

MODELO DE FORÇAS TENSORIAIS MODIFICADO PARA
METAIS B.C.C.

ENIVALDO BONELLI

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 do Grau de Mestre em Ciências.

FEVEREIRO, 1976

DEDICATÓRIA

A minha mãe
Ao meu irmão
A Taninha

AGRADECIMENTO

À FAPESP pela bolsa de estudos que recebi durante a realização desse trabalho.

SUMARIO

A presente tese consiste em modificar o modelo de força tensorial - para íons pontuais pela inclusão da interação elétron-íon. Este esquema foi aplicado para quase todos metais de estrutura b.c.c. no cálculo da relação de dispersão para fonons ao longo das direções de simetria, calor específico da rede e temperatura equivalente de Debye.

A comparação dos resultados teóricos com as observações experimentais é bastante favorável indicando então, que a nossa aproximação teórica de modificar o modelo de forças tensoriais é razoável.

SUMMARY

The present thesis consists of modifying the point ion tensor force model as far as the inclusion of the electron-ion interaction is concerned. This scheme has been applied for almost all b.c.c. metals by calculating the phonon dispersion relation along symmetry directions, lattice heat capacities and Debye equivalent temperature.

The theoretical results compare favorably well with the experimental observation indicating, thus, the correctness of our theoretical approach of modifying tensor force model.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	: Introdução	1
CAPÍTULO II	: Dinâmica de Rede para Redes de Bravais	3
	Estabelecimento da rede	3
	Dinâmica da rede	3
	Domínio de \vec{q}	7
	Curvas de Dispersão	7
	Função Distribuição de Frequências	7
	Limite de Ondas Longas	8
CAPÍTULO III	: Modelo de Forças Tensoriais	11
	Aplicação a Metais B.C.C.	13
	Obtenção das Matrizes $C(\ell)$	14
	Obtenção da Matriz Dinâmica $C(\vec{q})$	17
	Limite de Ondas Longas	19
CAPÍTULO IV	: Efeito dos Elétrons de Condução em Metais	20
CAPÍTULO V	: Modelos Fenomenológicos de Interação Íons-Elétrons	21
	Modelo de Krebs	22
CAPÍTULO VI	: Modelo TFM Modificado para Metais B.C.C.	26
CAPÍTULO VII	: Propriedades de Metais B.C.C. Calculadas com Base no Presente Modelo	31
CAPÍTULO VIII	: CÁLCULOS NUMÉRICOS	32
CAPÍTULO IX	: RESULTADOS E DISCUSSÃO	
	VALOR DAS CONSTANTES DE FORÇA	35
	LÍTIO	36, 41, 42
	SÓDIO	36, 43, 44
	POTÁSSIO	37, 45, 46
	RUBÍDIO	37, 47, 48
	α -FERRO	38, 49, 50
	CROMO	38, 51, 52
	MOLIBDÊNIO	39, 53, 54
	TUNGSTÊNIO	39, 55, 56
	CONCLUSÃO	40

INTRODUÇÃO

As vibrações térmicas das partículas de um sólido vão determinar uma gama de propriedades físicas do mesmo. Os modelos que surgiram para explicar o comportamento dessas partículas nos sólidos tinham suas previsões comparadas com os resultados da experiência. O calor específico dos sólidos foi uma propriedade muito explorada desde quando empiricamente Dulong e Petit (1819) enunciavam sua "lei". Duas teorias quânticas que explicaram a "lei" de Dulong e Petit foram os modelos de Einstein (1905) e de Debye (1912). Apesar de serem atraentes pela sua simplicidade esses modelos precisaram ser abandonados no que diz respeito a um tratamento vigoroso e geral dos sólidos, dando lugar ao modelo atômico de Born-von Kármán, contemporâneo do modelo de Debye, mas que só ressurgiu em 1935, antes esquecido pelo fato de ser um pouco mais complicado que o de Debye. Esse modelo tem a vantagem de prever outras propriedades, como por exemplo o espectro de frequências, de uma forma mais realística que o modelo de Debye.

O modelo de Born-von Kármán considera um tipo particular de forças entre os átomos, o que o torna um modelo ainda um tanto restrito. Um modelo mais geral, baseado apenas na simetria do cristal foi desenvolvido por Begbie e Born¹. Para estarmos aptos a aplicar essa teoria, que é apresentada no capítulo III, dedicamos o capítulo II ao tratamento da dinâmica de rede de uma rede cristalina de Bravais, deixando que o potencial Φ tenha uma forma geral. Introduzindo esse potencial Φ em aproximação harmônica nas equações de movimento dos átomos, e supondo que esses movimentos podem ser representados por ondas planas que se propagam pelo cristal, obtemos a equação determinantal que dá as auto frequências ω de fonons em função dos respectivos vetores de onda:

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

onde I é a matriz identidade, $D(\vec{q})$ a matriz dinâmica (Sistema de coeficientes da energia potencial para pequenos deslocamentos dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio). Expandindo a matriz dinâmica para $\vec{q} \rightarrow 0$, comparamo-la com a matriz dinâmica dada pela teoria da elasticidade para um meio contínuo elástico de mesma simetria que o nosso sólido. Dessa comparação podemos obter as constantes elásticas do cristal como combinação dos parâmetros desconhecidos (derivadas da energia potencial Φ). No final daquele ca-

pítulo damos algumas definições úteis para o entendimento do trabalho.

No capítulo III é introduzido o Modelo de Forças Tensoriais e aplica do cristais bcc, considerando-se interações de um íon com os seus primeiros e segundos vizinhos apenas.

Na dinâmica de rede de metais, os elétrons de valência têm um papel muito importante. Esse assunto é introduzido no capítulo IV.

Muitos modelos fenomenológicos foram propostos para levar em consideração as interações íon-elétrons nos metais. No capítulo V falamos rapidamente sobre os modelos existentes e descrevemos em certo detalhe o modelo de Krebs², no qual a interação íon-elétron é levada em conta através do parâmetro de blindagem k_c na interação íon-íon.

No capítulo VI introduzimos o modelo de Forças Tensoriais Modificado, que consiste em considerar interações de curto alcance entre os íons - através do Modelo de Forças Tensoriais e a interação íon-elétron no modelo de Krebs. No mesmo capítulo, o modelo é aplicado a metais bcc, com interações até segundos vizinhos.

As propriedades de metais bcc calculadas com base nesse modelo são descritas no capítulo VII onde são também mencionadas as expressões usadas, enquanto no capítulo VIII descrevemos os métodos numéricos usados para chegar aos resultados.

Os resultados são fornecidos e discutidos no capítulo IX, ao fim do qual apresentamos nossa conclusão.

A contribuição nova desse trabalho é o uso de interações íon-íon e interações íon-elétron que levam em consideração os requisitos de simetria.

CAPÍTULO II

DINÂMICA DE REDE PARA REDES DE BRAVAIS.

ESTABELECIMENTO DA REDE

Para uma rede cristalina de Bravais é possível representar a posição de todos os pontos da rede pela equação

$$\vec{r}(l) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (2-1)$$

onde l_1 , l_2 e l_3 são inteiros e \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os vetores elementares da rede. l representa o conjunto (l_1, l_2, l_3) .

DINÂMICA DA REDE

Consideraremos o cristal como constituído de átomos pontuais. Denotaremos o deslocamento do l -ésimo átomo de sua posição de equilíbrio por $\vec{u}(l)$. A posição de equilíbrio será denotada por $\vec{r}^0(l)$, de forma que

$$u_\alpha(l) = x_\alpha(l) - x_\alpha^0(l) \quad , \quad (2.2)$$

onde α indica a componente considerada.

A energia cinética do l -ésimo átomo será

$$\frac{1}{2} m \sum_{\alpha} \dot{u}_\alpha^2(l) \quad (2.3)$$

e a energia cinética total do conjunto de átomos será

$$T = \frac{1}{2} m \sum_{l, \alpha} \dot{u}_\alpha^2(l) \quad (2.4)$$

A energia potencial, Φ , podese expandir em potências do deslocamento atômico $\vec{u}(l)$:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{l, \alpha} \Phi_\alpha(l) u_\alpha(l) + \frac{1}{2} \sum_{ll', \alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(l-l') u_\alpha(l) u_\beta(l') + \dots, \quad (2.5)$$

onde Φ_0 é a energia potencial da rede correspondendo à configuração de equilíbrio dos átomos. Temos ainda de (2.5) que

$$\Phi_\alpha(l) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial x_\alpha} \right|_0 \quad (2.6)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell-\ell') = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\alpha(\ell) \partial x_\beta(\ell')} \Big|_0 = \Phi_{\beta\alpha}(\ell'-\ell) \quad (2.7)$$

onde os subscritos "0" indicam que as derivadas devem ser calculadas na posição equilíbrio. Notemos que devido à simetria translacional da rede $\Phi_{\alpha\beta}$ depende de $\ell-\ell'$ somente, e não separadamente de ℓ e ℓ' . Como a força agindo sobre um átomo é dada pelo negativo do gradiente da energia potencial, $-\Phi_\alpha(\ell)$ representa a componente α da força sobre o átomo (ℓ). Aplicando a definição de equilíbrio, temos

$$\Phi_\alpha(\ell) = 0. \quad (2.8)$$

Então a equação (3.5) se reduz a

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\alpha \\ \ell'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell-\ell') u_\alpha(\ell) u_\beta(\ell') \quad (2.9)$$

Desprezamos em (2.9) termos cuja potência do deslocamento excede a dois (Aproximação Harmônica). Nessa aproximação, a Lagrangiana do sistema

$$L = T - \Phi,$$

será dada por

$$L = \frac{1}{2} m \sum_{\ell\alpha} \dot{u}_\alpha^2(\ell) - \Phi_0 - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\ell\alpha \\ \ell'\beta}} \Phi_{\alpha\beta}(\ell-\ell') u_\alpha(\ell) u_\beta(\ell'), \quad (2.10)$$

onde usamos as expressões (2.4) e (2.9) para T e Φ respectivamente. Podemos notar que

$$\frac{\partial L}{\partial u_\alpha}(\ell) = - \sum_{\ell'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell-\ell') u_\beta(\ell') \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{u}_\alpha}(\ell) = m \dot{u}_\alpha(\ell) \quad (2.12)$$

Substituindo (2.11) e (2.12) na equação de movimento para o átomo (ℓ)

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{u}_\alpha}(\ell) \right] - \frac{\partial L}{\partial u_\alpha}(\ell) = 0, \quad (2.13)$$

obtemos

$$m\ddot{u}_\alpha(\ell) + \sum_{\ell'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell-\ell') u_\beta(\ell') = 0 \quad (2.14)$$

Usando a equação (2.14) podemos obter a força $\Phi_{\alpha\beta}(0)$ de um ponto (ℓ) sobre si mesmo. Suponhamos que toda rede é deslocada de $u_\alpha(\ell) = \text{cte.}$, $\ddot{u}(\ell) = 0$, logo obtemos de (2.14):

$$\sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}(\ell-\ell') = 0 \quad , \quad (2.15)$$

ou

$$\Phi_{\alpha\beta}(0) = - \sum_{\ell' \neq \ell} \Phi_{\alpha\beta}(\ell-\ell') \quad . \quad (2.16)$$

Outras identidades úteis são obtidas a partir do fato da energia potencial ser invariante com respeito a rotações. Aplicando uma rotação infinitesimal obtem-se¹

$$\sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\beta}(\ell-\ell') x_\lambda(\ell) = \sum_{\ell} \Phi_{\lambda\beta}(\ell-\ell') x_\alpha(\ell) \quad (2.17)$$

$$\sum_{\ell} \Phi_{\alpha\beta}(\ell-\ell') x_\mu(\ell') = \sum_{\ell'} \Phi_{\alpha\mu}(\ell-\ell') x_\beta(\ell')$$

Vamos nos livrar do fator de massa em (2.14) definindo

$$c_{\alpha\beta}(\ell) = \frac{1}{m} \Phi_{\alpha\beta}(\ell) \quad (2.18)$$

Dessa forma (3.14) torna-se

$$\ddot{u}_\alpha(\ell) = - \sum_{\ell'\beta} c_{\alpha\beta}(\ell-\ell') u_\beta(\ell') \quad , \quad (2.19)$$

onde $c_{\alpha\beta}(\ell)$ é um elemento genérico da matriz 3×3

$$c(\ell) = \begin{bmatrix} c_{11}(\ell) & c_{12}(\ell) & c_{13}(\ell) \\ c_{21}(\ell) & c_{22}(\ell) & c_{23}(\ell) \\ c_{31}(\ell) & c_{32}(\ell) & c_{33}(\ell) \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Sejam \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 os tres vetores elementares da rede recíproca, então

$$\vec{a}_\alpha \cdot \vec{b}_\beta = 2\pi \delta_{\alpha\beta} \quad (2.21)$$

Um vetor posição genérico no espaço recíproco será dado por

$$\vec{q} = \vec{b}_1 Q_1 + \vec{b}_2 Q_2 + \vec{b}_3 Q_3 \quad (2.22)$$

Da mesma forma, um vetor posição genérico no espaço real é dado por

$$\vec{r} = \vec{a}_1 X_1 + \vec{a}_2 X_2 + \vec{a}_3 X_3 \quad (2.23)$$

donde

$$\vec{r} \cdot \vec{q} = 2\pi (X_1 Q_1 + X_2 Q_2 + X_3 Q_3) = (XQ) \quad (2.24)$$

Agora, se \vec{r} e \vec{q} são vetores das respectivas redes temos (XQ) múltiplo de 2π , o que implica na periodicidade da função $e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell)}$ no espaço recíproco. As equações de movimento (2.19) podem agora ser resolvidas por ondas planas do tipo

$$v_\alpha(\ell) = U_\alpha e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell)} e^{-i\omega t} \quad (2.25)$$

cuja substituição em (2.19) dá

$$\omega^2 U_\alpha = \sum_\beta c_{\alpha\beta}(\vec{q}) U_\beta \quad (2.26)$$

onde

$$c_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{\ell'} c_{\alpha\beta}(\ell - \ell') e^{-i\vec{q} \cdot \{\vec{r}(\ell) - \vec{r}(\ell')\}} \quad (2.27)$$

A condição de solubilidade para (2.26) é

$$|c(\vec{q}) - \omega^2 I| = 0 \quad (2.28)$$

onde I é a matriz identidade (3×3 nesse caso).

A equação secular (2.28) fornece-nos tres autovalores $\omega^2(\vec{q})$, que correspondem às tres frequências acústicas associadas ao vetor de onda \vec{q} .

Vimos que $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}(\ell)}$ é periódico no espaço recíproco. Temos também o fato de que as ondas planas (2.25) só precisam ser definidas em pontos $\vec{r} = \vec{r}(\ell)$ onde existem átomos. Então, para dada frequência ω , o estado vibracional do cristal pode ser dado por

$$e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}(\ell)} \quad (2.29)$$

ou por

$$e^{i\vec{q}_1\cdot\vec{r}(\ell)} \quad (2.30)$$

$$\text{com } \vec{q}_1 = \vec{q} + \vec{k} \quad , \quad (2.31)$$

onde \vec{k} é um vetor da rede recíproca. Dessa forma podemos restringir o domínio de \vec{q} a uma região do espaço recíproco onde um vetor ligando dois de seus pontos é sempre menor que um vetor da rede recíproca. Poder-se-ia escolher qualquer região que satisfizesse essa condição, mas por questão de conveniência escolhe-se a região que oferece maior simetria. A região assim escolhida é chamada primeira zona de Brillouin e coincide com uma cela de Wigner Seitz no espaço recíproco.

CURVAS DE DISPERSÃO

Variando-se o módulo do vetor de onda \vec{q} , numa direção escolhida, obtêm-se para cada ponto \vec{q} tres frequências. Se plotarmos essas frequências contra o módulo de \vec{q} , obteremos tres curvas (quando não houver degenerescência dos autovalores) que são chamadas curvas de dispersão naquela direção.

FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS

Uma função importante para especificar vibrações de uma rede é a função distribuição de frequência $g(\omega)$ que é definida como o número de modos por intervalo unitário de frequência em torno da frequência ω , isto é, $g(\omega)d\omega$ é o número de modos vibracionais possíveis com frequências entre ω e $\omega+d\omega$. Para uma rede tridimensional não é possível obter expressões analíticas para $g(\omega)$, sendo necessário empregar métodos numéricos para calculá-la.

O procedimento que se segue visa obter relações entre constantes elásticas do cristal como combinações dos $\Phi_{\alpha\beta}(\ell)$, em aproximação harmônica. O procedimento, devido originariamente a Max Born³, é simplificado aqui para redes cristalinas de Bravais.

As equações de movimento (2.26) podem ser escritas na forma

$$\begin{bmatrix} c_{11}(\vec{q}) & c_{12}(\vec{q}) & c_{13}(\vec{q}) \\ c_{21}(\vec{q}) & c_{22}(\vec{q}) & c_{23}(\vec{q}) \\ c_{31}(\vec{q}) & c_{32}(\vec{q}) & c_{33}(\vec{q}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} = \omega^2 \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix}, \quad (2.32)$$

ou

$$C(\vec{q})U = \Omega U, \quad \Omega \equiv \omega^2. \quad (2.33)$$

Expandindo a matriz $C(\vec{q})$ dada por (2.27) em potências de \vec{q} , para $\vec{q} \rightarrow 0$, obtemos para o elemento $C_{\alpha\beta}(\vec{q})$

$$C_{\alpha\beta}(\vec{q}) = C_{\alpha\beta}(0) + \sum_{\gamma} \frac{\partial C_{\alpha\beta}(\vec{q})}{\partial q_{\gamma}} \Big|_{\vec{q}=0} q_{\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} \frac{\partial^2 C_{\alpha\beta}(\vec{q})}{\partial q_{\lambda} \partial q_{\mu}} \Big|_{\vec{q}=0} q_{\lambda} q_{\mu} + \dots \quad (2.34)$$

Usando (2.27) obtemos

$$C_{\alpha\beta}^{(0)}(\vec{q}) = C_{\alpha\beta}(0) = \sum_{\ell} C_{\alpha\beta}(\ell) \quad (2.35)$$

$$C_{\alpha\beta}^{(1)}(\vec{q}) = \sum_{\gamma} \frac{\partial C_{\alpha\beta}(\vec{q})}{\partial q_{\gamma}} \Big|_0 q_{\gamma} = -i \sum_{\ell\gamma} C_{\alpha\beta}(\ell) x_{\gamma}(\ell) q_{\gamma} \quad (2.36)$$

$$C_{\alpha\beta}^{(2)}(\vec{q}) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} \frac{\partial^2 C_{\alpha\beta}(\vec{q})}{\partial q_{\lambda} \partial q_{\mu}} \Big|_0 q_{\lambda} q_{\mu} = -\frac{1}{2} \sum_{\ell\lambda\mu} C_{\alpha\beta}(\ell) x_{\lambda}(\ell) x_{\mu}(\ell) q_{\lambda} q_{\mu}. \quad (2.37)$$

Para simplificar usamos em (2.35), (2.36) e (2.37) o valor de $\ell = 0$, e usamos ainda a propriedade (2.7), de modo que $C_{\alpha\beta}(0-\ell') = C_{\alpha\beta}(\ell')$. Finalmente trocamos o índice ℓ' por ℓ .

