

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

DINÂMICA DA REDE E EFEITO MÖSSBAUER  
EM CRISTAIS DE GASES INERTES\*

Joacir Thadeu Nascimento Medeiros

Dissertação de trabalho realizado sob a orientação do Dr. Tullio Sonnino, para obtenção do título de Mestre em Ciências pela Faculdade de Filosofia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

\* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes Instituições:

Conselho Nacional de Pesquisas, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico, Conselho de Pesquisas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Agência Internacional de Energia Atômica e Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

Porto Alegre

1970

Esta monografia sã foi possível graças ao auxílio de diversos amigos, e seria difícil citã-los explícitamente; mas devo ressaltar a excelente orientação de Tullio Sonnino e as oportunas sugestões de Victoria Herscovitz. A todos o meu reconhecimento.

## SINOPSE

Estuda-se a dinâmica da rede de cristais de gases inertes (Ne, Ar, Kr e Xe) pelo método das constantes elásticas na aproximação harmônica e usando modelos de potenciais nas aproximações harmônica, quase-harmônica e não-harmônica.

Discute-se a fração sem recuo do efeito Mössbauer para o  $\text{Kr}^{83}$ , em que não há concordância entre os resultados dos modelos teóricos e dados experimentais. Admite-se a presença de diversos efeitos (como difusão e não harmonicidade), mas verifica-se que não solucionam satisfatoriamente o problema da falta de concordância entre os resultados experimentais e as previsões teóricas.

## ABSTRACT

The lattice dynamics of inert gas crystals (Ne, Ar, Kr, Xe) is studied by the method of the elastic constants in the harmonic approximation and with potential models in the harmonic, quasi-harmonic and anharmonic approximations.

The recoilless fraction of the Mössbauer effect for  $\text{Kr}^{83}$ , where there is no agreement between theoretical models and experimental data, is discussed. The presence of several effects (like diffusion, anharmonicity) is assumed in order to solve this lack of agreement, without a satisfactory solution to the problem.

## ÍNDICE

	Pag.
Introdução	1
1 - Aproximação harmônica e adiabática	3
2 - Modos normais e equação secular	8
3 - Comportamento termodinâmico de cristais	16
4 - Relações de dispersão e calor específico pelo método das constantes elásticas	21
5 - Relações de dispersão e calor específico com modelos de potenciais	27
6 - Aproximação não-harmônica	36
7 - Dinâmica da rede na aproximação não harmônica	42
8 - Fração sem recuo do efeito Mössbauer	48
9 - Efeito Mössbauer no $Kr^{83}$ sólido	56
Conclusão	63
Referências	64



## INTRODUÇÃO

Os cristais de gases inertes (doravante referidos como CGI) são, provavelmente, os cristais mais simples que se conhece. Seus átomos, caracterizados por camadas eletrônicas fechadas fortemente ligadas ao núcleo, determinam potenciais interatômicos, em princípio esféricamente simétricos, de curto alcance, de dois corpos, os quais são objeto de muitas investigações.

As propriedades físicas dos CGI são determinadas pelo movimento de seus átomos em torno da posição de equilíbrio, já que não existem interações entre os elétrons e a rede ou, em termos mais gerais, propriedades físicas devido a elétrons. Resulta daí serem comparativamente muito mais simples os testes de modelos teóricos, ressaltando-se entretanto que as técnicas experimentais são mais elaboradas; mesmo assim medidas de precisão têm sido efetuadas. As propriedades termodinâmicas dos CGI, dentro de certos limites de temperatura e pressão, podem ser calculadas, ao menos em princípio, a partir do potencial interatômico. A maneira usual de fazê-lo é adotar um potencial com parâmetros determinados por algumas propriedades físicas e comparar resultados calculados a partir do mesmo com valores experimentais. Assim: distância interatômica, energia de ligação, calor específico, condutividade térmica, compressibilidade, .... são usados e testados; a concordância é muitas vezes pequena.

Trabalhos mais recentes incluem outros efeitos além dos harmônicos, e introduzindo contribuições quase-harmônicas e não-harmônicas no cálculo da energia livre de Helmholtz, determinam maior concordância de diversas grandezas termodinâmicas com dados experimentais.

A variação com a temperatura da fração sem recuo do efeito Mössbauer está diretamente ligada à dinâmica da rede e é desta

forma um teste para a presença de efeitos não harmônicos.

