

MODELO DE FORÇAS NÃO CENTRAIS PARA DINÂMICA DE
REDES DE METAIS B.C.C.

HIROSHI TEJIMA

ORIENTADOR

Prof. Dr. MADAN MOHAN SHUKLA

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

1976

BC 334188

S.N. 9809655

M

I. FÍSICA - UNICAMP

TM

n.º classif. _____

n.º autor T235m

_____ed. v. _____ex.

n.º tomo. TM/146

OK Dim
28/04/98

LM 000 383971

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Madan Mohan Shukla, pelo seu trabalho de orientação.

Aos funcionários dos Serviços Gráficos e de desenho do Instituto de Física e do Centro de Processamento de Dados da UNICAMP pela paciência na execução de serviços.

Aos colegas Huberto Closs e José A. Moreira (UFRN) pelas sugestões valiosas em trabalhos de computação.

A srta. Doraci Dionizio, pelo eficiente trabalho de datilografia do presente trabalho.

Foi proposto um modelo de força elástica para metais cúbicos, considerando-se interações de curto alcance entre íons do tipo central no esquema de Born-von Kármán, e do tipo angular no esquema de Clark, Gazis e Wallis, juntamente com interação de longo alcance do potencial de Coulomb blindado.

O presente modelo foi aplicado para estudar a dinâmica de redes e algumas propriedades térmicas de metais alcalinos e de transição. Foi obtido bom acordo, em geral, entre os resultados calculados e experimentais.

As características mais notáveis do presente modelo são:

1. As interações angulares entre íons formam parte do módulo de rigidez volumétrico do gás de elétrons, em contradição à hipótese de Fuchs.

2. O presente modelo com apenas cinco parâmetros ajustáveis, fornece resultados muito melhores que aqueles obtidos por outros modelos com grande número de parâmetros.

ABSTRACT

An elastic force model for cubic metals has been proposed by considering the short range interactions in metal ions i.e. central one on BVK scheme and angular one on CGW scheme together with the long range interaction on the screened Coulomb potential.

The present model has been applied to study the lattice dynamics and some thermal properties of alkali and b.c.c. transition metals. An overall agreement between the calculated and experimental results has been achieved.

The noteworthy features of the present model are:

1. The angular ionic interactions form a part of the bulk modulus of the electron gas. This is in contradiction to the Fuchs' hypothesis.

2. The present model with only five adjustable parameters gave results much better than those offered so far by other models with large number of parameters.

CAPÍTULO - I: Introdução.....	3
CAPÍTULO - II: Dinâmica de rês na aproximação harmônica.....	7
Relação de dispersão.....	10
Modos longitudinal e transversais de vibraão....	13
Fôrças de longo alcance.....	13
CAPÍTULO- III: Dinâmica de rês em três dimensões.....	14
Constantes de fôrça.....	14
Modos normais.....	16
Condições de contorno.....	18
CAPÍTULO IV: Modelo de Clark, Gazis e Wallis.....	20
Soluções das equações de movimento.....	24
CAPÍTULO V: Formulação geral do modelo proposto.....	26
Modelo de fôrças não centrais modificado.....	26
CAPÍTULO - VI: Cálculos numéricos.....	32
CAPÍTULO- VII: Resultados e Conclusões.....	37
Constantes de fôrça calculadas.....	37
Sódio:..-.....	44,45,46
Lítio.....	47,48,45
Potássio.....	48,49,45
Rubídio.....	50,51,45
α - Ferro.....	52,53
Tungstênio.....	54,55
Tântalo.....	56,57
Vanádio.....	58,59
Conclusões.....	60
Apêndice A - Modelo de Krebs.....	61
Referências.....	65
Trabalho Publicado baseado na presente tese	67

INTRODUÇÃO

É de conhecimento geral, que a teoria da dinâmica de redes possibilita o tratamento unificado de várias partes da física do estado sólido, tais como a teoria do calor específico de cristais, propriedades ópticas e dielétricas e de alguns aspectos das interações de radiações, tais como o raio-x e neutrons com os cristais, como também das condutividades térmicas. Naturalmente, não é possível considerar as propriedades dinâmicas de um cristal isoladas de propriedades de estruturas eletrônicas e magnéticas.

No início deste século, surgiram os trabalhos pioneiros de Einstein⁽¹⁾ (1907) 'Planck's theory of radiation and the theory of specific heat', de M. Born e T. von Kármán⁽²⁾ em 1912 'On vibrations in space lattices', e P. Debye⁽³⁾ (1912) 'On the theory of specific heat'.

Einstein, em seu modelo, considerou o cristal como sendo constituído de osciladores independentes, cada qual com a mesma frequência ω_E , de modo a vibrarem livremente no espaço.

Supôs ainda, seguindo Planck, que a energia de cada oscilador era quantizada de $\hbar\omega$, e mostrou que a energia média de um cristal de N átomos, a temperatura T , é dada por:

$$\bar{U} = \frac{3N\hbar\omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{KT}\right) - 1} \quad (I-1)$$

onde, K_B é a constante de Boltzman

E, o calor específico seria dado por:

$$C_V = \frac{d\bar{U}}{dT} \quad (I-2)$$

Nota-se que C_V é zero em $T = 0$, e tende assintoticamente ao valor $3NK_B = 3R$, onde $T \gg \theta$ e $\theta = \hbar\omega_E/K_B$.

Observa-se também que a quantização não é tão importante em altas temperaturas, e o calor específico possui o mesmo valor, como se para cada grau de liberdade do sistema

estivesse associada a energia $1/2 k_B T$; e em temperatura mais baixas, a discrepância acentuada seria resultante do teorema da equipartição de energia.

A teoria de Einstein, não fornece resultados corretos para qualquer material, pois se apoia num modelo de cristal qe é muito simples.

Born e von Karman⁽²⁾, empregaram um modelo - mais realista; assumiram que os átomos estão dispostos em arranjo periódico em três dimensões, de formas que a força atuante sobre um átomo dependesse não de seu deslocamento de sua posição de equilíbrio, mas de seu deslocamento relativo aos seus vizinhos. O movimento de tal sistema, por sua vez seria descrito não em termos de vibrações individuais dos átomos, mas em termos de ondas viajantes, denominadas "vibrações de rêdes" por Born, e cada qual caracterizada por um vetor de onda, frequência e característica de polarização.

As ondas acima referidas, constituem os modos normais de vibração do sistema, e a energia de cada uma é - quantizada da mesma forma a de um oscilador harmônico. Desta forma, ao invés de termos uma frequência associada com o cristal, teremos uma faixa de frequências, ou seja uma distribuição de frequências que depende da forma das fôrças interatômicas (Born, 1913).

Debye (1912), por sua vez, publicou uma teoria menos rigorosa em princípio, que a teoria de Born-von Kármán, e que obteve sucesso devido à sua simplicidade. Em sua teoria, Debye tratou os modos normais de vibração como se fossem ondas num meio contínuo, isotrópico, ao invés de um sistema de massas dispostas discretamente. Com isso, conseguiu uma simplificação na forma de distribuição de frequências, e como na teoria de Einstein, expressou o calor específico a volume constante em função de T/θ_D para todos os cristais, sendo θ_D a temperatura característica de Debye.

A distribuição de frequência, introduzida por Debye, possui alguns aspectos da atual distribuição de frequências, porém, a partir de 1930, foram verificadas discrepâncias de sua teoria com os dados experimentais, e a explicação correta foi dada em termos da teoria de Born-von Kármán, por Blackman.⁽⁹⁾

De acôrdo com Cochran⁽⁵⁾, se a fôrça sobre um íon é proporcional ao seu deslocamento relativo de átomos vizinhos cada modo normal deve se propagar independentemente dos outros, onde deve-se aplicar o princípio da superposição e teríamos o que é denominado cristal harmônico. E, para o referido cristal não teríamos um coeficiente de dilatação térmica e as propriedades elásticas seriam independentes da temperatura, efeitos que diferem em um cristal real, em que as fôrças são aproximadamente lineares. Sabemos que, a dinâmica de rêdes se torna bastante difícil, se tais efeitos anarmônicos forem incluídos, e que sua presença é importante para a compreensão de fenômenos como a condutividade térmica e resistência térmica.

A abordagem tomada no presente trabalho, não leva em consideração o efeito anarmônico, porém inclui o efeito de fôrças angulares, além das fôrças centrais conforme o modelo de Born-von Kármán⁽²⁾.

As constantes elásticas são utilizadas para efeito de cálculo de constantes de fôrças interatômicas, e numa abordagem fenomenológica, incluímos o efeito dos elétrons livres do metal na blindagem entre os íons, conforme o modelo de Krebs⁽⁷⁾.

A inclusão do efeito dos elétrons livres na dinâmica de rêdes foi sugerida por Fuchs⁽⁶⁾, para explicar a discrepância na relação de Cauchy, isto é, $c_{12} \neq c_{44}$, para metais de estrutura cúbicas, se fossem levadas em conta somente fôrças centrais.

Com o objetivo de verificar as propriedades do modelo proposto neste trabalho, calculamos as frequências de fonons para as principais direções de simetria do cristal B.C.C. pela solução da equação secular, para valores particulares de vetor de onda.

Observamos que a elaboração de modelos fenomenológicos em dinâmica de rêdes está ligada principalmente, à existência de discrepância entre os dados experimentais de curvas de dispersão de fonons, geralmente obtidas de experiências de espalhamento de neutrons lentos, e curvas obtidas do modelo de fôrças de Born-von Kármán que necessitam de grande número de parâmetros de entrada para efetuar o "fitting" em tais curvas.

Em nosso modelo, limitamos as interações de forças centrais até os segundos vizinhos mais próximos de um íon, com o objetivo de verificar a inclusão (o efeito) de forças denominadas angulares, adicionadas ao efeito de blindagem entre os íons devido à presença de elétrons livres do metal.

DINÂMICA DE REDES NA APROXIMAÇÃO HARMÔNICA

Neste capítulo, efetuamos a análise das vibrações da rede na aproximação harmônica, empregando métodos da mecânica clássica.

Ao assumirmos que os átomos são massas pontiformes que se movem dentro de um potencial devido as interações mútuas, vamos estabelecer as equações de movimento.

Se denominarmos os vetores primitivos de translação por $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, e tomarmos um átomo como origem, a posição de equilíbrio do átomo na l -ésima cela é dado pelo vetor:

$$\vec{R}(l) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (\text{II-1})$$

onde, por sua vez, a posição do s -ésimo átomo, na l -ésima cela é expressa por:

$$\vec{R}(\frac{l}{s}) = \vec{R}(l) + \vec{R}(s) \quad (\text{II-2})$$

onde, se r é o número de átomos de uma cela, s pode tomar r valores.

Em termos dos deslocamentos dependentes do tempo $u(\frac{l}{s})$ a energia cinética total do cristal é:

$$T = 1/2 \sum_{l,s,\alpha} M_s \dot{u}_\alpha(\frac{l}{s})^2 \quad (\text{II-3})$$

onde, M_s é a massa do s -ésimo átomo.

Com relação à energia potencial, supõe-se a existência de alguma função V , dependente da posição de todos os átomos em um dado instante. E se V for uma função que é possível ser expandida em séries de potências em termos dos deslocamentos obtem-se:

$$V = V_0 + \sum_{\ell s} \phi \left(\begin{matrix} \ell \\ s \end{matrix} \right) \cdot \vec{u} \left(\begin{matrix} \ell \\ s \end{matrix} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell s \\ \ell' s'}} \phi \left(\begin{matrix} \ell \ell' \\ s s' \end{matrix} \right) : u \left(\begin{matrix} \ell \\ s \end{matrix} \right) u \left(\begin{matrix} \ell' \\ s' \end{matrix} \right) + \quad (II-4)$$

$$= V_0 + V_1 + V_2 + \dots$$

onde, o coeficiente no V_n é um tensor de ordem n :

$$\phi \left(\begin{matrix} \ell \\ s \end{matrix} \right) = \left[\frac{\partial V}{\partial u \left(\begin{matrix} \ell \\ s \end{matrix} \right)} \right]_0 \quad (II-5)$$

e

$$\phi \left(\begin{matrix} \ell \ell' \\ s s' \end{matrix} \right) = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u \left(\begin{matrix} \ell \\ s \end{matrix} \right) \partial u \left(\begin{matrix} \ell' \\ s' \end{matrix} \right)} \right] \quad (II-6)$$

o índice 0 (zero), indica a configuração de equilíbrio.

E, se V_3 e todos os termos de ordem superior são desprezados, temos o que é denominado como aproximação harmônica.

O termo constante V_0 , não é importante na presente discussão, e V_1 se anula desde que a expressão (II-5) é a força de restauração atuando sobre o átomo (ℓ, s) e é nula na configuração de equilíbrio.

A componente $\alpha\beta$ do tensor (II-6), representa a força na direção α sobre o átomo (ℓ, s) , quando o átomo (ℓ', s') sofre um deslocamento unitário ao longo da direção β .

Segue-se de (II-6) que:

$$\phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \ell \ell' \\ s s' \end{matrix} \right) = \phi_{\beta\alpha} \left(\begin{matrix} \ell' \ell \\ s' s \end{matrix} \right) \quad (II-7)$$

A propriedade mais importante é imposta pela invariância translacional da rede.

Considerando-se a periodicidade da rede, as forças não podem depender dos valores individuais ℓ, ℓ' , mas somente das posições relativas das celas, o que implica em:

$$\phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \ell \ell' \\ s s' \end{matrix} \right) = \phi_{\alpha\beta} \left(\begin{matrix} \ell - \ell' \\ s - s' \end{matrix} \right) \quad (II-8)$$

Considerações adicionais de translação de corpo rígido, levam à relação:

$$\sum_{\ell' s'} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \ell \ell' \\ s s' \end{pmatrix} = \sum_{\ell' s'} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} 0 \ell' \\ s s' \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{II-9})$$

De (II-3) e (II-4), a Hamiltoniana de todo o cristal na aproximação harmônica é:

$$H = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\ell s \alpha} M_s \dot{u}^2 \begin{pmatrix} \ell \\ s \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \sum_{\ell s \alpha} \sum_{\ell' s' \beta} \phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} \ell \ell' \\ s s' \end{pmatrix} u_{\alpha} \begin{pmatrix} \ell \\ s \end{pmatrix} u_{\beta} \begin{pmatrix} \ell' \\ s' \end{pmatrix} \quad (\text{II-10})$$

Apesar de obtermos um número infinito de equações diferenciais acopladas, da periodicidade da rede resulta em grande simplificação.

Supondo átomos de diferentes celas, (ℓ, s) e (ℓ', s') , da solução:

$$\vec{u}_q \begin{pmatrix} \ell \\ s \end{pmatrix} = M_s^{-1/2} \vec{U}_s(t) \exp \left[i \vec{q} \cdot \vec{R}(\ell) \right] \quad (\text{II-11})$$

onde $\vec{U}_s(t)$ é independente de ℓ , e contém o fator dependente do tempo $e^{-i\omega t}$.

Substituindo-se em (II-11) temos:

$$\omega^2 U_{\alpha s} = \sum_{\beta s'} D_{\alpha\beta} (ss', \vec{q}) U_{\beta s'} \quad (\text{II-12})$$

$$\text{onde, } D_{\alpha\beta} (ss', \vec{q}) = (M_s M_{s'})^{-1/2} \sum_{\ell} \phi \begin{pmatrix} 0 \ell \\ s s' \end{pmatrix} \exp \left[-i \vec{q} \cdot \vec{R}(\ell) \right] \quad (\text{II-13})$$

Este problema foi reduzido desta forma, a 3r equações, desde que os índices combinados αs assumem 3r valores.

Se os pares αs e $\beta s'$ forem vistos como índices, as componentes de D formam uma matriz 3r x 3r, que é conhecida como matriz dinâmica, para um dado vetor $\vec{q}$.

A condição para que a equação (II-12) possua solução não trivial é que a solução seja dada pela equação (secular:

$$|D_{\alpha\beta} (ss', \vec{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ss'}| = 0 \quad (\text{II-14})$$

e os 3r valores de ω^2 serão obtidos para um dado $\vec{q}$.

RELAÇÃO DE DISPERSÃO

Verificamos que a dinâmica de redes de um cristal em três dimensões, efetuando-se algumas aproximações, se torna menos dificultosa, porém, sob o ponto de vista algébrico, devido à existência de grande número de índices empregados, a solução se torna complexa.

Considerando-se que alguns aspectos essenciais podem ser obtidos, vamos discutir primeiramente um "cristal unidimensional", ou seja, uma cadeia linear.

Os modos normais de vibração do sistema considerado (limitado a se movimentar em um plano), são ondas estacionárias, de número inteiro de meias ondas, ajustadas ao comprimento do referido sistema.

A amplitude de cada uma destas ondas, constitui uma coordenada normal do sistema, e a energia total do sistema vibrante é dada pela soma das energias dos diferentes modos de vibração existentes.

A frequência de cada modo de vibração é inversamente proporcional a um correspondente comprimento de onda, isto é, proporcional ao número de onda.

As condições de contorno impostas, são mais convenientes sob o ponto de vista matemático e menos realista sob o ponto de vista físico. Sendo que as mesmas podem ser obtidas supondo-se que o sistema seja ligado em forma de um círculo contínuo, ignorando-se a dificuldade em manter tal sistema sob tensão, de modo a permitir que vibre livremente - (Born-von Kármán).

Os referidos modos de vibração, constituem ondas viajantes em qualquer direção, em torno do círculo, cada qual de número inteiro de comprimento de onda ajustado à circunferência.

Supomos para efeito de simplificação, um cristal constituído de átomos de massa m , um por célula unitária, de dimensão a , e assumindo-se que as forças de interação são estendidas somente aos vizinhos mais próximos e que o cristal seja harmônico, na forma como foi exposta no capítulo I, representando-se a força restauradora de constante α .

Ao supormos que as vibrações são longitudinais, isto é, que as mesmas sejam ao longo da cadeia, cada átomo é identificado pelo índice ℓ , tal que a posição de equilíbrio seja medida de uma origem conveniente, de forma

$$N_{\ell} = \ell a, \ell = 0, 1, 2, \dots, N - 1 \quad (\text{II-15})$$

Sendo U_{ℓ} = o deslocamento do ℓ -ésimo átomo, a equação de movimento correspondente será:

$$m \frac{\partial^2 u_{\ell}}{\partial t^2} = \alpha \left(u_{\ell+1} - u_{\ell} + u_{\ell-1} - u_{\ell} \right) \quad (\text{II-16})$$

Assumindo-se que a solução é da forma:

$$u_{\ell} = (Nm)^{-1/2} |B(q)| \cos \left[q\alpha_{\ell} - \omega(q) t + \alpha(q) \right] \quad (\text{II-17})$$

onde, $(Nm)^{-1/2}$: é o fator de normalização

$|B(q)|$: amplitude da onda

q : número de onda

ω : frequência angular

α : fase inicial

Pela substituição da equação (II-17) em (II-16),

encontramos a solução:

$$m\omega^2(q) = 2\alpha(1 - \cos qa) = 4\alpha \sin^2 \frac{1}{2} qa \quad (\text{II-18})$$

A relação entre ω e q é denominada relação de dispersão.

No limite para $q \rightarrow 0$, resulta que:

$$\omega(q) = qa \left(\frac{\alpha}{m}\right)^{1/2} \quad (\text{II-19})$$

que é o mesmo resultado obtido para uma cadeia linear contínua, de densidade m/a , submetida a uma tensão αa .

Se o comprimento de onda for grande comparado - ao espaçamento da rede, uma perturbação desta ordem deve se propagar como uma onda longitudinal em meio contínuo de velocidade definida pela inclinação $d\omega/dq$.

Observa-se que a frequência alcança o valor máximo em $2 \left(\frac{\alpha}{m}\right)^{1/2}$ em $q = \frac{\pi}{a}$, cai a zero em $q = \frac{2\pi}{a}$ e que $\omega(q)$ é periódico (de período $\frac{2\pi}{a}$, que é a dimensão de uma cela recíproca unidimensional).

Lembrando que $r = \lambda a$, aumentando-se q de um número inteiro de $\frac{2\pi}{a}$ não há diferença no deslocamento u_{ℓ} de um átomo e nem para a a frequência.

Sob este aspecto, as ondas de tal sistema diferem das de um meio contínuo e obtemos todas as frequências possíveis restringindo-se o valor de q ao intervalo $\left[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}\right]$, isto é, q pode ser tomado na primeira zona de Brillouin.