Se expandirmos Ω e U do mesmo modo que $C_{\alpha\beta}(\vec{q})$ e desprezarmos termos de ordem superior a dois em \vec{q} teremos:

$$\begin{aligned}
 C(\vec{q}) &= C^{(0)} + C^{(1)}(\vec{q}) + C^{(2)}(\vec{q}) \\
 \Omega &= \Omega^{(0)} + \Omega^{(1)} + \Omega^{(2)} \\
 U &= U^{(0)} + U^{(1)} + U^{(2)}
 \end{aligned}
 \tag{2.38}$$

Para os tres ramos acústicos (e é sô o que temos para redes cristalinas de Bravais), $q \rightarrow 0$ implica $\omega \rightarrow 0$, logo o termo de menor ordem em \vec{q} na expansão de ω é linear, o que significa que o termo de menor ordem na expansão de $\omega^2 = \Omega$ é o termo quadrático em \vec{q} . Logo em (2.38) temos

$$\Omega = \Omega^{(2)}
 \tag{2.39}$$

Usando (2.8) concluimos que

$$C^{(0)} = 0
 \tag{2.40}$$

e desde que cada ponto da rede é um centro de simetria,

$$C^{(1)}(\vec{q}) = 0
 \tag{2.41}$$

Usando (2.39) - (2.41) em (2.38) obtemos de (2.33):

$$C^{(2)} U^{(0)} = \Omega^{(2)} U^{(0)}
 \tag{2.42}$$

De agora em diante usaremos apenas os símbolos U e ω^2 ao invés de $U^{(0)}$ e $\Omega^{(2)}$, respectivamente. Logo, escrevendo (2.42) em termos de componentes, chegamos a:

$$\rho \omega^2 U_\alpha = \sum_\beta C_{\alpha\beta}^{(2)}(\vec{q}) U_\beta
 \tag{2.43}$$

(2.43) pode ainda ser posta em forma mais explícita se usarmos $C_{\alpha\beta}^{(2)}(\vec{q})$ dado por (2.37):

$$\rho \omega^2 U_\alpha = \sum_\beta \sum_{\lambda\mu} (\alpha\lambda, \beta\mu) q_\lambda q_\mu U_\beta
 \tag{2.44}$$

de modo que

$$(\alpha\lambda, \beta\mu) = -\frac{\rho}{2} \sum C_{\alpha\beta}(\ell) x_{\lambda}(\ell) x_{\mu}(\ell) \quad (2.45)$$

e ρ é a densidade do cristal. Através da equação (2.16) vemos a propriedade de simetria:

$$(\alpha\lambda, \beta\mu) = (\alpha\lambda, \mu\beta) = (\lambda\alpha, \beta\mu) = (\beta\mu, \alpha\lambda) \quad (2.46)$$

Podemos agora comparar (2.44) com a equação de amplitudes para ondas elásticas da teoria de elasticidade. Elas tem exatamente a mesma forma, onde $(\alpha\lambda, \beta\mu)$ são as constantes elásticas. ** Em vista das identidades (2.46) substituiremos as combinações de índices

$$\alpha\lambda = 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23 \quad 31 \quad 12$$

por

$$z = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6$$

Escreveremos C_{zt} ao invés de $(\alpha\lambda, \beta\mu)$, com $C_{zt} = C_{tz}$. Desse modo em (2.43) - os elementos de $\rho C(\vec{q})$ podem ser dados pela equação matricial

$$\begin{pmatrix} \rho C_{11}(\vec{q}) \\ \rho C_{22}(\vec{q}) \\ \rho C_{33}(\vec{q}) \\ \rho C_{23}(\vec{q}) \\ \rho C_{31}(\vec{q}) \\ \rho C_{12}(\vec{q}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{66} & C_{55} & C_{65} & C_{51} & C_{16} \\ C_{66} & C_{22} & C_{44} & C_{24} & C_{46} & C_{62} \\ C_{55} & C_{44} & C_{33} & C_{43} & C_{35} & C_{54} \\ C_{65} & C_{24} & C_{43} & \frac{C_{23}+C_{44}}{2} & \frac{C_{45}+C_{36}}{2} & \frac{C_{64}+C_{25}}{2} \\ C_{51} & C_{46} & C_{35} & \frac{C_{45}+C_{36}}{2} & \frac{C_{31}+C_{55}}{2} & \frac{C_{56}+C_{14}}{2} \\ C_{16} & C_{62} & C_{54} & \frac{C_{64}+C_{25}}{2} & \frac{C_{56}+C_{14}}{2} & \frac{C_{12}+C_{66}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1^2 \\ q_2^2 \\ q_3^2 \\ 2q_2q_3 \\ 2q_3q_1 \\ 2q_1q_2 \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

A teoria desenvolvida é geral no sentido de que nenhuma especificação foi feita sobre a forma do potencial inter-atômico. O modelo de Forças Tensoriais será tratado em capítulos posteriores seguindo a notação acima.

** Representando as constantes elásticas por $C_{\alpha\lambda\beta\mu}$ deveremos ter
 $C_{\alpha\gamma\beta\lambda} + C_{\alpha\lambda\beta\gamma} = (C_{\alpha\gamma, \beta\lambda}) + (C_{\alpha\lambda, \beta\gamma})$.

MODELO DE FORÇAS TENSORIAIS

O modelo de Born-von Kármán⁴ foi desenvolvido quase que simultaneamente com o modelo de Debye. Devido à simplicidade deste último, passou-se algum tempo sem que muita atenção fosse dispensada ao modelo BVK. Mas quanto mais dados calorimétricos tornavam-se disponíveis durante o período 1912-1935, foi ficando claro que a teoria de Debye não podia explicar adequadamente os dados experimentais. Uma maneira de se verificar quão bem o modelo de Debye pode explicar os dados experimentais é a partir do valor de C_V calcular Θ de Debye efetivo e fazer um gráfico deste último versus a temperatura absoluta. Se a teoria de Debye representa os dados satisfatoriamente, o resultado deve ser uma reta paralela ao eixo T, indicando um Θ constante. Torna-se importante saber-se quando o desvio de Θ do valor constante é devido a um fenômeno especial ou ao simples fato da teoria de Debye não considerar adequadamente a contribuição da rede. Blackman⁴ mostrou qualitativamente, em 1935, que a partir do modelo BVK podia-se esperar o desvio de Θ do comportamento constante em relação à temperatura. O modelo BVK foi generalizado por Begbie-Born¹, sendo que esta generalização consistia em não especificar a forma do potencial entre os átomos. A esse modelo mais geral chamou-se Modelo de Forças Tensoriais ou Modelo de Born-von Kármán de forças gerais.

MODELO

No presente modelo a energia potencial é considerada como sendo uma função arbitrária qualquer do deslocamento dos íons. De modo a encontrar as relações entre os elementos da matriz dinâmica e, portanto, reduzir o número de incógnitas, todas operações de simetria que transformam a rede nela mesma são usadas. Observemos que a translação por múltiplos de vetores da base já foram considerados no capítulo II quando assumimos que a matriz dinâmica $D(l, l')$ dependia somente de $l-l'$ e não de l e l' separadamente.

Seja uma transformação T que atua num sistema de eixos coordenados de modo que eles tomam uma nova posição no espaço. Um ponto originariamente com coordenadas x_α ($\alpha=1,2,3$) passa a ter coordenadas x_A ($A=1,2,3$). Então vale a relação

$$x_\alpha = \sum_A T_{\alpha A} x_A \quad (3.1)$$

Se o ponto x_α pertence à rede, então, usando a notação do capítulo III temos

$$x_\alpha(\ell) = \sum_A T_{\alpha A} x_A(\ell) \quad (3.2)$$

Se T é uma operação de simetria da rede então podemos achar um ponto da rede (L) , tal que

$$x_\alpha(\ell) = x_B(L) \quad \text{para} \quad \left. \begin{matrix} \alpha \\ B \end{matrix} \right\} = 1, 2, 3 \quad (3.3)$$

Combinando (3.2) e (3.3) obtemos

$$\vec{r}(L) = T\vec{r}(\ell) \quad (3.4)$$

Os elementos $D_{\alpha\beta}(\ell-\ell')$ da matriz dinâmica comportam-se, com respeito aos índices α e β , como um tensor covariante de ordem 2. A sua lei de transformação será

$$D_{\alpha\beta}(\ell-\ell') = \sum_{A,B} T_{\alpha A} T_{\beta B} D_{AB}(\ell-\ell') \quad , \quad \left. \begin{matrix} A \\ B \end{matrix} \right\} = 1, 2, 3 \quad (3.5)$$

Então pontos da rede (L) e (L') podem ser determinados de modo que

$$D_{\alpha\beta}(\ell-\ell') = D_{MN}(L-L') \quad , \quad \left. \begin{matrix} \alpha, \beta \\ M, N \end{matrix} \right\} = 1, 2, 3 \quad (3.6)$$

então

$$D_{MN}(L-L') = \sum_{A,B} T_{\alpha A} T_{\beta B} D_{AB}(\ell-\ell') \quad (3.7)$$

$$\text{ou} \quad D(L-L') = T D(\ell-\ell') \tilde{T} \quad , \quad (3.8)$$

onde \tilde{T} representa a transposta da matriz T e a mudança de (ℓ) para (L) é obtido a partir de (3.4).

O grupo espacial de uma rede possui uma base a partir da qual todos os elementos do grupo podem ser deduzidos. Se as matrizes dessa base são introduzidas em (3.8) obtemos um conjunto de equações nos elementos de matriz, onde podemos ver algumas identidades entre os mesmos.

A teoria apresentada no capítulo II e o tratamento de simetria correspondente ao modelo de Forças Tensoriais são aplicados abaixo ao caso de metais bcc. Designaremos esse modelo por TFM.

APLICAÇÃO A METAIS BCC

Na presente seção aplicaremos o modelo TFM a metais bcc. Vamos considerar interações interatômicas até segundos vizinhos. A posição dos átomos em relação aos eixos coordenados são dadas pela figura III-1 e tabela III-2 abaixo.

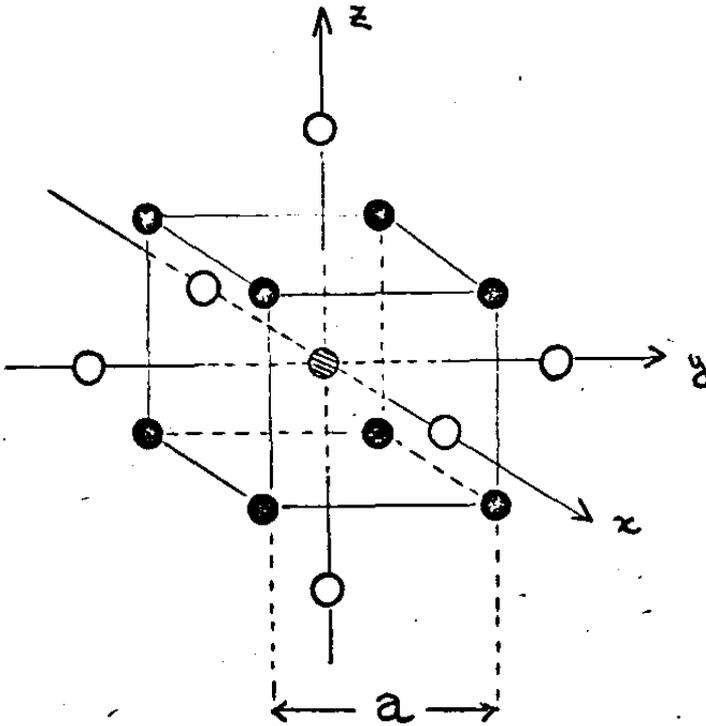


Fig. III-1:
 ● átomo zero
 ● primeiros vizinhos
 ○ segundos vizinhos

ℓ	1	2	3	4	5	6	7	8
$x_1(\ell) \times \frac{2}{a}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
$x_2(\ell) \times \frac{2}{a}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$x_3(\ell) \times \frac{2}{a}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1

ℓ	9	10	11	12	13	14
$x_1(\ell) \times \frac{1}{a}$	1	-1	0	0	0	0
$x_2(\ell) \times \frac{1}{a}$	0	0	1	-1	0	0
$x_3(\ell) \times \frac{1}{a}$	0	0	0	0	1	-1

TABELA III-2: Coordenadas dos primeiros vizinhos ($\ell=1,8$) e dos segundos vizinhos ($\ell=9,14$) do átomo zero (na origem dos eixos).

O grupo completo de operações de simetria da rede podem ser geradas pelas seguintes três operações:

A_1 : rotação $x_1 = x_2 = x_3$, cuja matriz de transformação associada é

$$T_t = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.9a)$$

Para usar a fórmula (3.8) é necessário que a mudança de índices seja especificada. Essa mudança obtivemos através de (3.4) e resumimos na notação de grupos de substituição, assim:

$$(3,6,7) (4,5,8) (9,13,11) (10,14,12) \quad , \quad (3.9b)$$

que significa, por exemplo, que a matriz $D(5)$ é obtida de $D(4)$ através da operação

$$D(5) = T_t D(4) \tilde{T}_t$$

$D(4)$ é obtida a partir de $D(8)$ e assim por diante. Índices que não constam nesses ciclos indicam matrizes que são invariantes sob essa transformação.

A_2 : Reflexão em plano na posição $x_3 = 0$, cuja matriz e mudança de índices são dados por

$$T_m = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad , \quad (1,6) (2,5) (3,8) (4,7) (13,14) \quad (3.10)$$

A_3 : Plano de reflexão, $x_1 = x_2$, cuja matriz e mudança de índices são

$$T_d = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad , \quad (3,7) (4,8) (9,11) (12,10) \quad (3.11)$$

OBTENÇÃO DAS MATRIZES $C(\ell)$

Sabemos do capítulo II que as matrizes $C(\ell)$ são simétricas (eq. 2.7).

Usando isso atribuímos uma forma inicial para a matriz $C(1)$:

$$C(1) = -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_1 & \gamma_3 & \gamma_2 \\ \gamma_3 & \alpha_2 & \gamma_1 \\ \gamma_2 & \gamma_1 & \alpha_3 \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

Mas $C(1)$ é invariante sob T_t , logo

$$T_t C(1) \bar{T}_t = -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_2 & \gamma_1 & \gamma_3 \\ \gamma_1 & \alpha_3 & \gamma_2 \\ \gamma_3 & \gamma_2 & \alpha_1 \end{bmatrix} = -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_1 & \gamma_3 & \gamma_2 \\ \gamma_3 & \alpha_2 & \gamma_1 \\ \gamma_2 & \gamma_1 & \alpha_3 \end{bmatrix},$$

de onde concluímos que

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_1 \quad (3.13)$$

e

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_1$$

A partir de $C(1)$ podemos obter $C(6)$, usando T_m , logo

$$C(6) = T_m C(1) \bar{T}_m = -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_1 & \gamma_1 & -\gamma_1 \\ \gamma_1 & \alpha_1 & -\gamma_1 \\ -\gamma_1 & -\gamma_1 & \alpha_1 \end{bmatrix}, \quad (3.14)$$

Procedendo analogamente obtemos as matrizes correspondendo aos primeiros vizinhos ($\ell=1,8$).

Vemos em 3.9b, 3.10 e 3.11 as matrizes dos segundos vizinhos não estão relacionadas com as dos primeiros. Usamos então uma forma tentativa para $C(9)$:

$$C(9) = -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_2 & \xi_3 & \xi_2 \\ \xi_3 & \beta_2 & \xi_1 \\ \xi_2 & \xi_1 & \beta_3 \end{bmatrix}.$$

Essa matriz deve ser invariante sob T_m , logo:

$$T_m C(9) T_m^{-1} = -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_2 & \xi_3 & -\xi_2 \\ \xi_3 & \beta_2 & -\xi_1 \\ -\xi_2 & -\xi_1 & \beta_3 \end{bmatrix} = C(9) \quad . \quad \text{Portanto}$$

$$\xi_2 = \xi_1 = 0 \quad .$$

$$\text{Então } C(9) = -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_2 & \xi_3 & 0 \\ \xi_3 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 \end{bmatrix} \quad .$$

A partir de $C(9)$ obtemos $C(13)$ usando T_t e, devido a necessidade de invariância de $C(13)$ sob T_d , obtemos que

$$\xi_3 = 0 ; \beta_2 = \beta_3 \quad .$$

$$\text{Logo } C(9) = -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_2 \end{bmatrix} \quad .$$

Com o auxílio das operações de simetria obtem-se todas matrizes correspondentes aos seguintes vizinhos. A matriz $C(0)$ é dada por (2.15):

$$C(0) = -\sum_{\ell \neq 0} C(\ell) \quad .$$

As matrizes $C(\ell)$ ($\ell=0,14$) são dadas abaixo:

$$\begin{aligned}
c(1) &= -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_1 & \gamma_1 & \gamma_1 \\ \gamma_1 & \alpha_1 & \gamma_1 \\ \gamma_1 & \gamma_1 & \alpha_1 \end{bmatrix} & c(3) &= -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_1 & -\gamma_1 & -\gamma_1 \\ -\gamma_1 & \alpha_1 & \gamma_1 \\ -\gamma_1 & \gamma_1 & \alpha_1 \end{bmatrix} \\
c(2) & & c(4) & & \\
c(5) &= -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_1 & \gamma_1 & -\gamma_1 \\ \gamma_1 & \alpha_1 & -\gamma_1 \\ -\gamma_1 & -\gamma_1 & \alpha_1 \end{bmatrix} & c(7) &= -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_1 & -\gamma_1 & \gamma_1 \\ -\gamma_1 & \alpha_1 & -\gamma_1 \\ \gamma_1 & -\gamma_1 & \alpha_1 \end{bmatrix} \\
c(6) & & c(8) & & \\
c(9) &= -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_2 \end{bmatrix} & c(11) &= -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \beta_2 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_2 \end{bmatrix} & (3.16) \\
c(10) & & c(12) & & \\
c(13) &= -\frac{1}{m} \begin{bmatrix} \beta_2 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 \end{bmatrix} & & & \\
c(14) & & & & \\
c(0) &= \frac{2}{m} (4\alpha_1 + \alpha_2 + 2\beta_2) & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & &
\end{aligned}$$

OBTENÇÃO DA MATRIZ DINÂMICA

A equação (2.27), que dá os elementos da matriz dinâmica toma, na atual notação, a forma

$$c_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{\ell} c_{\alpha\beta}(\ell) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell)} \quad (3.17)$$

Usando essa equação, e com auxílio de (3.16) e da tabela III-2 obtemos para o elemento $c_{11}(\vec{q})$:

$$\begin{aligned}
c_{11}(\vec{q}) &= c_{11}(0) + \sum_{\ell=1}^{14} c_{11}(\ell) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell)} = \\
&= \frac{8}{m} \alpha_1 + \frac{(2\alpha_2 + 4\beta_2)}{m} - \frac{\alpha_1}{m} \sum_{\ell=1}^8 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell)} + \sum_{\ell=9}^{14} c_{11}(\ell) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell)} \quad (3.18)
\end{aligned}$$

Desenvolvendo separadamente os somatórios temos

$$\sum_{\ell=1}^8 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell)} = e^{-iq_1 \frac{a}{2}} A + e^{iq_1 \frac{a}{2}} A = 2A \cos q_1 \frac{a}{2}, \quad (3.19)$$

onde

$$\begin{aligned}
 A &= e^{-iq_1 \frac{a}{2}} \left[e^{-i\frac{a}{2}(q_2+q_3)} + e^{i\frac{a}{2}(q_2+q_3)} + e^{-i\frac{a}{2}(-q_2+q_3)} + e^{-i\frac{a}{2}(-q_2+q_3)} \right] = \\
 &= e^{i\frac{a}{2}q_2} \left[e^{i\frac{a}{2}q_3} + e^{-i\frac{a}{2}q_3} \right] + e^{-i\frac{a}{2}q_2} \left[e^{i\frac{a}{2}q_3} + e^{-i\frac{a}{2}q_3} \right] = \\
 &= 4 \left[\frac{e^{i\frac{a}{2}q_3} + e^{-i\frac{a}{2}q_3}}{2} \right] \left[\frac{e^{i\frac{a}{2}q_2} + e^{-i\frac{a}{2}q_2}}{2} \right] = 4 \cos\left(q_3 \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_2 \frac{a}{2}\right) .
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

O outro somatório nos dá

$$\begin{aligned}
 &\sum_{l=9}^{14} c_{11}(l) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}(l)} = \\
 &= -\frac{2\alpha_2}{m} \left[\frac{e^{-iq_1 a} + iq_1 a}{2} \right] - \frac{2\beta_2}{m} \left[\frac{e^{-iq_2 a} + iq_2 a}{2} \right] - \frac{2\beta_2}{m} \left[\frac{e^{-iq_3 a} + iq_3 a}{2} \right] = \\
 &= -\frac{1}{m} (2\alpha_2 \cos(q_1 a) + 2\beta_2 \cos(q_2 a) \cos(q_3 a))
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

Usando (3.19) - (3.21) em (3.18) obtemos

$$\begin{aligned}
 mC_{11}(\vec{q}) &= 8\alpha_1 \left[1 - \cos\left(q_1 \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_2 \frac{a}{2}\right) \cos\left(q_3 \frac{a}{2}\right) \right] \\
 &\quad + 2\alpha_2 \left[1 - \cos(q_1 a) \right] + 2\beta_2 \left[2 - \cos(q_2 a) - \cos(q_3 a) \right]
 \end{aligned}$$

Procedendo analogamente obtemos todos os elementos da matriz dinâmica, que podem ser resumidos na forma

$$mC_{ij}(\vec{q}) = 8\alpha_1 (1 - c_{11}c_{12}c_{13}) + 2\alpha_2 (1 - c_{2i}) + 2\beta_2 [2 - (c_{2j} + c_{2k})] ,$$

e

(3.22)

$$mC_{ij}(\vec{q}) = 8\gamma_1 s_{1i} s_{1j} c_{1k} ,$$

onde $c_{ni} = \cos(nq_i \frac{a}{2})$; $i = 1, 3$

e $s_{ni} = \sin(nq_i \frac{a}{2})$; $i = 1, 3$.

Os índices i, j e k são tomados em ordem cíclica.

Como vimos no capítulo III, é possível obter as constantes elásticas do cristal como combinações dos elementos da matriz dinâmica, no limite $\vec{q} \rightarrow 0$. Seguindo o procedimento lá indicado vamos obter $C_{ij}(\vec{q})$ e escrevê-la na forma (2.47), em função dos parâmetros α_1 , γ_1 , α_2 e β_2 . Uma comparação posterior com (2.47) nos dará as constantes elásticas em função daqueles parâmetros.