O presente trabalho, como o título sugere, propõe-se a estudar a dinâmica da rede em diversas aproximações e com diversos modelos. Parte-se assim da aproximação adiabática (seção 1), da teoria dos modos normais (seção 2) e do comportamento termodinâmico (seção 3) para cristais em geral, a fim de se estudar a dinâmica da rede dos CGI. Na seção 4 estudam-se os CGI usando o método das constantes elásticas sem modelos de potenciais; modelos de potenciais são introduzidos na seção 5. A aproximação não-harmônica é apresentada na seção 6 e sua aplicação aos CGI é desenvolvida na seção 7.

Estuda-se também a fração sem recuo do efeito Mössbauer (seção 8) e analisa-se o caso do  $Kr^{83}$  (seção 9) em que existem discrepâncias entre os modelos teóricos e dados experimentais.

## 1 - APROXIMAÇÃO HARMÔNICA E ADIABÁTICA

Para determinar as propriedades físicas de moléculas e cristais é necessário considerar sistemas que consistem de muitos elétrons e núcleos atômicos. Encontrar estados estacionários destes sistemas complexos é um problema muito difícil em princípio. Como as forças a que elétrons e núcleos estão sujeitos são de mesma ordem, e como a massa dos núcleos é muito maior que a dos elétrons, aqueles se movimentarão muito mais lentamente do que estes. Por esta razão é possível investigar as propriedades de moléculas e cristais usando teoria de perturbações, considerando-se a energia cinética dos núcleos como perturbação. Na aproximação de ordem zero os núcleos estarão em repouso.

Inicialmente faremos uma análise semi-clássica e qualitativa. Como existem cristais, existe uma distância média de equilíbrio entre os núcleos correspondente a um mínimo da energia potencial da ordem de  $a \approx 10^{-8}$  cm. A relação entre a massa  $m$  de um elétron e  $M$  de um núcleo qualquer é da ordem

$$m/M \approx 10^{-3} \text{ a } 10^{-5}.$$

Se os elétrons estiverem ligados aos núcleos (cristal não-condutor) haverá uma incerteza na posição do elétron da ordem de  $a$ , à qual corresponderá uma energia da ordem de  $\hbar^2/m a^2$  que deve ser da ordem de grandeza da energia dos elétrons no estado fundamental e também da energia de separação entre os níveis eletrônicos

$$E_{\text{eletr}} = \hbar^2/m a^2 \quad (1.1)$$

A energia vibracional dos núcleos pode ser considerada como proveniente de vibrações harmônicas de quanta

$$E_{\text{vibr}} = \hbar\omega$$



Se um dos núcleos é deslocado da distância  $a$ , o sistema sofre um acréscimo de energia potencial  $M\omega^2 a^2$ , que corresponde a um acréscimo de energia para um elétron da ordem de  $E_{\text{eletr}}$ :

$$M^2 a^2 = \hbar / m a^2.$$

Então:

$$E_{\text{vibr}} = \hbar^2 / a^2 (Mm)^{1/2} \quad (1.2)$$

Comparando (1.1) com (1.2) obtêm-se

$$E_{\text{vibr}} = \kappa^2 E_{\text{eletr}} \quad (1.3)$$

sendo

$$\kappa = (m/M)^{1/4} \quad (1.4)$$

Como uma separação de energia entre níveis  $E$  é associada a uma frequência  $E/\hbar$ , já pelo tratamento acima, um pouco grosseiro, pode-se concluir que o movimento dos elétrons é muito mais rápido que o movimento vibracional dos núcleos; a razão entre as frequências é aproximadamente 1%.

Apresentamos a seguir um tratamento rigoroso (devido a M. Born e R. Oppenheimer) <sup>(1)</sup>; para tanto designamos por  $\vec{X}$  e  $\vec{P}$  o conjunto das posições e momenta dos núcleos e por  $\vec{x}$  e  $\vec{p}$  os dos elétrons respectivamente. As energias cinéticas serão para núcleos e elétrons

$$T_N = \sum \frac{1}{2M} \vec{p}^2 = -\sum \frac{\hbar^2}{2M} \left( \frac{\partial^2}{\partial X^2} \right)$$

e

$$T_E = \sum \frac{1}{2m} \vec{p}^2 = -\sum \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)$$

O somatório se estende a todos os elétrons e núcleos.

Se  $U$  for a energia potencial total das partículas, vê-se que

$$H_0(\vec{x}, \frac{\partial}{\partial \vec{x}}, \vec{X}) = T_E + U$$



não contém os momentos  $\vec{P}$  dos núcleos e pode ser considerado como o hamiltoniano para os núcleos fixos e, portanto, como a parte não perturbada do hamiltoniano total:

$$H = T_E + U + T_N = H_0 + T_N$$

que pode ser estudado como teoria de perturbações, já que  $T_N$  é bem menor do que  $T_E$ , conforme vimos anteriormente.