Da condição de contorno imposta (Born-von Kármán) $u_0 = u_N$, observa-se que somente é possível um número inteiro s - de comprimentos de onda, ajustados em Na , isto é:

$$s \frac{2\pi}{q} = Na \text{ ou seja, } q = s \frac{2\pi}{a} \quad (\text{II-20})$$

MODOS LONGITUDINAL E TRANSVERSAIS DE VIBRAÇÃO

Uma primeira aproximação para tratarmos de um cristal em três dimensões é supor que num cristal unidimensional, os átomos possam ser deslocados em qualquer uma das três direções perpendiculares, sendo u_3 um deslocamento longitudinal, u_2 e u_1 os deslocamentos transversais.

As constantes de força para os dois deslocamentos transversais serão iguais, porém a constante de força para o deslocamento longitudinal será diferente.

Para cada vetor de onda $\vec{q}$, existirão três modos independentes de vibração, dois transversais, que podem ser degenerados em frequência.

As condições adicionais, tais como: periodicidade entre frequências e vetor de onda; número de valores permitidos de q , não vão ser diferentes.

FORÇAS DE LONGO ALCANCE

Se considerarmos interações estendidas além dos vizinhos mais próximos em um cristal unidimensional, e se tratarmos somente de ondas longitudinais, representando interação entre átomos situados em r_ℓ e $r_{\ell+p}$, separados de pa , através de força de restauração de constante α , a equação de movimento será:

$$m \frac{\partial^2 u_\ell}{\partial t^2} = \sum_p \alpha_p \left(u_{\ell+p} - u_\ell + u_{\ell-p} - u_\ell \right) \quad (\text{II-21})$$

Substituindo-se a solução da forma como está em (II-17), encontramos a relação de dispersão:

$$m\omega^2(q) = 2 \sum_p \alpha_p (1 - \cos pqa) \quad (\text{II-22})$$

que é a mesma, aquela encontrada anteriormente.

Podemos verificar que a forma da curva de dispersão é alterada se o alcance da força interatômica for maior, maior será o número de termos da série de Fourier para $\omega^2(q)$.

CAPÍTULO - III

DINÂMICA DE REDES EM TRÊS DIMENSÕESConstantes de Força

Nesta seção, discutiremos a dinâmica de redes de cristais reais, pois a teoria até aqui exposta foi tratada em primeira aproximação.

Em princípio, continuaremos a adotar a aproximação harmônica.

Para efeito de revisão, discutiremos o conceito de constante de força, antes da mesma ser aplicada a três dimensões. E, para efeito de simplificação, consideremos um cristal com um átomo por cela, e que a energia potencial entre dois átomos, separados de r , seja $\phi(\vec{r})$.

A energia potencial deve ser mínima, quando somadas sobre todos os átomos na configuração de equilíbrio, e não deve variar quando o cristal é translacionado ou girado.

Sendo (x, y, z) as componentes cartesianas de $\vec{r}$, e considerando-se o ℓ -ésimo átomo na cela, a força atuante sobre o mesmo, na direção x , devido ao átomo da cela ℓ' , é:

$$F_{\ell x} = \left(\frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x} \right)_{\vec{r} = \vec{r}_{\ell'} - \vec{r}_{\ell}} \quad (\text{III-1})$$

Esta grandeza não é necessariamente igual a zero, porém desde que o átomo em $\vec{r}_{\ell}$ está em equilíbrio, a força resultante sobre todos os outros átomos será zero, tal que:

$$\sum_{\ell'} \left(\frac{\partial \phi(\vec{r})}{\partial x} \right)_{\vec{r} = \vec{r}_{\ell'} - \vec{r}_{\ell}} = 0 \quad (\text{III-2})$$

Se o átomo em $\vec{r}_{\ell}$ é deslocado de $u_{\ell, y}$ na direção y , a variação na componente x da força resultante em $\vec{r}_{\ell}$ é:

$$\delta F_{1x} = u_{\ell' y} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} \right) \quad r = r_{\ell' \ell} - r_{\ell} \quad (\text{III-3})$$

Esta relação linear entre força e o deslocamento define uma constante de força que pode ser escrita como:

$$\alpha_{\ell \ell', xy} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} \right) \quad r = r_{\ell' \ell} - r_{\ell} \quad (\text{III-4})$$

O número destas constantes de força, é frequentemente reduzido pela simetria. Consideremos, por exemplo, os átomos vizinhos mais próximos num cristal de estrutura cúbica - de corpo centrado (BCC), tal como num cristal de sódio ou potássio.

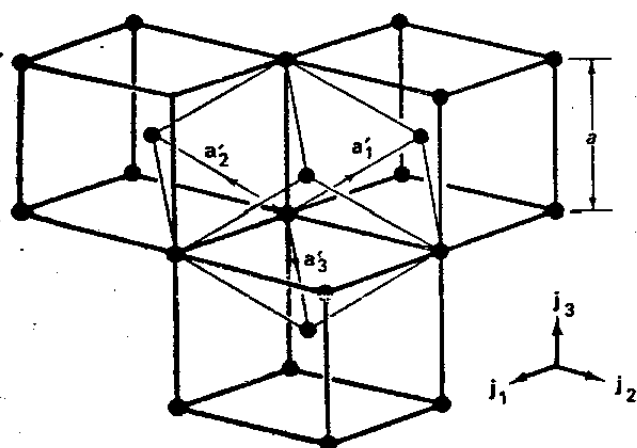


Fig. III-1
Rede B.C.C

Pode-se concluir que as forças produzidas sobre o ℓ -ésimo átomo, devido aos pequenos deslocamentos do ℓ' -ésimo átomo nos dará a relação:

$$\alpha_{\ell \ell', xx} = \alpha_{\ell \ell', yy} = \alpha_{\ell \ell', zz} \quad (\text{III-5})$$

e

$$\alpha_{\ell \ell', xy} = \alpha_{\ell \ell', xz} = \alpha_{\ell \ell', yz} \quad (\text{III-6})$$

Podemos observar deste modo, que há, somente duas constantes de força independentes. E, que a interação entre o ℓ -ésimo átomo e seus vizinhos mais próximos, é determi

nada por estas duas constantes de força.

Observa-se também, que:

$$\alpha_{\ell\ell',xx} = \alpha_{\ell\ell'',xx} \quad (\text{III-7})$$

E, que em estruturas mais complicadas, as relações entre constantes de força são impostas pelo grupo de simetria.

Quando o potencial interatômico depende somente de r , existirão apenas duas constantes de força independentes entre qualquer par de átomos.

Para isso, consideremos o eixo x , como a linha dos centros, e por simetria, as derivadas segundas:

$$\frac{\partial^2 \phi(\vec{r})}{\partial x^2} \text{ e } \frac{\partial^2 \phi(\vec{r})}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \phi(\vec{r})}{\partial z^2} \quad (\text{III-8})$$

podem ser diferentes de zero, e serão denominadas constantes de força radial e tangenciais. E componentes do tensor constante de força em um sistema de coordenadas em rotação são expressos em termos destas duas.

Modos normais

Para efeito de simplificação, suponhamos uma estrutura simples de um átomo por célula unitária. A equação de movimento para o l -ésimo átomo, pode ser escrita da forma:

$$m \frac{\partial^2 u_{\ell x}}{\partial t^2} = \sum_{\ell'} \left\{ \alpha_{\ell\ell',xx} u'_{\ell'x} + \alpha_{\ell\ell',xy} u'_{\ell'y} + \alpha_{\ell\ell',xz} u'_{\ell'z} \right\} \quad (\text{III-9})$$

e, de forma análoga, mais duas equações podem ser escritas para o movimento nas direções y e z .

E, conforme as considerações anteriores, consideremos a solução da forma:

$$u_{lx} = (Nm)^{-1/2} \sum_{\vec{q}} |B(q)| e_x(\vec{q}) \cos(\vec{q}r_i - \omega(\vec{q})t + \alpha|\vec{q}|) \quad (\text{III-10})$$

A onda plana, desta forma é explícita por um vetor de onda q , que determina tanto o comprimento de onda como a direção de propagação.

As soluções para u_{ly} e u_{lz} são semelhantes e envolvem $e_y(q)$ e $e_z(q)$. Através da substituição das soluções adotadas nas equações de movimento, obtem-se soluções da forma:

$$\omega^2(\vec{q}) e_x(\vec{q}) = D_{xx}(\vec{q})e_x(\vec{q}) + D_{xy}(\vec{q})e_y(\vec{q}) + D_{xz}(\vec{q})e_z(\vec{q}) \quad (\text{III-11})$$

Os elementos da matriz dinâmica (3x3), são determinados para um valor particular de q , pelas constantes de fôrça e a geometria da estrutura do cristal.

Os autovalores da matriz, são as frequências $\omega(q)$ para $j = 1, 2, 3$ e, correspondentes a cada frequência ou ramo do espectro de vibração da rede existem três autovetores $e_{xj}(\vec{q})$, $e_{yj}(\vec{q})$, $e_{zj}(\vec{q})$ que determinam a forma do deslocamento atômico, para um modo particular.

Uma vez satisfeita a condição de normalização:

$$e^2_{xj}(\vec{q}) + e^2_{yj}(\vec{q}) + e^2_{zj}(\vec{q}) = 1 \quad (\text{III-12})$$

podemos introduzir um vetor unitário $\vec{e}_j(\vec{q})$, para cada modo (vetor de polarização).

Pode ser mostrado que $\vec{e}_1(\vec{q})$, $\vec{e}_2(\vec{q})$ e $\vec{e}_3(\vec{q})$, são mutuamente perpendiculares. E, em geral, suas orientações relativas a $\vec{q}$ dependem das constantes de fôrça, porém, quando q estiver em algumas direções de simetria, tais como: $[100]$, $[110]$ e $[111]$, numa estrutura cúbica simples, os modos são vinculados pela simetria, sendo puramente transversal ou puramente longitudinal.

O deslocamento genérico de um átomo, quando todos os modos estão simultaneamente presentes, pode ser escri

to como:

$$\vec{u}_\ell = (Nm)^{-1/2} \sum_{\vec{q}_j} |B_j(\vec{q})| \vec{e}_j(\vec{q}) \cos \left[\vec{q} \cdot \vec{r}_\ell - \omega_j(\vec{q})t + \alpha_j(\vec{q}) \right] \quad (\text{III-13})$$

Por analogia com a discussão feita em podemos esperar que todos os ramos serão acústicos, havendo também periodicidade na rede recíproca.

Isto é verificado do fato que o elemento da matriz $D_{xy}(\vec{q})$, da matriz dinâmica, sempre envolver $\vec{q}$, como em $\exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_1'))$. Quando $\vec{q}$ é acrescido de um vetor $\vec{K}_h$ da rede recíproca, a exponencial complexa fica inalterada, porque $\vec{K}_h \cdot (\vec{r}_1' - \vec{r}_1)$ é 2π vezes um inteiro.

CONDIÇÕES DE CONTORNO

Observamos que a curva de $\omega_j(\vec{q})$ é contínua, e os valores permitidos de $\vec{q}$ são determinados pelas condições de contorno.

Isto é uma justificação menos óbvia se se tratar de condições de contorno em três dimensões.

Pode ser verificado que os cálculos de propriedades que dependem do volume, tais como o calor específico, não podem ser afetados pela escolha de condições de contorno. Desta forma podemos imaginar um cristal de dimensões indefinidas, de modo a formar um conjunto de blocos contíguos e idênticos, cada qual medindo $N_1 a$, $N_2 a$, $N_3 a$.

Da condição, de $\vec{u}_\ell$ ser o mesmo para os átomos separados por uma translação $N_i \vec{a}_i$, com $i = 1, 2, 3$ ou soma dessas translações (III-13), pode ser verificado que os valores permitidos de $\vec{q}$ estão separados de $\frac{2\pi}{N_1 a_1}$, $\frac{2\pi}{N_2 a_2}$, $\frac{2\pi}{N_3 a_3}$ em direções $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ da rede recíproca.

Verifica-se desta forma que um volume $(2\pi)^3/V$ do espaço recíproco circunda o extremo de cada vetor de onda $\vec{q}$, onde $V = N_1 N_2 N_3 v$ é o volume do cristal. Segue-se que há $N = N_1 N_2 N_3$ valores diferentes de $\vec{q}$ na zona de Brillouin, desde que o último ocupa volume $(2\pi)^3/v$ do espaço recíproco.

Se N for grande, é justificado que $\vec{q}$ seja visto como sendo uniforme e continuamente distribuído no espaço recíproco.

MODELO DE CLARK, GAZIS E WALLIS

Clark et al (11), empregaram um modelo para a dinâmica de redes, baseado no esquema de Born-von Karman, para a determinação de espectros de frequências para uma rede cúbica de corpo centrado.

O modelo proposto pelos referidos autores, inclui forças de rigidez angular, bem como forças centrais entre os primeiros e segundos vizinhos mais próximos de um íon.

Para efeito de aplicação do modelo, calcularam a distribuição de frequências para o vanádio, comparando-a com a disponível experimentalmente através de espalhamento de nêutrons lentos e encontraram acordo qualitativo razoável entre as formas de distribuição teóricas e experimentais. E, um mesmo tipo de cálculo foi efetuado para as curvas de dispersão do ferro, encontrando bom acordo com os dados experimentais.

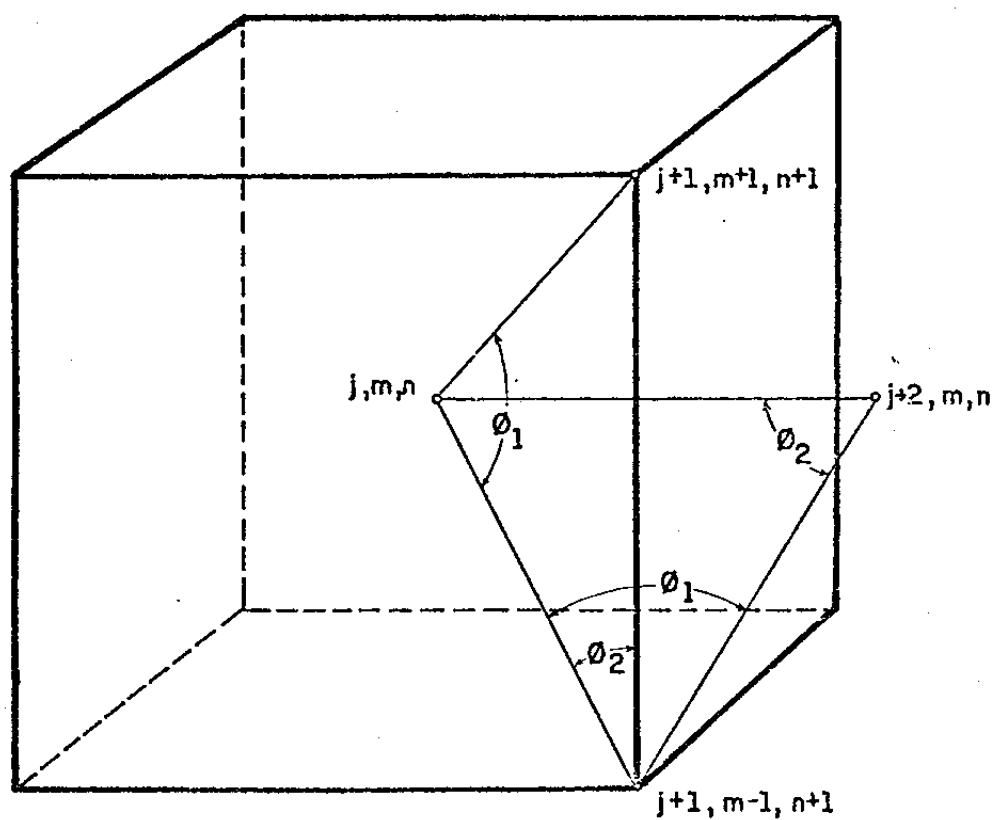
O tipo de forças interatômicas empregados por CGW, incluem forças não centrais do tipo introduzido por Gazis, Herman e Wallis⁽¹⁰⁾, utilizados no tratamento de ondas de superfície.

Um dos primeiros objetivos desses autores, foi de examinar o efeito da inclusão de forças não centrais na distribuição de frequências. Efetuaram comparação entre o modelo de forças centrais e o modelo proposto, para o ferro e vanádio, que é um dos cristais cúbicos dos mais anisotrópicos sob o ponto de vista da teoria da elasticidade.

EQUAÇÕES DE MOVIMENTO (Modelo de Clark, Gazis e Wallis).

Para estabelecer, as equações de movimento, empregamos a notação de deLaunay⁽¹²⁾.

Ao considerarmos o vetor deslocamento com componentes u , v e w nas direções de x , y e z , a força na direção x , sobre o átomo em (j, m, n) devido às interações de forças centrais entre os primeiros vizinhos mais próximos, é dado por:



BCC

ϕ_1 : ângulo primitivos

ϕ_2 : ângulos secundários

FIG. IV - I

$$F_{x_1} = \left[\alpha U - 8u_{j,m,n} + V + W \right] \quad (\text{IV} - 1)$$

onde

$$U = \left(u_{j+1,m+1,n+1} + u_{j+1,m+1,n-1} + u_{j+1,m-1,n+1} + \right. \\ \left. + u_{j+1,m-1,n-1} + u_{j-1,m+1,n+1} + u_{j-1,m+1,n-1} + \right. \\ \left. + u_{j-1,m-1,n+1} + u_{j-1,m-1,n-1} \right) \quad (\text{IV}-2)$$

$$V = \left(v_{j+1,m+1,n+1} + v_{j+1,m+1,n-1} - v_{j+1,m-1,n+1} - \right. \\ \left. - v_{j+1,m-1,n-1} - v_{j-1,m+1,n+1} + v_{j-1,m+1,n-1} \right. \\ \left. + v_{j-1,m-1,n+1} + v_{j-1,m-1,n-1} \right) \quad (\text{IV}-3)$$

$$W = \left(w_{j+1,m+1,n+1} + w_{j+1,m+1,n-1} - w_{j+1,m-1,n+1} - \right. \\ \left. - w_{j+1,m-1,n-1} + w_{j-1,m+1,n+1} + w_{j-1,m+1,n-1} - \right. \\ \left. - w_{j-1,m-1,n+1} + w_{j-1,m-1,n-1} \right) \quad (\text{IV}-4)$$

onde α é a constante de força do vizinho mais próximo

De modo análogo, a interação de força central entre os segundos vizinhos mais próximos resulta em uma força sobre o átomo (j,m,n) na direção $\hat{x}$, dada por:

$$F_{x_2} = \beta \left(u_{j+2,m,n} + u_{j-2,m,n} - 2u_{j,m,n} \right) \quad (\text{IV}-5)$$

onde, β é a constante de força para os segundos vizinhos mais próximos...

Para forças não centrais no modelo empregado por Clark et al⁽¹¹⁾ é suposto que a variação no ângulo está relacionada com a variação na energia potencial por uma constante "regida pela lei de Hooke".

Consideraram os autores acima mencionados, que se V é a energia potencial e $\delta\phi$ a variação sobre o ângulo, obtem-se:

$$V = \frac{1}{2} \gamma (\delta\phi)^2 \quad (\text{IV-6})$$

onde, γ é a constante de força (angular).

E, que sob este tratamento, dois tipos de ângulos foram considerados; 36 ângulos de tipo ϕ_1 Figura (IV-1) associados à constante de força γ_1 , e 72 ângulos do tipo ϕ_2 associado com a constante de força γ_2 .

A expansão da energia potencial e a contribuição total dos ângulos considerados, resultaram numa força sobre o átomo (ou íon) de interesse, na direção x dada por:

$$\begin{aligned} F_{x_3} = \gamma_1 \left\{ -20u_{j,m,n} + 2u - V - W + 4(u_{j+2,m,n} + \right. \\ \left. + u_{j-2,m,n}) + (u_{j,m+2,n} + u_{j,m-2,n} + u_{j,m,n+2} \right. \\ \left. + u_{j,m,n-2}) \right\} + \gamma_2 \left\{ -30u_{j,m,n} + 3U + \frac{3}{2}(V + W) + \right. \\ \left. + \frac{3}{2}(u_{j,m+2,n} + u_{j,m-2,n} + u_{j,m,n+2} + u_{j,m,n-2}) \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV-7})$$

onde U , V e W , são as equações (IV-2), (IV-3) e (IV-4)

Uma das vantagens destas forças não centrais é que são invariantes sob rotações de corpos rígidos⁽⁶¹⁾.