Usando (2.37), Tabela III-2 e equações (3.16) obtemos

$$\rho \begin{bmatrix} C_{11}(\vec{q}) \\ C_{22}(\vec{q}) \\ C_{33}(\vec{q}) \\ C_{23}(\vec{q}) \\ C_{31}(\vec{q}) \\ C_{22}(\vec{q}) \end{bmatrix} = \frac{2}{a} \begin{bmatrix} (\alpha_1 + \alpha_2) & (\alpha_1 + \beta_2) & (\alpha_1 + \beta_2) & 0 & 0 & 0 \\ (\alpha_1 + \beta_2) & (\alpha_1 + \alpha_2) & (\alpha_1 + \beta_2) & 0 & 0 & 0 \\ (\alpha_1 + \beta_2) & (\alpha_1 + \beta_2) & (\alpha_1 + \alpha_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1^2 \\ q_2^2 \\ q_3^2 \\ 2q_2q_3 \\ 2q_3q_1 \\ 2q_1q_2 \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

que comparada com (2.47) nos diz que

$$\begin{aligned} C_{11} &= C_{22} = C_{33} = \frac{2}{a} (\alpha_1 + \alpha_2) , \\ C_{44} &= C_{55} = C_{66} = \frac{2}{a} (\alpha_1 + \beta_2) , \\ (C_{12} + C_{44}) &= (C_{31} + C_{55}) = (C_{23} + C_{44}) = \frac{4}{a} \gamma_1 , \end{aligned} \quad (3.24)$$

e as demais constantes elásticas são nulas. Vemos que o fato de usar um modelo mais geral não nos levou à relação de Cauchy para cristais cúbicos, - que diz que $C_{12} = C_{44}$, prevista por modelos que consideram interações centrais, mas não observada experimentalmente. 5-6

EFEITO DOS ELÉTRONS DE CONDUÇÃO EM METAIS

A estrutura metálica dá uma idéia da presença dos elétrons de condução em metais. Os trabalhos mais antigos em dinâmica de rede não consideravam sua influência sobre as frequências de fonons. Era suposto que os elétrons de condução contribuíam com um efeito mínimo (e portanto desprezável) às frequências de fonons. O modelo de íons puntuais de Born-von Kármán⁴, o axialmente simétrico de Lehman et al.⁶⁰ e o modelo de forças tensoriais de Begbie-Born¹ foram baseados nessas hipóteses. O cientista que primeiro realçou a importância do efeito dos elétrons de condução em metais foi Fuchs⁶⁴. Fuchs mostrou que as relações de Cauchy podiam ser evitadas com o uso dos elétrons. Born, por outro lado, mostrou que também o uso de forças angulares para suplementar a interação íon-íon total poderia evitar as relações de Cauchy. De Launay⁷⁻⁸ foi o primeiro a utilizar a hipótese de Fuchs para criar um modelo onde nós podemos ver a influência dos elétrons de condução sobre as frequências longitudinais. Mais tarde, Sharma e Joshi¹², Bhatia¹¹ e Krebs² criaram modelos melhores que o de de Launay.

Outra escola de pensadores que seguiram a idéia de Born tentaram ignorar o efeito dos elétrons de condução para levantar as relações de Cauchy. Muito recentemente Behari e Tripathi⁶¹⁻⁶² e Shukla e Closs⁶³ mostraram que interações elétrons-íons devem ser consideradas mesmo em interações íon-íon não centrais. Ignorar a interação elétron-íon nas interações metálicas não tem justificativa. Nós, então, consideramos o efeito da interação elétrons-íons para modificar o modelo de forças tensoriais. Os resultados numéricos descritos na última parte desta tese exibem a importância deste aspecto.

MODELOS FENOMENOLÓGICOS DE INTERAÇÃO ÍONS-ELETRONS

Os primeiros trabalhos em cristais metálicos desenvolvidos por Fine⁵ (1935) e por Leighton⁶ (1948) foram baseados na hipótese de forças centrais entre um átomo e seus vizinhos. As duas constantes de força envolvidas foram obtidas a partir dos valores experimentais das constantes elásticas C_{44} e $C_{11} - C_{12}$. Entretanto, cedo foi verificado que em metais a interação entre íons e elétrons de condução é de importância decisiva (capítulo IV).

Em um modelo simples, de Launay⁷ (1953) introduziu o efeito do gás de elétrons livres atribuindo ao mesmo um módulo de compressibilidade k_e , supondo que tal gás influenciaria apenas ondas longitudinais. Quando as ondas não eram puramente longitudinais nem puramente transversais, como é geralmente o caso em metais, os deslocamentos atômicos eram decompostos em componentes perpendiculares e paralelas à direção de propagação da onda e o efeito eletrônico atuava somente sobre a componente longitudinal. Se α_1 e α_2 são as constantes de força associada aos primeiros e segundos vizinhos, então, como na teoria de Leighton, elas permanecem inalteradas para a componente transversal mas, para a componente longitudinal elas deveriam ser substituídas por α_1' e α_2' , onde (ver de Launay⁸, 1956)

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{3a}{2} C_{44} \quad , \quad \alpha_2 = \frac{a}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad ; \\ \alpha_1' &= \frac{a}{2} (C_{12} + 2C_{44}) \quad , \quad \alpha_2' = \alpha_2 + \frac{2(\alpha_1' - \alpha_1)}{3} \quad , \end{aligned} \quad (5.1)$$

para redes bcc.

A equação secular pode ser obtida modificando-se adequadamente as equações de movimento originais. Dayal e Sharan⁹ (1960) usaram esse método para calcular as propriedades termodinâmicas de lítio e encontraram boa concordância com a experiência. Singh et al.¹⁰ (1965) calcularam relações de dispersão em sódio com forças angulares e centrais entre primeiros e segundos vizinhos e obtiveram também boa concordância com os dados experimentais.

Outros modelos para considerar o efeito dos elétrons de condução sobre as vibrações da rede foram desenvolvidos por Bhatia¹¹ (1955), Sharma e Joshi¹² (1963), Toya¹³⁻¹⁴ (1958, 1965), e mais recentemente por Krebs² (1965). Desses modelos, os dois primeiros violam as exigências de simetria (Krebs², 1965; Lax¹⁵, 1965). Embora o modelo de Toya leve em conta as exigências de simetria, este envolve muitos parâmetros e não é sempre satisfatório - como foi mostrado por Srivastava e Dayal¹⁶ (1964). O modelo de Krebs é comparati

vamente simples e leva em conta a simetria da rede. No presente trabalho - consideramos a interação íon-elétron segundo esse modelo, que passamos a - descrever.

MODELO DE KREBS

O modelo de Krebs, como na teoria de Bhatia usa um modelo que é - baseado na interação coulombiana blindada entre íons; mas nesse modelo a simetria é obedecida considerando-se processos de umklapp. A influência - dos elétrons é considerada através do parâmetro de blindagem da interação coulombiana.

TEORIA:

A matriz dinâmica é separada em duas partes, uma parte devida à interação harmônica entre íons pontuais e uma parte devida à interação coulombiana entre íons modificada pela presença dos elétrons de condução, o - que dá origem à blindagem.

A interação íons-elétrons será aqui representada pela matriz $I_{\alpha\beta}$.

Os coeficientes $I_{\alpha\beta}$ são definidos como derivadas segundas do potencial Φ entre íons em (l) e (l') :

$$I_{\alpha\beta}(l) = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\alpha(l) \partial x_\beta(l')}, \quad (5.2)$$

Para uma carga blindada o potencial é de forma $\frac{1}{r} \exp(-k_c r)$. Vamos fazer uma transformada de Fourier desse potencial, desde que estamos interessados no espaço recíproco (ver Pines¹⁷, 1963).

$$\Phi(r) \propto \sum_k \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{k^2 + k_c^2}, \quad (5.3)$$

onde a soma se estende sobre todos os vetores de onda \vec{k} permitidos aos elétrons de valência ao redor dos íons. Substituindo a soma por integração - obtemos (usando \vec{q} para vetor de onda do fonon).

$$\sum_{\vec{r}} I_{xy}(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \propto \sum_{\vec{r}} \left[\frac{k_x k_y \exp [i(\vec{q}-\vec{k}) \cdot \vec{r}]}{k^2 + k_c^2} d\vec{k} \right]. \quad (5.4)$$

Usando agora a relação

$$\sum_{\vec{r}} \exp [i(\vec{q}-\vec{k}) \cdot \vec{r}] = \frac{(2\pi)^3}{v_c} \sum_{\vec{h}} \delta(\vec{q}-\vec{k}+\vec{h}) \quad , \quad (5.5)$$

onde v_c é o volume da cela unitária e \vec{h} vetor recíproco,

obtemos

$$I_{xy}(\vec{q}) = A \sum_{\vec{h}} \left[\frac{(q_x+h_x)(q_y+h_y)}{|\vec{q}+\vec{h}|^2 + k_c^2} - \frac{h_x h_y}{h^2 + k_c^2} \right] \quad (5.6)$$

A é uma constante que depende da carga efetiva dos íons. O termo negativo segue da condição de invariância translacional da rede. Na soma em \vec{h} , $(h_x + h_y + h_z) \frac{a}{2\pi}$ tem que ser par para redes bcc e $\frac{a}{2\pi} h_x$, $\frac{a}{2\pi} h_y$ e $\frac{a}{2\pi} h_z$ têm que ser todos ímpares ou todos pares para redes fcc. k_c é o parâmetro de blindagem, que no modelo de Thomas-Fermi está relacionado com o vetor de onda k_F na superfície de Fermi por (Pines¹⁷, 1963)

$$k_c(\text{TF}) = \left[\frac{4}{\pi} \frac{k_F}{a_0} \right]^{1/2} = 0.814 (r_0/a_0)^{1/2} k_F \quad (5.7)$$

Aqui $r_0 = (3/4\pi n_e)^{1/3}$ = espaçamento intereletrônico; n_e = densidade eletrônica; e $a_0 = h^2/me^2 = 0.529 \text{ \AA}$ = raio de Bohr.

Aplicando teoria de perturbação de muitos corpos, Langer e Vosko¹⁸ (1959) mostraram que o parâmetro de blindagem em um gás eletrônico de alta densidade não é independente do vetor de onda eletrônico:

$$k_c^2(\text{LV}) = k_c^2(\text{TF}) f(t) \quad (5.8)$$

onde

$$f(t) = 1/2 + \frac{1-t^2}{4t} \ln \left| \frac{1+t}{1-t} \right| \quad (5.9)$$

com $t = \frac{k}{2k_F}$. A função $f(t)$ vai à unidade para $t \rightarrow 0$ e tem uma singularidade logarítmica em $t = 1$, que dá origem às chamadas anomalias Kohn nas curvas de dispersão de metais (Woll and Kohn¹⁹, 1962).

Uma conhecida falha da teoria de Thomas Fermi é o fato de que seu modelo não considera adequadamente a repulsão dos elétrons e, portanto, superestima o efeito de blindagem. Também, e especialmente para ondas longas,

esse fato não foi melhorado pela inclusão da função f . Pines²⁰ (1955) mostrou que um melhor parâmetro seria obtido se usássemos ao invés de k_c (TF), um valor que é em torno de um fator 2 menor:

$$k_c(P) = 0.353 (r_o/a_o)^{1/2} k_F \quad (5.10)$$

Combinando isto com a função $f(t)$ obtemos então

$$k_c^2 = k_c^2(P) f(t) \quad (5.11)$$

O potencial efetivo para valores grandes de \vec{k} , que corresponde à região do caroço do átomo, deveria tornar-se muito pequeno, desde a energia potencial negativa de um elétron perto do núcleo atômico é aproximadamente compensada pela alta energia cinética associada com as rápidas oscilações da função de onda perto da região do caroço (ver Cohen e Heine²¹, 1961). Krebs leva esse efeito de cancelamento em consideração introduzindo na equação (6.6) uma função que nos é familiar dos cálculos de Wigner-Seitz:

$$g^2(x) = \left[\frac{3(\sin x - x \cos x)}{x^3} \right]^2, \quad (5.12)$$

onde $x = r_o |\vec{q} + \vec{h}|$.

A escolha dessa função é arbitrária, mas serve ao propósito de reduzir a influência de altos valores de \vec{k} (ver Sham e Ziman²², 1963). Além disso, Woll e Kohn¹⁹ (1962) mostraram que a forma de g^2 é a modificação essencial para o resultado de elétrons livres que ocorre se assumimos que as funções de onda eletrônicas são do tipo de Bloch (A mesma função é usada por Toya e Sharma e Joshi). Incluindo essa função de decaimento obtemos, finalmente, para a parte de longo alcance da matriz dinâmica

$$I_{xy}(\vec{q}) = A \sum_h \left[\frac{(q_x + h_x)(q_y + h_y)}{|\vec{q} + \vec{h}|^2 + k_c^2} g^2(|\vec{q} + \vec{h}| r_o) - \frac{h_x h_y}{h^2 + k_c^2} g^2(h r_o) \right], \quad (5.13)$$

onde $h \equiv |\vec{h}|$.

Essa é a expressão definitiva para os elementos da parte íon-elétron da matriz dinâmica, tal como será usada nos capítulos posteriores. O parâmetro A será determinado fenomenologicamente, sendo conveniente escrevê-lo na forma

$$A = \frac{k_c^2 k_e a^3}{2} ,$$

(5.14)

conforme veremos no capítulo VI.

MODELO TFM MODIFICADO PARA METAIS BCC.

Até o presente, relações de dispersão em quase todos metais cúbicos já foram determinadas experimentalmente. Muitos esforços tem sido empregados por teóricos para desenvolver modelos em primeiros princípios (ver Price et al²³, 1970) e em bases fenomenológicas (ver, por exemplo, Cavalheiro e Shukla²⁴, 1973) para entender as relações que realmente existem entre átomos metálicos. A experiência tem mostrado que estamos ainda no primeiro estágio. Nenhum dos modelos propostos está livre de falhas físicas e matemáticas. No presente capítulo um novo modelo fenomenológico é proposto.

MODELO

Os modelos fenomenológicos separam a matriz dinâmica dos metais em duas partes, a parte devida a interação íon-íon e a parte devida a interação elétron-íon. Vamos assumir que as interações íon-íon são dadas por forças de curto alcance e que as interações íon-elétron são dadas por forças de longo alcance. Consideramos a interação íon-íon no modelo TFM (Capítulo III) e a interação íon-eletron no modelo de Krebs (Capítulo V).

As frequências de fonons para metais cúbicos são soluções da equação secular

$$|D(\vec{q}) - m\omega^2 I| = 0 \quad , \quad (6.1)$$

onde $\omega (=2\pi\nu)$ é a frequência angular, \vec{q} é o vetor de propagação, e I é a matriz identidade 3×3 . A separação da matriz dinâmica em duas partes é escrita matematicamente

$$D(\vec{q}) = D^{i-i}(\vec{q}) + D^{i-e}(\vec{q}) \quad , \quad (6.2)$$

onde $i-i$ e $i-e$ indicam íon-íon e íon-eletron, respectivamente.

Considerando-se interações até segundos vizinhos, os elementos diagonais e não diagonais da matriz D^{ii} são dados por (3.22)

$$m c_{ii}^{i-i}(\vec{q}) = 8\alpha_1(1 - c_{11}c_{12}c_{13}) + 2\alpha_2(1 - c_{2i}) + 2\beta_2[2 - (c_{2j} + c_{2k})] \quad , \quad (6.3)$$

$$m c_{ij}^{i-i}(\vec{q}) = 8\gamma_1 s_{1i} s_{1j} c_{1k} \quad ,$$

onde $C_{ni} = \cos(n\pi q_i')$; $i = 1, 2, 3$ e

$S_{ni} = \text{sen}(n\pi q_i')$; $i = 1, 2, 3$.

Acima:

$$q' = \left(-\frac{a}{2\pi}\right)q ,$$

onde q é o vetor de onda do fonon.

Os elementos diagonais e não diagonais são dados por (5.13).

$$D_{ij}^{i-e}(\vec{q}) = A \sum_{\vec{h}} \left[\frac{(q_i + h_i)(q_j + h_j)}{|\vec{q} + \vec{h}|^2 + k_c^2} g^2(|\vec{q} + \vec{h}| r_o) - \frac{h_i h_j}{h^2 + k_c^2} g^2(h r_o) \right] , \quad (6.4)$$

a = parâmetro de rede.

DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE FORÇA

Para podermos obter a matriz dinâmica $D(\vec{q})$ em (6.1), falta-nos conhecer o valor das constantes de força $\alpha_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2$ definidas no capítulo III, além do valor da constante A em (6.4).

Usando o limite de ondas longas podemos proceder analogamente ao capítulo III para obter tres equações relacionando as constantes de força e A às constantes elásticas do metal.

Usando, para A a forma

$$A \equiv \frac{a^3}{2} k_e k_c^2 , \quad (6.5)$$

onde k_e é um parâmetro ajustável, obtemos para D_{ij} , no limite de ondas longas:

$$\lim_{q \rightarrow 0} D_{ij}^{i-e}(\vec{q}) = \lim_{q \rightarrow 0} A \sum_{\vec{h}} \left[\frac{q_i q_j + q_i h_j + q_j h_i + h_i h_j}{|\vec{q} + \vec{h}|^2 + k_c^2} g^2(|\vec{q} + \vec{h}| r_o) - \frac{h_i h_j}{h^2 + k_c^2} g^2(h r_o) \right]$$

Podemos separar a soma nas seguintes

$$1) \lim_{q \rightarrow 0} A \sum_{\vec{h}} \frac{q_i h_j g^2(|\vec{q} + \vec{h}| r_o)}{|\vec{q} + \vec{h}|^2 + k_c^2} = A \sum_{\vec{h}} \frac{q_i h_j g^2(h r_o)}{h^2 + k_c^2} = 0 , \text{ por simetria .}$$

$$2) \lim_{q \rightarrow 0} A \sum_{\vec{h}} \left[\frac{h_i h_j}{|\vec{q} + \vec{h}|^2 + k_c^2} - \frac{h_i h_j}{h^2 + k_c^2} \right] g^2(|\vec{q} + \vec{h}| r_0)$$

pois $\lim_{q \rightarrow 0} |\vec{q} + \vec{h}| = h$, para $\vec{h} \neq 0$, e para $\vec{h} = 0$ a expressão se anula automaticamente.

$$3) \lim_{q \rightarrow 0} A \sum_{\vec{h}} \frac{q_i q_j g^2(h r_0)}{|\vec{q} + \vec{h}|^2 + k_c^2} = A q_i q_j \left\{ \frac{1}{k_c^2} + \sum_{\vec{h} \neq 0} \frac{g^2(h r_0)}{h^2 + k_c^2} \right\}$$

Devido à queda de $g^2(h r_0)$ muito rápida com h , o valor da soma é extremamente convergente. A soma converge para um valor que é desprezível em relação à parcela $\frac{1}{k_c^2}$.

Dessa forma, os elementos da matriz dinâmica $D^{ie}(\vec{q})$ tornam-se

$$D_{ij}^{ie}(\vec{q}) = \frac{a^3 k_e}{2} q_i q_j, \quad (6.6)$$

no limite de ondas longas. Usamos para obter (6.6) a expressão (6.5) para A .

Usando (6.6) podemos escrever a equação (2.43) incluindo a contribuição $D^{ie}(\vec{q})$. Dessa forma temos

$$\omega^2 V_\alpha = \frac{2}{a^3} \sum_{\beta} \left\{ \frac{D_{\alpha\beta}}{m}(\vec{q}) + \frac{D_{\alpha\beta}^{ie}}{m}(\vec{q}) \right\} U_\beta \rightarrow$$

$$\rho \omega^2 V_\alpha = \frac{2}{a^3} \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}) U_\beta + \frac{2}{a^3} \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}^{ie}(\vec{q}) U_\beta, \quad (6.7)$$

onde $D(\vec{q}) = m C(\vec{q})$. O fator $\frac{1}{m}$ tem sua origem na eq. (2.18). Agora podemos avaliar a contribuição da interação íon-elétron escrevendo $\frac{2}{a^3} D^{ie}(\vec{q})$ - na forma (2.47) obtemos a equação matricial (ver eq. (6.8)), onde os elementos da matriz quadrada fora da diagonal são nulos. A seguir comparamos (6.8) com a matriz das constantes elásticas para meios de simetria cúbica (eq. 6.9), denotando $D'(\vec{q})$ seus elementos. Desse modo

$$\frac{2}{a^3} D^{ie}(\vec{q}) = D'(\vec{q}) \quad (6.8)$$

$$\frac{2}{a^3} \begin{bmatrix} D_{11}(\vec{q}) \\ D_{22}(\vec{q}) \\ D_{33}(\vec{q}) \\ D_{23}(\vec{q}) \\ D_{31}(\vec{q}) \\ D_{12}(\vec{q}) \end{bmatrix} = k_e \begin{bmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & \\ & & 1 & & 0 & \\ & & & 1/2 & & \\ & & & & 1/2 & \\ & & & & & 1/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1^2 \\ q_2^2 \\ q_3^2 \\ 2q_2q_3 \\ 2q_3q_1 \\ 2q_1q_2 \end{bmatrix} \quad (6.9)$$

$$\begin{bmatrix} D'_{11}(\vec{q}) \\ D'_{22}(\vec{q}) \\ D'_{33}(\vec{q}) \\ D'_{23}(\vec{q}) \\ D'_{31}(\vec{q}) \\ D'_{12}(\vec{q}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11}^{ie} & c_{44}^{ie} & c_{44}^{ie} & & & \\ c_{44}^{ie} & c_{11}^{ie} & c_{44}^{ie} & & & \\ c_{44}^{ie} & c_{44}^{ie} & c_{11}^{ie} & & & \\ & \frac{c_{12}^{ie} + c_{44}^{ie}}{2} & & & & \\ & & 0 & & \frac{c_{12}^{ie} + c_{44}^{ie}}{2} & \\ & & & & & \frac{c_{12}^{ie} + c_{44}^{ie}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1^2 \\ q_2^2 \\ q_3^2 \\ 2q_3q_1 \\ 2q_3q_1 \\ 2q_1q_2 \end{bmatrix} \quad (6.10)$$

Comparação entre (6.8) e (6.9) nos dá

$$c_{44}^{ie} = 0$$

$$c_{11}^{ie} = c_{12}^{ie} = k_e \quad , \quad (6.11)$$

De (2.47) e (6.69) vemos que a aditividade das matrizes D^{ii} e D^{ie} - (6.2) implica na atividade das constantes elásticas associadas com cada matriz.