O parâmetro natural de expansão será uma potência da razão das massas e, como veremos,  $\kappa$  dado em (1.4) é a escolha correta.

O hamiltoniano total será:

$$H = H_0 + \kappa^2 H_1,$$

com

$$H_1 \left( \frac{\partial}{\partial \vec{X}} \right) = - \sum \frac{M^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial \vec{X}^2} \right)$$

A equação de Schrödinger

$$(H-E)\psi(\vec{X}, \vec{X}) = 0 \quad (1.5)$$

pode ser resolvida por teoria de perturbações.

Na equação de movimento dos elétrons para núcleos numa configuração arbitrária e fixa

$$(H_0 - E^0)\phi(\vec{X}, \vec{X}) = 0 \quad (1.6)$$

tanto as autofunções  $\phi$ , como os autovalores  $E^0$  dependerão das coordenadas nucleares como parâmetros e podemos escrever:

$$\phi = \phi_n(\vec{X}, \vec{X}) \quad ; \quad E^0 = \epsilon_n(X)$$

onde  $n$  são números quânticos eletrônicos. Se conhecermos as soluções acima numa configuração  $\vec{X}_0$  e vizinhas (mostra-se que  $\vec{X}_0$  é a configuração de equilíbrio), pode-se resolver a equação de Schrödinger para o sistema com os núcleos confinados numa vizinhança de  $\vec{X}_0$ , expressando tal suposição na forma

$$\vec{X} - \vec{X}_0 = \kappa \vec{u}$$

sendo  $\mu$  coordenadas nucleares.

O passo seguinte seria desenvolver  $\phi_n(\vec{x}, \vec{x}_0 + \kappa \vec{\mu})$ ,  $\phi_n(\vec{x}_0 + \kappa \vec{\mu})$  e  $H_0(\vec{x}, \frac{\partial}{\partial \vec{x}}, \vec{x}_0 + \kappa \vec{\mu})$  em série de Taylor para os acréscimos  $\kappa \vec{\mu}$  e igualar as diversas potências de  $\kappa$  a zero na eq. (1.6), já que deve ser satisfeita para qualquer  $\kappa$ . Teríamos assim um conjunto de equações diferenciais para os elétrons.

Pela relação (1.3) pode-se ver que  $\kappa$  é aproximadamente a razão entre as amplitudes de vibração dos núcleos e dos elétrons e, pois que o domínio de variação de  $\vec{\mu}$  é da mesma ordem que o de  $\vec{x}$  na expansão da função de onda  $\psi(\vec{x}, \vec{\mu})$  do sistema (indicando que  $\kappa$  é o parâmetro conveniente); podemos, então, resolver a equação de Schrödinger (1.5) do sistema por perturbação obtendo um outro conjunto de equações diferenciais.

Comparando-se os conjuntos de equações diferenciais, até a segunda ordem em  $\kappa$ , chega-se a:

$$\psi_n^{(0)}(\vec{x}, \vec{\mu}) = \chi^{(0)}(\vec{\mu}) \phi_n^{(0)}(\vec{x}, \vec{x}_0) \quad (1.7)$$

onde o índice entre parênteses indica a ordem de aproximação,  $\chi^{(0)}$  é solução da equação

$$(H^{(0)} + \phi_n^{(2)} - E_n^{(2)}) \chi^{(0)}(\vec{\mu}) = 0$$

e  $\phi_n^{(1)}$  contém termos na 1-ésima potência de  $\vec{\mu}$ . Multiplicando a equação acima por  $\kappa^2$  obtemos a equação do movimento para as vibrações nucleares

$$(T_N + \kappa^2 \phi_n^{(2)} - E_n) \chi^{(0)}(\vec{\mu}) = 0 \quad (1.8)$$

que conduz a vibrações harmônicas do núcleo, e por isso a aproximação até esta ordem é chamada de APROXIMAÇÃO HARMÔNICA (AH). Nesta aproximação a função de onda do sistema é determinada somente em ordem zero, sendo o produto da função de onda nuclear pela eletrônica, ambas em ordem zero (veja-se eq. (1.7)). A AH apresenta uma descrição muito simples do sistema: os núcleos se movem em



um potencial efetivo e os elétrons se movem como se os núcleos estivessem em uma configuração fixa  $\vec{X}_0$ , só afetando o movimento dos núcleos através da dependência do potencial efetivo no número quântico eletrônico  $n$ . Muitas propriedades de cristais, entretanto, não podem ser explicadas com a suposição de que os núcleos movem-se num potencial harmônico (expansão térmica, por exemplo).