A equação para a força na direção x , sob o átomo (j,m,n) devido a forças central e não central consideradas é dada por:

$$\begin{aligned} F_x = m\ddot{u}_{j,m,n} = -u_{j,m,n} \left(8\alpha + 2\beta + 20\gamma_1 + 30\gamma_2 \right) + \\ + (\beta + 4\gamma_1) (u_{j+2,m,n} + u_{j-2,m,n}) + \left(-\gamma_1 + \frac{3}{2}\gamma_2 \right) x \\ \times (u_{j,m+2,n} + u_{j,m-2,n} + u_{j,m,n+2} + u_{j,m,n-2}) + \\ + U(\alpha + 2\gamma_1 + 3\gamma_2) + (V+W) \left(\alpha - \gamma_1 + \frac{3}{2}\gamma_2 \right) \end{aligned} \quad (\text{IV-8})$$

SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

As soluções das equações de movimento, são supostas serem ondas planas, onde a condição de contorno cíclicas - de Born⁽²⁾ são aplicadas.

As soluções para o movimento do átomo, (n-ésimo) são escritas como:

$$\begin{aligned} U_n &= X \exp 2\pi i (vt + \vec{K} \cdot \vec{r}_n) \\ V_n &= Y \exp 2\pi i (vt + \vec{K} \cdot \vec{r}_n) \\ W_n &= Z \exp 2\pi i (vt + \vec{K} \cdot \vec{r}_n) \end{aligned} \quad (IV-9)$$

onde, X, Y e Z são componentes da amplitude da onda plana, e $\vec{K}$ é o vetor de propagação na rede recíproca, cujo módulo é recíproco do comprimento de onda.

Os valores de $\vec{K}$ estão restritos à primeira zona de Brillouin⁽⁸⁾.

As substituições destas soluções nas equações de movimento, resultam em três equações lineares em X, Y e Z.

E, uma solução não trivial, requer que os determinantes dos coeficientes de X, Y e Z se anule. Esta condição, resulta por sua vez na equação secular:

$$\begin{vmatrix} A_1 - m\omega^2 & C & \\ B & A_2 - m\omega^2 & D \\ C & D & A_3 - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (IV-10)$$

onde:

$$\begin{aligned} A_i &= (8\alpha + 16\gamma_1 + 24\gamma_2) (1 - \cos\phi_1 - \cos\phi_2 - \cos\phi_3) + \\ &+ 48\sin^2\phi_i - 2\gamma_1(5\cos 2\phi_i - \cos 2\phi_1 - \cos 2\phi_2 - \cos 2\phi_3 - 2) + \end{aligned}$$

$$+ 3\gamma_2(2 + \cos 2\phi_i - \cos 2\phi_1 - \cos 2\phi_2 - \cos 2\phi_3),$$

$$B = 8(\alpha - 8\gamma_1 + \frac{3}{2}\gamma_2) \cos\phi_3 \sin\phi_1 \sin\phi_2$$

$$C = 8(\alpha - \gamma_1 + \frac{3}{2}\gamma_2) \cos\phi_2 \sin\phi_1 \sin\phi_3$$

$$D = 8(\alpha - \gamma_1 + \frac{3}{2}\gamma_2) \cos\phi_1 \sin\phi_2 \sin\phi_3$$

(IV-11)

onde, $\phi_i = \pi a k_i \quad (i = 1, 2, 3)$

FORMULAÇÃO GERAL DO MODELO PROPOSTO**Modelo de Forças não centrais modificado.**

No modelo adotado no presente trabalho, o metal é representado por uma rede cúbica de corpo centrado, constituído de íons de carga Ze , imersos em um gás de elétrons de condução.

Consideram-se íons que interagem elasticamente através de forças centrais, conforme o esquema de Born-von Kármán, sendo que interações deste tipo, foram tomadas até segundas camadas de íons vizinhos, além de incluirmos interações de forças não centrais (angulares, que dependem da variação do ângulo formado entre as linhas que unem um íon e seus primeiros vizinhos, e de outro ângulo formado entre as linhas que une o mesmo íon considerado e seu primeiro vizinho e do que une o íon de referência e seu segundo vizinho mais próximo), do modelo seguido por Clark, Gazis e Wallis⁽¹¹⁾.

A matriz dinâmica correspondente para o sistema é expressa pela soma de três parcelas.

$$D^{ic} + D^{ia} + D^{ie} \quad (V-1)$$

onde os elementos de D^{ic} , são:

$$D_{ii}^{ic}(\vec{q}) = 8\alpha_1 (1 - c_i c_j c_k) + 4\alpha_2 s_i^2 \quad (V-2)$$

$$D_{ij}^{ic}(\vec{q}) = 8\alpha_1 s_i s_j c_k \quad (V-3)$$

$$D_{ii}^{ia}(\vec{q}) = (16\gamma_1 + 24\gamma_2) (1 - c_i c_j c_k) - \\ - 2\gamma_1 (4c_{2i} - c_{2j} - c_{2k}^{-2}) + 3\gamma_2 (2 - c_{2j} - c_{2k}) \quad (V-4)$$

$$D_{ij}^{ia}(\vec{q}) = 8 \left[\frac{3}{3}\gamma_2 - \gamma_1 \right] s_i s_j c_k \quad (V-5)$$

Os termos de D^{ie} , relacionados às energias dependentes do volume atômico, baseados no modelo de Krebs⁽⁷⁾, são dados por:

$$D_{ij}^{i-e} = \frac{a^3 \lambda^2}{4} k_e \sum_h \left[\frac{(q_i + h_i)(q_j + h_j)}{|q+h|^2 + \frac{a^2 \lambda^2}{4\pi^2} f(t_1)} g^2(u_1) - \frac{h_i h_j}{h^2 + \frac{a^2 \lambda^2}{4\pi^2} f(t_2)} g^2(u_2) \right] \quad (V-6)$$

onde, a_i e γ_i são respectivamente as constantes de força centrais e angulares, para o i -ésimo vizinho.

S_i , C_i e C_{2i} são respectivamente, $\sin(1/2.aq_i)$, $\cos(1/2aq_i)$ e $\cos(q_i a)$.

a é o parâmetro de rede

(K_i, h_i) são respectivamente o i -ésimo componente dos vetores da rede direta e da rede recíproca.

q_i é o i -ésimo componente do vetor de onda - i.e. $q_i = 2\pi/a K_i$.

A função $g(u)$ é a mesma do modelo de Krebs.

A somatória em D^{i-e} é efetuada sobre os vetores da rede recíproca.

Sendo os vetores primitivos na referida rede, expressos por:

$$\vec{a}_i^{**} = \frac{2\pi}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \vec{a}_j \times \vec{a}_k \quad (V-7)$$

Os vetores, nos quais a somatória é efetuada, são da forma:

$$\vec{K} = h\vec{a}_1^{**} + K\vec{a}_2^{**} + l\vec{a}_3^{**} \quad (V-8)$$

$$= \frac{2\pi}{a} (K_1, K_2, K_3)$$

A soma em K , na expressão de Krebs é limitada

pelo fator g^2 , que tende a zero com o incremento de $|\vec{K}|$.

Para efeito de cálculo, o corte da somatória é efetuado pela convergência de D^{i-e} com $\vec{K}$, que ocorre na terceira camada de pontos $K(n_K = 27, \text{ para } K=0)$, para interações entre íons até os primeiros e segundos vizinhos mais próximos, - critério utilizado nos trabalhos de Siukla e Closs⁽⁵³⁾.

o parâmetro de blindagem K_c é escrito na forma

$$K_c = c(r_o/a_o)^{1/2} K_F \quad (V-9)$$

onde, a_o é o raio de Bohr,

$$a_o = h^2/m_e e^2 = 0,529 \text{ \AA} \quad (V-10)$$

r_o = é a distância inter ionica, definida da densidade eletrônica n_e :

$$r_o = (3/4\pi n_e)^{1/3} \quad (V-11)$$

para um metal B.C.C., de valência Z , temos:

$n_e = 2Z/a^3$, uma vez que a célula unitária de volume a^3 , contém dois íons.

O vetor de onda de Fermi foi calculado, na aproximação de elétrons livres

$$K_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3} \quad (V-12)$$

que segundo Krebs, os melhores resultados para a curva de dispersão foram obtidos para $c = 0,353$ que é valor obtido por Pines.

Melhores resultados foram obtidos por outros pesquisadores, tais como Dayal⁶², para $c = 0,814$ da teoria de Thomas-Fermi, no cálculo de calor específico para metais de estrutura cúbica de face centrada.

$$f(t) = \frac{1}{2} + \frac{1-t^2}{4t} \ln \left| \frac{1+t}{1-t} \right| \quad (V-13)$$

onde,

$$t_1 = \frac{|\vec{q} + \vec{K}|}{2K_F} \text{ e } t_2 = \frac{k}{2K_F} \quad (V-14)$$

$$g(u) = 3u^{-3} (\text{senu} - u \cos u)$$

$$u_1 = r_0 |\vec{q} + \vec{K}|, \quad u_2 = r_0 K \quad (V-15)$$

as quatro constantes de força e o parâmetro K_e são determinados das constantes elásticas experimentais, no limite de ondas longas, isto é, para $\vec{q} \rightarrow 0$, sendo obtidas desta forma três equações.

Através do emprego de frequências experimentais para efetuarmos o "fitting", com os valores da solução da equação secular, obtem-se as curvas teóricas.

A matriz dinâmica no limite de ondas longas (limite do contínuo) é da forma:

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D(\vec{q}) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D^{i-c}(\vec{q}) + \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D^{i-a}(\vec{q}) + \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D^{i-e}(\vec{q}) \quad (V-16)$$

As primeiras duas parcelas são obtidas pela substituição das funções C_{n_i} e S_{n_i} , por suas expansões em série de Taylor, desprezando-se os termos superiores à segunda ordem.

Da substituição de C_{n_i} e S_{n_i} , dados por:

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} C_{n_i} = 1 - \frac{(nq_i a/2)^2}{2} \text{ e } \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} S_{n_i} = nq_i a/2 \quad (V-17)$$

nas formas limites de D_{ii} e D_{ij} (relações v-2 a v-5), resulta em:

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ii}^{i-c}(\vec{q}) = \frac{\alpha}{4} a^2 q^2 + \beta a^2 q_i^2 \quad (V-18)$$

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ij}^{i-c}(\vec{q}) = \frac{\alpha}{2} a^2 q_i q_j \quad (V-19)$$

$$\begin{aligned} \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ij}^{i-a}(\vec{q}) &= (12\gamma_1 + 24\gamma_2) - \frac{3}{4}\gamma_1 a^2 q^2 + \frac{3}{4}\gamma_2 a^2 q^2 + \\ &+ \frac{3}{8}\gamma_2 a^2 (q_j^2 + q_k^2) \end{aligned} \quad (V-20)$$

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ii}^{i-a}(\vec{q}) = \left(\frac{3}{4} \gamma_2 - \gamma_1 \frac{1}{2} \right) a^2 q_i q_j \quad (V-21)$$

e, para $\vec{q} \rightarrow 0$, o gás eletrônico se comporta como um meio contínuo, resultando:

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ii}^{i-e}(\vec{q}) = \frac{a^3 K_e}{2} q_i^2 \quad (V-22)$$

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ij}^{i-e}(\vec{q}) = a^3 \frac{K_e}{2} q_i q_j \quad (V-23)$$

No limite de ondas longas, a matriz dinâmica correspondente às relações de propagação de ondas acústicas num cristal de estrutura cúbica é da forma:

$$\left| \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D(\vec{q}) - \omega^2 \rho I \right| = 0 \quad (V-24)$$

onde

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ii}(\vec{q}) = (c_{11} - c_{44}) q_i^2 + c_{44} q^2 \quad (V-25)$$

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} D_{ij}(\vec{q}) = (c_{12} + c_{44}) q_i q_j \quad (V-26)$$

Desta forma, são obtidas as relações entre as constantes elásticas:

$$\begin{aligned} ac_{11} &= 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + 12\gamma_1 + 6\gamma_2 + ak_e \\ ac_{12} &= 2\alpha_1 - 6\gamma_1 + 3\gamma_2 + ak_e \\ ac_{44} &= 2\alpha_1 + 2\gamma_1 + 9\gamma_2 \end{aligned} \quad (V-27)$$

Das últimas equações, obtem-se:

$$a(c_{12}-c_{44}) = -8\gamma_1 - 2\gamma_2 + ak_e \quad (V-28)$$

$$ak_e = a(c_{12}-c_{44}) + (8\gamma_1 + 6\gamma_2)$$

O que implica, segundo o modelo de Krebs⁽⁷⁾, que o gás eletrônico não modifica somente as componentes longitudinais das amplitudes de propagação.

A diagonalização de $D(q)$, da solução da equação secular

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

é calculada para $\vec{q}$ em algumas direções particulares de simetria, tais como: $[100]$, $[110]$ e $[111]$, sendo que o referido vetor de onda tem componentes: $(q,0,0)$, $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(q,q,0)$ e $\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)(q,q,q)$.

Para efetuarmos o "fitting", através dos dados experimentais de frequências, escolhemos as direções $[100]$ e $[111]$, tomando-se a frequência no ponto $(1,0,0)$ modo longitudinal, correspondente ao limite da zona de Brillouin na direção $[100]$; e a frequência no ponto $(1/2, 1/2, 1/2)$, modo transversal para a direção $[111]$.

Necessitamos de cinco equações lineares para determinar as constantes de força α , β , γ_1 , γ_2 , mais o parâmetro k_e , e uma vez que dispomos de três equações (V-27), estabelecemos mais duas, obtidas de duas frequências experimentais acima referidas:

$$m\omega_{L100}^2 = 16(\alpha + 2\gamma_1 + 3\gamma_2) + D_{ii}^{i-e}(1,0,0) \quad (V-30)$$

$$m\omega_{T111}^2 = 8\alpha + 24\gamma_1 + 36\gamma_2 + 4\beta + D_{ii}^{i-e}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) - D_{ij}^{i-e}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad (V-31)$$

onde, D^{i-e} é o que provém do modelo de Krebs⁽⁷⁾, ficando as duas equações (V-30,31) escritas para $\vec{q}$ da primeira zona de Brillouin.

CAPÍTULO - VICÁLCULOS NUMÉRICOS

Para efeito do cálculo das curvas de dispersão e algumas propriedades térmicas de alguns metais bcc, utilizamos os dados da tabela -1 (dados de entrada).

De início, foram calculadas as constantes de força e o módulo de rigidez volumétrico do elétron, pela utilização das equações (V-27/31), para os metais: sódio, potássio, lítio, rubídio, tântalo, tungstênio, ferro(alfa) e vanádio.

Sendo que os dois últimos elementos acima mencionados, não possuem os dados tabelados para curvas de dispersão disponíveis, o que nos impediu de efetuar comparações com os valores calculados pelo emprego do modelo proposto.

Consideramos interações até os segundos vizinhos mais próximos, tanto para as forças angulares, como também para as centrais.

Uma vez calculadas as constantes de força α_1 , α_2 , γ_1 , γ_2 e o módulo de rigidez volumétrico ak_e , substituímos as mesmas nas expressões da matriz D_{ij} e foram calculadas as frequências, para valores particulares de vetor de onda $\vec{q}$ para as principais direções de simetria.

Os espectros de frequência $g(\nu)$, foram determinados pelo método de amostragem, isto é, foram calculadas as frequências para um grande número de pontos q , na primeira zona de Brillouin (fracionada em pequenos elementos "cúbicos" e foram detetadas (contadas) as incidências de valores em pequenos intervalos de frequências.

A acuidade na determinação da distribuição de frequência $g(\nu)$ depende do número de pontos distintos em que a primeira zona de Brillouin é dividida; fixamos em 8000 o número total de pontos, o que faz corresponder a 24.000 frequências diferentes utilizadas na determinação da distribuição de frequências.

Pela simetria espacial da rede recíproca, necessitamos somente de 1/48 da primeira zona de Brillouin, reduzindo-se desta forma a 256, o número de vetores distintos para resolvermos a equação secular.

METAL	z	$c_{11}(10^{11} \text{d/cm}^2)$	$c_{12}(10^{11} \text{d/cm}^2)$	$c_{44}(10^{11} \text{d/cm}^2)$	massa atômica 10^{-23}g	$a(\text{\AA})$	$\nu^o \quad L(100)$ (10^{12}Hz)	$\nu^o \quad T(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ (10^{12}Hz)
SÓDIO	1	0,854	0,709	0,582	3,8163	4,24	3,56	2,88
LÍTIO	1	1,484	1,253	1,080	1,152	3,491	8,82	6,80
POTÁSSIO	1	0,4167	0,3413	0,2860	6,4909	5,225	2,21	1,78
RUBÍDIO	1	3,26	2,78	1,57	14,188	5,62	1,315	1,09
FERRO(α)	2	23,310	13,544	11,783	9,271	2,8655	8,520	7,20
TUNGSTÊNIO	2	52,327	20,453	16,072	30,519	3,1647	5,50	5,50
TÂNTALO	2	26,090	15,740	8,182	30,04284	3,30	5,03	3,78
VANÁDIO	2	22,8	11,88	4,26	8,45858	3,04	8,60	5,70

DADOS DE ENTRADA PARA O CÁLCULO DE CONSTANTES DE FORÇA:

TABELA - 1

A rede recíproca de um cristal de estrutura BCC possui estrutura FCC, cuja célula primitiva é a zona de Brillouin (célula de Wigner-Seitz).

A parte irredutível da primeira zona de Brillouin impõe que terá que satisfazer a relação:

$$q_1 \geq q_2 \geq q_3 \geq 0 \quad (\text{VI-1})$$

além da relação,

$$20 \geq n_1 \geq n_2 \geq n_3 \geq 0 \quad (\text{VI-2})$$

onde n_i é da forma:

$$n_i = 20(a/2)q_i \quad (\text{VI-3})$$

desta forma obtemos as regras de seleção que serão utilizadas na divisão da zona de Brillouin na determinação da distribuição de frequências.

DETERMINAÇÃO DO ESPECTRO DE FREQUÊNCIAS

Para determinarmos o espectro de frequências - que é utilizada para calcularmos o calor específico C_v , consideramos as frequências determinadas pelas soluções das equações seculares para os cristais BCC, associadas ao total de N^3 pontos $K = (K_1, K_2, K_3)$ da primeira zona de Brillouin, definidos - por N^3 vetores $K = K_1 e_1 + K_2 e_2 + K_3 e_3$.

A equação secular para cristais BCC, com um átomo por célula unitária, fornecerá um total de N^3 pontos do espaço recíproco $K = (K_1 + K_2 + K_3)$, de onde obteremos $3N^3$ frequências de fônons acústicos, sendo N^3 longitudinais e $2N^3$ transversais, mais a origem.

Considerando os argumentos de simetria, é suficiente resolvermos a equação secular, a um número de vezes, correspondentes ao número de pontos não equivalentes pertencentes a parte irredutível da primeira zona de Brillouin.

Os demais pontos equivalentes da zona (1ª de Brillouin) são obtidos através das considerações de simetria e dos pesos estatísticos com que cada um dos N_1 pontos equivalentes estão presentes na referida zona.

Esses pesos, fornecem o número de posições equivalentes a uma posição $\bar{K} = (K_1, K_2, K_3)$, fornecidos pela "International Tables for x-Ray Crystallography", conhecido o grupo espacial da rede recíproca do cristal em estudo.

Cada um dos pesos acima referidos, atribuídos dos pontos K das faces, arestas ou vértices da primeira zona de Brillouin, deve ser dividido por um fator que depende do número de poliedros da primeira zona, necessários para preencher todo espaço em torno do ponto.

A soma de todos os pesos associados a cada um dos N_1 pontos K (da primeira zona irredutível), resulta no total de N^3 .

O número de pontos não equivalentes depende de N e os pontos são obtidos pelas condições (ver(VI-1), (VI-2) e (VI-3)).

Ficando a primeira zona de Brillouin dividida em N^3 partes correspondentes a N^3 pontos K, resultando em $3N^3$ frequências de fônon para os cristais cúbicos, dotado de um átomo por cela unitária.

