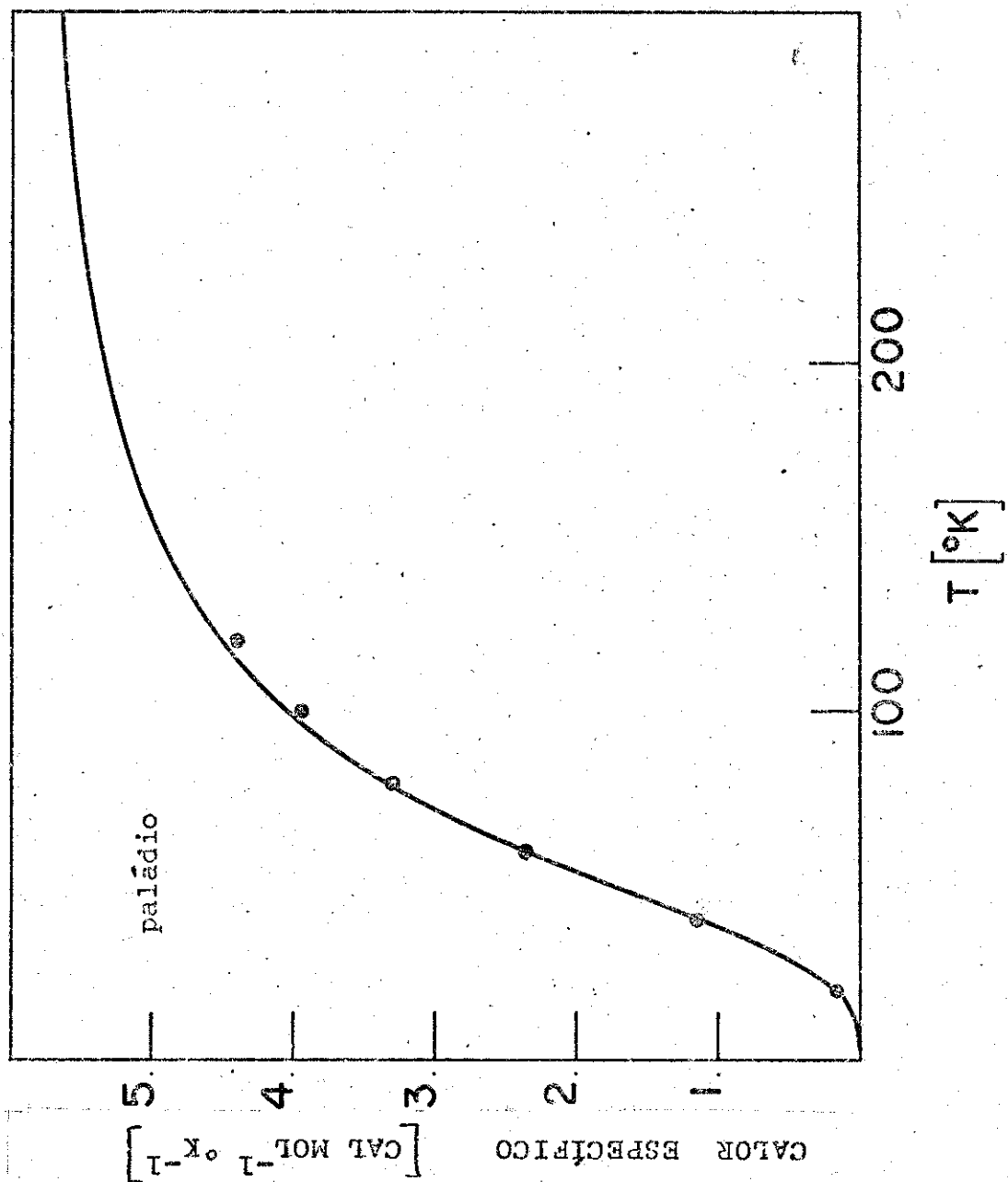


Fig. 35

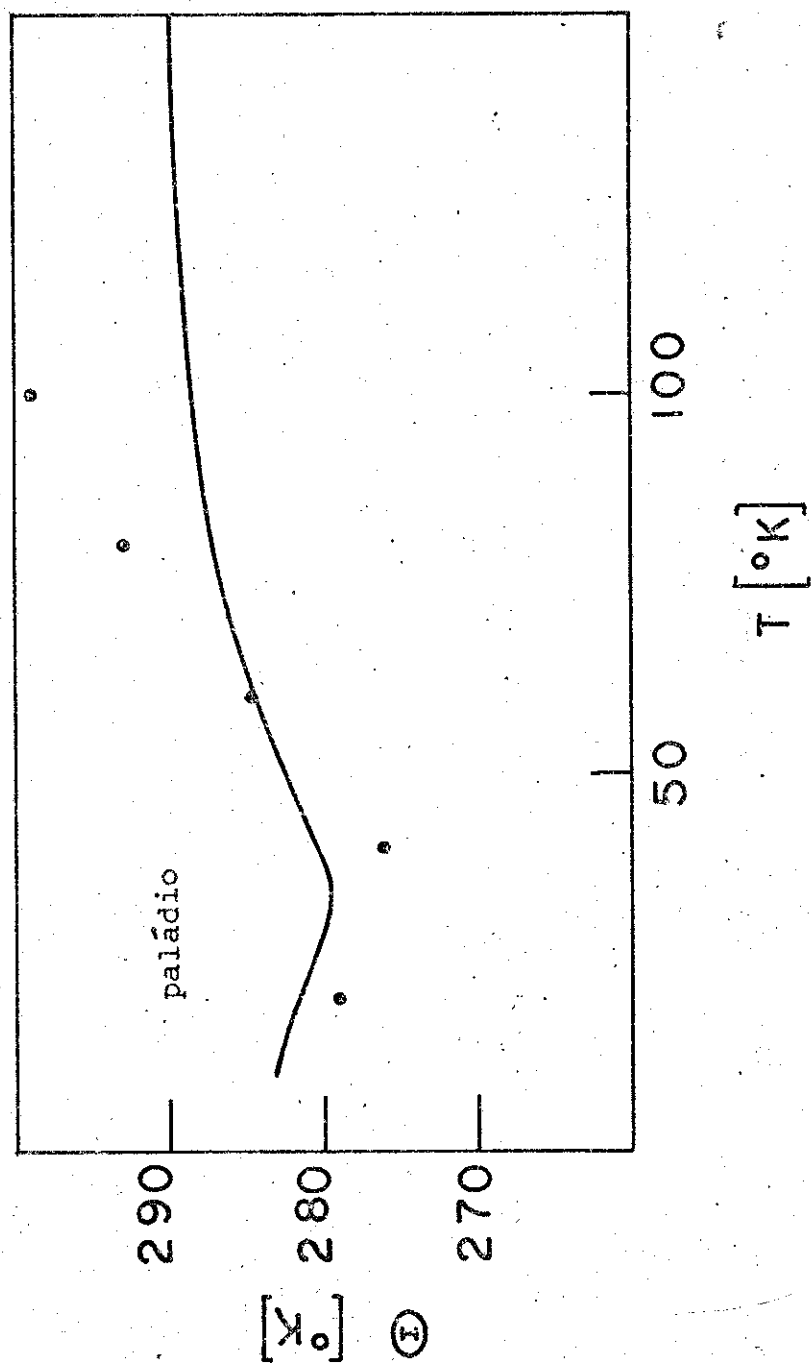


Fig. 36