Continuando a expansão em  $\kappa$  até quarta ordem, a função de onda do sistema adquire a forma

$$\psi_n(\vec{X}, \vec{U}) = \chi^{(2)}(\vec{U}) \cdot \phi_n^{(2)}(\vec{X}, \vec{U})$$

Vê-se que o primeiro fator na expressão acima descreve o movimento nuclear e o segundo mostra que os elétrons se movem como se os núcleos estivessem fixos em suas posições instantâneas. Podemos dizer que os elétrons seguem o movimento nuclear adiabaticamente, a aproximação em questão sendo chamada APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA (AA). Num movimento adiabático os elétrons não fazem transições de um estado a outro; os estados eletrônicos são deformados progressiva e continuamente pelos deslocamentos nucleares. Tanto na AA quanto na AH existe um potencial efetivo para o movimento nuclear:

$$\kappa^2 \phi_n^{(2)}(\vec{U}) + \kappa^3 \phi_n^{(3)}(\vec{U}) + \kappa^4 \phi_n^{(4)}(\vec{U}) \quad (1.9)$$

obtendo-se as mesmas conclusões ao usar tal potencial em teoria de perturbações usual para o movimento nuclear. Entretanto adotando mais altas ordens na expansão não seria mais possível lançar mão de um potencial efetivo para descrever o movimento nuclear, nem os elétrons seguiriam o movimento dos núcleos adiabaticamente.

Convém salientar que a AA só é válida quando a frequência de vibração dos núcleos for muito menor do que as frequências correspondentes aos estados eletrônicos (veja-se eq. (1.3)). Para metais tal não acontece pois os níveis energéticos eletrônicos formam um quase-contínuo e levam a equações integro-diferenciais, a-



coplando o movimento eletrônico e nuclear (interação elétron-fônon).

Com o método de aproximação obtido vamos, a seguir, calcular a dinâmica de um cristal, inicialmente na aproximação harmônica, tratando os termos de maior ordem como perturbações do "cristal harmônico".

## 2 - MODOS NORMAIS E EQUAÇÃO SECULAR

Consideremos um cristal monoatômico e cúbico na AH(1,2,3) e simbolizemos o potencial efetivo para os núcleos atômicos simplesmente por  $\Phi$ , por  $\mathbf{l}$  representemos uma tríade de números ( $l_1, l_2, l_3$ ) sujeitos a determinadas restrições, que identifica um particular núcleo, e suas coordenadas retangulares por  $x_\alpha^{(\mathbf{l})}$  onde o subíndice  $\alpha$  indica uma determinada coordenada ( $\alpha = 1, 2, 3$ ); por  $u_\alpha(\mathbf{l})$  indiquemos o deslocamento do cristal em relação a sua posição de equilíbrio  $x_\alpha(\mathbf{l})$  (antes representado simplesmente por  $x_0$ ) e finalmente

$$\Phi_\alpha(\mathbf{l}) = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(\mathbf{l})} \right)_0$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \mathbf{l}') = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(\mathbf{l}) \partial u_\beta(\mathbf{l}')} \right)_0$$

o índice 0 indicando a configuração de equilíbrio -  $x_\alpha(\mathbf{l})$  - e portanto, conforme o parágrafo anterior

$$\Phi_\alpha(\mathbf{l}) = 0,$$

determinando a configuração de equilíbrio. O potencial efetivo na aproximação harmônica é dado então por

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'} \sum_{\alpha, \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, \mathbf{l}') u_\alpha(\mathbf{l}) u_\beta(\mathbf{l}') \quad (2.1)$$

A expressão acima representa o termo  $\kappa^2 \phi_n^{(2)}$  da equação de movimento harmônica (1.8). Como tratamos com cristais perfeitos e infinitos, a expressão acima divergiria se estendêssemos o somatório a todos os núcleos do cristal; normalizaremos então em um volume finito, impondo condições de contorno.