Em nosso caso, (cristal BCC), estabelecemos $N = 20$ resultando portanto em 24.000 frequências.

CÁLCULO DE CALOR ESPECÍFICO

O calor específico de cada metal foi calculado considerando-se o caráter discreto do espectro de frequências, para um total de $3N^3 = 24.000$ frequências, pois tomamos $N = 20$.

Utilizamos a fórmula de Einstein para a determinação de $C_v(T)$:

$$C_V = 3R \int_0^{v_{\max}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)} g(v) dv \quad (\text{VI-4})$$

onde, $x = hv/KT$

Para efeito de cálculo numérico, utilizamos a fórmula:

$$C_V = 3R/n \sum_{i=1}^n \delta n_i \frac{x_i^2 e^{n_i}}{(e^{x_i} - 1)^2}, \quad c/n = 24.000 \quad (\text{VI-5})$$

O intervalo de frequências $\{0, v_{\max}\}$ foi dividido em N intervalos, de passo 0,5 THz; sendo n_i o número de frequências contidas dentro do i -ésimo intervalo e n é o número total de frequências do espectro, distribuídas no intervalo $\{0, v_{\max}\}$.

Cálculo de $\theta_D(T)$ - (Temperatura característica de Debye).

Para o cálculo de θ_D , foram utilizados os valores tabelados por Pittzer e Brewer⁽⁶⁰⁾ de θ/T em função de $C_V/3R$.

E, θ_D foi obtido em função de C_V , para $C_V/3R < 0,01902$, e calculado pela aproximação fornecida,

$$\theta_D = T \cdot \left(\frac{77,927 \times 3r}{C_V} \right)^{1/3} \quad (\text{V-6})$$

utilizado nos trabalhos de H. Closs⁽⁵³⁾.

CAPÍTULO - VIIRESULTADOS E CONCLUSÕES

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos, (tabela - 2), das constantes de força obtidas pela aplicação do modelo proposto.

As constantes obtidas, são utilizadas para obter as curvas de dispersão nas principais direções de simetria do cristal.

METAL	α 10^3 (d/cm)	β 10^3 (d/cm)	γ_1 10^3 (d/cm)	γ_2 10^3 (d/cm)	ak_e 10^3 (d/cm)
Sódio	1,363602	0,9101312	-0,05912109	-0,01569807	-0,1228656
Lítio	3,129418	1,853440	-0,02574385	-0,2707854	-2,851433
Potássio	1,039438	0,743999	-0,0314424	-0,0575820	-0,667196
Rubídio	1,193006	1,140380	-0,0312062	-0,1589078	-1,686718
Tungstênio	10,57695	32,28815	0,4116348	3,209543	55,67215
Tântalo	17,80353	3,407766	2,2247032	1,456346	25,44810
Ferro (α)	15,47433	12,93530	-0,0439252	0,3258466	8,58310
Vanádio	17,29016	-2,158703	3,696508	-0,3224772	14,03961

TABELA - 2

CONSTANTES DE FORÇA CALCULADAS

SÓDIO

As frequências experimentais da curva de dispersão do sódio foram obtidas por Brockhouse et al⁽¹³⁾, e as constantes elásticas por Quimby e Siegel⁽¹⁴⁾.

A concordância entre as curvas de dispersão determinadas pela aplicação de nosso modelo e os dados experimentais é excelente.

Observa-se que a maior discrepância verificada, é para a direção $[1,0,0]$, em $\xi = 0,7$ que é de 3,5% para o modo longitudinal, e da mesma ordem para a direção $[1,1,1]$ em $\xi = 0,3$ e $\xi = 0,8$.

Com relação à direção $[1,1,0]$, há maior discrepância (6%), em $\xi = 0,5$ no limite da zona de Brillouin.

Os dados experimentais de calor específico $C_v(T)$ e da temperatura característica são de Filby e Martin⁽¹⁵⁾. Podemos observar que a maior discrepância entre os dados experimentais e os valores calculados através da aplicação de nosso modelo é de 2% para temperaturas abaixo de 40 °K. Foi observado por Martin⁽¹⁵⁾ que tal discrepância pode ocorrer devido à mudança de estrutura do cristal (de BCC para HCP).

Verifica-se, melhor acordo, ocorre para 30 °K < T < 70°K, para $\theta_D(T)$. Para a distribuição de frequência não há dado experimental disponível.

LÍTIO

Os dados experimentais de frequências de fonons utilizados, são os de H.G. Smith et al⁽¹⁶⁾, tomados a 98 °K, e os valores experimentais de constantes elásticas foram obtidas por Nash e Smith⁽¹⁷⁾, a 78 °K.

Observamos maior discrepância entre valores teóricos e experimentais da curva de dispersão para a direção $[1,0,0]$ que é de 10% para $\xi = 0,6$, ponto onde ocorre o efeito de cruzamento entre os ramos longitudinal e o transversal, que é um efeito - anômalo, não previsto pelos modelos fenomenológicos existentes.

Para obterem melhor "fitting", Smith et al⁽¹⁷⁾, utilizaram 16 parâmetros que correspondem interações entre os íons estendidas até aos oito vizinhos mais próximos no esquema de Born-van Karman.

Os dados experimentais de calor específico em função da temperatura $C_v(T)$, foram obtidos por Martin⁽¹⁸⁾, Simon e Swain⁽¹⁹⁾, sendo o coeficiente do calor específico eletrônico γ , o de -

Martin⁽²⁰⁾.

Na comparação entre os dados experimentais e os valores teóricos, observa-se discrepância máxima de 20% para temperaturas entre 42 °K a 90 °K.

Para $\theta_D(T)$, a maior discrepância verificada é de 17%, havendo melhor concordância com os dados de Simon e Swain⁽¹⁹⁾. Observa-se maior discrepância para $T < 100$ °K, provavelmente devido à mudança de estrutura do lítio.

POTÁSSIO

As frequências de fonons experimentais foram obtidas por Cowley, Woods e Doling⁽²¹⁾ a temperatura de 9 °K e as constantes elásticas por Trivisonno e Marquardt⁽²²⁾ a 4°K.

As maiores discrepâncias entre os valores calculados baseados em nosso trabalho, e os dados experimentais estão nas curvas de dispersão para a direção $[1,0,0]$, modo longitudinal, para $\xi = 0,65$, que é de 5%, sendo excelente a concordância para a direção $[1,1,1]$.

A maior discrepância, que é de 4%, para a direção $[1,1,0]$, está no limite da zona de Brillouin.

Os calores específicos $C_V(T)$, foram obtidos experimentalmente por Simon e Zeidler⁽²³⁾, Krier et al⁽²⁴⁾, Roberts⁽²⁵⁾, Filby e Martin⁽²⁶⁾, Lien e Phillips⁽²⁷⁾.

Para efeito de comparação com os valores calculados teoricamente, tomamos os de Krier et al⁽²⁴⁾ e Filby e Martin⁽²⁶⁾, por fornecerem dados em maior faixa de temperaturas. O coeficiente de calor específico eletrônico $\gamma = 497 \mu \text{ cal mol}^{-1} \text{ °K}^{-2}$ foi obtido por Filby e Martin⁽²⁶⁾.

A discrepância máxima verificada em $\theta_D(T)$ foi de 5% para $T = 90$ °K, havendo boa concordância para $T < 40$ °K.

RUBÍDIO

Os valores experimentais de frequências da curva de dispersão são os de Copley et al⁽²⁸⁾, tomados a 120 °K e as constantes elásticas disponíveis por Roberts e Meistener⁽²⁹⁾ a 80 °K.

Para efeito de cálculo de constantes de forças, os valores de constantes elásticas que utilizamos foram extrapolados para a temperatura de 120 °K.

A maior discrepância entre os valores de frequências da curva de dispersão é na direção $[1,0,0]$, em $\xi = 0,7$ que é de 12% para o modo longitudinal.

E, na direção $[1,1,1]$ de 6%, em $\xi = 0,9$, modo longitudinal, sendo que para o restante das direções observa-se boa concordância com os dados experimentais.

Os valores experimentais de $C_v(T)$ foram medidos por Lien e Phillips⁽²⁷⁾, Filby e Martin⁽²⁶⁾ e Manchester⁽³⁰⁾. Os valores tomados para efeito de comparação são os de Filby e Martin⁽²⁶⁾.

As maiores discrepâncias ocorrem para temperaturas acima de 100 °K, provavelmente devido aos efeitos anarmônicos da rede.

A temperatura característica de Debye, apresenta discrepância maior, de 10% em torno de $T = 100$ °K, como consequência da discrepância existente para $C_v(T)$.

FERRO(α)

As constantes elásticas empregadas foram as de Rayne e Chandrasekhar⁽³⁴⁾ medidas entre 4,2 a 300 °K.

A discrepância entre c_{12} e c_{44} , foi atribuída ao módulo de rigidez eletrônico, devido aos elétrons s do ferro e que a contribuição devido a banda d não preenchida é insignificante (Chandrasekhar).

As frequências de fonons experimentais foram obtidas por Minkiewicz, Shirane e Nathans⁽⁶²⁾. As maiores discrepâncias encontradas foram para a direção $[1,1,1]$ sendo de 9% em $\xi = 0,7$ para o modo transversal, havendo excelente concordância para o modo longitudinal. Para a direção $[1,1,0]$, não há dado disponível para o modo transversal T_1 , sendo que maior discrepância foi verificada para T_2 , próximo ao limite da zona de Brillouin.

Os dados de calor específico foram obtidos por G. Duyckaerts⁽³⁶⁾ e K. K. Kelley⁽³⁷⁾.

Verifica-se que para temperaturas menores que 140 °K, os valores experimentais são 10% menores que os valores obtidos em nosso modelo, para temperaturas acima de 140 °K, os valores experimentais suplantam de 10% os valores calculados, apesar do desconto da contribuição da parte do calor específico eletrônico, $\gamma = (12,06 \pm 0,12)$ cal/mol °K².

Dados experimentais da temperatura característica de Debye obtidos por Lange⁽³⁸⁾ e Zuikkler⁽³⁹⁾ concordam melhor com valores cal

culados no modelo por nós proposto. Isto é, para $T > 100^\circ\text{K}$, verifica-se aumento de θ_D , o que não é observado nos dados obtidos por Clusius e Franzosini⁽⁴⁰⁾ mais concordantes com os resultados obtidos pelo modelo de Krebs⁽⁴¹⁾, sem inclusão de forças não centrais.

TUNGSTÊNIO

As frequências de fonon do tungstênio foram obtidas por Chen e Brockhouse⁽³¹⁾. E as constantes elásticas utilizadas por Featherston e Neighbours⁽³²⁾.

Encontramos maiores discrepâncias entre dados experimentais e teóricos das curvas de dispersão na direção $[1,0,0]$, 12% para $\xi = 0,6$ modo longitudinal, e 5% para $\xi = 0,8$ na direção $[1,1,1]$, para $\xi = 0,8$ tanto para o ramo longitudinal como para transversal.

Podemos notar o cruzamento dos dois ramos transversais para $\xi = 0,35$ na direção $[1,1,0]$, efeito que nenhum dos modelos fenomenológicos prevê mesmo considerando interações até três camadas de íons vizinhos.

Para a interpretação de dados experimentais, geralmente os pesquisadores experimentais apresentam "fitting" empregando o esquema de Born-van Karman, incluindo interações de sete camadas, envolvendo dezesseis parâmetros.

Observa-se que apesar de estendermos as interações inter-iônicas somente para dois vizinhos mais próximos, a concordância em outras direções é bastante boa.

O tungstênio, como a maioria de outros metais de transição, as interações para segundos vizinhos são significativas e da mesma ordem de grandeza que as dos primeiros vizinhos.

Com relação ao calor específico em função da temperatura- $C_V(T)$, nota-se discrepância na ordem de 2,5% entre 40 a 120°K , sendo que os valores calculados foram comparados aos resultados experimentais obtidos por Clusius e Franzosini⁽³³⁾, já com o desconto da contribuição do calor específico eletrônico.

Para a distribuição de frequências $g(\nu)$, não dispomos de dados experimentais para efeito de comparação.

Os dados experimentais de temperaturas características de Debye foram utilizados os dados de Clusius e Franzosini⁽³³⁾.

TÂNTALO

As constantes elásticas foram medidas por Featherston e Neighbours⁽³²⁾, no intervalo de temperaturas de 4,2 a 300 °K.

Observa-se uma anomalia no módulo de rigidez eletrônico em função da temperatura, e uma dependência sensível do parâmetro $\frac{1}{2} (c_{11} + c_{12}) + c_{44}$, acima de 120 °K.

As frequências experimentais foram obtidas por Woods⁽⁴²⁾. E a maior discrepância encontrada foi para a direção $[1,0,0]$, $\epsilon = 0,6$ de 8,5%, e como no caso do lítio nota-se entre laçamento entre os ramos dos modos longitudinal e transversal - para $\epsilon = 0,65$, o que nenhum dos modelos de força prevê.

Na direção $[1,1,1]$, a maior discrepância encontrada é de 3,5%, havendo boa concordância para o modo longitudinal.

Os dados de calor específico foram obtidos por von Clusius e C. G. Losa⁽⁴³⁾, sendo que há boa concordância para temperaturas inferiores a 140 °K, o que pode ser relacionado as constantes elásticas acima mencionada.

A temperatura característica de Debye, apresenta anomalias não previstas para $T > 100$ °K, isto é, há decréscimo rápido para temperaturas acima de 260 °K.

Verifica-se boa concordância com os valores calculados - na faixa de temperaturas de 30 a 100 °K, sendo que a maior discrepância verificada é de 14% a 10 °K.

Com relação à distribuição de frequências, não há dado experimental disponível para comparação.

VANÁDIO

As constantes elásticas do vanádio foram medidas por Alers⁽⁴⁶⁾ e Bolef⁽⁴⁷⁾ a temperatura de 27 °C.

As curvas de dispersão do vanádio foram determinadas por Colella e Batterman⁽⁴⁵⁾, que mediram através da técnica de de espalhamento de raios-X difuso. Como os resultados obtidos pela referida técnica dependem de método indireto (calc. X-quadrado) devidos às flutuações do resultado de medidas, resolvemos não efetuar comparações com os nossos dados, por não haver disponibilidade de frequências em forma tabelada.

As medidas de $C_v(T)$ foram efetuadas por von Clusius et al⁽⁵¹⁾, e o coeficiente de calor específico eletrônico e de $\gamma = 15,5 \times 10^{-4}$ cal/mol °K². Observa-se discrepância acentuada-

para temperaturas mais elevadas na curva de $C_V(T)$, o que provavelmente foi gerado por considerarmos interações inter-iônicas somente até aos segundos vizinhos.

As medidas de temperaturas característica de Debye, foram obtidas por Brockhouse⁽⁵²⁾, e as discrepâncias são acentuadas acima de 120 °K.

Para a distribuição de frequências do vanádio, Pretti et al⁽⁴⁴⁾ forneceram argumentos teóricos para uma possível existência de picos de baixa energia associados ao efeito Kohn⁽⁵⁴⁾, que foram observados experimentalmente por Nakagawa⁽⁴⁸⁾, Page⁽⁴⁹⁾, e Pelah⁽⁵⁰⁾.

Apesar de nosso modelo incluir a interação eletron-íon, segundo a formulação de Krebs⁽⁷⁾, devido a interação inter-iônica ser bastante forte, ao restringirmos somente a dois vizinhos mais próximos, provavelmente estes efeitos foram camuflados.

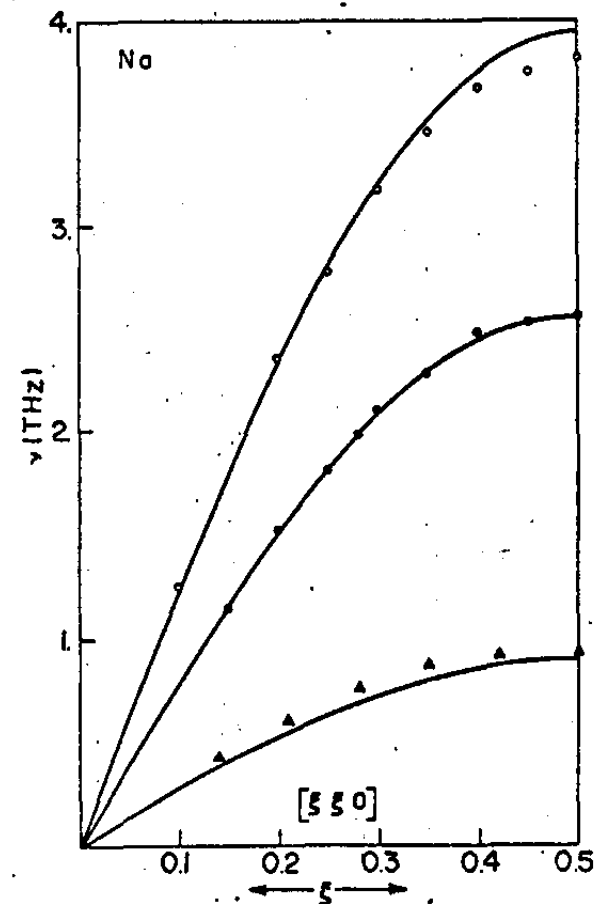
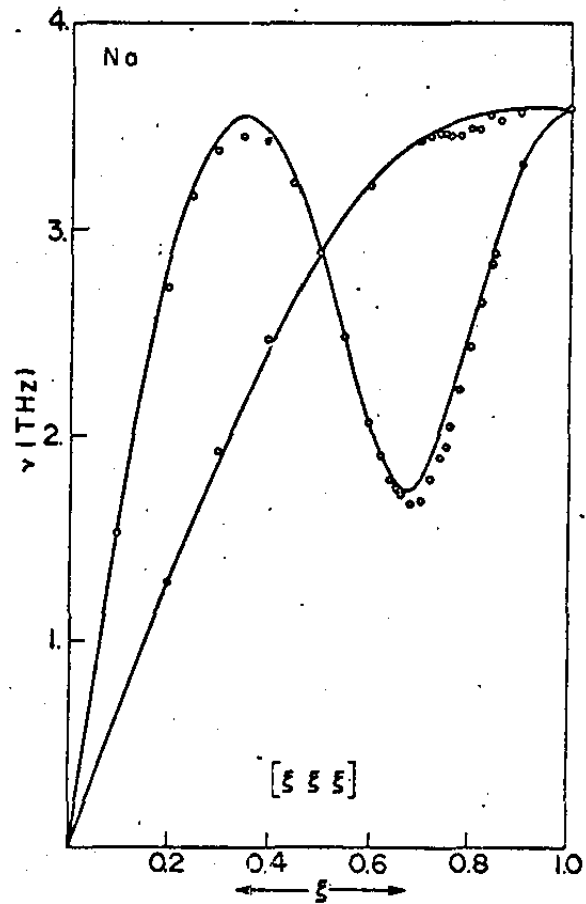
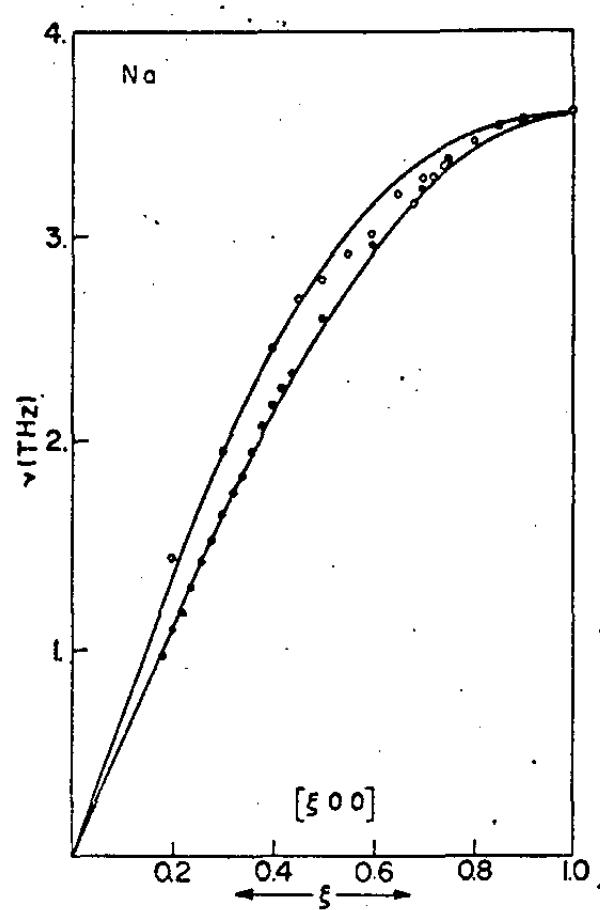