Fig. 37

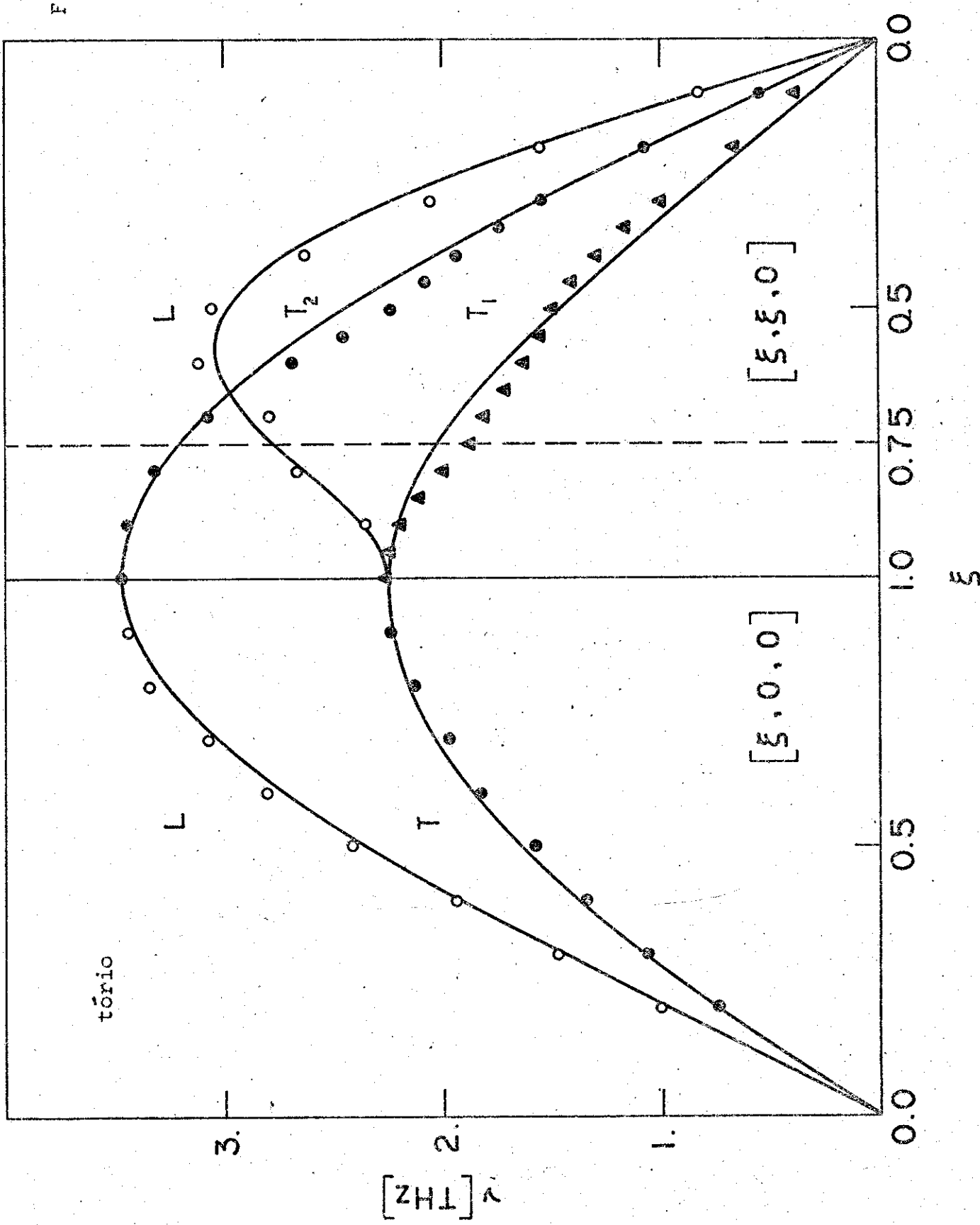


Fig. 38

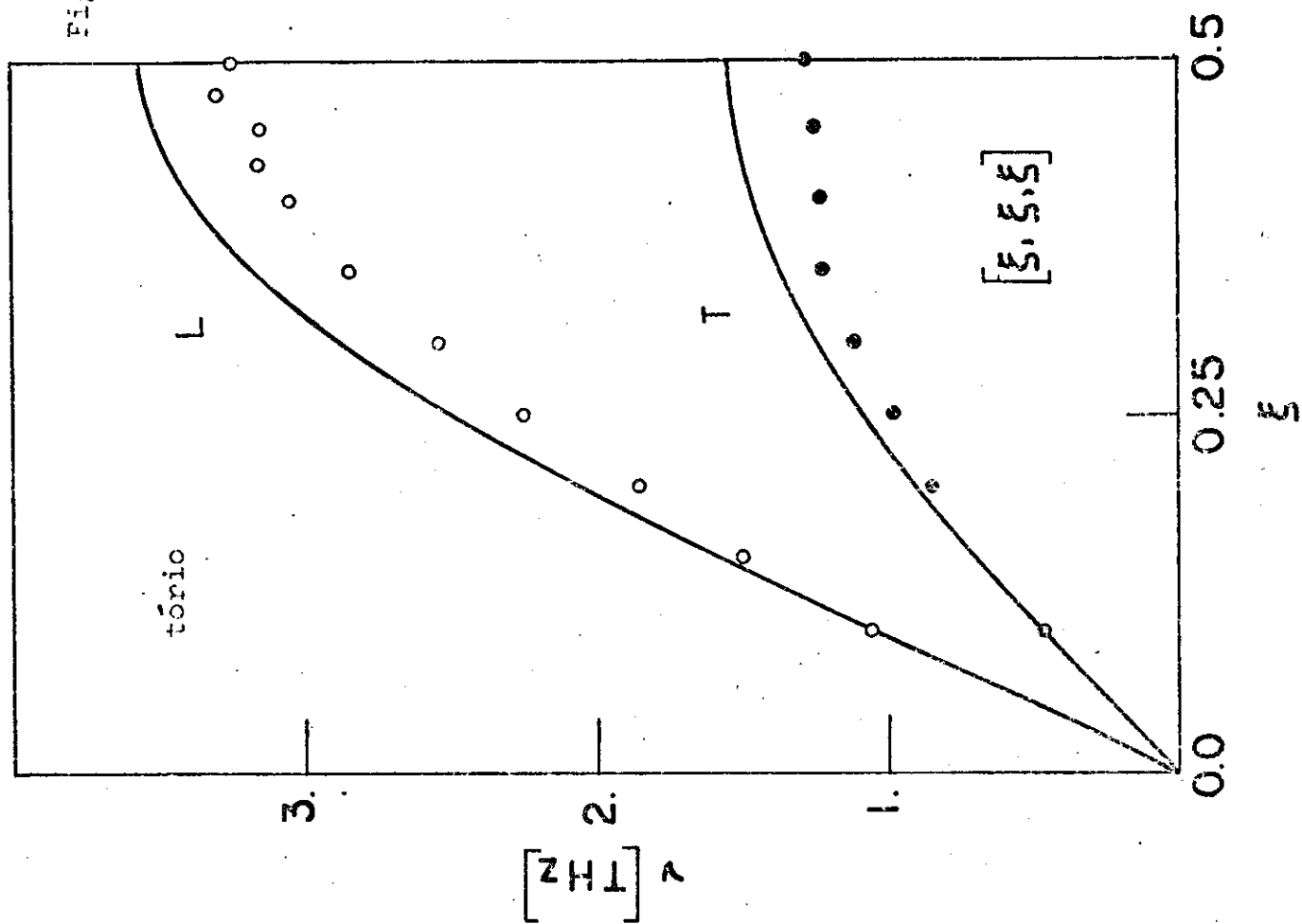