De modo que levando em conta a contribuição às constantes elásticas da matriz $D^{ii}(\vec{q})$ obtemos tres equações para as constantes elásticas do cristal, análogas às equações (3.24):

$$aC_{11} = 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + ake$$

$$a(C_{12} + C_{44}) = 4\gamma_1 + ake \quad (6.12)$$

$$aC_{44} = 2\hat{\alpha}_1 + 2\beta_2$$

e temos portanto tres equações para nossas cinco incôgnitas. (Notar que aqui ke é um parâmetro ajustável, que não tem o significado do ke de De Launay⁷⁻⁸).

Para obter as duas equações que faltam, resolvemos analiticamente nossa equação de auto-valores (6.1) para um vetor \vec{q} particular; numa direção de simetria. A partir daí usamos o valor experimental de frequência correspondente àquele vetor de ondas, obtendo mais equações. As direções escolhidas foram [100] e [111].

Nessas condições obtemos em (6.1):

Direção [100]

$$m\omega_L^2(\vec{q}) = D_{11}^{i-i}(\vec{q}) + D_{11}^{i-e}(\vec{q}) \quad (6.13)$$

Direção [111]

$$m\omega_L^2(\vec{q}) = D_{11}^{i-i}(\vec{q}) + 2D_{12}^{i-i}(\vec{q}) + D_{11}^{i-e}(\vec{q}) + 2D_{12}^{i-e}(\vec{q}) \quad (6.14)$$

Em (6.13) e (6.14) os subscritos L indicam polarizações longitudinais dos fonons.

Para metais bcc, no limite da zona de Brillouin nas direções [100] e [111], as frequências longitudinais e transversais coincidem. Nós usamos nossos vetores \vec{q} na zona de Brillouin e, portanto, (6.13) e (6.14) nos fornecem duas relações independentes entre ake, constantes de força e frequências experimentais.

Temos agora a ferramenta necessária para determinar a matriz dinâmica e, a partir de (6.1) obter o espectro de frequências, fundamental para todas propriedades térmicas calculadas no presente trabalho.

CAPÍTULO VII

PROPRIEDADES DE METAIS BCC, CALCULADAS COM BASE NO PRESENTE MODELO

1 - Curvas de dispersão

As relações frequência-vetor de onda de fonons em direções de simetria podem, desde aproximadamente dez anos, serem obtidas experimentalmente por espalhamento inelástico de neutrons. Aproveitando esse fato, resolvemos a equação determinantal

$$|D(\vec{q}) - 4\pi^2 v^2 m I| = 0$$

para \vec{q} em direções específicas, a fim de comparar os resultados com os dados experimentais (ver fim do capítulo II).

2 - Função distribuição de frequências

Essa função tem importância decisiva no cálculo do calor específico e outras propriedades térmicas aqui consideradas. Ela é definida no fim do capítulo II.

3 - Calor específico

O calor específico foi calculado com base na expressão de Einstein para C_v

$$C_v(T) = \frac{3R}{N} \int_{v=0}^{v=v_{\max}} g(v) \left(\frac{hv}{kT}\right)^2 \frac{e^{hv/kT}}{(e^{hv/kT}-1)^2} dv, \quad (7.1)$$

onde N é o número total de modos vibracionais considerados.

4 - Temperatura de Debye

A partir de $C_v(T)$ a temperatura de Debye para aquela temperatura absoluta é dada pela expressão (ver ref. 7)

$$C_v(T) = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\Theta/T} hv \frac{dv}{e^{hv/kT}-1} \quad (7.2)$$

CÁLCULOS NUMÉRICOS

1 - Cálculo das constantes de força.

Usamos em (6.13) o vetor de onda \vec{v} com componentes $Q_1 = \frac{2\pi}{a}$, $Q_2=Q_3=0$ e (6.14) o vetor de ondas \vec{V} com componentes $Q_1=Q_2=Q_3=\frac{\pi}{a}$, e as respectivas frequências ν_1 e ν_2 . Obtivemos então, conjuntamente com (6.12) um sistema de cinco equações a cinco incógnitas, a saber:

$$\begin{aligned}
 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + ake &= ac_{11} \\
 4\gamma_1 + ake &= a(c_{12} + c_{44}) \\
 2\alpha_1 + 2\beta_2 &= ac_{44} \\
 16\alpha_1 + Z ake &= 4\pi^2 \nu_1^2 \\
 8\alpha_1 + 4\alpha_2 + 8\beta_2 + Y ake &= 4\pi^2 \nu_2^2
 \end{aligned} \tag{8.1}$$

onde

$$Z = I_{11}(\vec{v})/ake,$$

$$Y = [I_{11}(\vec{V}) + 2I_{12}(\vec{V})]/ake.$$

Os elementos da matriz $D^{i-e}(\vec{q})$ são dados em (5.13).

Conhecendo-se os valores experimentais das constantes elásticas, de ν_1 e ν_2 , podemos obter as constantes de força e ake . Os dados experimentais necessários são dados na tabela VIII-1.

2 - Curvas de dispersão

Uma vez obtidas as constantes de força, conhecemos os elementos da matriz dinâmica em função do vetor de onda \vec{q} . Resolvemos então (6.1) para o vetor \vec{q} em direções de simetria obtendo 3 valores de ω para cada vetor \vec{q} .

3 - Função distribuição de frequências

Para obter a função distribuição de frequências usamos o método de amostragem de Blackman que é descrito em certo detalhe nas teses de mestrado

Metal	$C_{11} (10^{11} \text{ dyn/cm}^2)$	$C_{12} (10^{11} \text{ dyn/cm}^2)$	$C_{44} (10^{11} \text{ dyn/cm}^2)$	Z	A(A)	M(10^{-23} g)	NI1(10^{12} Hz)	NI2(10^{12})
LÍTIO	1.484	1.253	1.08	1	3.491	1.152	8.82	6.80
SÓDIO	0.808	0.664	0.586	1	4.240	3.818	3.58	2.88
POTÁSSIO	0.417	0.341	0.286	1	5.225	6.491	2.21	1.78
RUBÍDIO	0.346	0.288	0.218	1	5.587	14.190	1.38	1.13
α -FERRO	23.30	13.54	11.78	2	2.866	9.271	8.52	7.28
CROMO	35.00	6.78	10.10	2	2.884	8.631	7.90	8.50
MOLIBDÊNIO	44.08	17.24	12.16	2	3.147	15.926	6.30	6.53
TUNGSTÊNIO	52.33	20.45	16.07	2	3.165	30.519	5.50	5.50

TABELA VIII-1: Dados de entrada para o cálculo das constantes de força.

de Huberto Closs (UNICAMP, 1975) e de doutoramento de Raul Cavalheiro (UNICAMP, 1974).

A idéia básica é escolher um conjunto de pontos igualmente espaçados na primeira zona de Brillouin. O trabalho é simplificado pois, devido à simetria, podemos trabalhar com um conjunto de pontos situados numa parte irredutível da zona de Brillouin equivalente a $\frac{1}{48}$ do total. A cada ponto considerado nesse conjunto, correspondem outros pontos em toda a zona. O procedimento total é o seguinte:

Para a amostragem de pontos considerada (8000 pontos) somente um conjunto de 256 não são equivalentes. Calculamos as auto frequências para cada um desses pontos obtendo frequências de zero até $\nu_{\text{máximo}}$. Esse intervalo foi dividido em intervalos menores $\Delta\nu (= 10^{10} \text{ Hz})$ e computado o número de frequências que estava contido em torno da frequência central de cada intervalo.

O número de intervalos de frequência é $\nu_{\text{max}}/\Delta\nu$. A frequência no centro de cada intervalo é denotada por ν_i ($i = 1, 2, 3, \dots, \frac{\nu_{\text{max}}}{\Delta\nu}$) e $n(\nu_i)$ denota o número de frequências em torno de ν_i no i -ésimo intervalo. Nessa aproximação $n(\nu_i)$ representa $g(\nu_i)\Delta\nu$, fato que será usado para calcular integrais - através de somatórios. Temos ainda que $n(\nu_i) \propto g(\nu_i)$.

4 - Calor Específico

Com $n(\nu_i) = g(\nu_i)\Delta\nu$ poderemos escrever (7.1) na aproximação

$$C_V(T) = \frac{3R}{24000} \sum_{i=1}^{\nu_{\text{max}}/\Delta\nu} n(\nu_i) \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu_i/kT}}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)^2}, \quad (8.2)$$

onde 24000 é o triplo do número de pontos recíprocos considerados, correspondendo ao número total de modos vibracionais ν_i .

5 - Teta de Debye

Para esse cálculo usou-se valores tabelados, a partir da integral (7.2), de $C_V/3R$ em função de θ/T . Os valores foram tabelados por Pitzer e Brewer (ver Lewis e Randal²⁵ 1961). Os valores de $\theta(C_V)$ foram obtidos por interpolação numérica tendo como base aquela tabela. Para valores de C_V tais que $C_V/3R < 0,01502$ θ foi calculado pela aproximação

$$\theta = T \left| \frac{77,927 \times 3R}{C_V} \right|^{1/3},$$

indicada naquela tabela.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Abaixo discutiremos os resultados para cada metal, e os compararemos com os dados experimentais disponíveis. É útil mencionar aqui a nomenclatura usada nas curvas de dispersão. Para os dados experimentais círculos claros () correspondem a ramos longitudinais e círculos ou losangos escuros (○ ou ◊) indicam os ramos, com excessão das direções $|\xi\xi 1|$ e $|1/2 1/2 \xi|$, para as quais as ondas não são nem longitudinais nem transversais. Os quadrados (□ ou ◻) indicam frequências que pertencem a mais que um ramo. Nossos resultados são dados por linha cheia e, finalmente, o vetor de onda reduzido é definido como sendo o vetor adimensional $\frac{a}{2\pi} \vec{q}$, onde \vec{q} é o vetor de onda do fonon. As componentes de $\frac{a}{2\pi} \vec{q}$ são denotadas por ξ . As figuras encontram-se a partir da pg. , na seqüência em questão discutidas abaixo.

VALOR DAS CONSTANTES DE FORÇA

Os valores das constantes de força, base de nossos cálculos, são dados na tabela IX-1.

METAL	α_1	γ_1	α_2	β_2	Ake
Lítio	2.265	2.749	1.750	- 0.380	-2.851
Sódio	1.215	1.417	0.680	0.027	-0.366
Potássio	0.800	0.986	0.622	- 0.052	-0.667
Rubídio	0.695	0.913	0.683	- 0.086	-0.823
α -Ferro	16.475	17.028	14.246	0.413	4.487
Cromo	13.103	9.238	31.501	1.461	11.727
Molibdênio	14.505	7.426	23.431	4.638	62.849
Tungstênio	21.028	14.978	33.932	4.403	55.678

TABELA IX-1

Valores das constantes de força para metais bcc em unidade de 10^3 dyn/cm.

LÍTIU

As curvas de dispersão experimentais para o lítio são de Smith et al²⁶, e foram obtidas a 98 K. Os valores das constantes elásticas usados foram medidos a 78 K por Nash e Smith²⁷.

O nosso modelo não conseguiu explicar o cruzamento dos ramos transversais e longitudinal na direção $[\xi 0 0]$. A temperatura $T = 80$ K o lítio sofre transformações martensíticas²⁸, onde parte da amostra assume estrutura hcp (hexagonal compacta) e, uma medida de constantes elásticas abaixo dessa temperatura deve indicar valores pouco diferentes dos que seriam obtidos pouco acima da mesma. Apesar disso, a concordância é boa, sendo que a maior discrepância é da ordem de 15% e ocorre na direção $[\xi \xi \xi]$, ramo longitudinal. Poucos são os desvios que não estão dentro do erro experimental.

Os valores experimentais para θ são de Simon e Swain²⁹, Martin³⁰, Filby e Martin³¹, e também de Roberts³². O lítio sofre transformação martensítica a 80 K, como dissemos acima. Portanto abaixo de 80 K constitui-se em parte estrutura bcc e parte estrutura hcp. O calor específico da parte bcc é maior que o calor específico da parte hcp³³. Logo, tal mudança de fase leva a um calor específico menor do que a amostra teria se permanecesse bcc, como é suposto no nosso modelo. Isso explica porque, abaixo de 80 K, o valor de θ calculado é muito inferior ao obtido através da experiência. Acima de 80 K a concordância é boa, o maior desvio sendo da ordem de 3%.

SÓDIO

Dados experimentais das curvas de dispersão foram obtidos por Woods et al³⁴ a 90 K. As constantes elásticas foram medidas a 78 K por Quimby e Siegel³⁵. Os presentes cálculos apresentam poucos desvios que não estejam dentro dos erros experimentais. Em geral esses desvios não superam 3%, com exceção de alguns pontos na direção $[\xi \xi \xi]$ para $\xi = 0.75$ e $[\xi \xi 0]$ para $\xi = 0.3$ em que os desvios foram de 6% e 10% respectivamente.

Os dados experimentais para a temperatura equivalente de Debye são de Martin³⁶, Simon e Zeidler³⁷, Filby e Martin³¹, Roberts³², e ainda de Parkinson e Quarrington³⁸.

Sabemos que o sódio sofre transformação martensítica²⁸ e parte do cristal assume estrutura hcp em torno de 40 K, dependendo da pureza e história térmica da amostra. O calor específico abaixo de 40 K será dado pela soma das contribuições das frações bcc e hcp da amostra. Sabe-se que o calor específico da fase bcc é maior que o calor específico da fase hcp³³; portanto o calor específico da mistura é menor que o calor específico do cristal se esse fosse todo

bcc. Calor específico menor implica θ maior, explicando a discrepância na figura, abaixo de 40 K.

Devido à transformação martensítica em torno de 40 K, a experiência para determinar as curvas de dispersão dever ser feita acima dessa temperatura - aumentando a possibilidade das frequências serem alteradas por efeitos anarmônicos. Para um estudo mais detalhado dos metais alcalinos sem influência de - efeitos anarmônicos são melhores potássio e rubídio que, não apresentam tal - transformação.

POTÁSSIO

Curvas de dispersão experimentais foram obtidas a 9 K por Cowley et al³⁹ e as constantes elásticas. Foram obtidas a 4.2 K por Marquardt e Trivisonno⁴⁰. As discrepâncias entre nossos cálculos e a experiência, que não estão dentro do erro experimental ocorrem na direção $[\xi 00]$ onde há um cruzamento dos ramos longitudinal e transversal. Esse cruzamento não é explicado pela presente teoria. Os desvios ocorridos nessa região são da ordem de 5%.

Comparamos nossos dados para temperatura de Debye com os de Simon e Zeidler³⁷, Krier et al⁴¹, Roberts³², Filby e Martin³¹ e, com os de Lien e Phillips⁴². Nossos resultados para θ concordam melhor com a experiência que os resultados de Cowley et al³⁹, principalmente na região $3 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$. Isso é devido talvez ao valor das constantes elásticas usadas por nós⁴⁰, que diferem significativamente das obtidas por Cowley et al. Para obter as constantes elásticas, Cowley et al mediram a inclinação das curvas de dispersão no limite acústico; sendo que essas curvas de dispersão foram obtidas através de ajuste baseado nas frequências experimentais. O valor das constantes elásticas assim obtidas diferem dos usados aqui de 8% aproximadamente.

RUBÍDIO

Rubídio, assim como Potássio, não sofre transformação martensítica, - permitindo portanto que sejam feitas medidas de frequências de fonons a baixas temperaturas. Trabalho de Copley e Brockhouse⁴³ apresenta resultados a 12 K, - 80 K, 120 K e 205 K. Devido à medida de constantes elásticas feitas por Gutman e Trivisonno⁴⁴ a várias temperaturas, foi possível fazer interpolações e extra - polações para obter constantes elásticas às temperaturas do trabalho de Copley e Brockhouse⁴³. Os bons resultados obtidos (ver Bonelli et al⁴⁵) a todas essas temperaturas demonstram a superioridade das medidas de Gutman e Trivisonno sobre as de Roberts e Meister⁴⁶. Aqui apresentamos apenas nosso resultado para - 12 K. As discrepâncias entre teoria e experiência, que não estão dentro do erro

experimental ocorrem nas direções $[\xi 00]$ e $[\xi \xi 0]$ para os ramos longitudinais em torno de $\xi = 0.5$. Isso ocorre à todas as quatro temperaturas e o desvio percentual é da ordem de 10% no pior caso.

Dados experimentais para θ foram obtidos de Lien e Phillips⁴², Filby e Martin³¹, Manchester⁴⁷ e McCollum e Silsbee⁶⁵. Os resultados teóricos obtidos baseando-se na distribuição de frequências a 12 K deram uma concordância excelente a baixas temperaturas. Na figura são também mostrados os valores de θ baseados na distribuição de frequências a 120 K, estes concordam melhor com os dados experimentais em torno dessa temperatura e acima.

α - FERRO

As curvas de dispersão experimentais são de Brockhouse et al⁴⁸, medidas a 296 K. As constantes elásticas foram medidas por Rayne e Chandrasekhar⁴⁹. A concordância com os valores experimentais é muito boa na direção $[\xi 00]$, onde apenas uma discrepância de 5% é observada para $\xi = 0.7$. A concordância também é boa para a direção $[\xi \xi \xi]$. Nessa direção os desvios estão dentro do erro experimental para o ramo transversal e, para o ramo longitudinal o desvio não excede a 9%. A maior discrepância é observada na direção $[\xi \xi 0]$, ramo transversal inferior para o qual o desvio máximo é de 17%, enquanto o desvio médio é da ordem de 9%.

Os dados experimentais para θ e C_v são de K.K. Kelly⁵⁰. A comparação da temperatura θ com a experiência mostra que a concordância é boa, o maior desvio sendo da ordem de 10%.

CROMO

As curvas de dispersão experimentais foram obtidas por Shaw e Muhlestein⁵¹ à temperatura ambiente. Constantes elásticas foram medidas à temperatura ambiente por Bolef e Klerk⁵². Para o cromo os erros experimentais não estão representados na figura porque estes não são fornecidos pelos autores mas, segundo Shaw e Muhlestein⁵¹, estes erros são da ordem de 2%. O cromo apresenta quatro anomalias, relacionadas provavelmente com a forma de sua superfície de Fermi, que não são explicadas pelo presente modelo. Uma anomalia ocorre nas direções $[\xi 00]$ e $[\xi \xi \xi]$ perto de $\xi = 1.0$, quando as frequências caem bruscamente. Outra anomalia é a depressão no ramo transversal inferior na direção $[\xi \xi 0]$. Ainda temos o fato de que o ramo longitudinal na direção $[\xi \xi \xi]$, para ξ pouco acima de 0.5, quando as frequências permanecem quase constantes com relação a ξ .

Fora das regiões de comportamento anômalo a concordância do modelo com a experiência é boa, sendo que o maior desvio ocorre no ramo transversal superior $|\xi\xi0|$, e é da ordem de 10%. O desvio máximo na direção $|\xi00|$, que parece ser grande, é de apenas 9%.

Os dados para θ e C_v são de Clusius e Fanzosini⁵³. A concordância entre teoria e experiência para θ é melhor para baixas temperaturas ($10 < T < 50$) onde o desvio percentual é da ordem de 7%. Para temperaturas $T > 50$ o desvio aumenta e fica da ordem de 8%.