Fig. VII-1 - Curvas de dispersão do sódio
 (— calculadas)
 (pontos experimentais - ref.13)

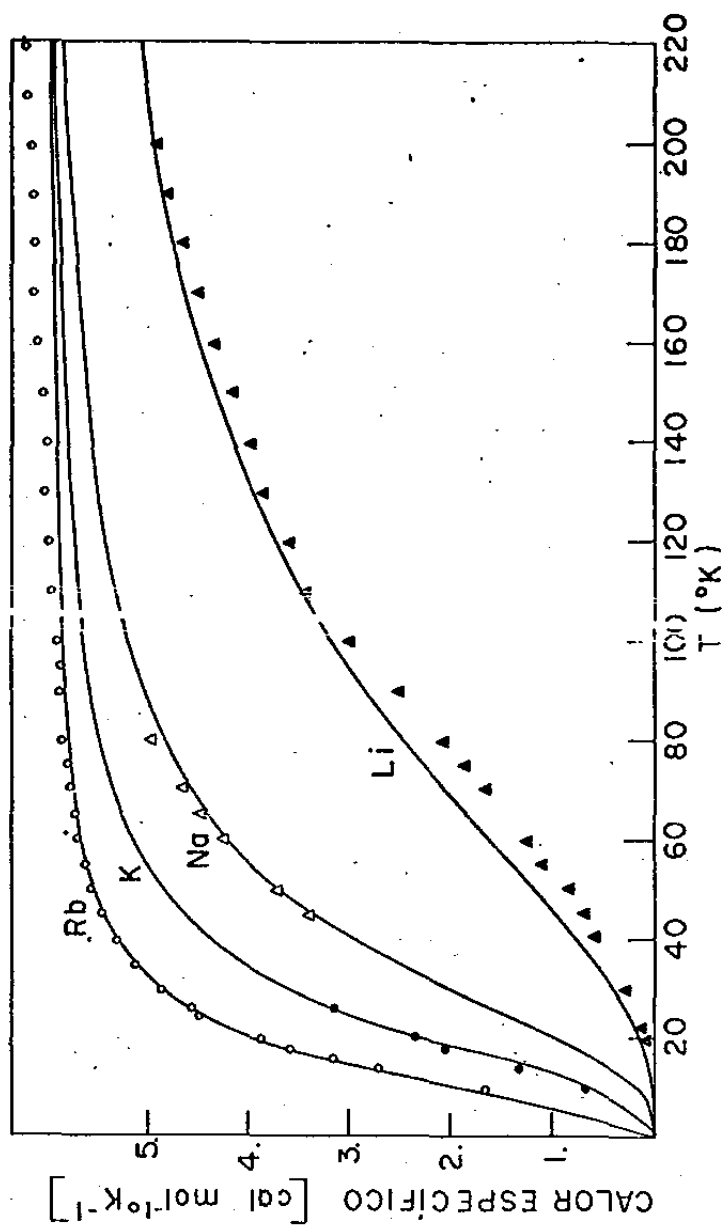


Fig. VII-2 - Curvas (C_v -T) do rubídio, potássio, sódio e lítio.
(— calculadas, ref. 26 e 15).

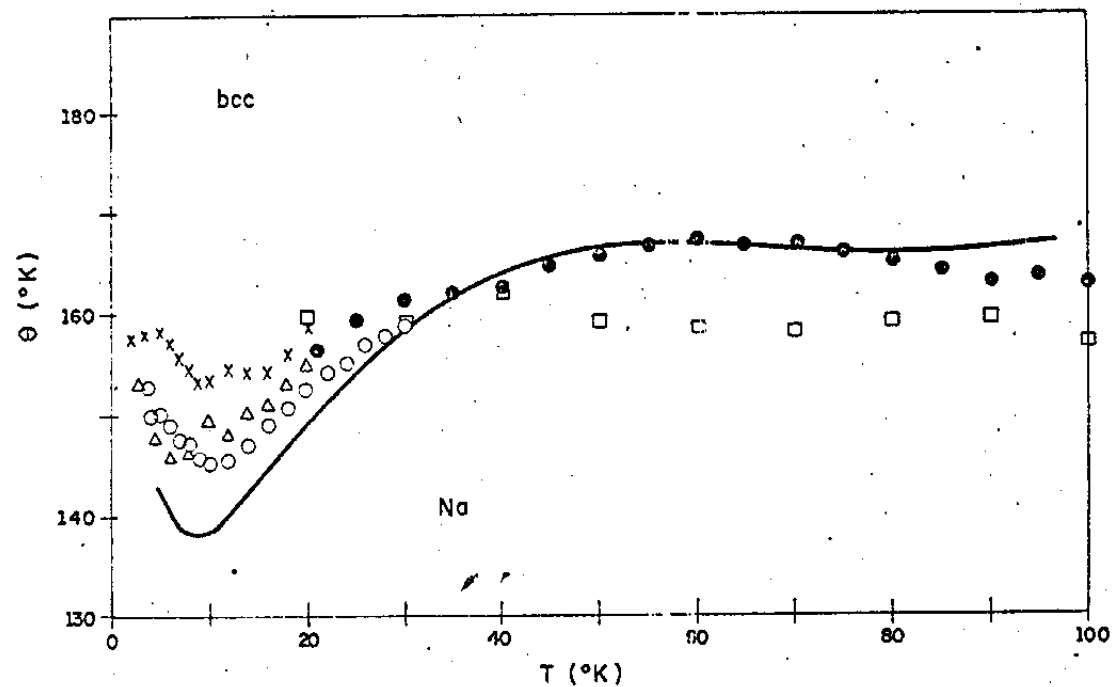


Fig. VII-3 - Temperatura caract. de Debye.
 (— calculada)
 (Dados experimentais): ref. (15)

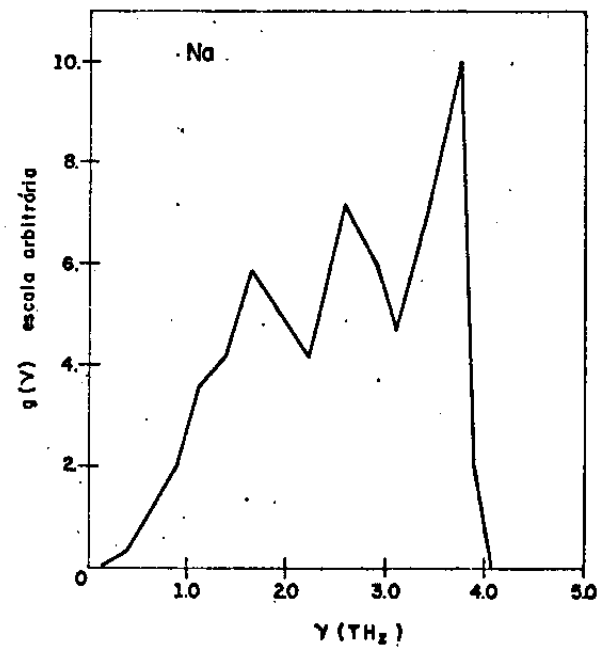


Fig. VII-4 - Distribuição de frequências do sódio

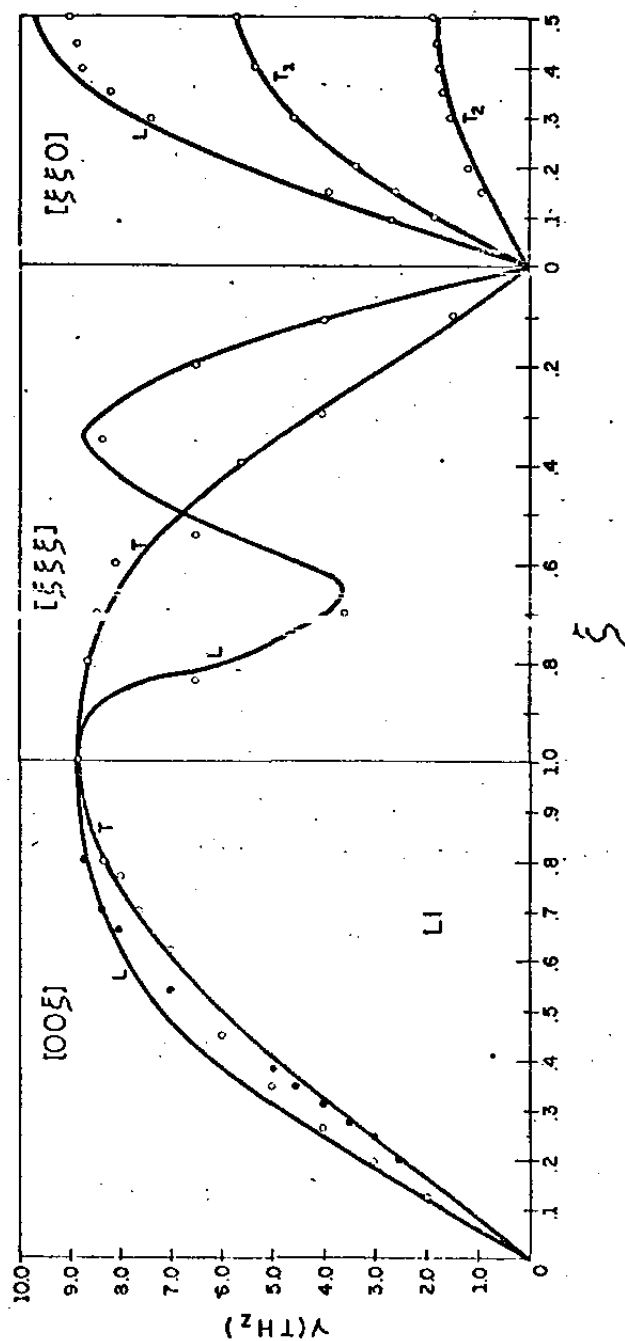


Fig. VII-5 - Curvas de dispersão do lítio.
(— calculada, ref. 16)

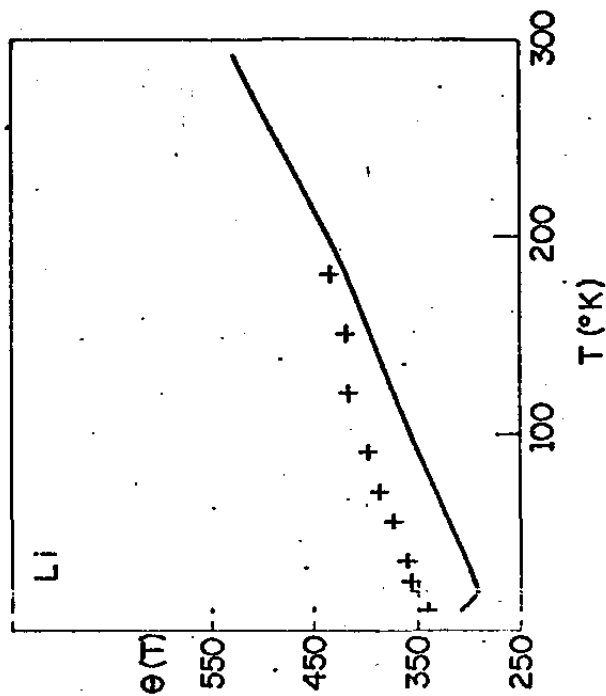


Fig. VII-6 - $(\theta_D - T)$ do lítio.
(— calculada, ref. 19).

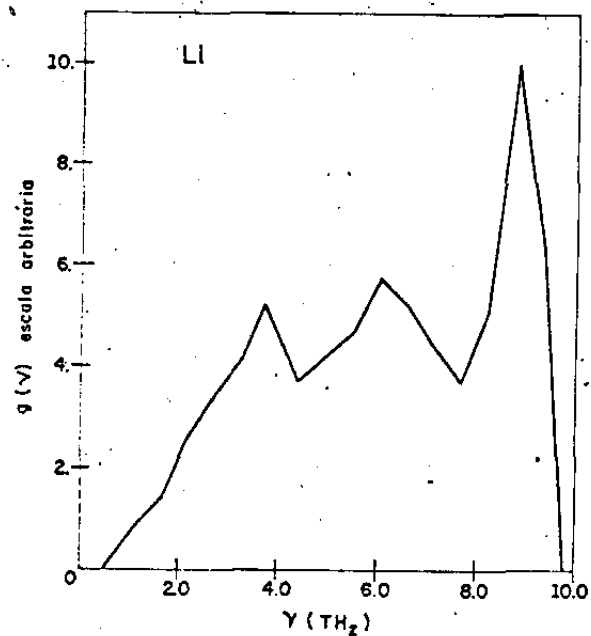


Fig. VII-7 - Distribuição de frequência do lítio

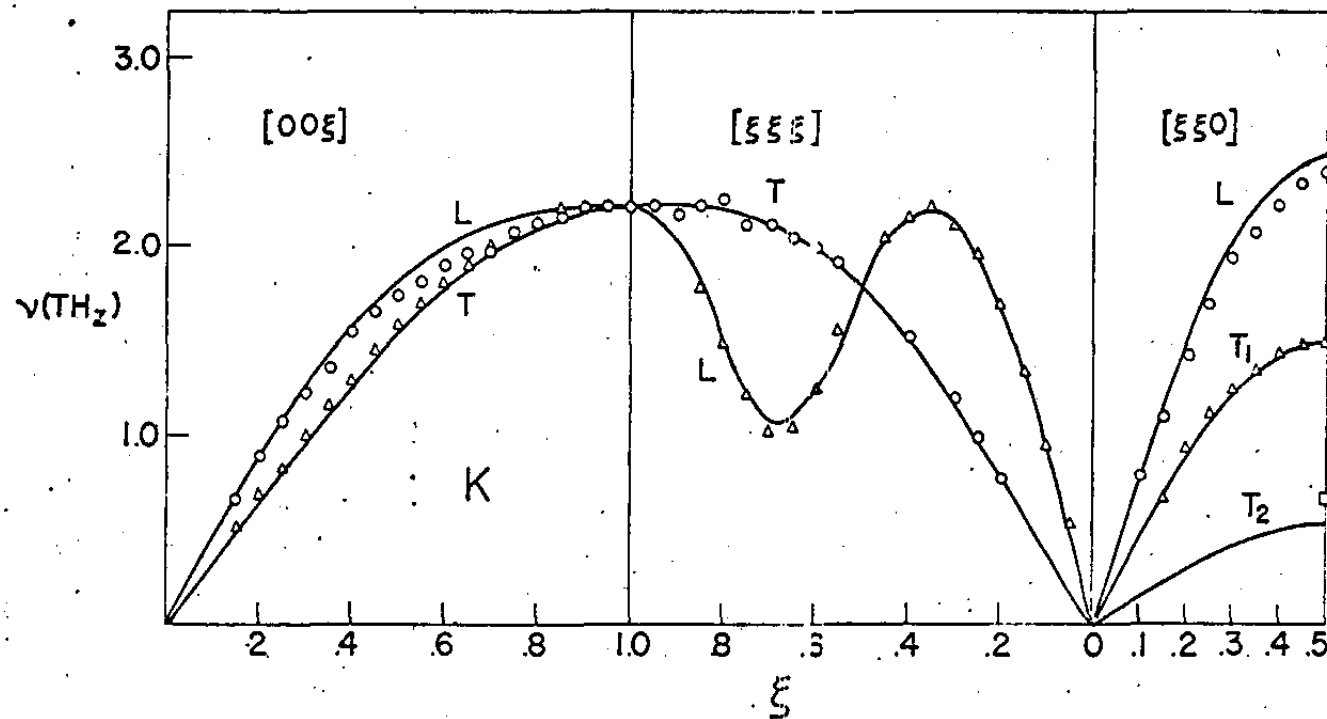


Fig. VII-8 - Curvas de dispersão do potássio
(— calculadas, $\circ, \Delta$ ref. 21)

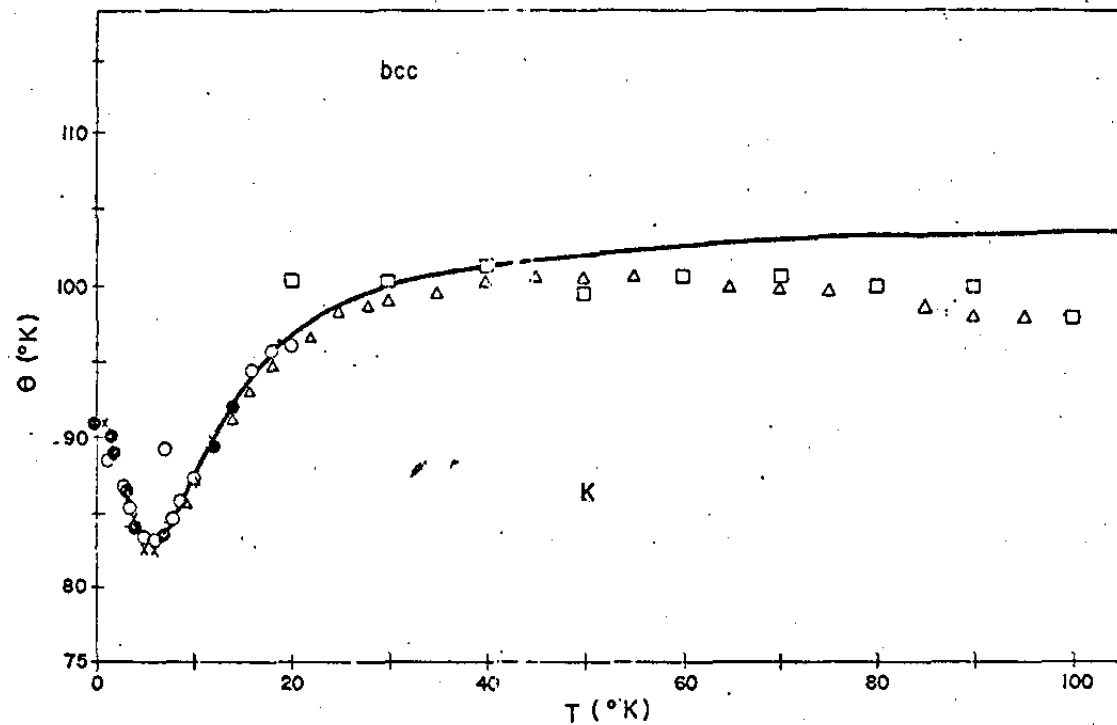


Fig. VII - 9 - Curvas ($\theta_D - T$) do potássio
(— calculada, ref. Δ 26, $\square$ 24).

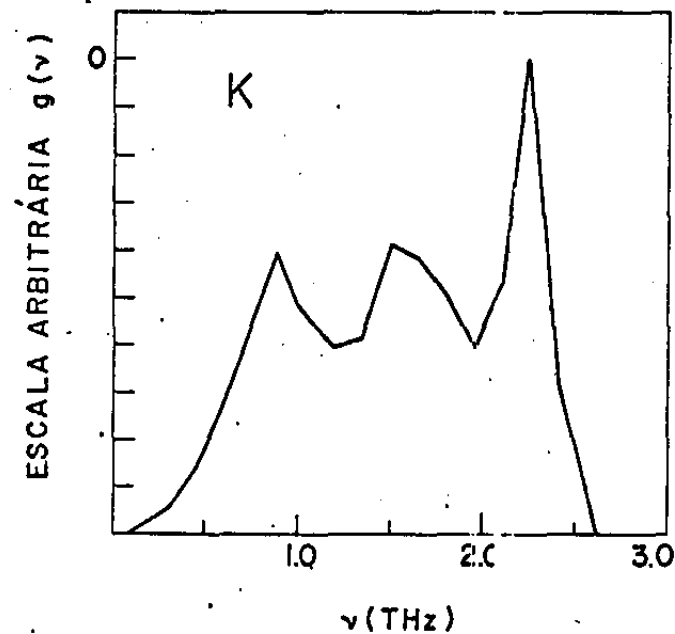


Fig. VII - 10 - Distribuição de
frequências do potássio.