Fig. 39

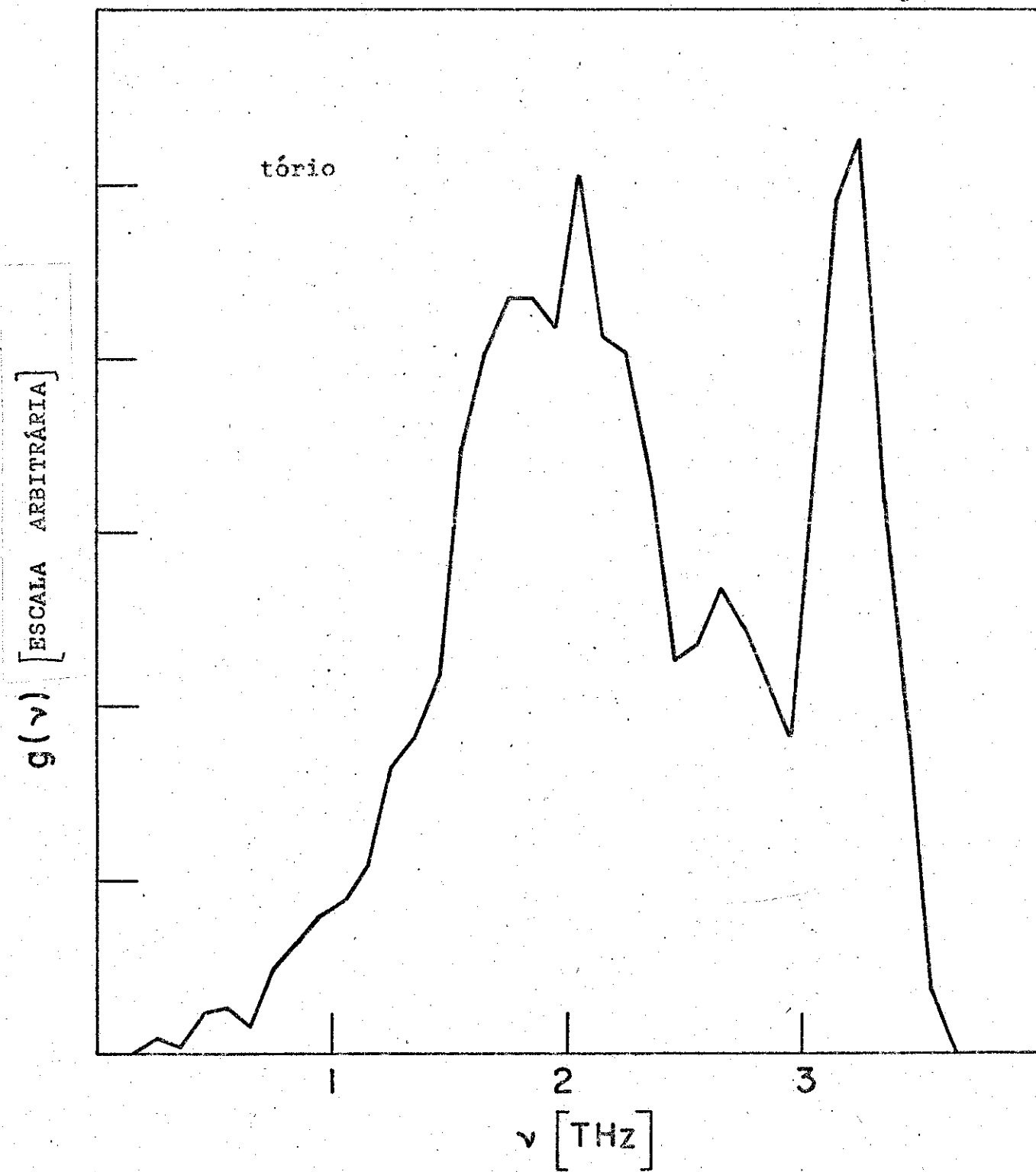


Fig. 40

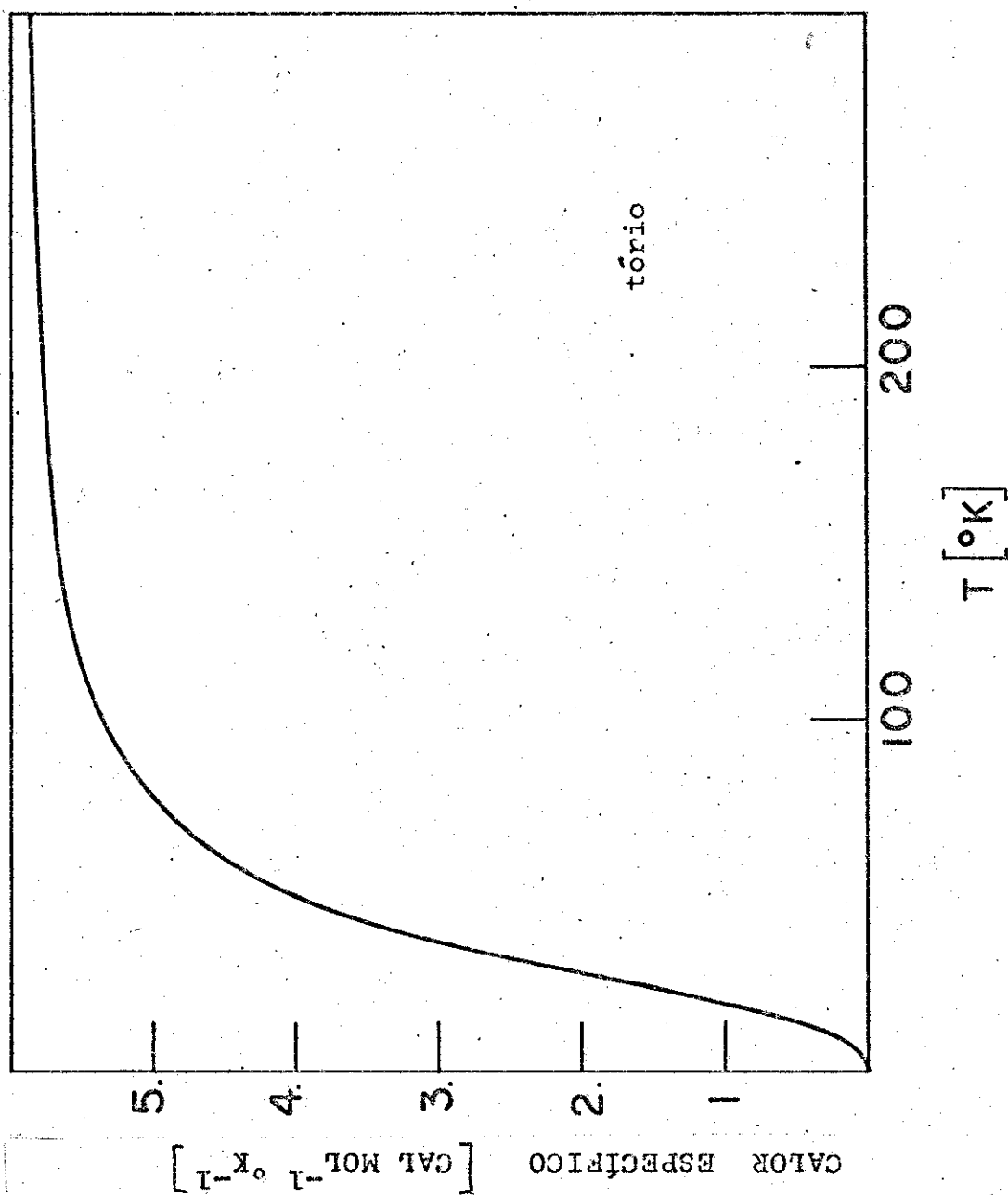