MOLIBDÊNIO

As constantes elásticas do Molibdênio foram medidas por Featherston e Neighbours⁵⁴ e as curvas de dispersão experimentais são de Woods e Chen⁵⁵. Os erros experimentais só são mencionados naquele trabalho para alguns pontos especiais, sendo difícil, em alguns casos, saber se a discrepância entre aquela experiência e nosso trabalho está dentro do erro experimental. Molibdênio tem superfície de Fermi parecida com a do Cromo sendo, portanto, de se esperar que apresente anomalias análogas. Essas anomalias dão-se nas direções $|\xi00|$ e $|\xi\xi\xi|$ para $\xi \sim 1.0$ quando o valor das frequências cai bruscamente, assim como para o Cromo. A discrepância entre a teoria e a experiência para a direção $|\xi00|$ é maior para a frequência máxima longitudinal, sendo da ordem de 13%. Para a direção $|\xi\xi\xi|$ o desvio máximo ocorre perto da zona de comportamento anômalo para o ramo transversal e é da ordem de 11%. Na direção $|\xi\xi0|$ o desvio máximo é da ordem de 8% e ocorre para $\xi \sim 0.5$.

Os valores experimentais para θ e C_v são de Clusius e Franzosini⁵⁶. Podemos ver que a concordância para θ é boa, os desvios médios e máximo renda em torno de 9% e 20% respectivamente.

TUNGSTÊNIO

As curvas de dispersão experimentais são as obtidas por Chen e Brockhouse⁵⁷ à temperatura ambiente. Os valores das constantes elásticas foram medidos, também à temperatura ambiente, por Featherston e Neighbours⁵⁴. Na direção $|\xi00|$ a concordância é boa para o ramo transversal, ao passo que para o ramo longitudinal a maior discrepância é da ordem de 10%. Na direção $|\xi\xi\xi|$ a maior discrepância para o ramo transversal é de 5%. O ramo longitudinal nessa direção foi o que apresentou pior concordância sendo o maior desvio da ordem de 10%. Nosso modelo não conseguiu explicar o cruzamento dos ramos transversais

na direção $[\xi\xi 0]$ e a maior discrepância foi da ordem de 10%, nessa direção. - Devido aos desvios experiência - teoria serem grandes, cabem aqui alguns comentários sobre a experiência (ver Chen e Brockhouse⁵⁷). As estimativas dos erros experimentais são fornecidas apenas para alguns pontos, naquele trabalho. Também é mencionado, sem dar valores numéricos, que há alguma incerteza com relação às frequências longitudinais $[\xi\xi 0]$ e que as frequências longitudinais $[\xi\xi\xi]$ são "mais do que usualmente incertas". Não dispondo no presente de outros trabalhos sobre curvas de dispersão desse metal, tivemos que usar este mesmo. Na figura não estão representados os desvios experimentais por falta dos mesmos.

Os dados experimentais para C_v e θ são de Clusius e Franzosini⁵⁶. A concordância para θ é excelente, sendo que os desvios máximo e médio são da ordem de 8% e 4% respectivamente.

CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou um modelo para dinâmica de rede de metais com aplicação a metais alcalinos bcc e metais de transição. Esse modelo considera interações inter-iônicas segundo o Modelo de Forças Tensoriais¹ que leva em conta todos os aspectos de simetria. As interações íon-elétron foram consideradas no Modelo de Krebs² que também leva em conta os requisitos de simetria. Para os metais alcalinos a concordância é excelente, visto que somente cinco parâmetros experimentais são usados. Para os metais de transição a forma da superfície de Fermi desses metais parece influenciar muito as curvas de dispersão, causando anomalias (anomalias Kohn⁵⁸) que para serem explicadas necessitariam um modelo mais elaborado de interação íon-elétron. No entanto a concordância é boa fora das regiões anômalas. Um aprimoramento desse modelo seria a inclusão da dependência da interação elétron-fonon da forma exata da superfície de Fermi, informação que poderia ser obtida através de cálculos como o de Lomer⁵⁹ para metais de transição do grupo do cromo.

Podemos concluir que dentro da estrutura de modelos fenomenológicos o presente modelo deveria ser considerado sem falhas. As interações íon-íon foram aqui consideradas mais exatamente do que as obtidas do modelo Born-von Kármán (angular e central) e de Lehman et al.

Nós deveríamos ter considerado o efeito da blindagem dielétrica sobre os fonons calculados. Não usamos esse esquema aqui mas em futuro próximo tal problema será enfrentado.

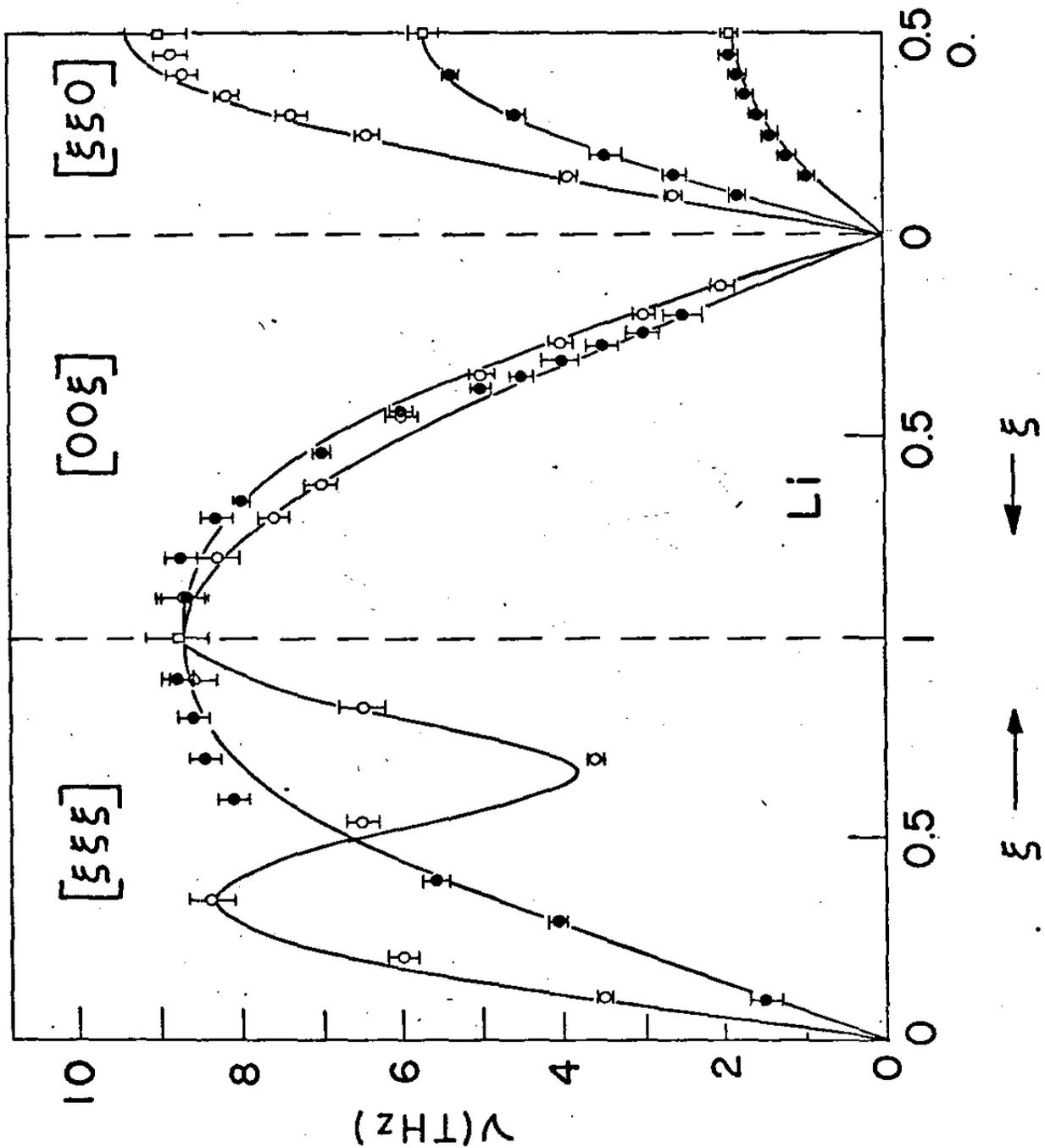


Fig. IX-2: Curvas de dispersão para o Lítio.

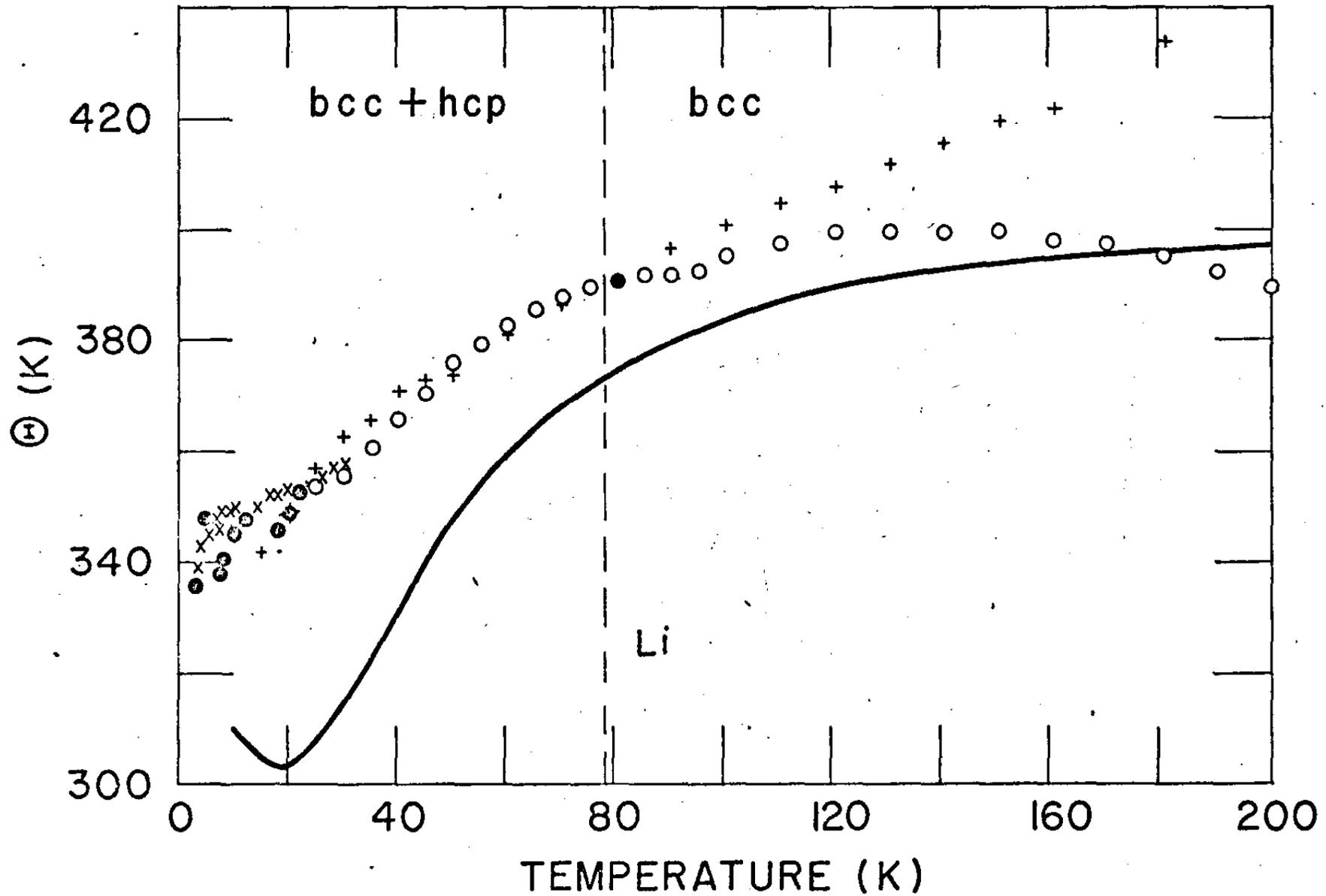


Fig. IX-3: Temperatura equivalente de Debye versus temperatura para o Lítio. A linha cheia representa os presentes cálculos. Pontos experimentais: x (ref. 31), o (ref. 30), (ref. 32), + (ref. 29).

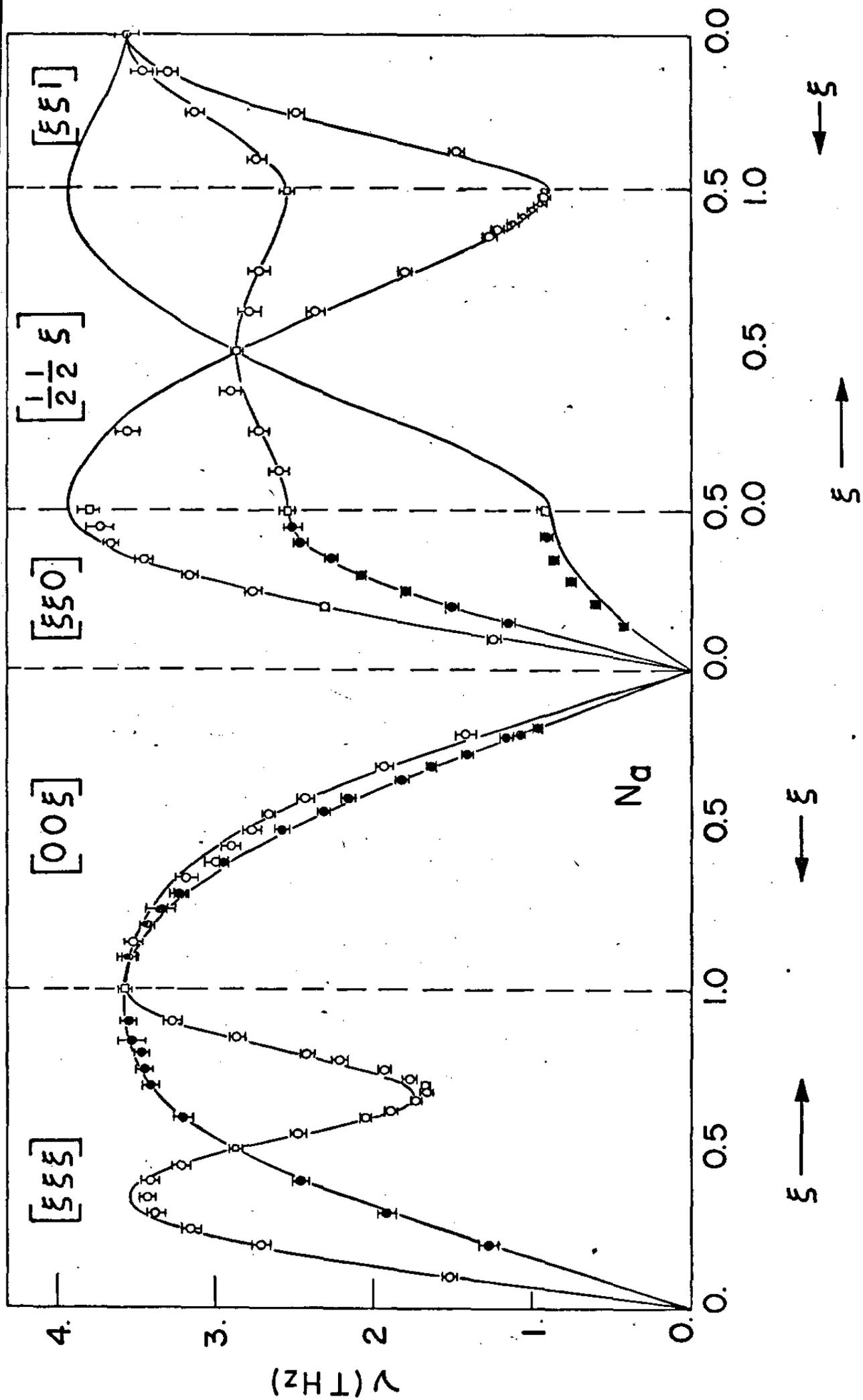


Fig. IX-4: Curvas de dispersão para o Sódio.

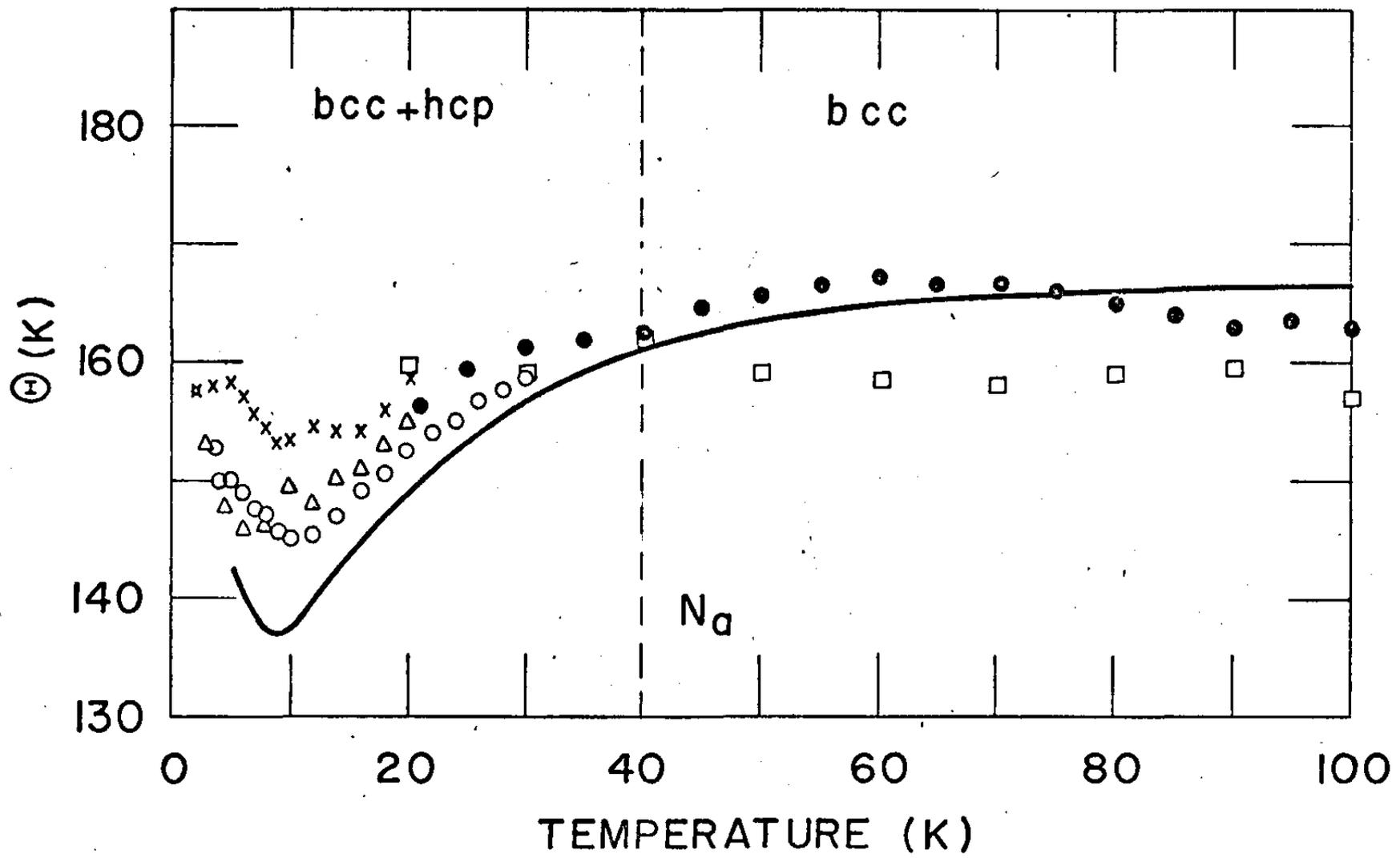


Fig. IX-5: Temperatura de Debye contra a temperatura para o Sódio. Teoria: Linha cheia. Pontos experimentais: x (ref. 32), \circ (ref. 38), Δ (ref. 31), \square (ref. 36), \square (ref. 37).