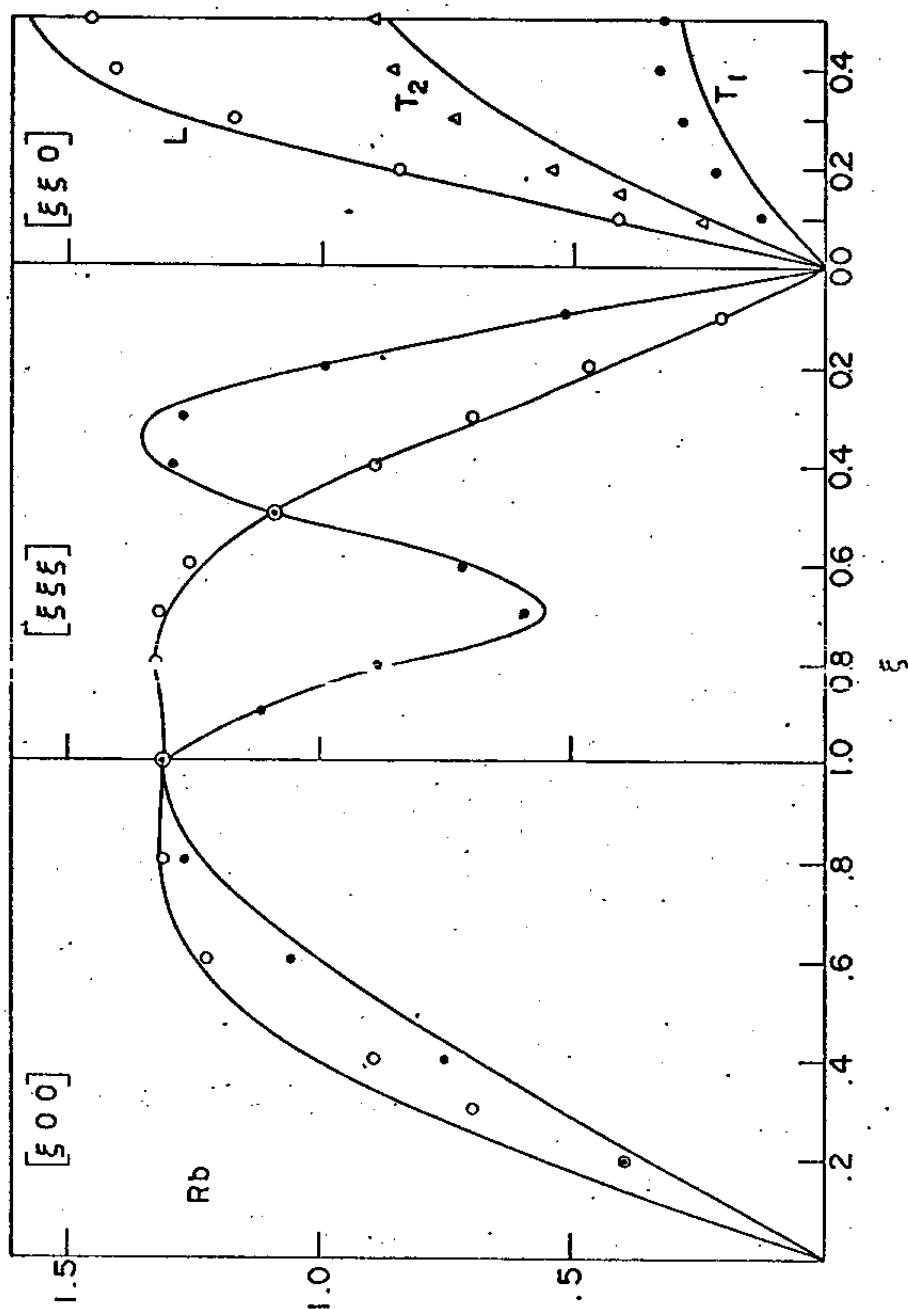


Fig. VII - 11 - Curvas de dispersão do rubídio

(— calculadas, o o ref. 28).

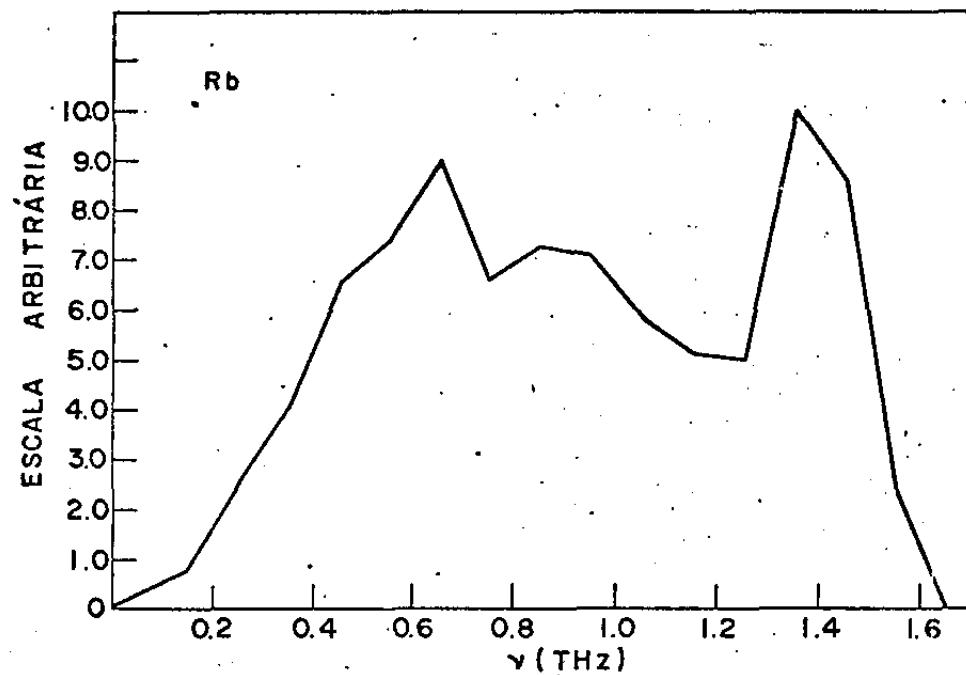
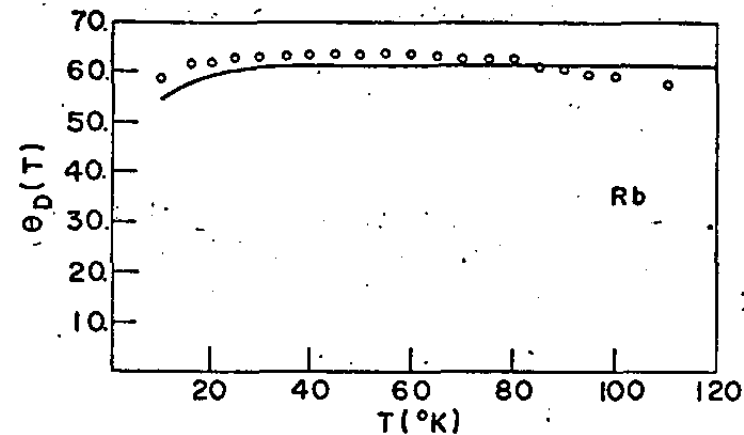


Fig. VII - 12 - Distribuição de frequências do rubídio.



(— calculada, oo ref. 26).

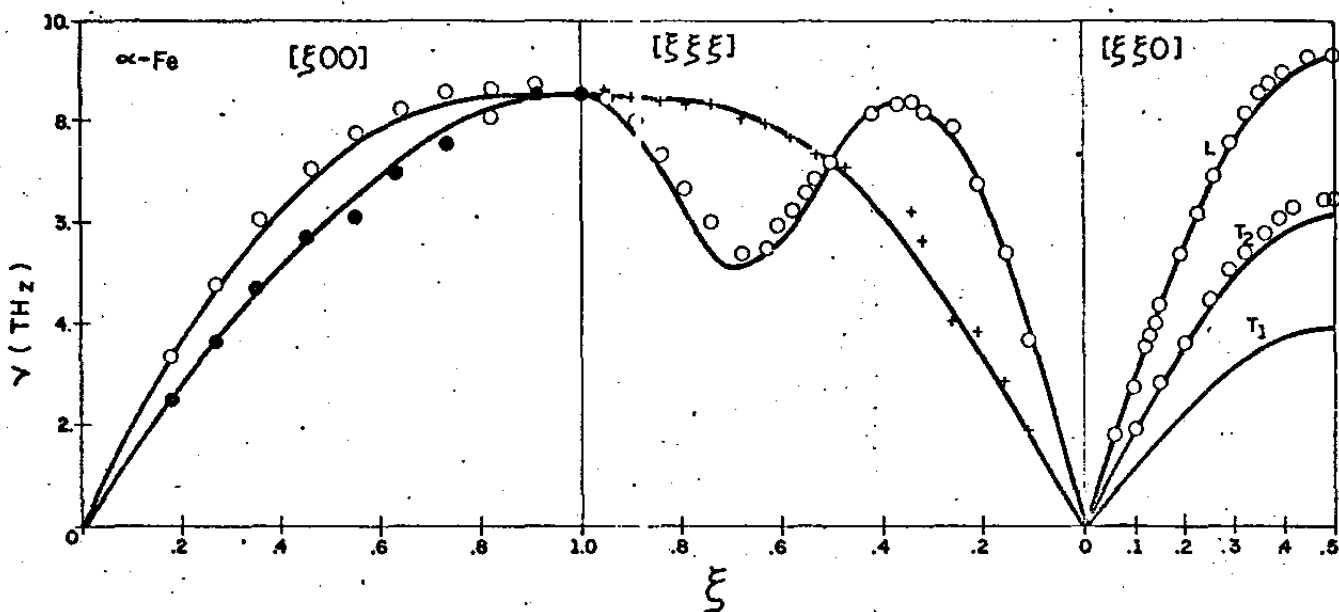


Fig. VII - 14 - Curvas de dispersão do α - Ferro
(— Calculadas, $\circ$ ref 35).

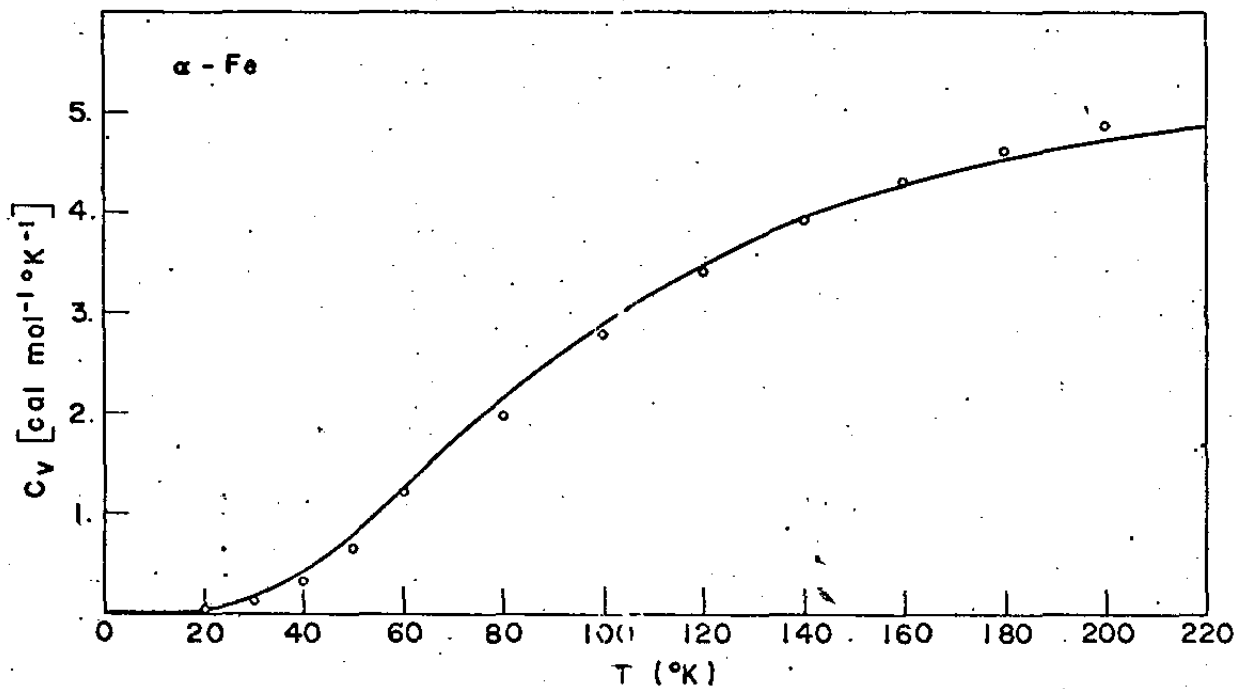


Fig. VII-15 - Curva do (C_V-T) do α -Ferro
(— Calculadas, $\circ$ ref. 36 e 37).

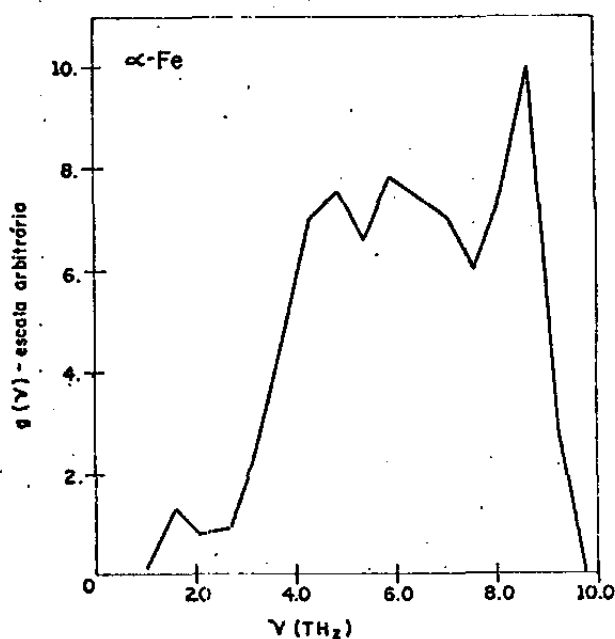


Fig. VII - 16 - Distribuição de frequências do α -ferro.

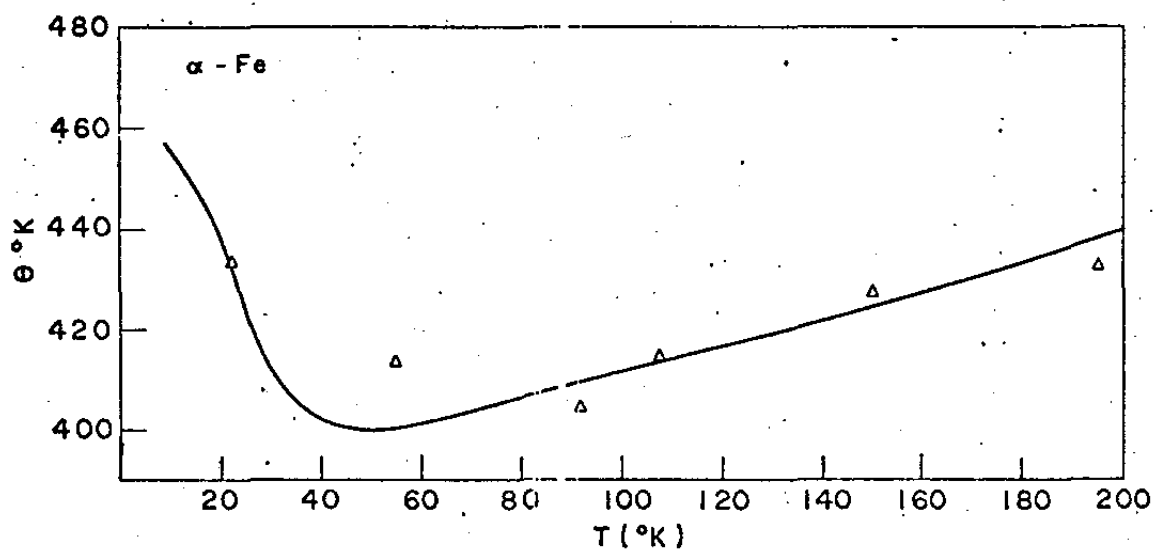


Fig. VII - 17 - Curva $(\theta_D - T)$ do α -ferro.

(— Calculada, Δ refs. 38 e 39).

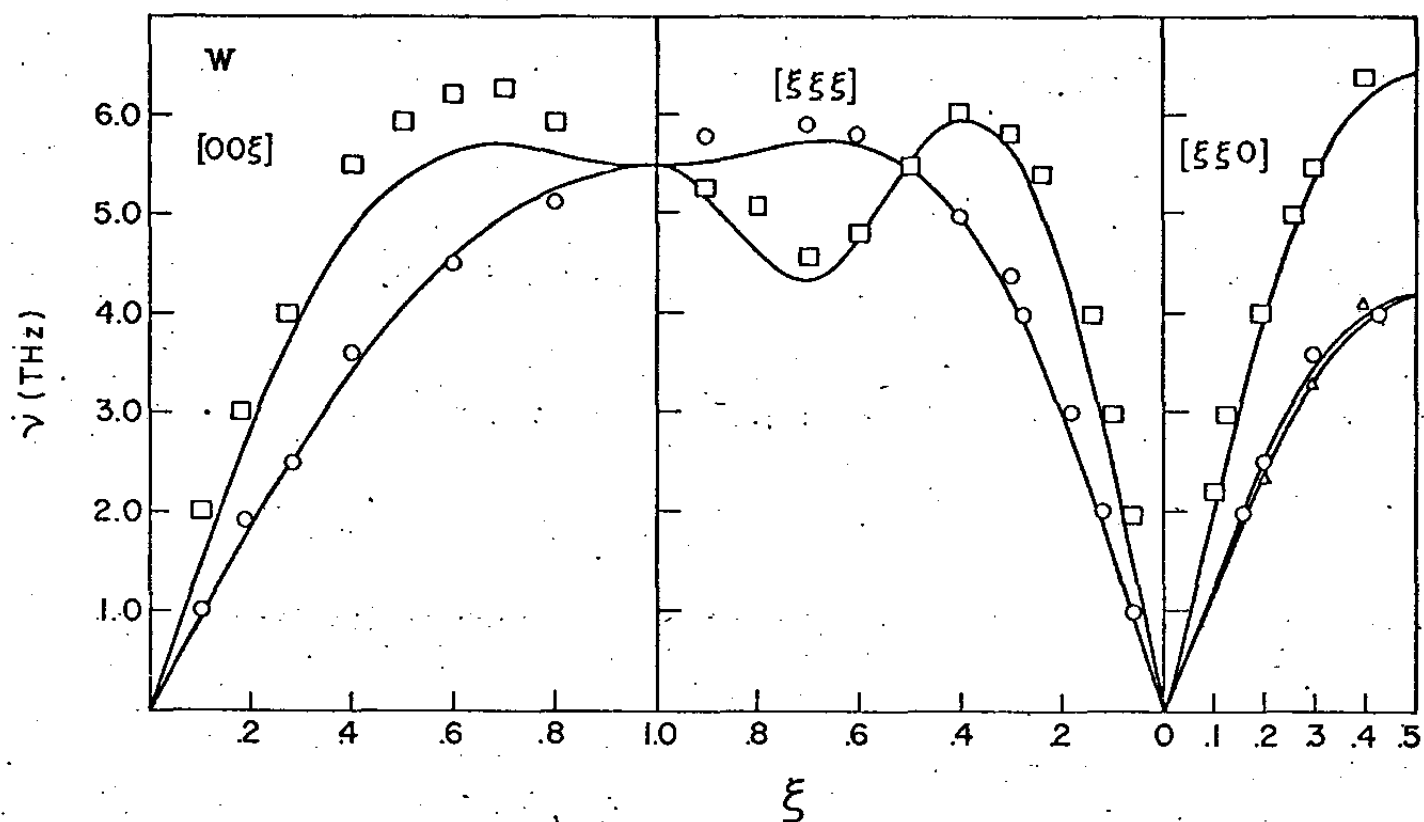


Fig. VII-18 - Curvas de dispersão do Tungstênio.