Fig. 41

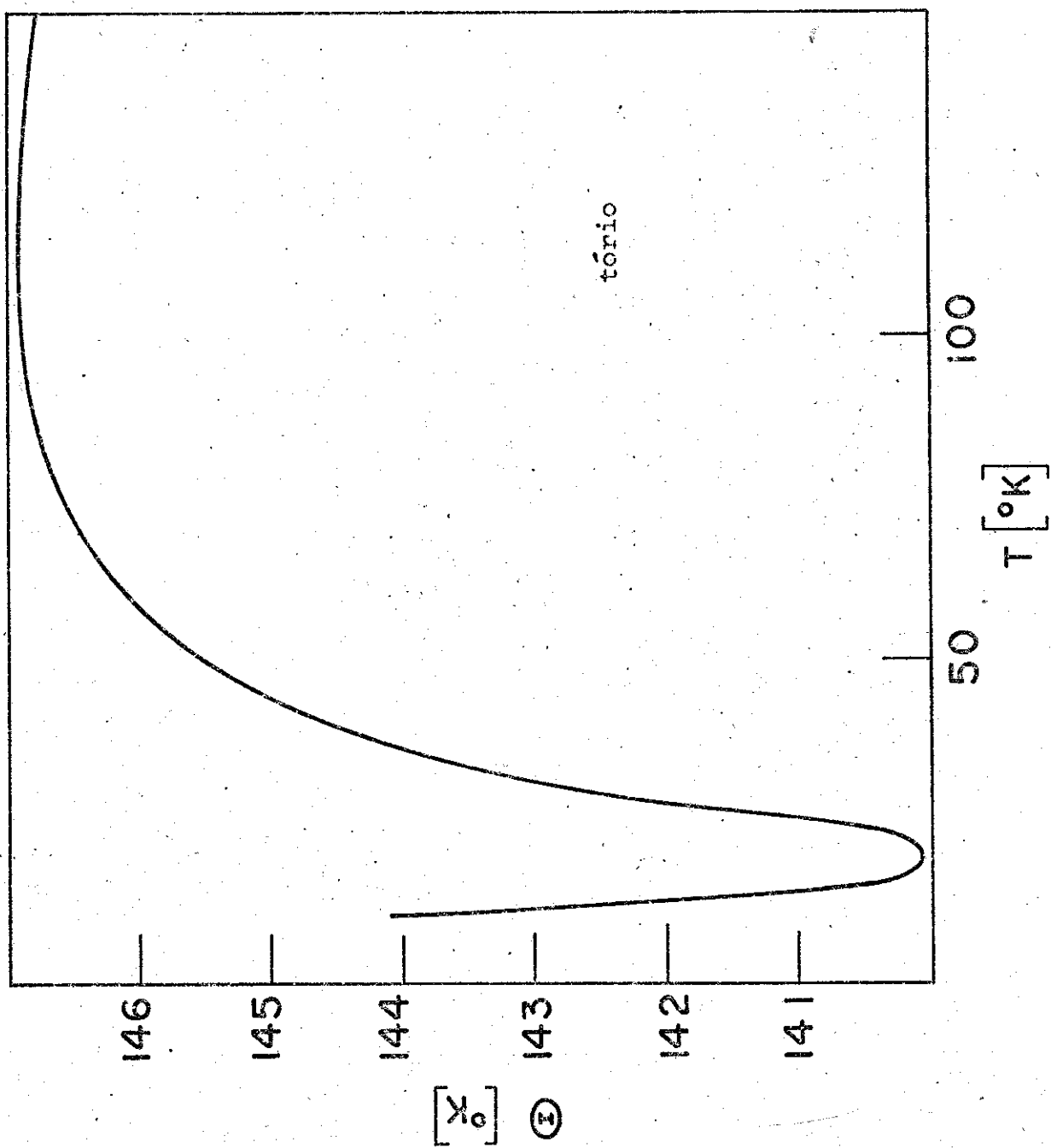
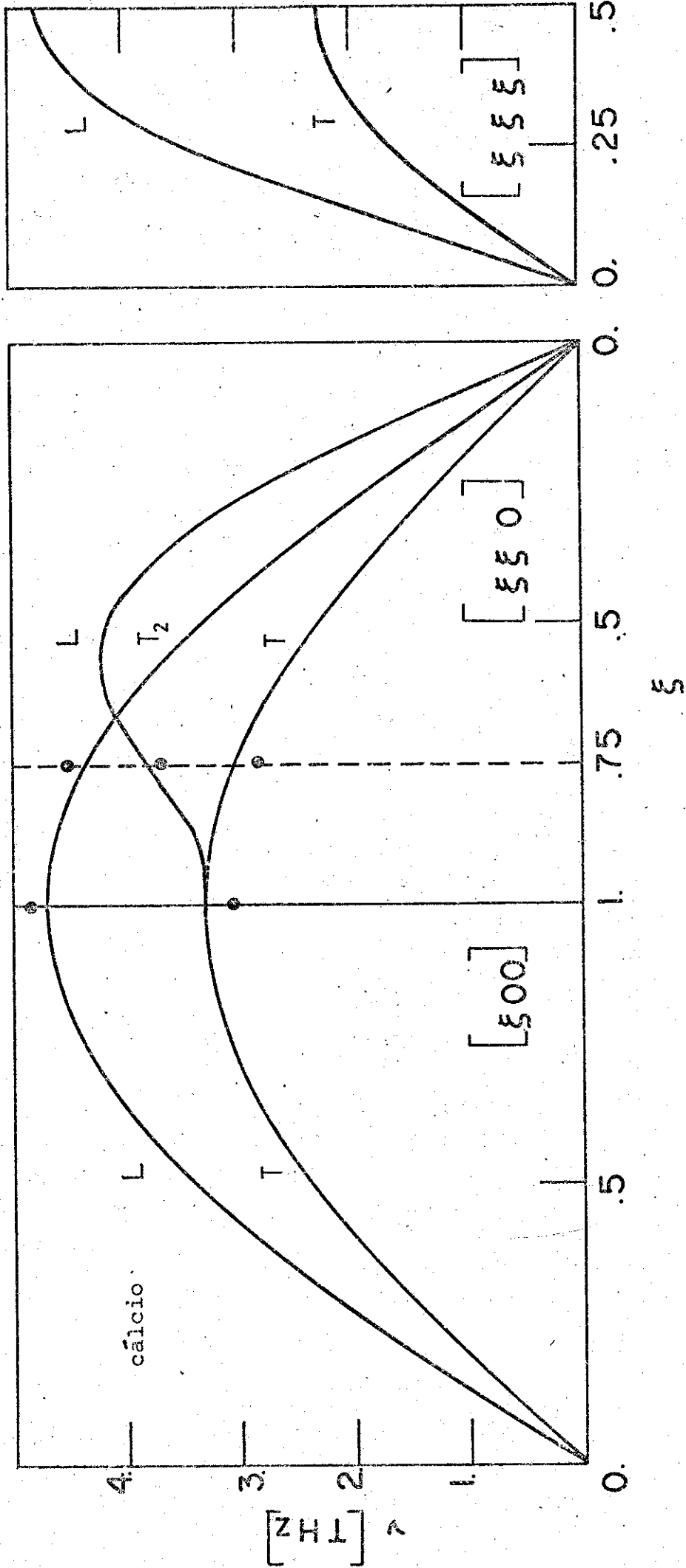