Imaginemos o cristal dividido em blocos com  $L^3 = N$  células,  $L$  células em cada direção; a divisão forma, por assim dizer, um macro-cristal, com vetores de translação fundamentais  $L\vec{a}_1, L\vec{a}_2, L\vec{a}_3$  se  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  forem os três vetores de translação fundamentais do cristal. Imporemos condições de contorno periódicas, tais que o movimento seja o mesmo nas macro-células. Em outras palavras,

$$\vec{u}(\vec{r}) = \vec{u}(\vec{r})$$

se  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$  ocuparem posições equivalentes em suas respectivas macro-células, ou seja, se diferirem por um múltiplo de  $L$ . Para um cristal finito, tais condições implicam em que átomos em faces opostas vibrem da mesma forma. O erro que tal condição acarreta é da ordem  $1/L$ , que é desprezável se  $N$  for suficientemente grande.

Definimos:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{N} \phi_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}')$$

$$v_{\alpha}(\vec{r}) = N u_{\alpha}(\vec{r}) ;$$

se a um par de índices  $\alpha\beta$  associarmos um único índice,  $D_{\alpha\beta}(\vec{r}, \vec{r}')$  define uma matriz, chamada MATRIZ DINÂMICA  $D$ , com  $3L$  filas e  $3L$  colunas.

O potencial efetivo (2.1) e a energia cinética escrevem-se, respectivamente, como

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{r}-\vec{r}') v_{\alpha}(\vec{r}) v_{\beta}(\vec{r}') \quad (2.2a)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}} \sum_{\alpha} p_{\alpha}^2(\vec{r}) \quad (2.2b)$$

com

$$P_{\alpha}(\ell) = -i \frac{\partial}{\partial v_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial \ell}$$

Note-se que escrevemos  $D_{\alpha\beta}(\ell-\ell')$ , pois o potencial depende sômente da posição relativa entre os núcleos.

Dados os três vetores de translação fundamentais  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ , da rede direta, podemos construir uma outra rede chamada rede recíproca, em que os três vetores de translação fundamentais  $\vec{A}_1$ ,  $\vec{A}_2$  e  $\vec{A}_3$ , tenham a propriedade:

$$\vec{A}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Para cada vetor de translação da rede recíproca  $\vec{K}(h)$  ( $h$  também sujeito a restrições) podemos construir, então, uma função de  $\vec{X}(\ell)$  da forma

$$\frac{1}{\sqrt{h}} \exp\left[\frac{i\vec{K}(h) \cdot \vec{X}(\ell)}{L}\right] = \frac{1}{\sqrt{h}} \exp\left[i(h_1\ell_1 + h_2\ell_2 + h_3\ell_3)/L\right] \quad (2.3)$$

que obviamente se mantém inalterada se adicionarmos múltiplos de  $L$  a qualquer das componentes de  $\vec{X}(\ell)$  ou das componentes de  $\vec{K}(h)$ , significando, de um lado, que como função de  $\vec{X}(\ell)$  satisfaz as condições de contorno periódicas e de outro lado, que tôdas as funções diferentes são obtidas com  $h$  no intervalo

$$-L/2 < h_1, h_2, h_3 < L/2.$$

Outrossim, se escrevermos  $\vec{K}(h)/L$  pode ser interpretado como vetor de onda, com componentes restritas ao intervalo:

$$-\pi/a < k_1, k_2, k_3 < \pi/a \quad (2.4)$$

com  $a = |\vec{a}_i|$ .

Hã assim exatamente  $N$  vetores de onda  $\vec{K}(h/L)$  consistentes com a expressão acima, que estarão distribuídos uniformemente em um volume igual ao volume da célula unitária da rede recíproca, ou seja  $1/v_a$ , se  $v_a$  fôr o volume da célula unitária da rede direta ( $a^3$ )<sup>(4)</sup>.



que corresponde a todos os graus de liberdade do sistema. A densidade destes  $N$  pontos é  $Nv_{\alpha} = V$ , onde  $V$  é o volume do cristal, e a cada um destes pontos corresponde uma função distinta de  $\vec{x}(\ell)$  do tipo (2.3). A região dos pontos da rede recíproca definida por (2.4) recebe comumente o nome de primeira zona de Brillouin.