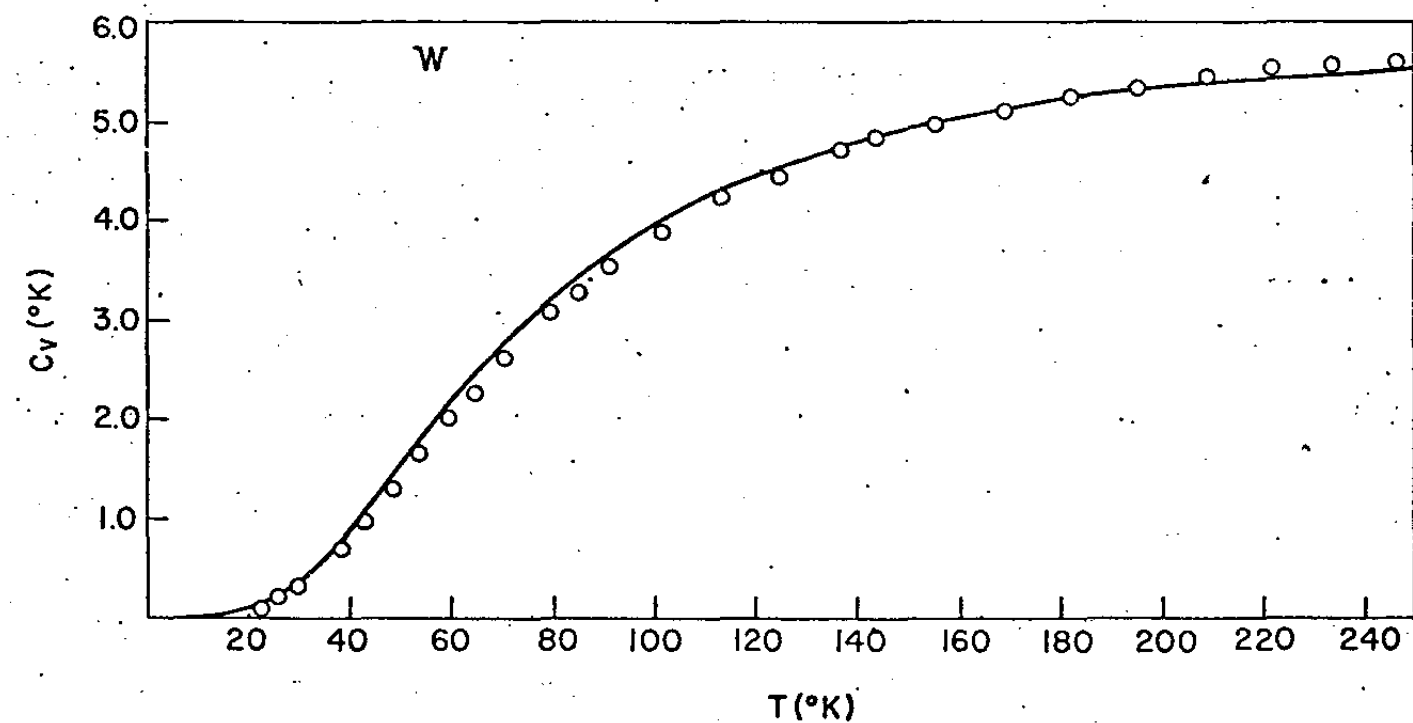


Fig. VII - 19 - Curva (C_v - T)

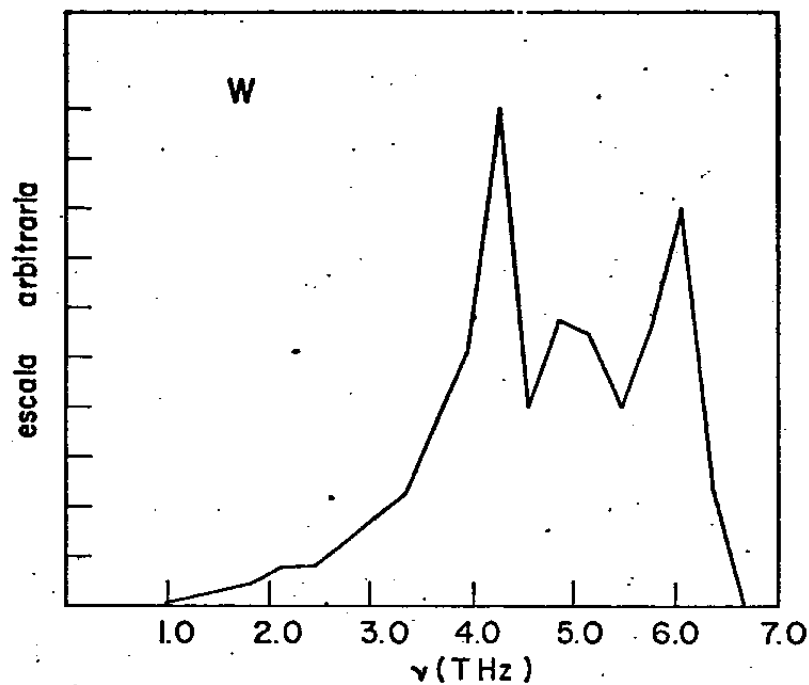


Fig. VII -20 - Distribuição de frequências do tungstênio.

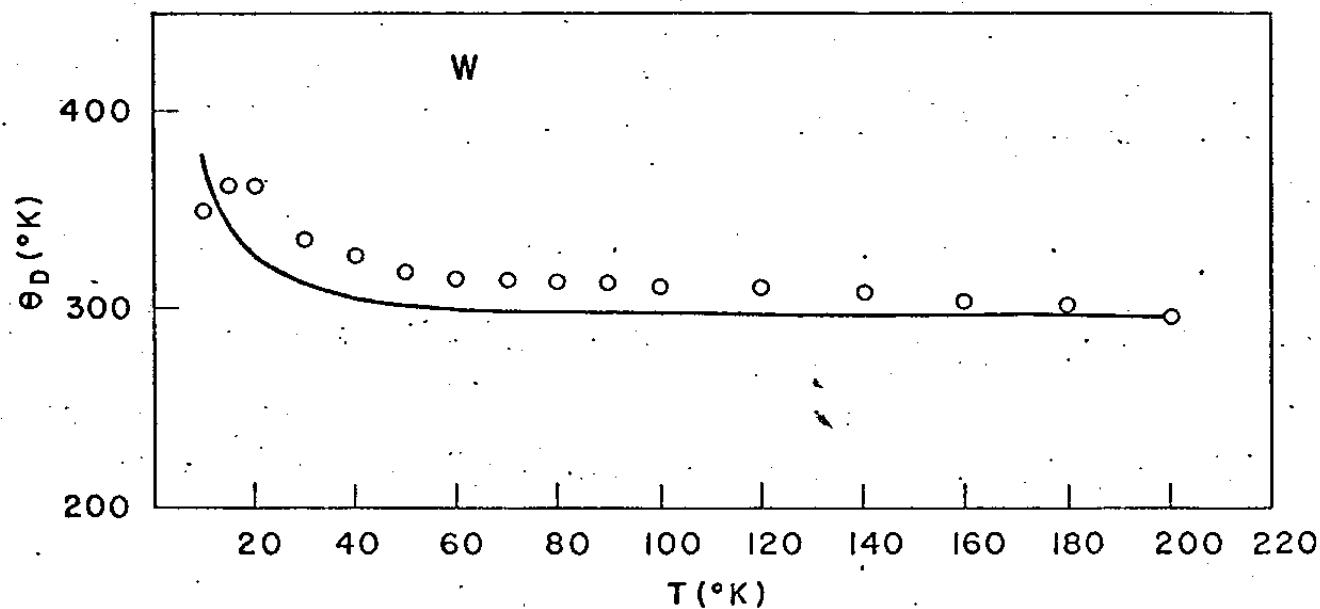


Fig. VII - 21 - Curva ($\theta_D - T$)

(— Calculada, o ref. 33).

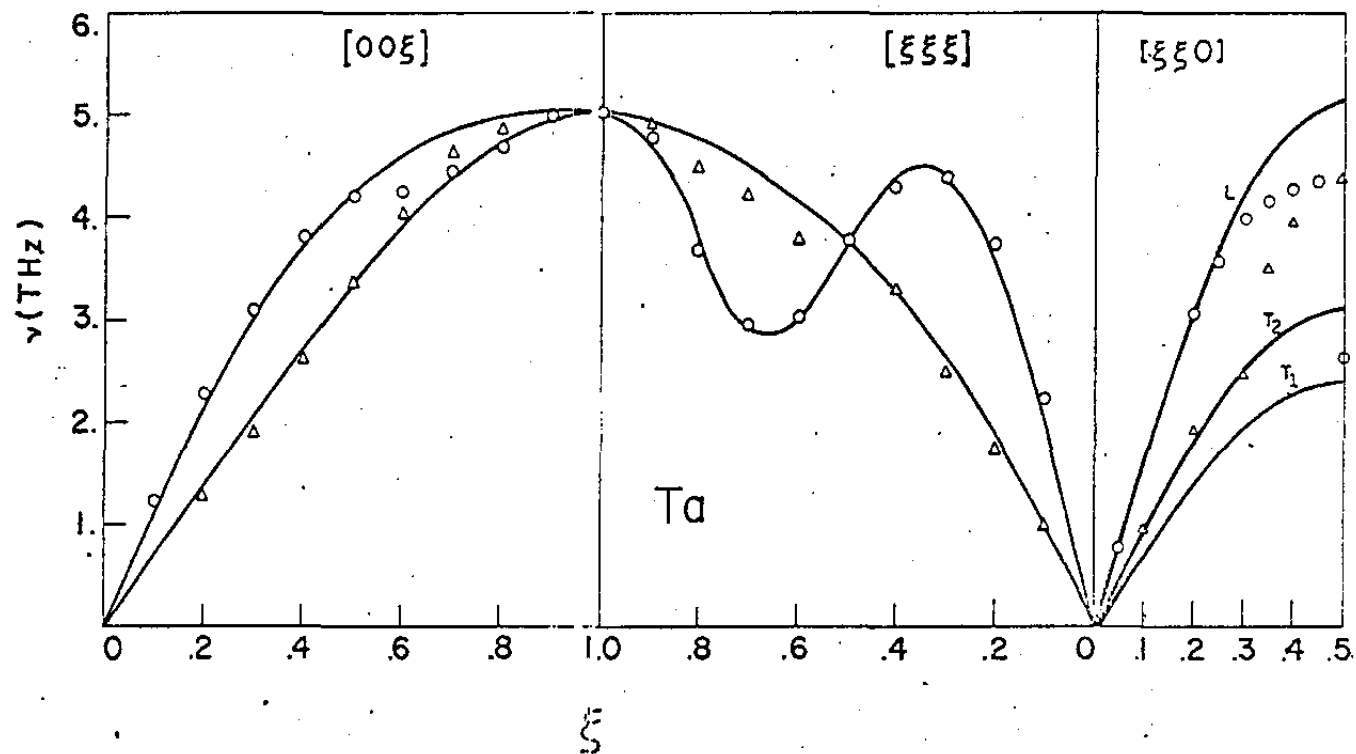


Fig. VII - 22 - Curvas de dispersão do tântalo.
(— calculadas, $\circ$ ref. 42).

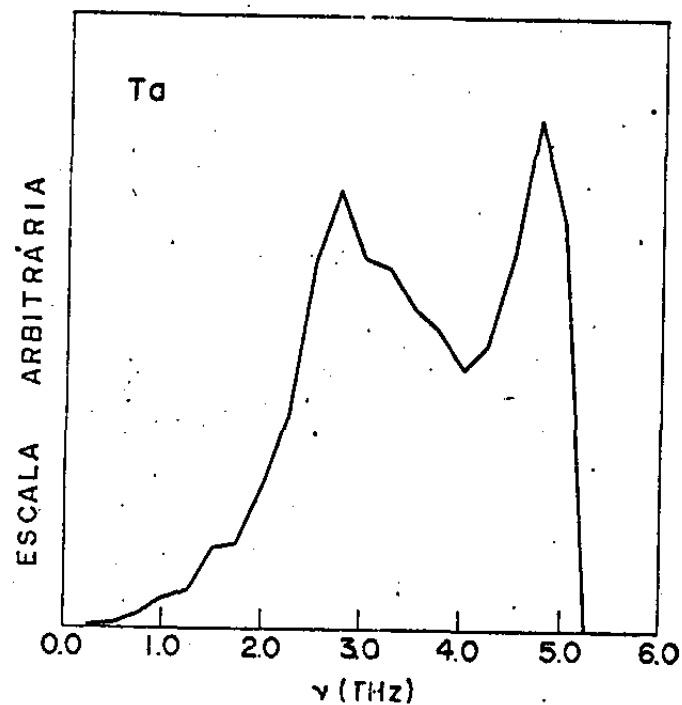


Fig. VII - 23 - Distribuição de
frequências do tântalo (cal-
culadas).

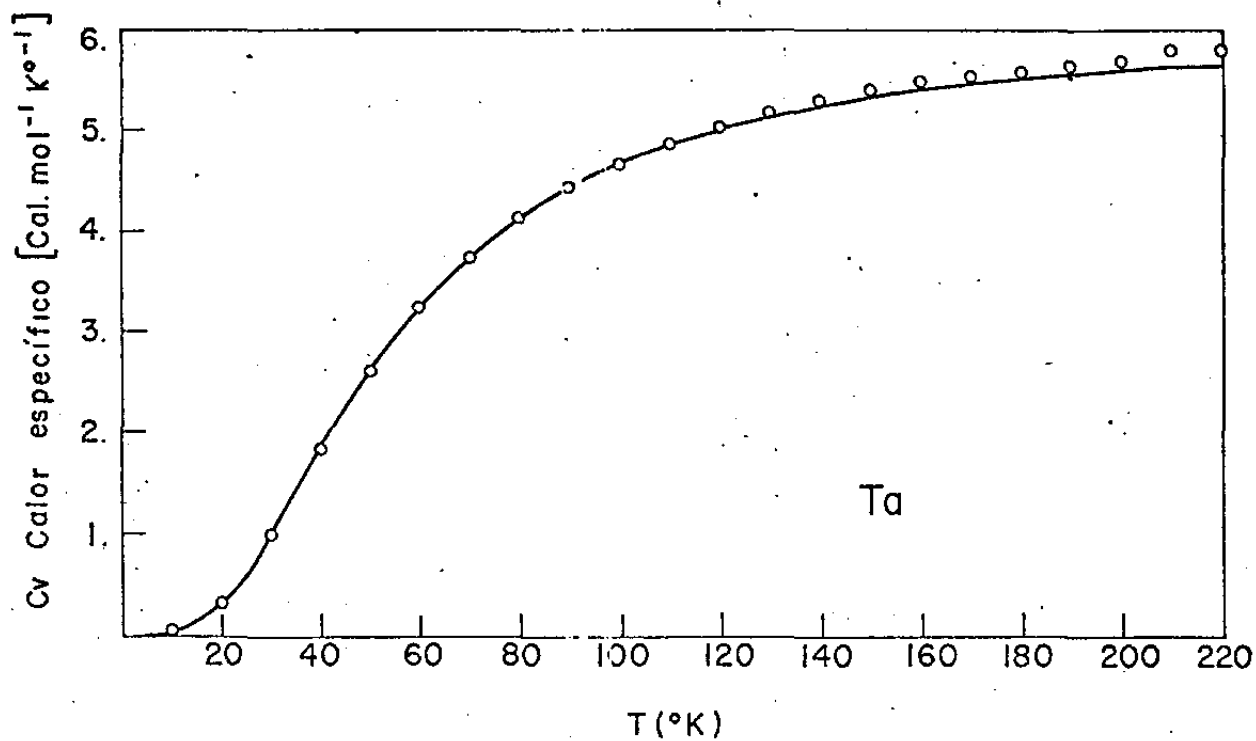


Fig. VII - 24 - Curva ($C_v - T$) do Tântalo
(— calculada, ° ref. 43)

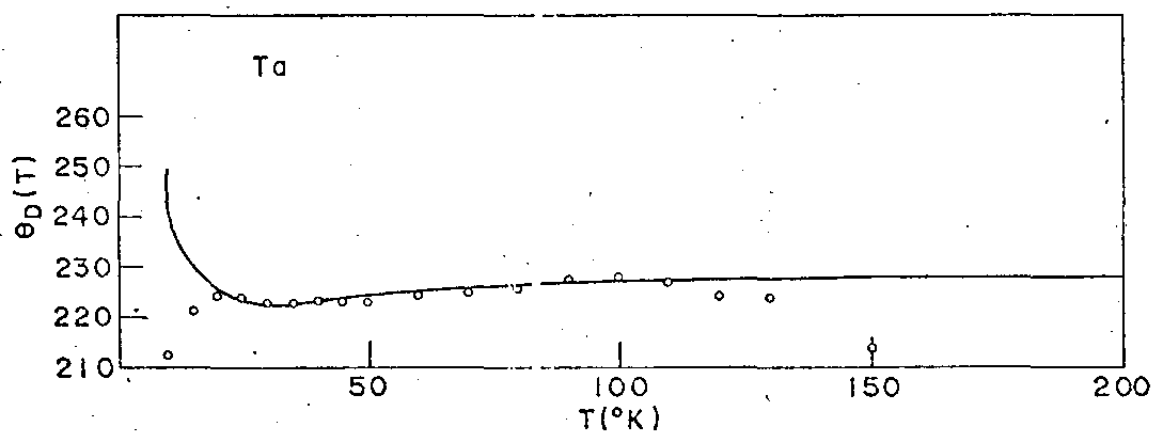


Fig. VII - 25 - ($\theta_D - T$) do tântalo
(— calculada, ° ref. 43)

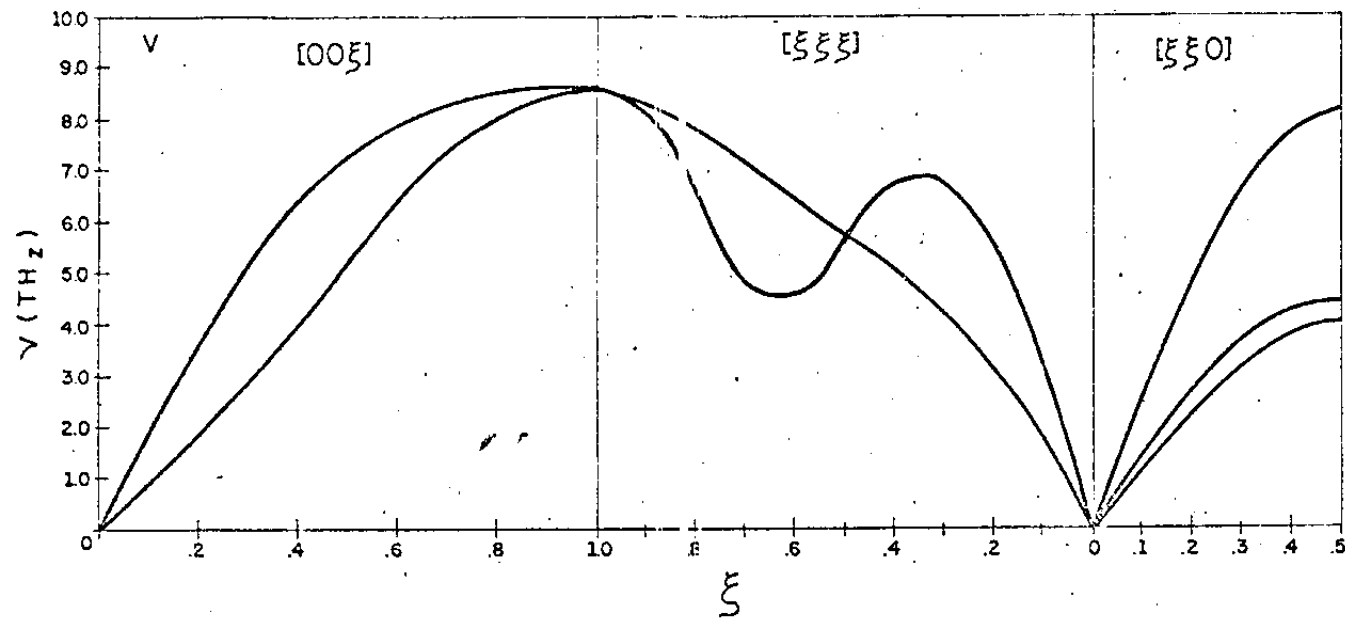


Fig. VII - 26 - Curvas de dispersão do Vanádio
(— calculadas)