Fig. 42



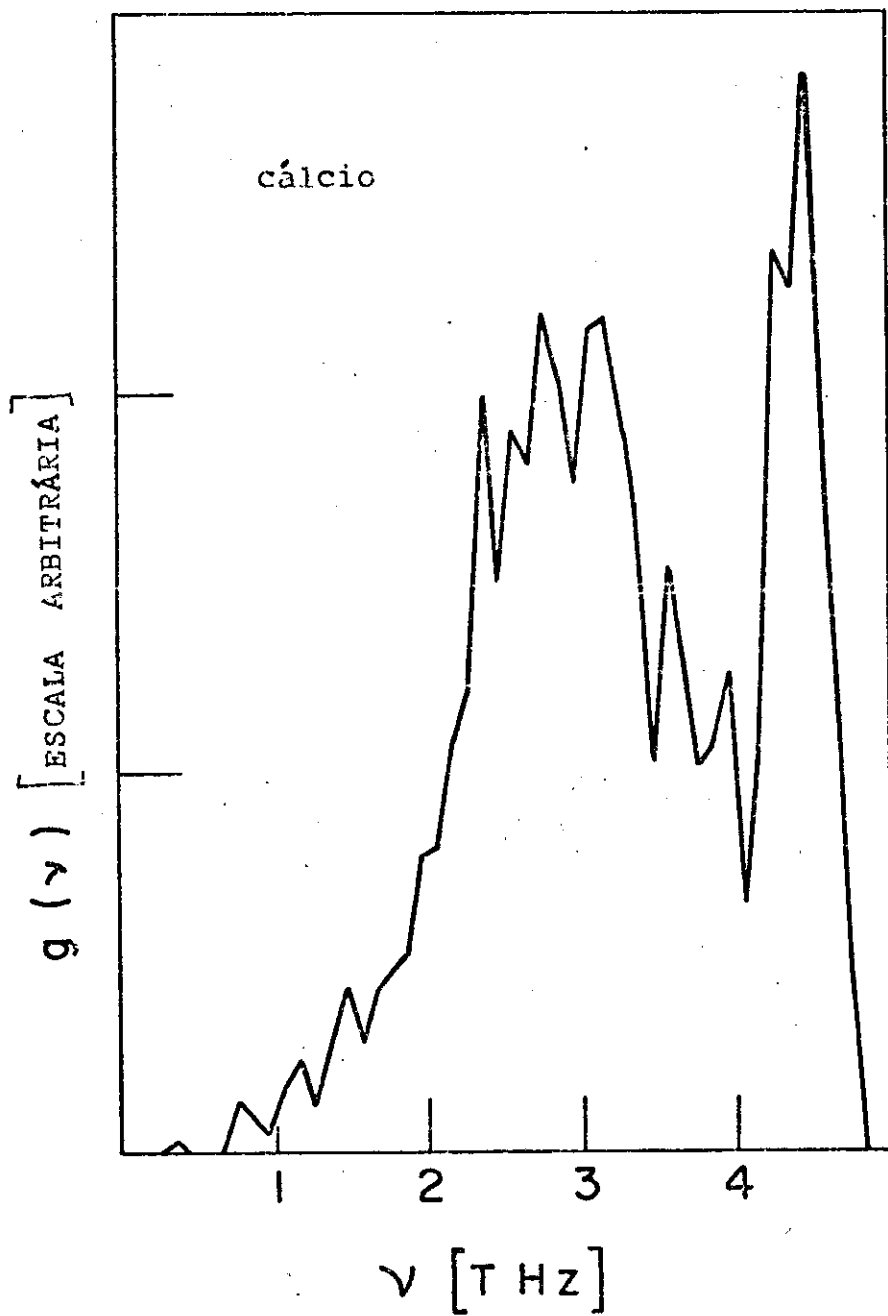


Fig. 43

Fig. 44

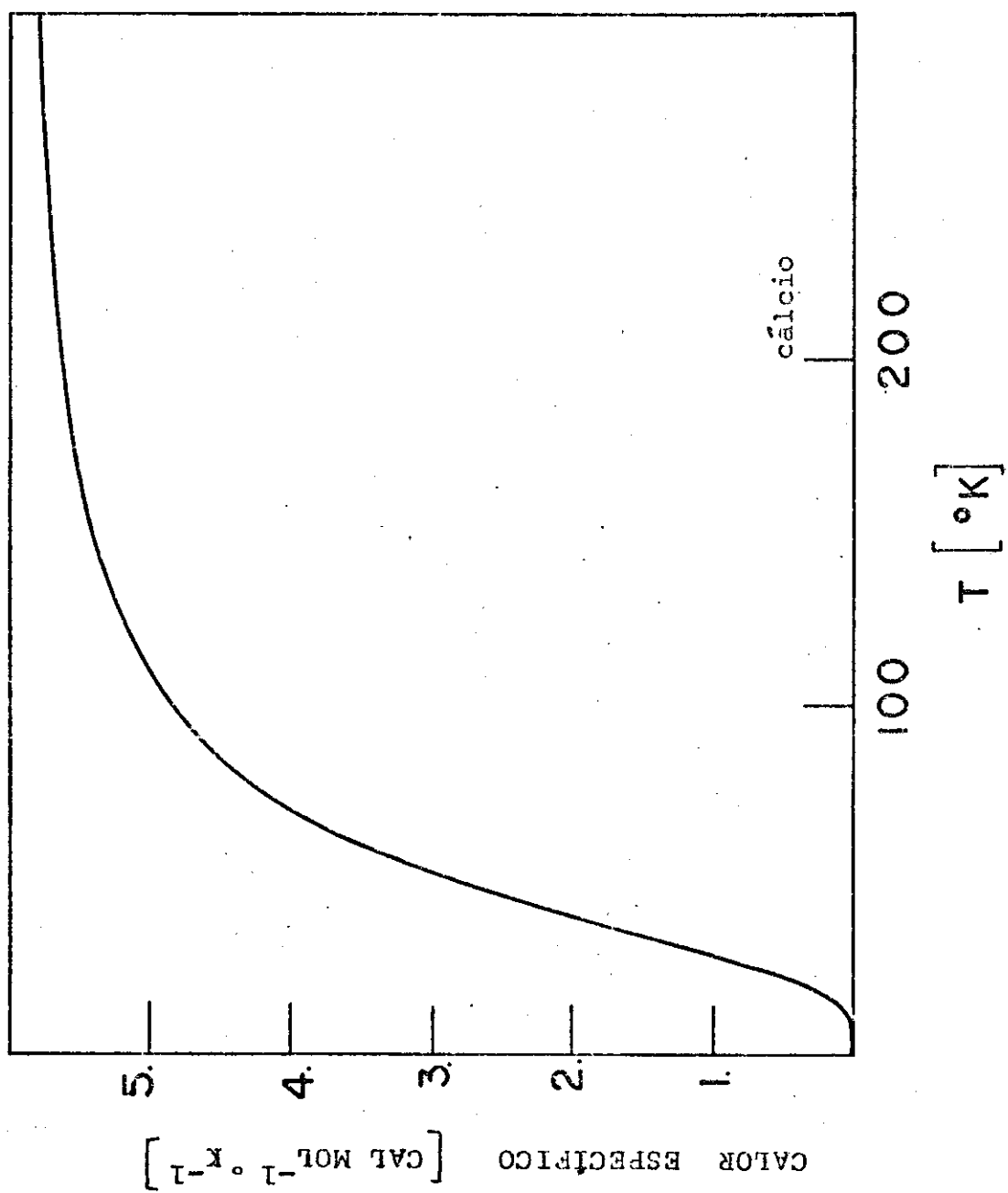


Fig. 45