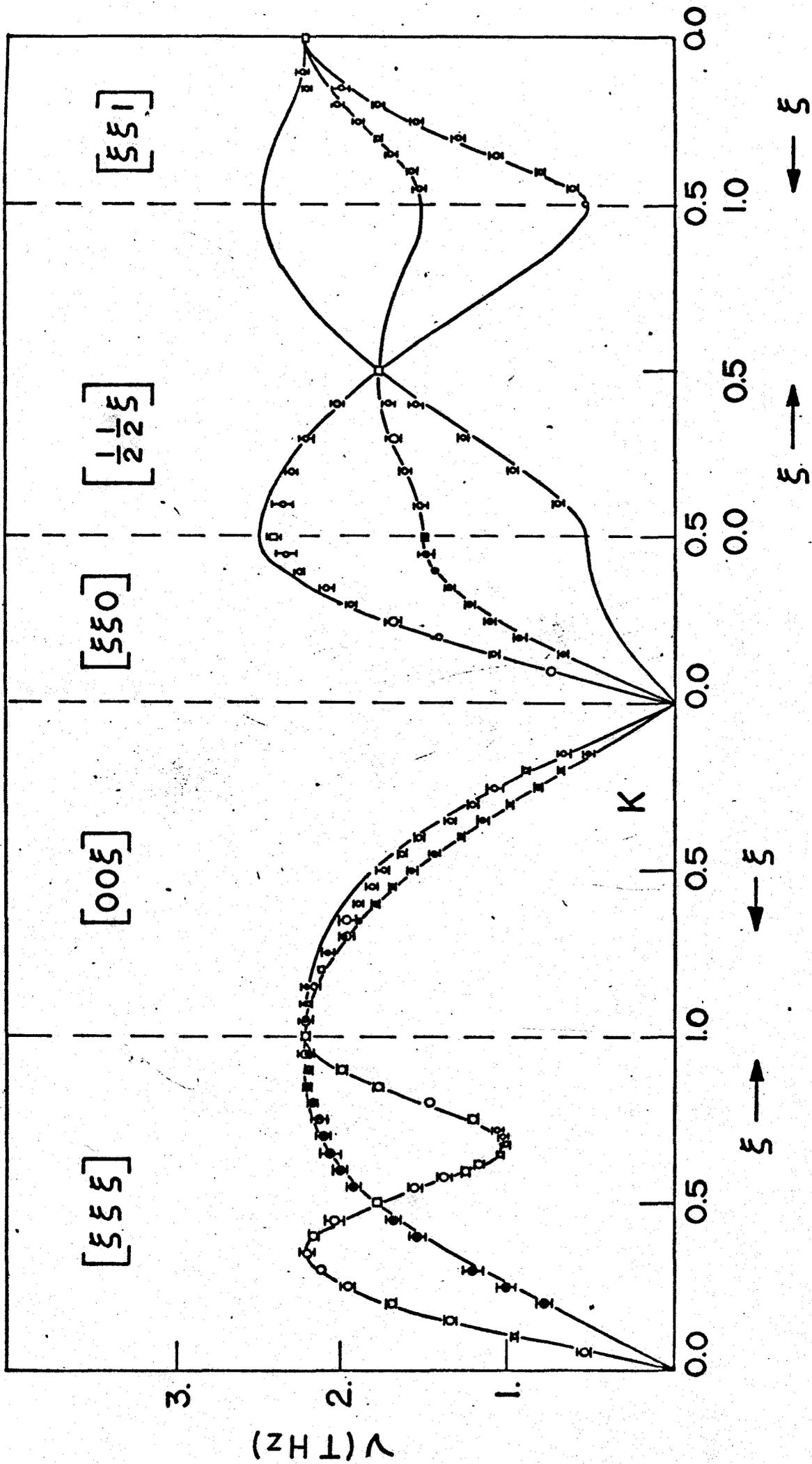


Fig. IX-6: Curvas de dispersão para o Potássio.

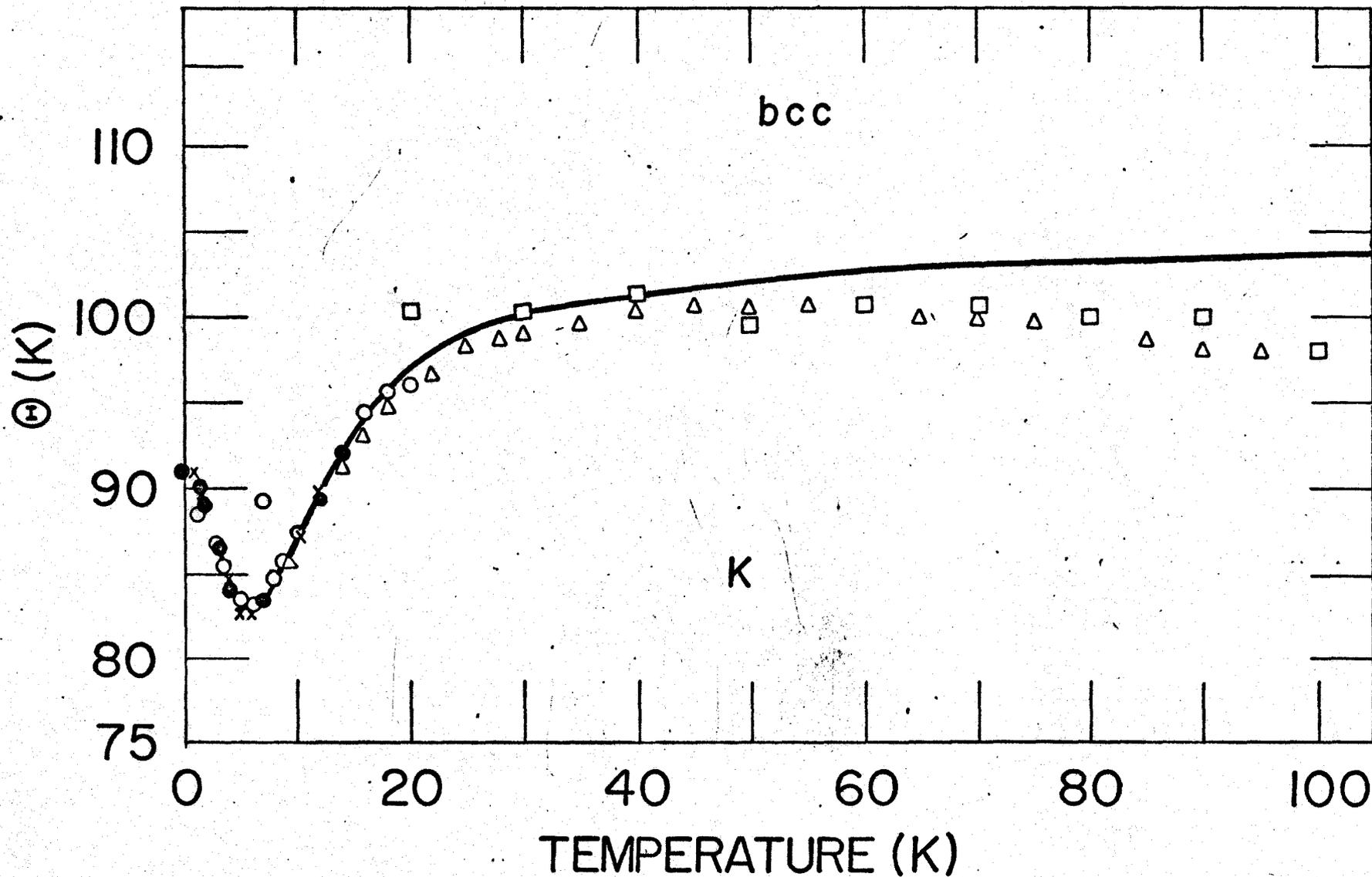


Fig. IX-7: Variação da temperatura equivalente de Debye com a temperatura para o Potássio. Linha cheia representa nossos cálculos. Pontos experimentais: x (ref. 31), Δ (ref. 41), \circ (ref. 32), \square (ref. 42), \bullet (ref. 37).

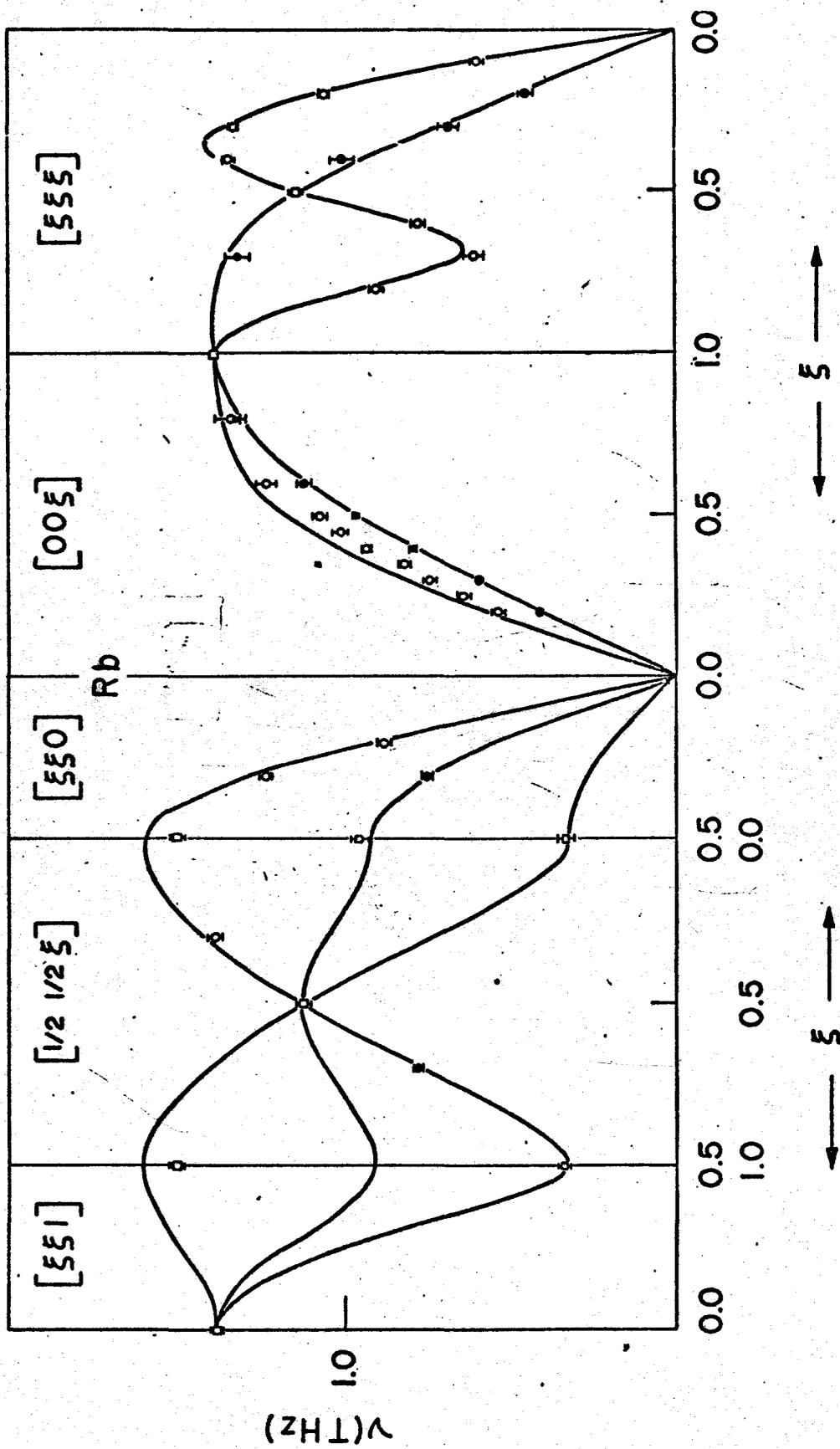


Fig. IX-8: Curvas de dispersão para o Rubídio.

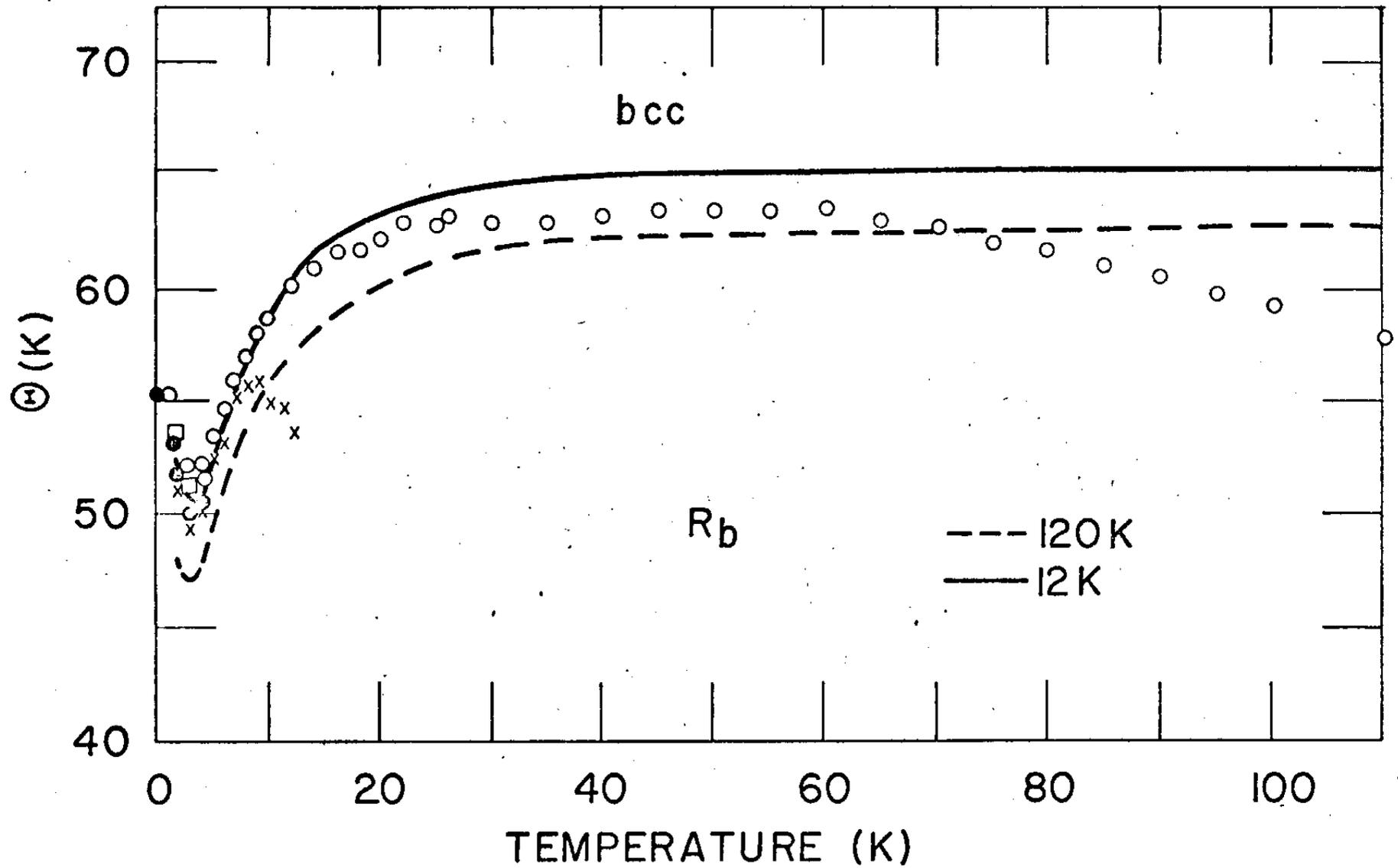


Fig. IX-9: Temperatura de Debye versus temperatura para o Rubídio. A linha cheia representa a teoria. Pontos experimentais: (ref. 31), x (ref. 65), (ref. 42), \square (ref. 47).

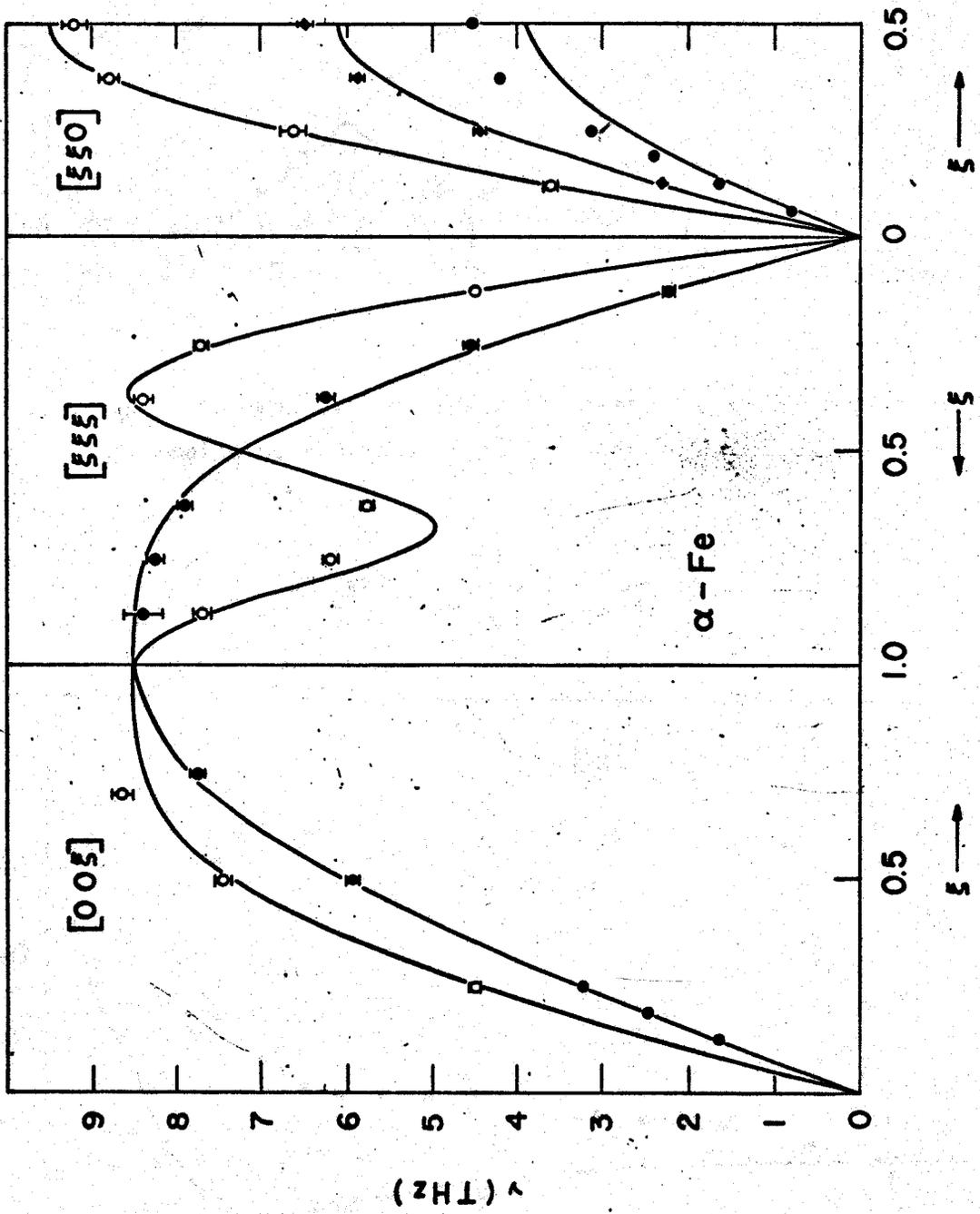


Fig. IX-10: Curvas de dispersão para o α -ferro.

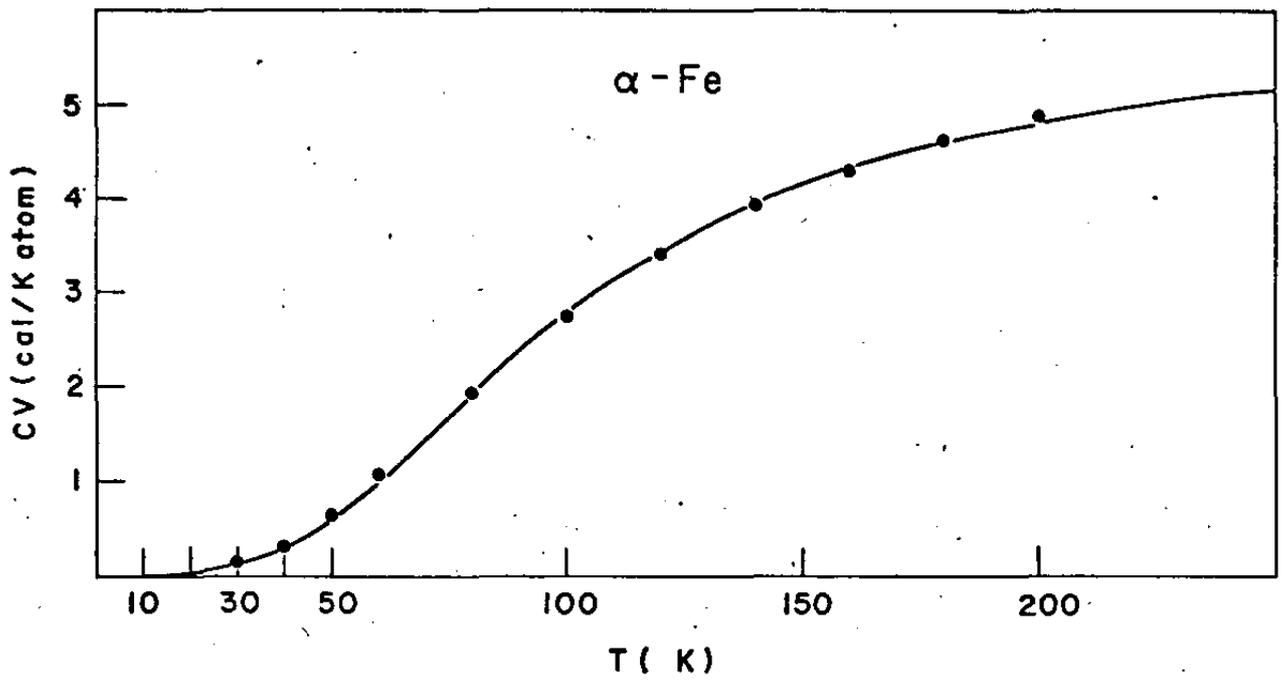


Fig. IX-11: Calor específico versus temperatura para α -Ferro. Linha cheia: cálculos teóricos. Pontos: experiência.