Usando as funções (2.3), podemos expressar os deslocamentos reduzidos em termos de um novo conjunto de coordenadas  $\{v_{\alpha}(\vec{k})\}$  da forma

$$v_{\alpha}(\ell) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} v_{\alpha}(\vec{k}) \exp [i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell)] \quad (2.5a)$$

e o momentum canonicamente conjugado a  $v_{\alpha}(\ell)$  como

$$p_{\alpha}(\ell) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} p_{\alpha}(\vec{k}) \exp [-i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell)] \quad (2.5b)$$

sendo

$$p_{\alpha}(\vec{k}) = -i\sqrt{\frac{\partial}{\partial v_{\alpha}(\vec{k})}}$$

e a soma em  $\vec{k}$  estendendo-se a todos os vetores da primeira zona de Brillouin. Lembrando que  $v_{\alpha}(\vec{k})$  e  $p_{\alpha}(\vec{k})$  são operadores podemos impor condições compatíveis

$$v_{\alpha}^{\dagger}(\vec{k}) = v_{\alpha}(-\vec{k}) \quad \text{e} \quad p_{\alpha}^{\dagger}(\vec{k}) = p_{\alpha}(-\vec{k}), \quad (2.6)$$

garantindo assim que os operadores são hermitianos.

Pode-se mostrar facilmente que

$$\Delta(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\ell} \exp [i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell)] = \begin{cases} 1, & \text{para } \vec{k} = \vec{k}(h) \\ 0, & \text{para } \vec{k} = \vec{k}(h/L) (*) \end{cases} \quad (2.7)$$

e também

$$\sum_{\ell} \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \exp [-i\vec{k}' \cdot \vec{x}(\ell)] \right) \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \exp [i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell)] \right) = \delta_{\vec{k}' \cdot \vec{k}} \quad (2.8a)$$

$$\sum_{\vec{k}} \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \exp [-i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell')] \right) \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \exp [i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell)] \right) = \delta_{\ell \ell'} \quad (2.8b)$$

(\*) Nem todas as componentes  $h/L$  são números inteiros.

ou seja, das relações (2.8) vê-se que a transformação (2.5) é unitária, e assim a transformação inversa será:

$$v_{\alpha}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell} v_{\alpha}(\ell) \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell)] \quad (2.9a)$$

Expresso em termos do novo conjunto de coordenadas  $\{v_{\alpha}(\vec{k})\}$ , o potencial (2.2a) fica:

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha\beta} v_{\alpha}^{\dagger}(\vec{k}) D_{\alpha\beta}(\vec{k}) v_{\beta}(\vec{k}), \quad (2.10a)$$

usando-se a expressão (2.8a) e

$$D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_{\ell''} D_{\alpha\beta}(\ell'') \exp[-i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell'')]$$

com  $\ell'' = \ell - \ell'$ , já que o potencial depende somente da posição relativa dos núcleos. Da mesma forma, a energia cinética (2.2b) fica

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha} p_{\alpha}^{\dagger}(\vec{k}) p_{\alpha}(\vec{k}) \quad (2.10b)$$

com

$$p_{\alpha}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} p_{\alpha}(\ell) \exp[+i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell)] \quad (2.9b)$$

que é a transformação inversa para os momentos, semelhante à (2.9a) para as coordenadas.

Na expressão (2.10a) o potencial apresenta termos em que aparecem produtos de duas coordenadas de um mesmo núcleo ( $v_{\alpha}^{\dagger} v_{\beta}$ ). Introduzamos então um novo conjunto de coordenadas  $\{Q(j)\}$  ( $j=1,2,3$ ) pela transformação

$$Q_j(\vec{k}j) = \sum_{\alpha} e_{\alpha}(\vec{k}j) v_{\alpha}(\vec{k})$$

Para determinar os coeficientes  $e_{\alpha}(\vec{k}j)$  da transformação, consideremos o conjunto de três equações

$$\omega^2(\vec{k}) e_{\alpha}(\vec{k}) = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{k}) e_{\beta}(\vec{k})$$

onde o conjunto  $\{e_{\alpha}(\vec{k})\}$  inclui as incógnitas e  $\omega^2$  será determinado a fim de que o sistema de equações apresente solução não trivial.

O sistema acima é linear e homogêneo de modo que, para que exista solução, o determinante formado pelos coeficientes deve anular-se:

$$|D_{\alpha\beta}(\vec{k}) - \omega^2(\vec{k})\delta_{\alpha\beta}| = 0 \quad (2.11)$$

A eq. (2.11) é uma equação cúbica em  $\omega^2$ , chamada EQUAÇÃO SECULAR; a cada raiz da equação secular  $\omega^2(\vec{k}_j)$  corresponderá um conjunto  $\{e_\alpha(\vec{k})\}$  que representaremos por  $e_\alpha(\vec{k}_j)$ ; desta forma  $\omega^2(\vec{k}_j)$  e os correspondentes  $e_\alpha(\vec{k}_j)$  satisfarão as equações:

$$\omega^2(\vec{k}_j)e_\alpha(\vec{k}_j) = \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\vec{k})e_\beta(\vec{k}_j)$$