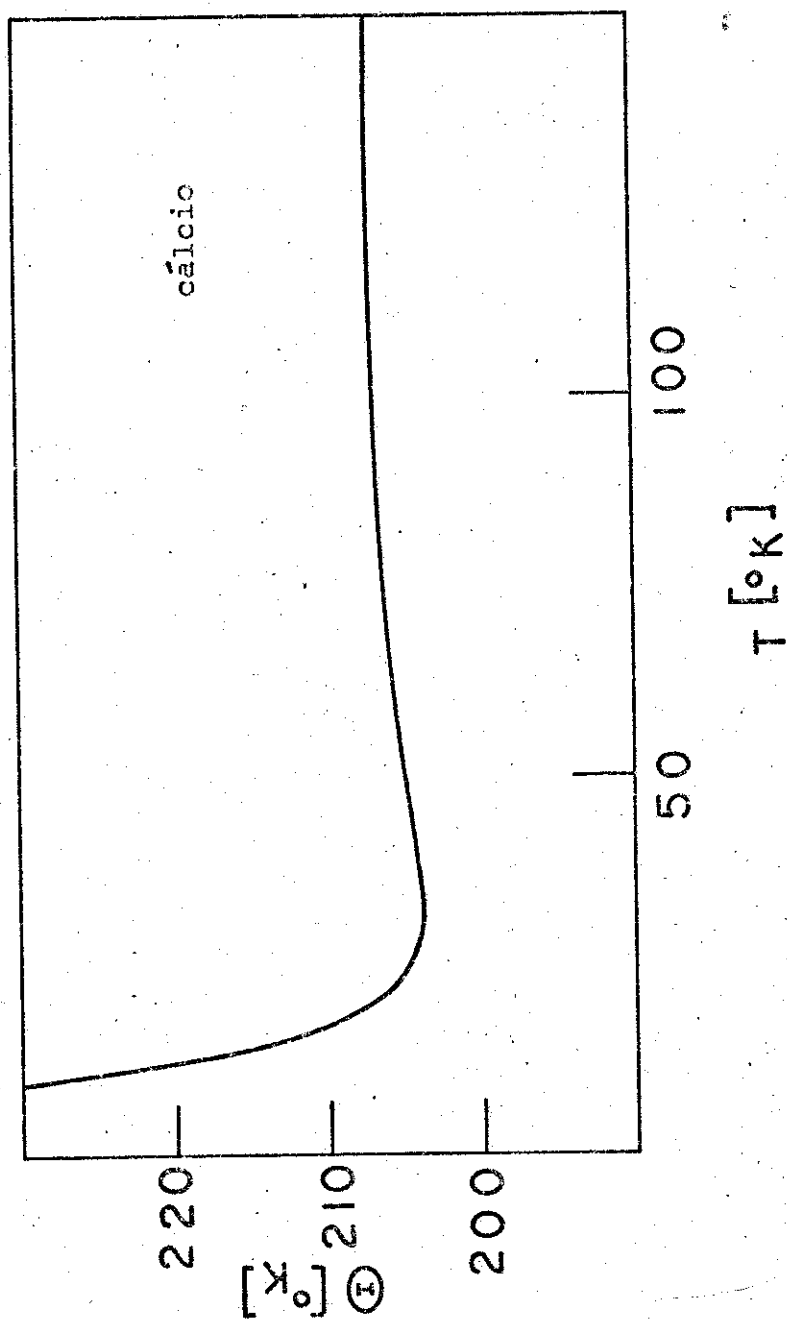


Fig. 46

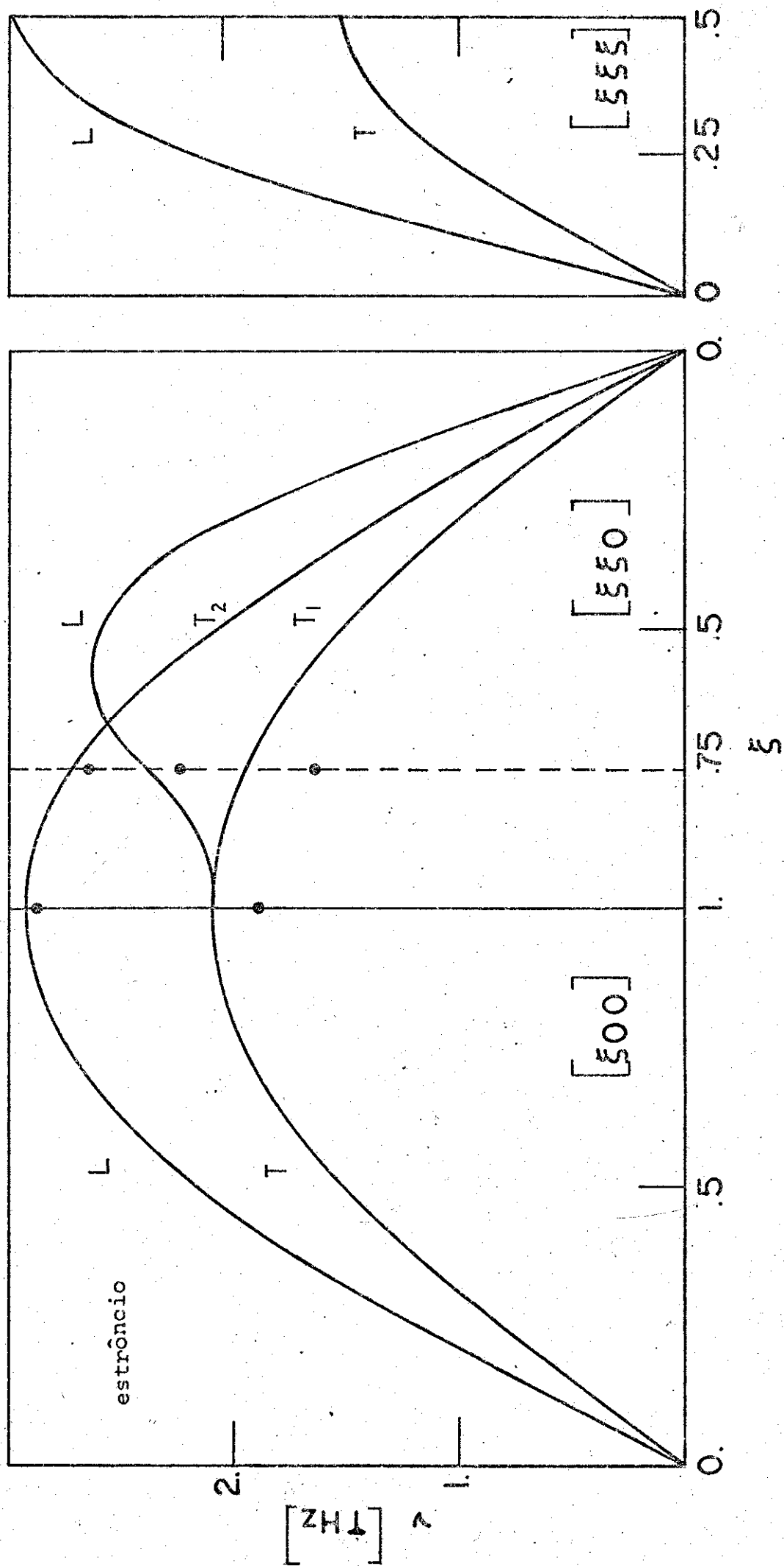
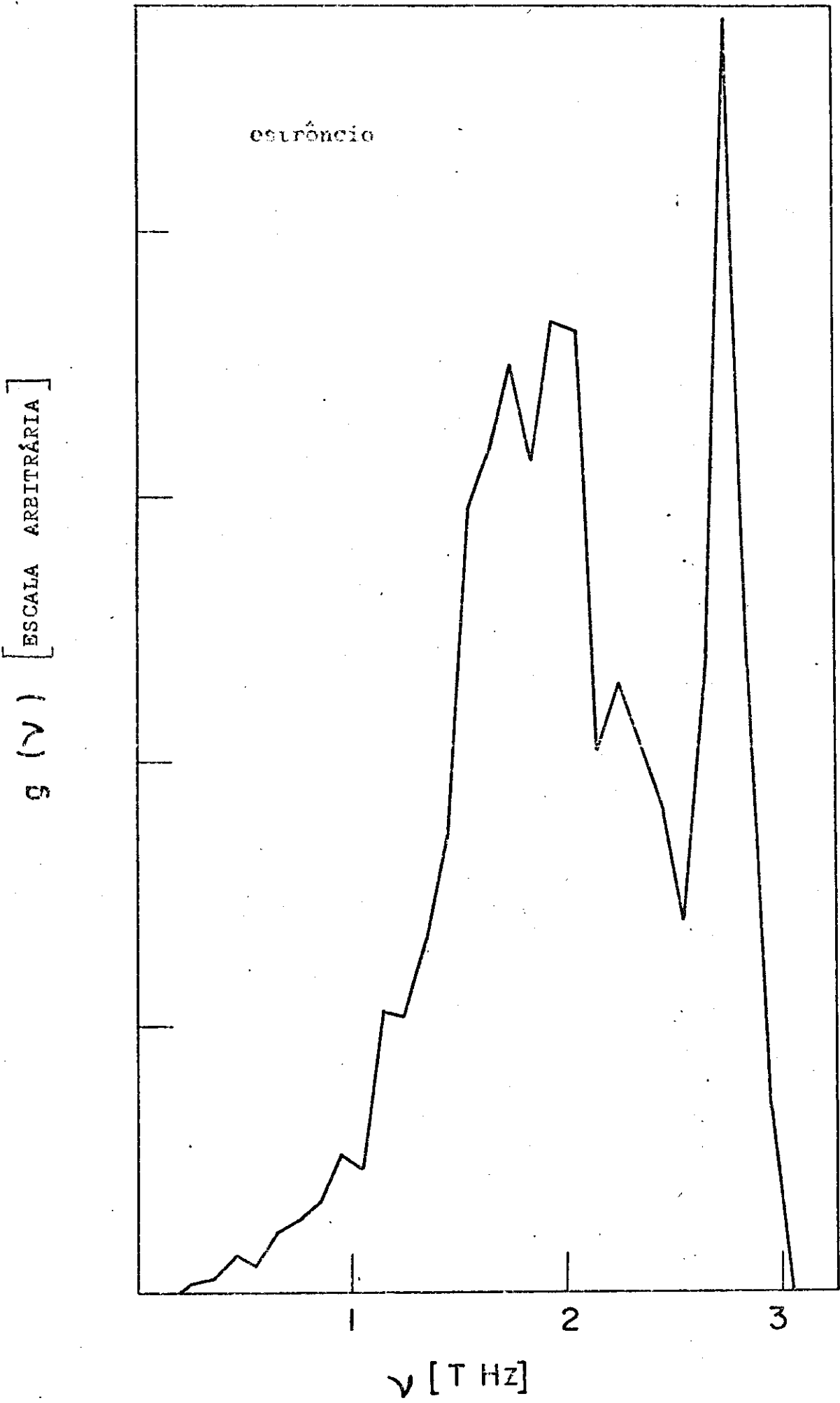