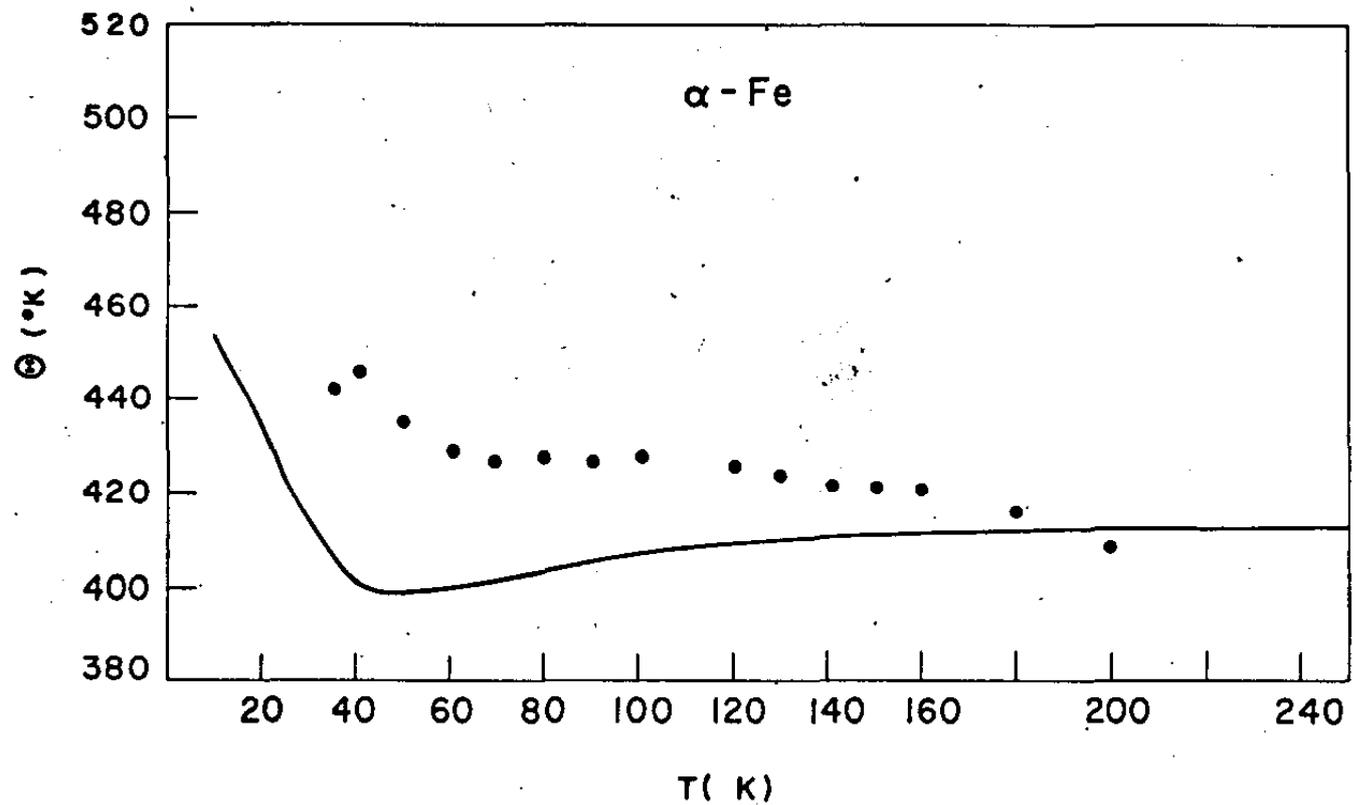


Fig. IX-12: Temperatura de Debye versus temperatura para α -Ferro. Linha cheia e pontos representam teoria e experiência, respectivamente.

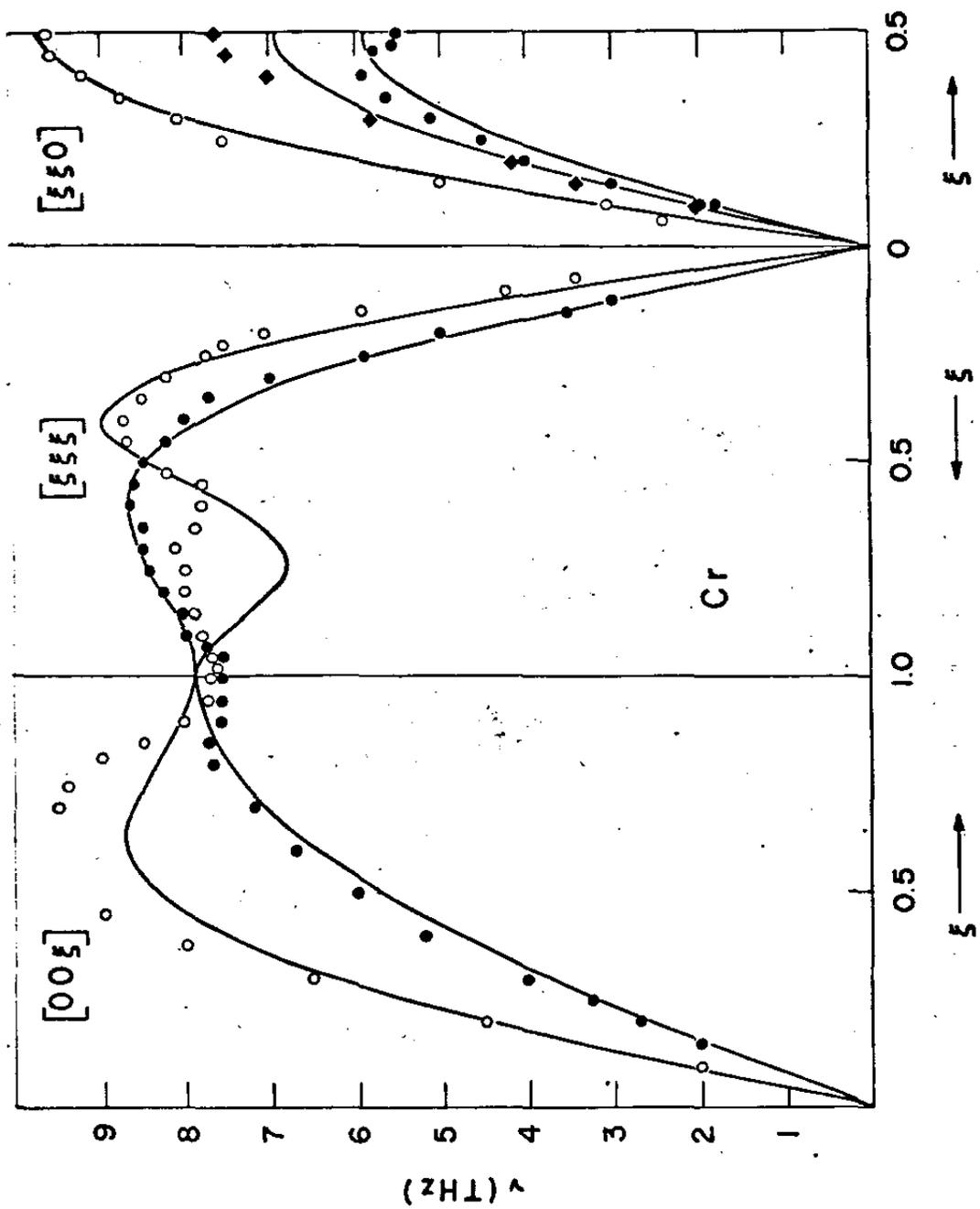


Fig. IX-13: Curvas de dispersão do Cromo.

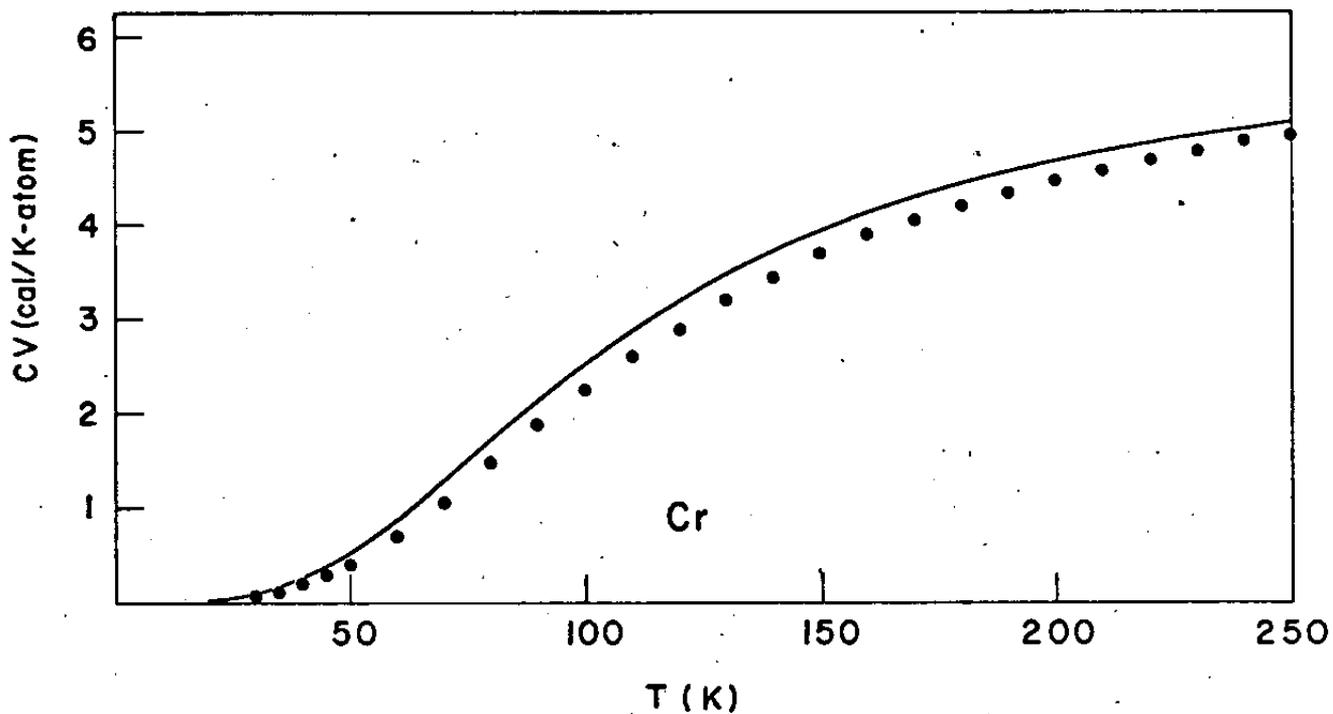


Fig. IX-14: Calor específico versus temperatura para o Cromo. Teoria e experiência são representadas por linha cheia e pontos, respectivamente.

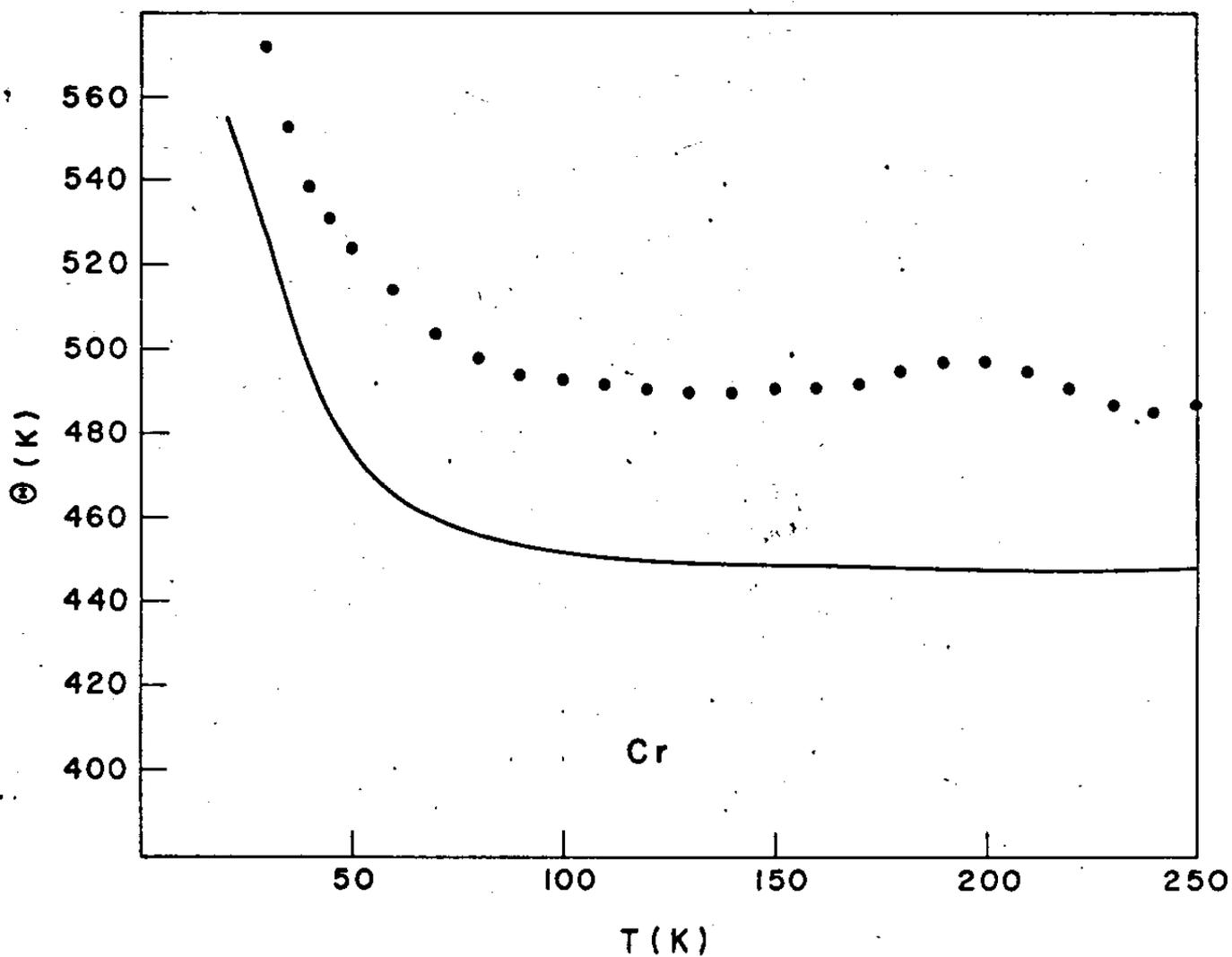


Fig. IX-15: Temperatura equivalente de Debye versus temperatura para o Cromo. Os pontos e linha cheia representam experiência e teoria, respectivamente.

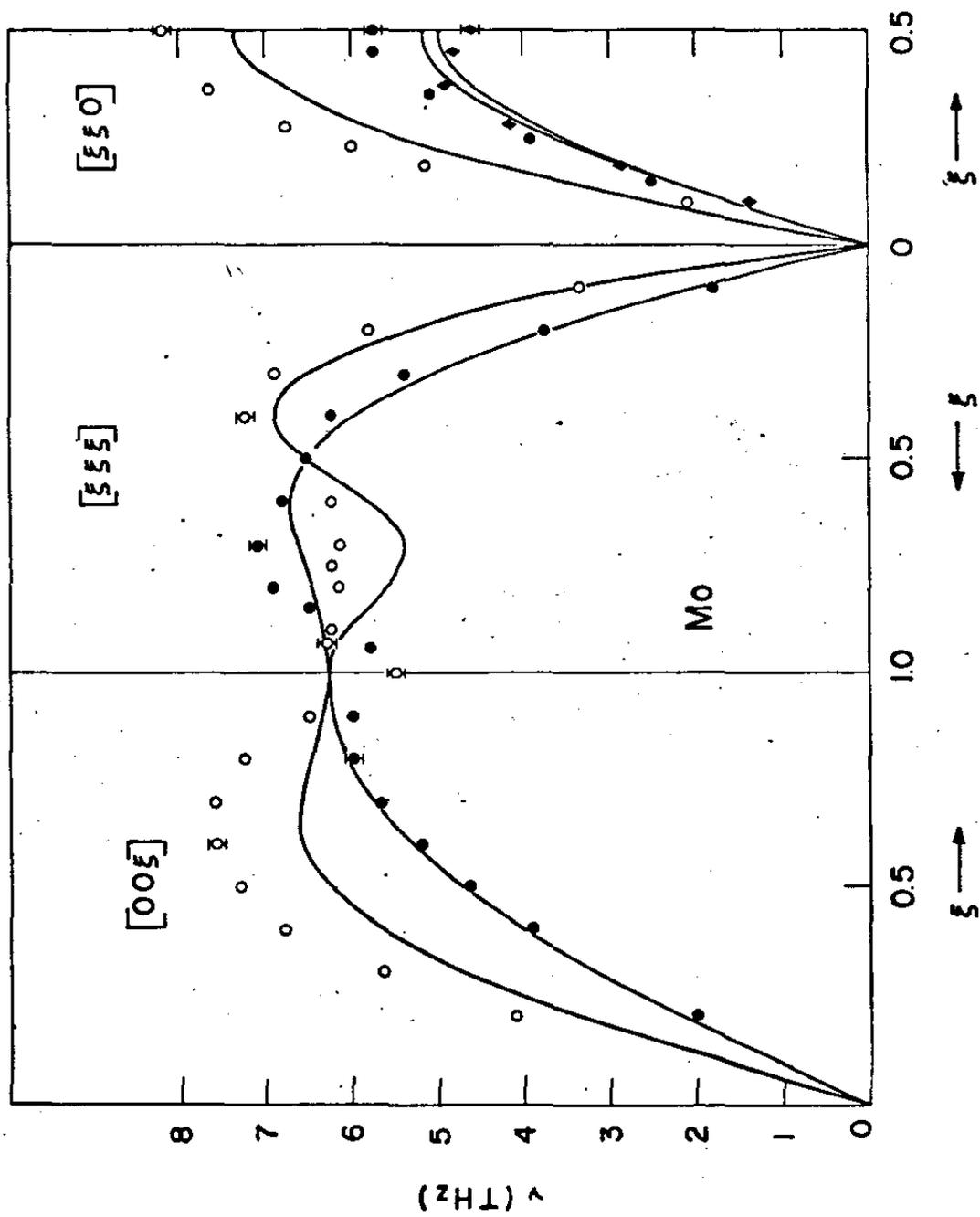


Fig. IX-16: Curvas de dispersão para o Molibdênio.

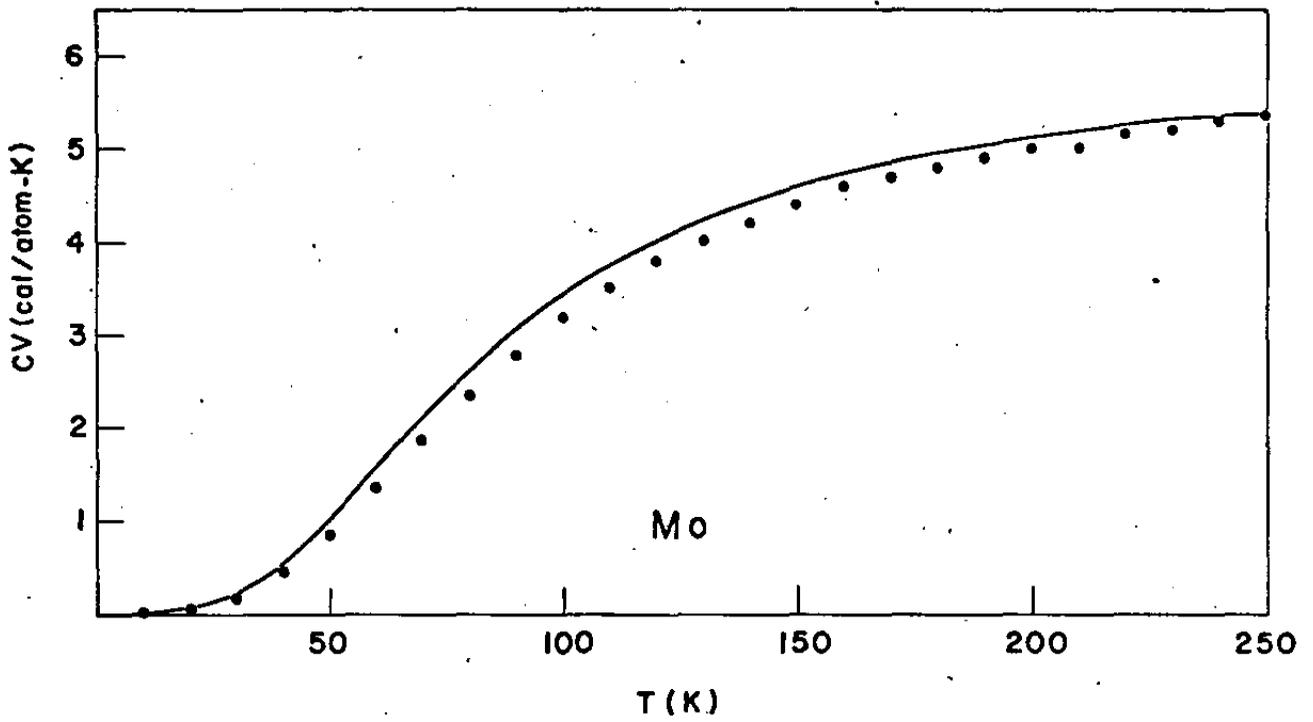


Fig. IX-17: Calor específico versus temperatura para o Molibdênio. Pontos e linha cheia representam a experiência e nossos cálculos, respectivamente.