O conjunto  $\{e_\alpha(\vec{k}_j)\}$  não é o único possível, pode-se mostrar, entretanto, que é consistente com as equações acima se satisfaz as condições:

$$\sum_\alpha e_\alpha(\vec{k}_j)e_\alpha(\vec{k}_j') = \delta_{jj'} \quad \text{e} \quad \sum_j e_\alpha(\vec{k}_j)e_\beta(\vec{k}_j) = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.12)$$

O conjunto  $\{e_\alpha(\vec{k}_j)\}$  define uma matriz 3x3 (nos índices  $\alpha$  e  $j$ ). As condições acima nos dizem que a matriz é unitária, existindo assim a transformação inversa:

$$v_\alpha(\vec{k}) = \sum_j e_\alpha(\vec{k}_j)Q(\vec{k}_j) \quad (2.13a)$$

Analogamente, teremos para os momenta

$$p_\alpha(\vec{k}) = \sum_j e_\alpha(\vec{k}_j)P(\vec{k}_j) \quad (2.13b)$$

onde  $P(\vec{k}_j)$  é o momentum canonicamente conjugado a  $Q(\vec{k}_j)$ .

Das igualdades (2.6) obtém-se:

$$Q^\dagger(\vec{k}_j) = Q(-\vec{k}_j), \quad P^\dagger(\vec{k}_j) = P(-\vec{k}_j) \quad \text{e} \quad e_\alpha(-\vec{k}_j) = e_\alpha(\vec{k}_j)$$

Expressando em termos das novas coordenadas  $Q(\vec{k}_j)$ , usando as condições (2.12), o potencial (2.10a) escreve-se como

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_j} \omega^2(\vec{k}_j)Q^\dagger(\vec{k}_j)Q(\vec{k}_j).$$

A energia cinética (2.10b) torna-se



$$T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_j} P^\dagger(\vec{k}_j) P(\vec{k}_j)$$

e pelas expressões de  $\Phi$  e  $T$ , vê-se que temos uma soma de MODOS NORMAIS (2).

Usando as transformações (2.13) e (2.9) pode-se calcular as relações de comutação para as novas coordenadas e momenta, obtendo-se facilmente

$$\begin{aligned} [Q^\dagger(\vec{k}_j), P(\vec{k}'_j)] &= i\omega_{\Delta}(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{jj'} \\ [Q(\vec{k}_j), P^\dagger(\vec{k}'_j)] &= -i\omega_{\Delta}(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{jj'} \end{aligned} \quad (2.14)$$

com tôdas as demais relações nulas (não esquecer as igualdades (2.6).  $A$  é definido em (2.7).

A equação de onda para os movimentos nucleares se torna:

$$(T+\Phi-E)\chi = \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_j} P^\dagger(\vec{k}_j) P(\vec{k}_j) + \omega^2(\vec{k}_j) Q^\dagger(\vec{k}_j) \right\} \chi = 0 \quad (2.15)$$

Como o hamiltoniano é uma soma de termos, onde cada termo é um oscilador harmônico simples com frequência angular  $\omega(\vec{k}_j)$ , a função de onda  $\chi$  pode ser separada na forma usual:

$$\chi = \prod_{\vec{k}_j} \chi_{n(\vec{k}_j)}(Q(\vec{k}_j)) \quad (2.16)$$

onde  $n(\vec{k}_j)$  é o número quântico do oscilador  $\vec{k}_j$ .

Em verdade deveríamos escrever  $Q$  em termos de operadores hermitianos  $q_1$  e  $q_2$ , da forma  $Q = (q_1 + iq_2)/\sqrt{2}$  e daí ver-se-ia mais facilmente que o hamiltoniano é uma soma de osciladores, já que surgem produtos do tipo  $Q^\dagger Q$ , ficando o Hamiltoniano como uma soma de termos

$$\sum_{\vec{k}_j} \sum_{\lambda=1}^2 (p_\lambda^2 + \omega^2 q_\lambda^2).$$

Reescrevendo  $Q(\vec{k}_j)$  e  $P(\vec{k}_j)$  da forma

$$Q(\vec{k}_j) = \left[ \frac{\hbar}{2\omega(\vec{k}_j)} \right]^{1/2} \cdot [a^\dagger(-\vec{k}_j) + a(\vec{k}_j)]$$