Fig. 47



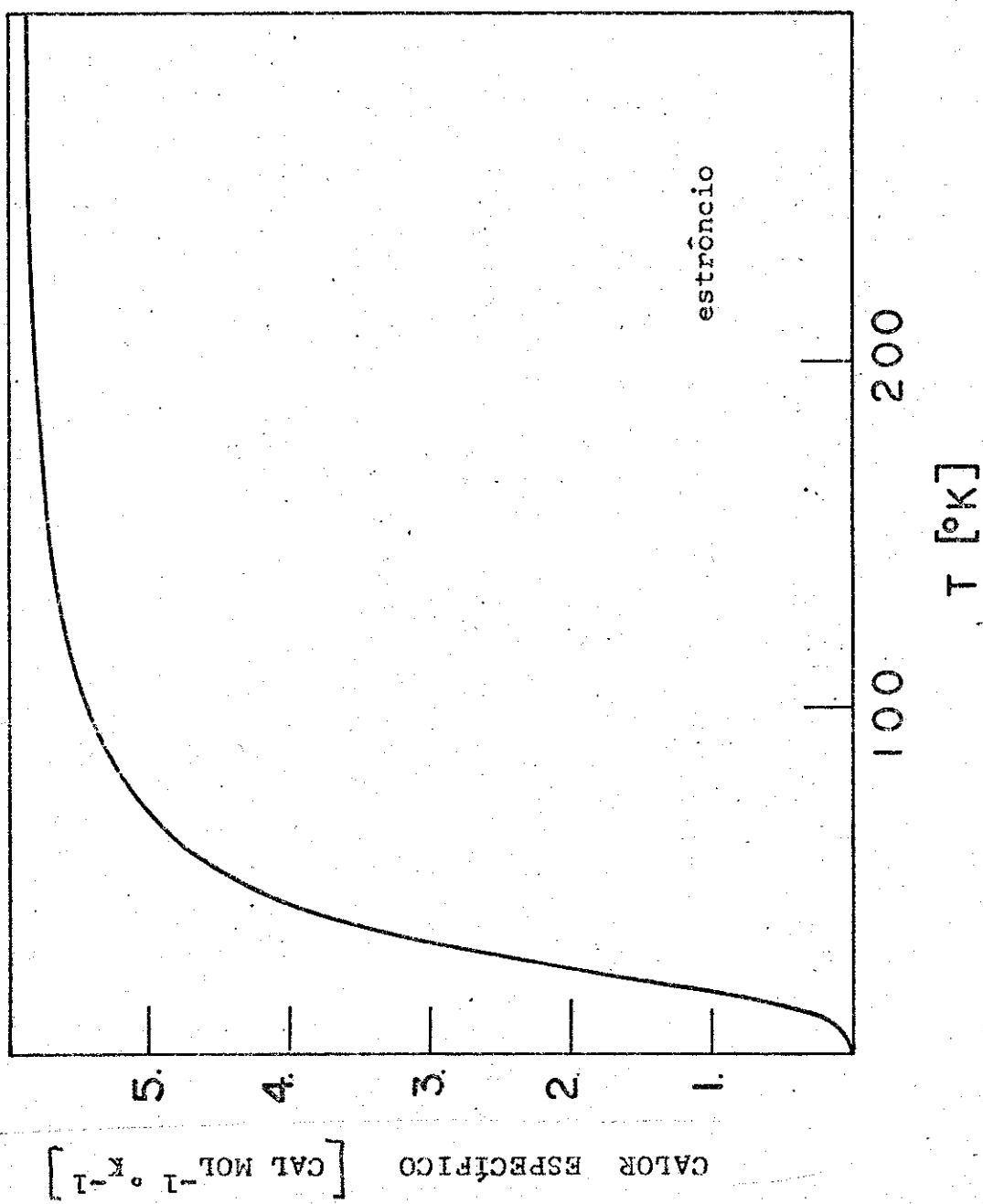


Fig. 48

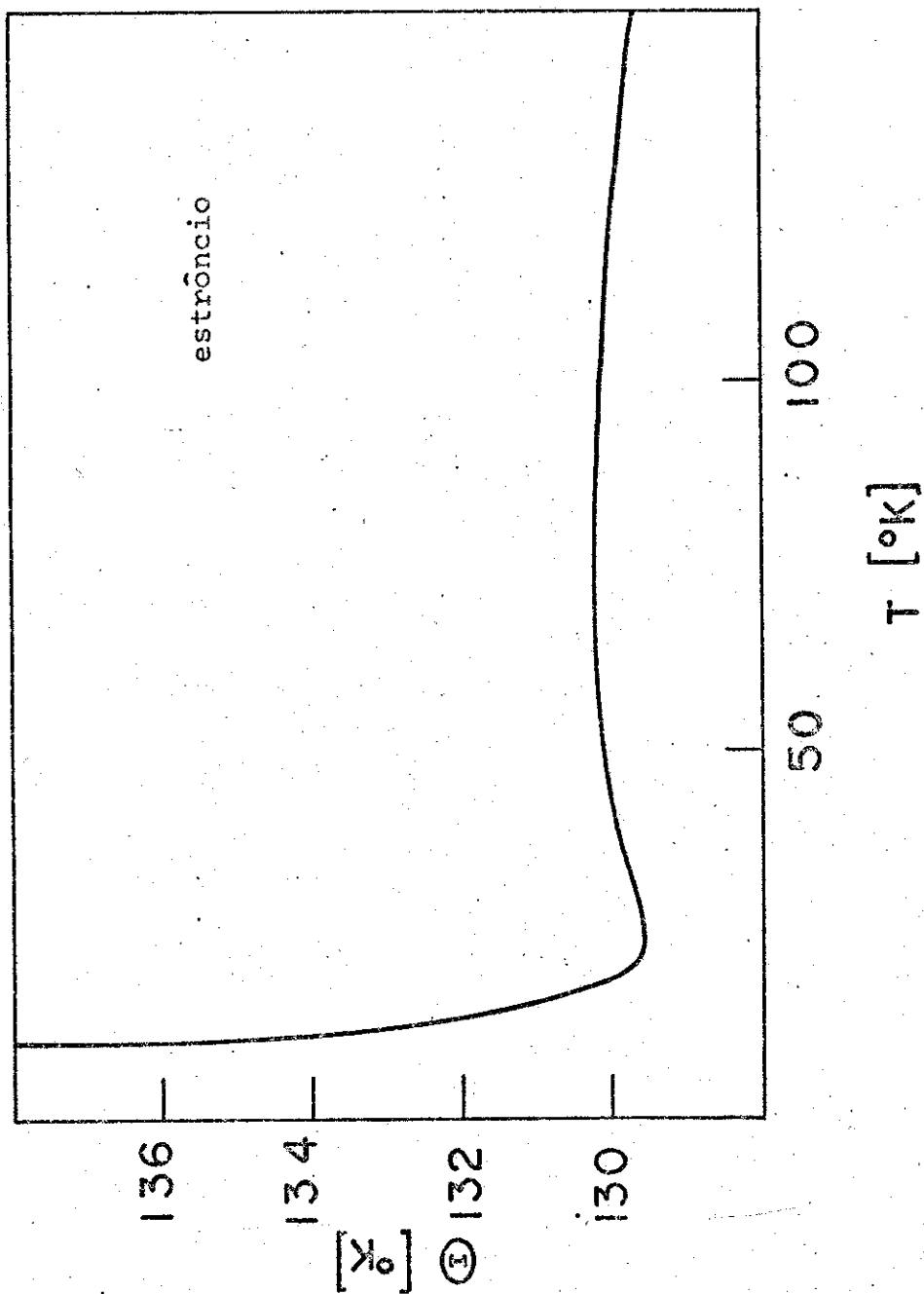


Fig. 49

## Referências

- (1) - A. Einstein, Ann. Phys. 22, 180 (1907)
- (2) - P. Debye, Ann. Phys. 39, 789 (1912)
- (3) - M. Born e T. von Karman, Physik. Z. 13, 297 (1912);  
14, 15 (1913)
- (4) - M. Blackman, no Handbuch der Physik (ed. S. Flügge),  
vol. VII-1, 325 (1955)
- (5) - M. Born, Atom theorie des festen Zustandes (1923)
- (6) - M. Blackman, Proc. Roy. Soc. A148, 365, 385 (1935);  
A149, 117, 126 (1935); Phil. Trans. Roy. Soc. A236,  
103 (1936); Proc. Roy. Soc. A159, 416 (1937); Proc.  
Cambridge Phil. Soc. 33, 94 (1937)
- (7) - M. Born e C. H. Begbie, Proc. Roy. Soc. A188, 179  
(1947)
- (8) - G. L. Squires, Arkiv Fysik 25, 21 (1963)
- (9) - D. L. Martin, Canad. J. Phys. 38, 17 (1960)
- (10) - E. H. Jacobsen, Phys. Rev. 97, 654 (1955)
- (11) - C. B. Walker, Phys. Rev. 103, 547 (1956)
- (12) - H. C. White, Phys. Rev. 112, 1092 (1958)
- (13) - B. N. Brockhouse, E. D. Hallman e S. C. Ng, Atomic  
Vibrations in Metals and Alloys Studied by Neutron  
Spectroscopy, in Magnetic and Inelastic Scattering  
of Neutrons by Metals (ed. Rowland et al), (1967)
- (14) - G. W. Lehman, T. Wolfram e R. E. De Wames, Phys.,  
Rev. 128, 1593 (1962)
- (15) - Y. P. Varshni e R. C. Shukla, J. Chem. Phys. 43,  
3966 (1965)

- (16) - K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. A153, 622 (1935); A157, 444 (1936)
- (17) - J. de Launay, J. Chem. Phys. 21, 1975 (1953)
- (18) - A. B. Bathia, Phys. Rev. 97, 363 (1955)
- (19) - P. K. Sharma e S. K. Joshi, J. Chem. Phys. 39, 2633 (1963); 40, 662 (1964)
- (20) - K. Krebs, Phys. Lett. 10, 12 (1964); Phys. Rev. A138, 143 (1965)
- (21) - M. Lax, Proc. Int. Conf. on Lattice Dynamics A24, Copenhagen (1963)
- (22) - J. S. Langer e S. H. Vosko, J. Phys. Chem. Solids 12, 196 (1959)
- (23) - D. Pines, Solid State Phys. 1, 367 (1955)
- (24) - E. J. Woll e W. Kohn, Phys. Rev. 126, 1693 (1962)
- (25) - M. M. Shukla e J. B. Salzberg, Phys. Lett. A43, 429 (1973); J. Phys. F: Metal Phys. 3, L99 (1973); M. M. Shukla e R. Cavalcheiro, Il Nuovo Cimento B16, 63 (1973)
- (26) - R. P. Bajpai e K. Neelakandan, Solid St. Commun. 9, 167 (1971)
- (27) - M. M. Shukla, I. C. da Cunha Lima e L. M. Brescansin, Solid St. Commun. 11, 1431 (1972)
- (28) - M. M. Shukla e H. Closs, J. Phys. F: Metal Phys. 3, L1 (1973)
- (29) - M. M. Shukla e B. Dayal, J. Phys. Chem. Solids 26, 1343 (1965)
- (30) - Lewis e Randall, Thermodynamics, McGraw-Hill (1961)
- (31) - W. C. Overton e J. Gaffney, Phys. Rev. 98, 969 (1955)