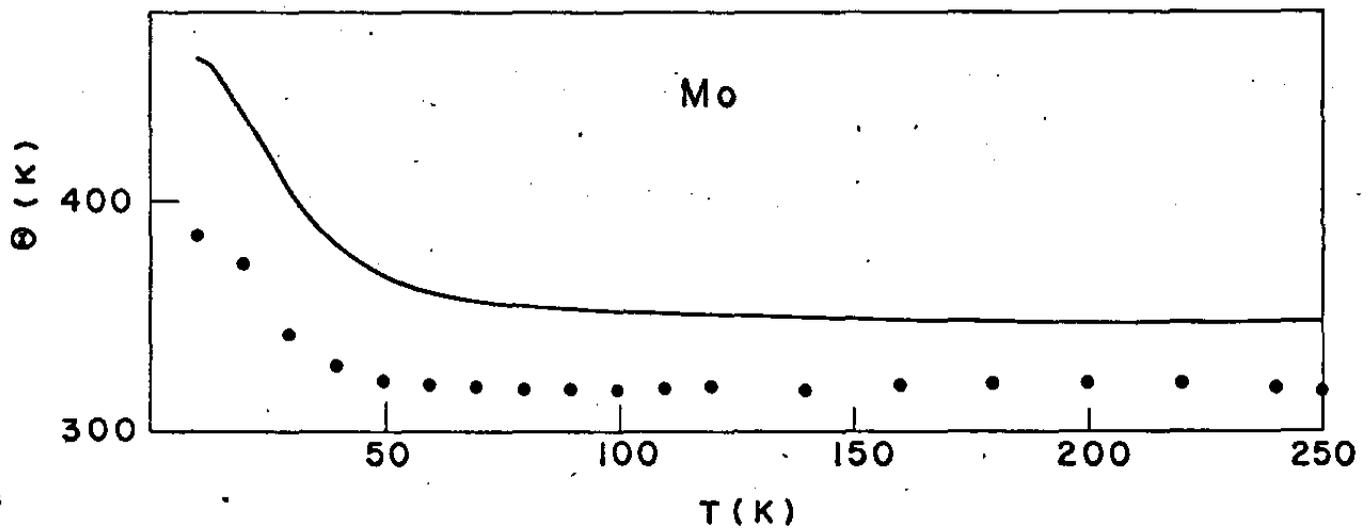


Fig. IX-18: Temperatura de Debye versus temperatura para o Molibdênio. Os pontos representam a experiência e a linha cheia nossos cálculos.

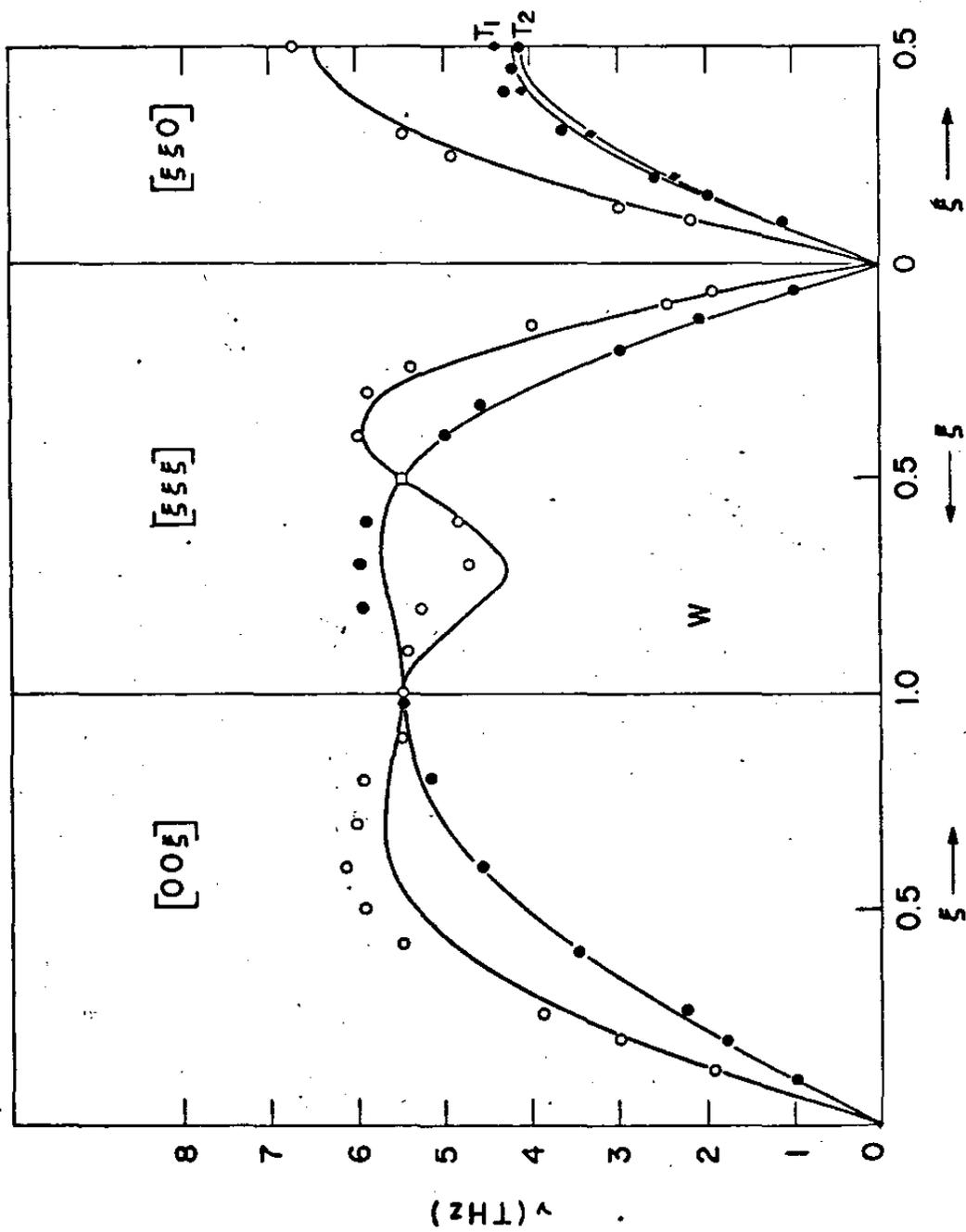


Fig. IX-19: Curvas de dispersão para o Tungstênio.

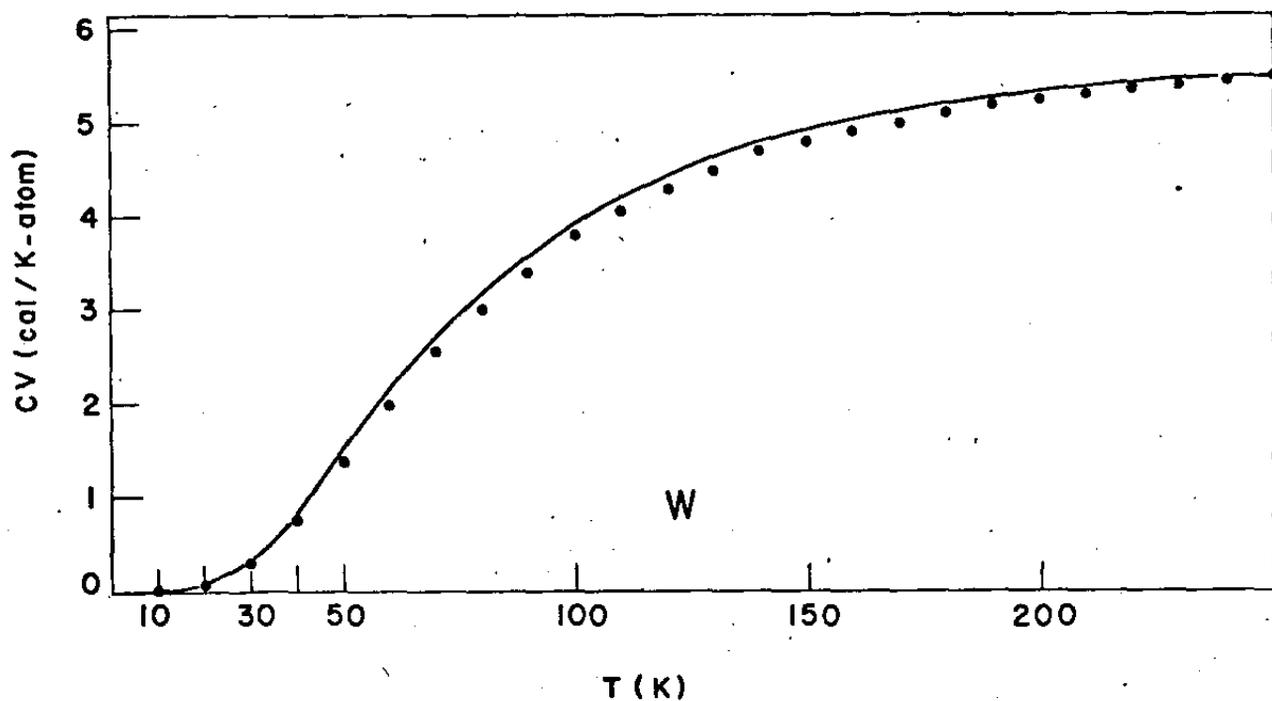


Fig. IX-20: Variação do calor específico com a temperatura para o Tungstênio. Nossos cálculos são representados por linha cheia e os pontos representam os dados experimentais.

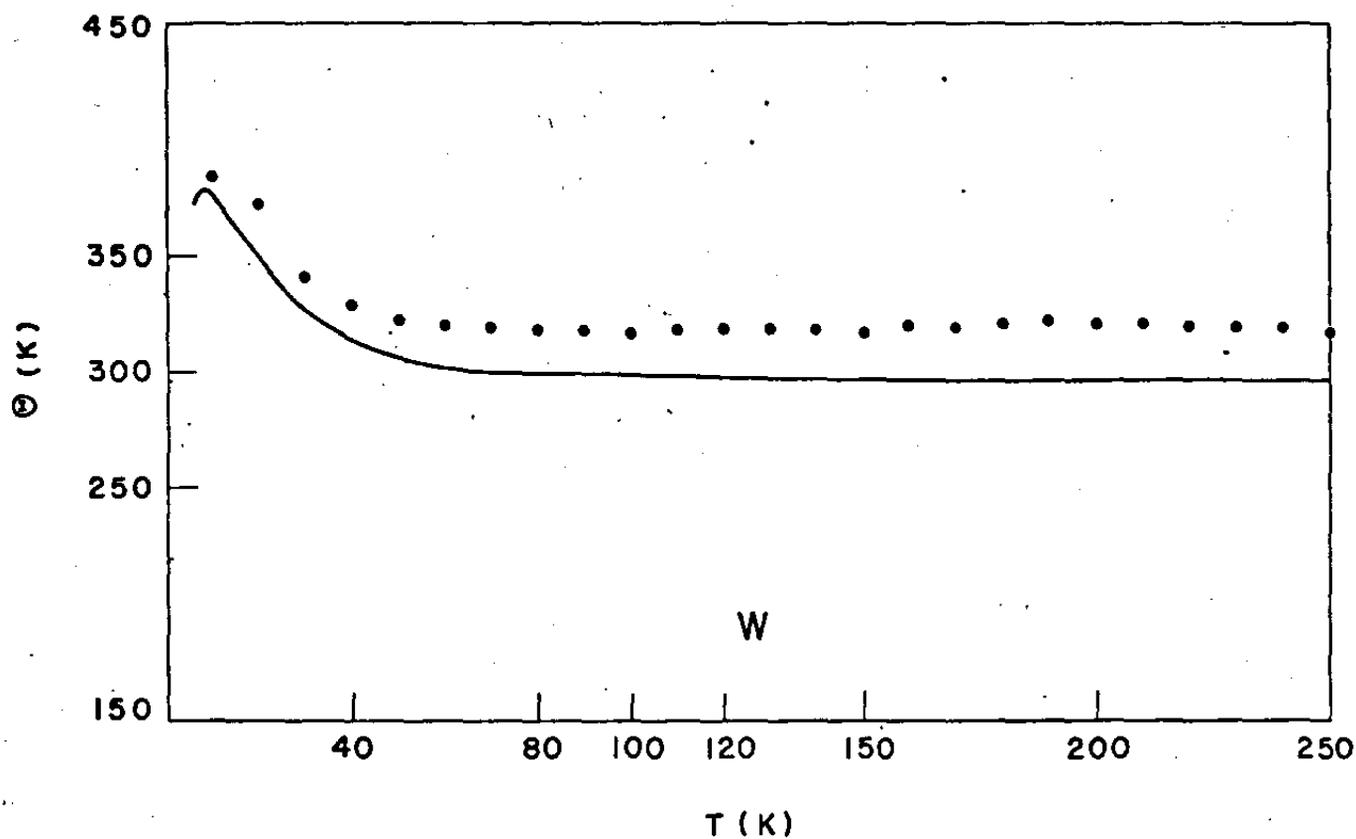


Fig. IX-21: Variação da temperatura de Debye com a temperatura para o Tungstênio. Linha cheia e pontos representam os presentes cálculos e dados experimentais, respectivamente.

TRABALHOS BASEADOS NA PRESENTE TESE

- 1) "Lattice Vibrations in Rubidium on Modified Tensor Force Model",
com J.F.C. Machado e M.M. Shukla,
Submetido à: Jr. Physics F.

- 2) "Modified Tensor Force Model for Lattice Dynamics of B.C.C. Metals",
com M.M. Shukla,
Submetido à: Physica Status Solidi.

- 3) "Modified Tensor Force Model for Lattice Dynamics of B.C.C. Transition
Metals",
com M.M. Shukla,
A ser submetido à: Jr. Physics and Chemistry of Solids.

REFERÊNCIAS

1. G.H. Begbie and M. Born, Proc. Roy. Soc. (London) A188, 179 (1947).
2. K. Krebs, Physical Rev. 138, A143 (1965).
3. M. Born, Dynamik der Kristallgitter (Leipzig, 1915).
4. Esse modelo é lembrado 23 anos depois de sua origem por:
M. Blackman, Proc. Roy. Soc. (London) A148, 365, 385 (1935).
5. P.C. Fine, Phys. Rev. 56, 355 (1939).
6. R.B. Leighton, Revs. Modern Phys. 20, 165 (1948).
7. J. DeLaunay, J.Chem. Phys., 21, 1975 (1953).
8. J. DeLaunay, Solid State Physics, Vol. 2, (Academic Press, 1956).
9. B. Dayal and B. Sharan, Proc. Roy. Soc. A259, 361 (1960).
10. R.P. Shingh, K.K. Mani, and V.M. Kelkar, Inelastic Scattering of Neutrons, Vol. 1, 77 (IAEA, Vienna, 1965).
11. A.B. Bhatia, Phys. Rev. 97, 363 (1955).
12. P.K. Sharma and S.K. Joshi, J. Chem. Phys., 39, 2633 (1963).
13. T. Toya, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 6, 161 (1958).
14. T. Toya, Inelastic Scattering of Neutrons, Vol. 1, 25, IAEA (Vienna, 1965).
15. M. Lax, Proc. of the International Conference in Lattice Dynamics (Pergamon Press, 1965).
16. R.S. Srivastava and B. Dayal, Prog. Theoret. Phys. (Kyoto), 31, 167 (1964).
17. D. Pines, Elementary Excitations in Solids, (W.A. Benjamin Inc., Publishers, New York, 1963).
18. J.S. Langer and S.H. Vosko, Phys. Chem. Solids 12, 196 (1959).
19. E.J. Woll and W. Kohn, Phys. Rev. 126, 1693 (1962).
20. D. Pines, Solid State Phys. 1, 367 (1955).
21. M.H. Cohen and V. Heine, Phys. Rev. 122, 1821 (1961).
22. L.J. Sham and J.M. Ziman, Solid State Phys. 15, 221 (1963).
23. D.L. Price, K.S. Singwi and M.P. Toshi, Phys. Rev. B2, 2983 (1970).
24. R. Cavaleiro and M.M. Shukla, Il Nuovo Cimento 16B, 83 (1973).
25. G.N. Lewis and M. Randall, "Thermodynamics", Ap. 5, 660, (MacGraw-Hill (1966)).
26. H.G. Smith et al., Neutron Inelastic Scattering, Vol. (IAEA, Vienna), p. 149 (1968).
27. H.C. Nash and C.S. Smith, J. Phys. Chem. Solids 9, 113 (1959).
28. C.G. Barret, Acta Cryst. 9, 671 (1956).
29. F. Simon and R.C. Swain, Z. Physik Chem. B28, 189 (1935).
30. D.L. Martin, Proc. Roy. Soc., A254, 444 (1960).
31. J.D. Filby and D.L. Martin, Proc. Roy. Soc., A276, 187 (1963).

32. L.M. Roberts, Proc. Phys. Soc. B70, 744 (1957).
33. E.A. Stern, Phys. Rev. 121, 397 (1961).
34. A.D.B. Woods et al., Phys. Rev. 128, 1112 (1962).
35. S.L. Quimby and S. Siegel, Phys. Rev. 54, 293 (1938).
36. D.L. Martin, Proc. Roy. Soc. A254, 433 (1960).
37. F. Simon and W.Z. Zeidler, Z. Physik Chem. 123, 383 (1926).
38. D.H. Parkinson and J.E. Quarrington, Proc. Phys. Soc. A68, 762 (1955).
39. R.A. Cowley, A.D.B. Woods and G. Doling, Phys. Rev. 150, 487 (1966).
40. W.R. Marquardt and J. Trivisonno, J. Phys. Chem. Solids 26, 273 (1965).
41. C.A. Krier, R.S. Craig and W.E. Wallace, J. Phys. Chem. 61, 522 (1957).
42. W.H. Lien and N.E. Phillips, Phys. Rev. 133A, 1370 (1964).
43. J.R.D. Copley and B.N. Brockhouse, Canad. Journal Phys. 51, 657 (1973).
44. E.J. Gutman and J. Trivisonno, J. Phys. Chem. Solids 28, 805 (1967).
45. E. Bonelli, J.F.C. Machado and M.M. Shukla, submetida à Jr. Phys. F.
46. C.A. Roberts and R. Meister, J. Phys. Chem. Solids 27, 1401 (1966).
47. F.D. Manchester, Can. J. Phys., 37, 525 (1960).
48. B.N. Brockhouse, H.E. Abou - Helal and E.D. Hallman, Sol. St. Comm. 5, 211 (1967).
49. J.A. Rayne and B.S. Chandrasekhar, Phys. Rev. 122, 1714 (1961).
50. K.K. Kelly, J. Chem. Phys. 11, 16 (1943).
51. W.M. Shaw and L.D. Muhlestein, Phys. Rev. B4, 969 (1971).
52. D.I. Bolef and J.D. Klerk, Phys. Rev. 129, 1063 (1963).
53. K. Clusius und Paolo Frazosini, Z. Nat. 17a, 522 (1962).
54. F.H. Featherston and J.R. Neighbours, Phys. Rev. 130, 1324 (1963).
55. A.D.B. Woods and S.H. Chen, Sol. St. Comm. 2, 233 (1964).
56. Von Klaus Clusius und Paolo Franzosini, Zeit. Nat. 14a, 99-105 (1959).
57. S.H. Chen and B.N. Brockhouse, Sol. St. Comm. 2, 73 (1964).
58. W. Kohn, Phys. Rev. Letters 2, 393 (1959).
59. W.M. Lomer, Proc. Phys. Soc. (London) 80, 489 (1962).
60. G.W. Lehman, T. Wolfram and R.E. De Wames, Phys. Rev. 128, 1993 (1962).
61. J. Behari and B.B. Tripathi, Phys. Lett. 29A, 313 (1969).
62. J. Behari and B.B. Tripathi, J. Phys. C, 3, 659-65 (1970).
63. M.M. Shukla and H. Closs, J. Phys. F, 3, L83 (1973).
64. K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. (London) A153, 622 (1935); A157, 444 (1936).
65. D.C. McCollum Jr., H.B. Silsbee, Phys. Rev. 127, 119 (1962).