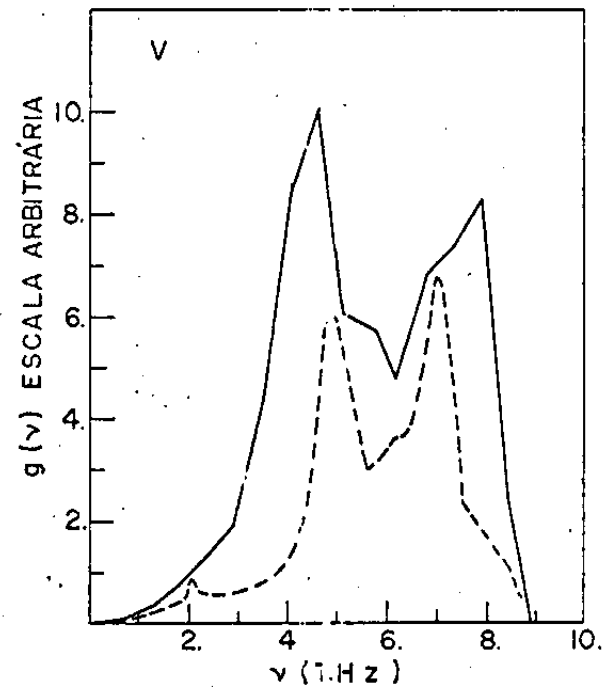


Fig. VII-27 - Distribuição de frequências do vanádio
(— calculada, ---- ref. 51)

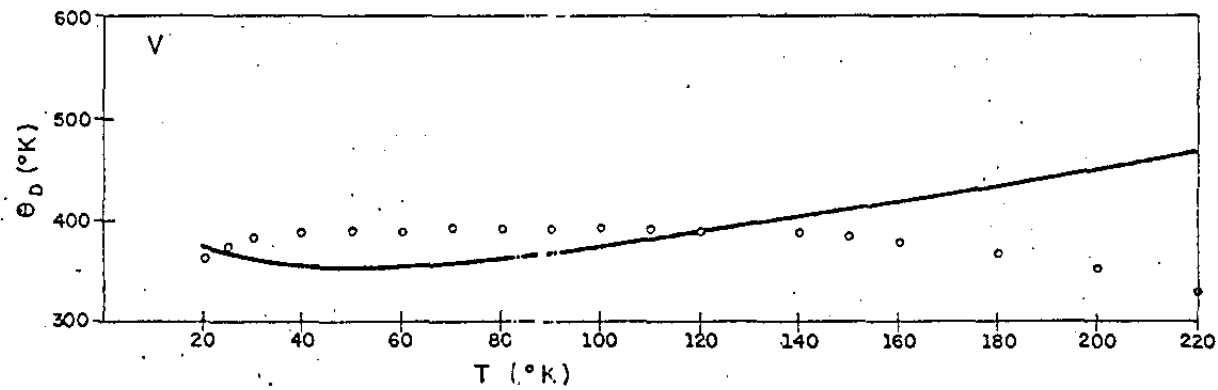


Fig. VII-28 - Curva (Θ_D -T) - Vanádio

(— calculada, $\circ\circ$ ref. 51)

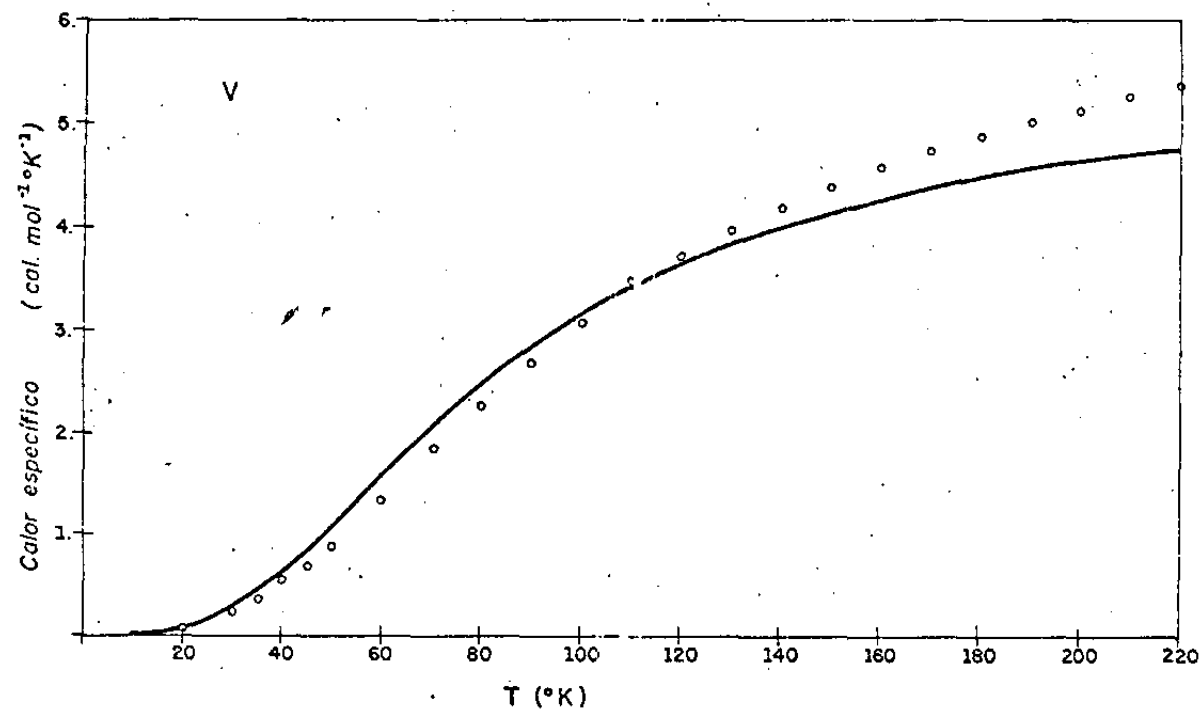


Fig. VII -29 - Curva de $C_V(T)$ do vanádio. (—teórica, $\circ\circ$ ref. 51).

CONCLUSÕES

Através da aplicação do modelo proposto neste trabalho, podemos concluir os seguintes itens:

- a. O modelo apresenta bons resultados na reprodução de curvas de dispersão e algumas propriedades térmicas (C_v e θ_D) de metais alcalinos, como também para alguns metais de transição de estrutura B.C.C., apesar de limitarmos o número de parâmetros a cinco para a determinação dos modos normais.
- b. Os elementos da matriz dinâmica, envolvem termos correspondentes as forças angulares e da interação eletrôn-ion, além das forças centrais, que satisfazem as condições de simetria, invariância rotacional⁽⁶¹⁾ simultaneamente, o que a maior parte dos modelos fenomenológicos não obedece.
- c. O efeito Kohn não é observado apesar da formulação do presente modelo conter a parte da interação eletrôn-ion.
- d. O modelo é matematicamente consistente, porém as constantes de forças carecem de significado físico, como em todos os modelos fenomenológicos.
- e. Para metais dotados de interações inter-iônicas de longo alcance (alguns de transição), as forças angulares influenciam de forma predominante se compararmos com interação eletrôn-ion, sendo que para obter melhor "fitting" nas curvas de dispersão é necessário estendermos interações a mais vizinhos.

Um melhor tratamento para a dinâmica de redes, seria formular modelos baseados em primeiros princípios, incluindo-se os efeitos anarmônicos. Como exemplo, citaríamos o de Toya⁽⁵⁶⁾, dotado de modificação, levando-se em conta os efeitos de spin para metais de transição.

APÊNDICE - A

MODELO DE KREBS

Krebs⁽⁷⁾, utilizou um modelo baseado na interação de Coulomb bindada entre íons, e como no modelo de Toya⁽⁵⁶⁾ em acordo com o de Lax⁽⁷⁾, incluiu processos de unklapp para que os requisitos de simetria fossem satisfeitos.

A influência dos elétrons é considerada através do parâmetro de blindagem da interação de Coulomb.

Da contribuição da interação elétron-íon.

Esta parte, provém da interação entre íons do metal (interação coulombiana) que é modificada pela presença dos elétrons de condução, efeito que resulta numa blindagem.

Os coeficientes atômicos I_{xy} são definidos como derivadas segundas do potencial entre íons em n e n' :

$$I_{xy}(n) = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_n \partial x_{n'}}$$

O potencial de carga blindada é da forma:

$$\frac{1}{r} \exp(-k_c r) \quad k_c, \text{ parâmetro de blindagem}$$

Uma vez que estamos interessados no espaço q , é conveniente trabalhar com a transformada de Fourier do referido potencial.

$$\phi(r) \propto \sum_{\vec{k}} \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{k^2 + k_c^2}$$

onde, a somatória deve ser estendida a todos os valores permitidos de vetor de onda $\vec{k}$ do gás de elétrons, em torno dos íons.

Com $k = \left\{ \frac{2\pi}{a} \right\} k'$ e $x = \left\{ \frac{a}{2} \right\} n$ e trocando-se

a somatória por uma integral, resultou em:

$$\sum_n I_{xy}(\vec{n}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{n}) \propto \sum_n \int \frac{k'_x k'_y \exp(i\vec{q} \cdot \vec{k}')}{k'^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 k_c^2} d\vec{k}$$

e da relação,

$$\sum_n \exp(i\vec{q} \cdot \vec{n}) = \frac{(2\pi)^3}{v_c} \sum_{\vec{h}} \delta(\vec{q} - \vec{h})$$

onde v_c é o volume da célula unitária e $\vec{h}$ está relacionado ao vetor da rede recíproca $\vec{K}$ por $\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{a}\right) \vec{h}$. O que resulta em:

$$I_{xy}(\vec{n}) = A \sum_{\vec{h}} \left[\frac{(q_x + h_x)(q_y + h_y)}{|\vec{q} + \vec{h}|^2 + \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 k_c^2} - \frac{h_x h_y}{h^2 + \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 k_c^2} \right]$$

A, é uma constante que depende da valência efetiva dos íons.

O segundo termo negativo provém da condição de invariância translacional da rede.

Na somatória em $\vec{h}$, $h_x + h_y + h_z$ é par para redes BCC e, ímpar para redes FCC.

k_c , é o parâmetro de blindagem, e que no modelo de Thomas-Fermi está relacionado ao vetor de onda k_F , na superfície de Fermi por:

$$k_c(TF) = \left(\frac{4k_F}{\pi a_0} \right)^{1/2} = \left(\frac{4}{\pi} \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} \right) \left(\frac{r_0}{a} \right)^{1/2} k_F$$

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

onde,

$$r_o = \left(\frac{3}{4\pi n_o} \right)^{1/3}$$

n_o , é a densidade eletrônica

$$a_o = \frac{\hbar}{me^2} = 0,529 \text{ \AA} \quad (\text{r\u00e1io de Bohr})$$

Da teoria de muitos corpos, Langer e Vosko⁽¹⁾, mostraram que o par\u00e2metro de blindagem para um g\u00e1s de alta densidade depende do vetor de onda do el\u00e9tron ($\vec{k}$):

$$K_c^2(LV) = k_c^2(TF) f(t)$$

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

A fun\u00e7\u00e3o $f(t) \rightarrow 1$, quando $t \rightarrow 0$, com singularidade em $t=1$, que resulta na anomalia Kohn nas curvas de dispers\u00e3o ou distribui\u00e7\u00e3o de frequ\u00eancias dos metais.

Uma das inconveni\u00eancias da teoria de Thomas-Fermi \u00e9 que seu modelo n\u00e3o leva em considera\u00e7\u00e3o a repuls\u00e3o dos el\u00e9trons e super estima o efeito de blindagem.

Pines⁽²⁾, mostrou que o melhor par\u00e2metro \u00e9 - que, se empregarmos ao inv\u00e9s de $k_c(TF)$, o valor:

$$k_c(P) = 0,353 \left(\frac{r_o}{a_o} \right)^{1/2} k_F$$

Combinando $k_c(P)$ com a fun\u00e7\u00e3o $f(t)$, obtem-se

$$k_c^2 = k_c^2(P) f(t)$$

E, como o potencial efetivo para grandes K , correspondente a região do caroço do íon deve ser tornar pequeno, foi introduzida a função (dos cálculos de Wigner-Seitz),

$$g(x) = \left[\frac{3(\text{sen}x - x\cos x)}{x^3} \right]^2$$

$$\text{onde, } x = \left(\frac{2\pi}{a} \right) r_o |\vec{q} + \vec{h}|$$

Desta forma, os coeficientes do potencial iônico, fica escrita como:

$$I_{xy}(\vec{n}) = A \sum_{\vec{h}} \left[\frac{(q_x + h_x)(q_y + h_y)}{|\vec{q} + \vec{h}|^2 + \left(\frac{a}{2\pi} \right)^2 k_c^2} g^2(B|\vec{q} + \vec{h}|) - \frac{h_x h_y}{h^2 + \left(\frac{a}{2\pi} \right)^2 k_c^2} g(Bh) \right]$$

$$\text{onde, } B = \left(\frac{2\pi}{a} \right) r_o$$

1. A. Einstein, - Ann. Phys. 22, 180 (1907)
2. M. Born e T. von Kármán, Physik Z. 13, 297 (1912)
3. P. Debye, Ann. Phys. 39, 789 (1912)
4. M. Blackman, Proc. Roy. Soc. (London) A148, 365 (1935)
5. W. Cochran, - Structs. and Properties of Solids 3 - Edw. Arnold (1973).
6. K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. (London) A153, 622 (1935); A157, 444 (1936).
7. K. Krebs, Phys. Rev. 138, A 143 (1965); Phys. Letters. 10, 12 (1964).
8. L. Brillouin, Wave Propagation in Periodic Structures (Dover Publs. NY, 1953).
9. M. Blackman, Proc. Royal Soc. (London) A148, 365 (1935).
10. D.C. Gazis, R. Herman e R. F. Wallis, Phys. Rev. 119, 533 (1960)
11. B.C. Clark, D.C. Gazis e R.F. Wallis, Phys. Rev. 134, A1486 (1964).
12. J. DeLaunay, Solid State Physics, vol.2, (Acad.Press,1956).
13. A.D.B. Woods, B.N Brockhouse, R. H. March, Phys.Rev. 128 (1962).
14. S.L. Quimby and S. Siegel, Phys. Rev. 54, 293 (1938).
15. D. L. Martin, Proc. Roy. Soc. A254, 433 (1960)
16. H.G. Smith, G. Dolling e R. M. Nicklow, Proc. Inter. conf. on Inelastic Neutron Scattering - Vol. I, 149, IAEA, Vienna (1962).
17. H. C. Nash and C.S. Smith, J. Phys Chem Solids, 9, 113 (1959).
18. D. L. Martin, Proc. Roy. Soc., A254, 444 (1960)
19. F. Simon and R. C. Swain, Z. Physik Chem, B28, 189 (1935).
20. D. L. Martin, Proc. Roy. Soc., A263, 378 (1961).
21. R. A. Cowley, A.D.B. Woods and G. Dolling, Phys. Rev. 150, 487 (1966).
22. W. R. Marquardt and J. Trivisnonno, J. Phys. Chem.Solide 26, 273 (1965).
23. F. Simon e W.Z. Zeidler, Z. Physik Chem. 123, 383 (1926).
24. C.A. Krier, R.S. Craig and W.E. Wallace, J. Phys. Chem. 61, 522 (1957).
25. L. M. Roberts, Proc. Phys. Soc. B-70, 744 (1957).
26. J.D. Filby e D.L. Martin, Proc. Roy.Soc.,A276, 187 (1963).
27. W.H. Lien and N.E. Pillips, Phys.Rev. 133A, 1370 (1964).
28. J.R.D. Copley and B.N. Brockhouse, Canad. Journal Phys. 51, 657 (1973).
29. C.A. Roberts and R. Meister, J. Phys.Chem. Solids 27, 1401 (1966).
30. F.D. Manchester, Can. J. Phys, 37, 525 (1960).

31. S.H. Chen and B.N. Brockhouse, Sol. State. Comm. 2, 73(1964).
32. F.H. Featherston and J. R. Neighbours, Phys. Rev. 130, 1324 (1963).
33. K.von Clusius, P. Franzosini, Zeit. Nat. 14a, 99 - 105 (1959).
34. J. A. Rayne and B. S. Chandrasekhar, Phys. Rev. 122, 1714 (1961).
35. W. Cochran, A. Maradudin, I. L. Lifshitz, A. Kosevich, M, Musgrave "Latt Dyn" Progr. Phys. (1969).
36. G.Duyckaerts. Physica 6 , 401 (1939).
37. K. K. Kelley, J. Chem. Phys. 11, 16 (1943).
38. F. Lange, Z. Physik. Chem. (Leipzig) 110, 343 (1924).
39. C. Zwickler, Z. Physik 52, 668 (1928).
40. K. Clusius, P. Franzosini A. Nat. 17a, 522 (1962).
41. P.S. Maheshi and B. Dayal, Phys. Rev. 143, 2, 443 (1966).
42. A.D. B. Woods and S. H. Chen, Sol. State Comm. 2, 233 (1964).
43. K. von Clusius e C. G. Losa, Z.Naturforschg, 10a. 939 (1955).
44. J. Peretti, I. Pelah e W. Kley, Phys.Letter 3, 105 (1962).
45. R. Colella e B. W. Batterman - Phys. Rev. 1, 10(3913) (1970).
46. G. A. Alers, Phys. Rev. 119, 1532 (1960).
47. D. I. Bolef, J. Appl. Phys. 32, 100(1961).
48. Y. Nakagawa e A. D. B. Woods, Phys. Rev. Letters.11, 271(1963)
49. D.J. Page, Proc. Phys. Soc. (London) 91, 76 (1967).
50. I. Pelah, R. Haas, W. Kley, K. Krebs, J. Peretti e R. Rubin, Inelast. Scat. Neutr.(IAES, Vienna, 1963), vol. II, 155.
51. K. von Clusius, P. Franzonsini e U. Piesbergen - Z. Naturf. 15a, 728 (1960).
52. B. N. Brockhouse, Can. J. Phys. 33, 889 (1955).
53. H. Closs - Tese de Mestrado - UNICAMP (1974).
54. W. Kohn, Phys. Rev. Letters 2, 393 (1959).
55. M. Blackman, Proc. Roy. Soc. (London) A148, 365, 385 (1935).
56. T. Toya, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 6,161(1963).
57. B. Donovan e J. F. Angress - "Lattice vibrations" - Ed. Cahp.-Hall-London (1971).
58. P.S. Yuen and Y. P. Varshni, Phys. Rev. 164, 895.
59. D. Pines, Elementary Exotations in Solids (Benjamin Inc. N.Y., 1963).
60. G. N. Lewis and M. Randall, Termodynamics, ap. 5, 660 - McGraw-Hill - (1960).
61. D.C. Gazis e R.F. Wallis, Phys. Rev. 151, 579 (1966).
62. V.J. Minkiewicz, G. Shirane e R. Nathans, Phys.Rev. 162, 528 (1967).

TRABALHO PUBLICADO BASEADO NA PRESENTE TESE

"An Angular force model for lattice dynamics of
body-centered metals"

Acta Physics Hungarica - Vol. 41, nº 1 - 1976

ERRATA

1. Na expressão (II-14) página 9, ao invés de δ_{ss} leia-se δ_{ss} .
2. Na expressão (III-3) página 15, ao invés de δF_{1x} leia-se δF_{1x} .
3. Na 2ª linha, página 23, ao invés de nergia, leia-se energia.
4. Na 6ª linha, página 27, ao invés de $(\cos(q_1 a))$, leia-se $\cos(q_1 a)$.
5. Na 2ª linha, página 32, ao invés de "e algumas propriedades....", leia-se "e determinação de algumas propriedades...".
6. Na 20ª linha da página 41, ao invés de "fitting", leia-se "fitting".
7. Nas páginas 38 a 42, omitir as vírgulas quando se tratar de direção ou direções de simetria do cristal. Ex. ao invés de $[1,0,0]$, leia-se $[100]$.
8. Na 4ª linha, página 11, ao invés "de forma", leia-se "da forma".
9. Na 9ª linha, página 11, ao invés de "é da forma", leia-se "seja da forma".
10. Na 7ª linha página 18, ao invés de "que o elemento", leia-se, "de o elemento".
11. Na 13ª linha, página 41, ao invés de $[1,1,1]$, para $\xi = 0,8$, leia-se somente " $[111]$ ".
12. Na 16ª linha, página 63, ao invés de "Pines ()", leia-se "Pines (59)".
13. Na 2ª linha, página 64, ao invés de "ser", leia-se "se".
14. Na 6ª linha, página 64, ao invés de "fica escrita", leia-se "ficam escritos".
15. Na expressão de $I_{xy}(\vec{n})$, página 64, fechar com uma chave.)