- (32) - J. R. Neighbours e G. A. Allers, *Phys. Rev.* 111, 707 (1958)
- (33) - G. N. Kamn e G. A. Allers, *J. Appl. Phys.* 35, 327 (1964)
- (34) - J. de Klerk, *Proc. Phys. Soc.* 73, 337 (1959)
- (35) - R. E. MacFarlane, J. A. Rayne e C. K. Jones, *Phys. Lett.* 18, 91 (1965)
- (36) - J. A. Rayne, *Phys. Rev.* 118, 1545 (1960)
- (37) - H. B. Huntington, *Solid St. Phys.* 7, 274 (1958)
- (38) - W. Koster e H. Franz, *Metall. Rev.* 6, 18 (1968)
- (39) - E. C. Svensson, B. N. Brockhouse e J. M. Rowe, *Phys. Rev.* 155, 619 (1967)
- (40) - W. A. Kamitakahara e B. N. Brockhouse, *Phys. Lett.* A29, 639 (1969)
- (41) - R. Stedman e G. Nilsson, *Phys. Rev.* 145, 492 (1966)
- (42) - R. J. Birgeneau, J. Cordes, G. Dolling e A. D. B. Woods, *Phys. Rev.* A136, 1359 (1964)
- (43) - D. H. Dutton, B. N. Brockhouse e A. P. Miller, *Can. J. Phys.* 50, 2915 (1972)
- (44) - A. P. Miller e B. N. Brockhouse, *Phys. Rev. Lett.* 20, 798 (1960)
- (45) - R. A. Reese, S. K. Sinha e D. T. Peterson, *Phys. Rev.* B8, 1332 (1973)
- (46) - W. S. Corak, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite e A. Wexler, *Phys. Rev.* 98, 1699 (1956)
- (47) - P. F. Meads, W. R. Forsythe e W. F. Giaque, *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1902 (1941)
- (48) - B. Yates e F. E. Hoare, *Proc. Roy. Soc.* A240, 42 (1957)

- (49) - T. H. Geballe e W. F. Giaque, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2368 (1952)
- (50) - W. F. Giaque e P. F. Meads, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1897 (1941)
- (51) - D. H. Howling, E. Mendoza e J. E. Zimmerman, Proc. Roy. Soc. A229, 86 (1955)
- (52) - 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)
- (53) - R. M. Brugger, A.E.R.E. (Harwell) Report R 4562 (1964)
- (54) - B. Mozer, K. Otnes e H. Palevsky, Phys. Chem. Solids, referido em (42)
- (55) - R. H. Busey e W. F. Giaque, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3157 (1952)
- (56) - J. A. Rayne e W. R. G. Kemp, Phil. Mag. 1, 918 (1956)
- (57) - G. E. Shoemaker e J. A. Rayne, Phys. Lett. A26, 222 (1968)
- (58) - K. Clusius, C. G. Losa e P. Franzosini, Z. Naturforsch 12, 34 (1957)
- (59) - G. L. Pickard e F. E. Simon, Proc. Phys. Soc. 61, 1 (1948)
- (60) - K. Clusius e L. Schachinger, Zeits. Natur. A2, 90 (1947)
- (61) - Z. A. Gurskii e G. L. Krasko, Soviet Phys. - Doklady 16, 298 (1971)
- (62) - A. O. E. Animalu, Phys. Rev. 161, 445 (1967)
- (63) - A. Swaroop, B. M. Bohra e L. M. Tiwari, Physica 66, 403 (1973)

- (64) - E. E. L hte nkorva, Ann. Acad. Scient. Fennicae A322,  
1 (1969)
- (65) - A. P. Pathak e M. Yussouff, Phys. Stat. Sol. B49,  
431 (1972)