$$P(\vec{k}_j) = i \left[ \frac{\hbar\omega(\vec{k}_j)}{2} \right]^{1/2} [a^\dagger(-\vec{k}_j) - a(\vec{k}_j)]$$

obtêm-se para os novos operadores:

$$\begin{aligned} [a(\vec{k}_j), a^\dagger(\vec{k}'_j)] &= \Delta(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{jj'} \\ [a(\vec{k}_j), a(\vec{k}'_j)] &= [a^\dagger(\vec{k}_j), a^\dagger(\vec{k}'_j)] = 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

usando as relações de comutação (2.14). O Hamiltoniano fica em termos destes operadores:

$$H = \sum_{\vec{k}_j} \hbar\omega(\vec{k}_j) [a^\dagger(\vec{k}_j)a(\vec{k}_j) + 1/2] \quad (2.18)$$

Esta expressão para o hamiltoniano é semelhante ao da Teoria Quântica de Campos<sup>(5)</sup>, tendo em vista as relações de comutação (2.17). Em particular, seus autovalores serão

$$\sum_{\vec{k}_j} \epsilon(\vec{k}_j) = \sum_{\vec{k}_j} [n(\vec{k}_j) + 1/2] \hbar\omega(\vec{k}_j) \quad (2.19)$$

onde  $n(\vec{k}_j)$  é um inteiro positivo ou zero. Deve ser salientado, entretanto, que

$$u_\alpha(\vec{x}) = \left( \frac{\hbar}{2NM} \right)^{1/2} \sum_{\vec{k}_j} \frac{e_{\alpha}(\vec{k}_j)}{\omega(\vec{k}_j)} [a(\vec{k}_j) - a^\dagger(-\vec{k}_j)] \exp[i\vec{k} \cdot \vec{x}(\vec{x})] \quad (2.20)$$

e que  $a^\dagger$  e  $a$  são os operadores de criação e destruição, respectivamente.

O estado  $\chi$ , eq.(2.16), está, então, determinado pelo número de quanta  $n(\vec{k}_j)$  de energia  $\hbar\omega(\vec{k}_j)$  do modo vibracional  $\vec{k}_j$ . A estes quanta de oscilação chama-se fônons, possuindo eles as mesmas características para vibrações em sólidos do que fótons para vibrações do campo eletromagnético; em particular ambos obedecem a mesma estatística quântica: a estatística de Bose-Einstein e as-

sim o número médio de ocupação de fônons a uma determinada temperatura para um cristal harmônico em equilíbrio térmico é dado pela distribuição de Planck. Ressalve-se que os fônons possuem três polarizações distintas  $j$  para um mesmo vetor de onda  $\vec{k}$  dadas pelo versor  $\hat{e}_\alpha(\vec{k}j)$ .

A descrição das propriedades, principalmente as térmicas, de um cristal que não possui elétrons livres (em especial os CGI) fica reduzida ao estudo do comportamento dos fônons. O problema consiste, então, em resolver a equação secular (2.11), a qual nos dá as RELAÇÕES DE DISPERÇÃO, ou seja,  $\omega$  em função de  $\vec{k}j$ , e a partir daí as propriedades térmicas.

### 3. COMPORTAMENTO TERMODINÂMICO DE CRISTAIS

As propriedades termodinâmicas (macroscópicas) de cristais, como calor específico, equação de estado termodinâmico, expansão térmica, são médias térmicas do movimento das partículas (microscópicas) do cristal. Os potenciais termodinâmicos determinam as propriedades termodinâmicas de um sistema, e segundo a Mecânica Estatística podem ser obtidas se conhecermos os auto-estados de energia do sistema. O ponto de partida é a função partição  $Z$  (1.8) definida como:  $Z = \sum \exp(-H/k_B T)$ . Se representarmos simplesmente por  $|n\rangle$  os auto-estados de Hamiltoniano  $H$ , a função partição será:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n \langle n | \exp(-H/k_B T) | n \rangle \\ &= \sum_i \exp(-\epsilon_i/k_B T) \end{aligned}$$

onde  $\{\epsilon_i\}$  são os autovalores do hamiltoniano do sistema,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta do sistema, o somatório



rio em  $i$  estende-se a todo o conjunto de números quânticos possíveis. A energia livre de Helmholtz  $F$ , é dada pela relação  $F = -k_B T \ln Z$ .

Para um cristal,  $\{e_i\}$  deve ser a soma da energia eletrônica e da energia vibracional dos núcleos. Para cristais isolantes, porém, muitas vezes é necessária uma temperatura muito alta para excitar apreciavelmente estados eletrônicos; podemos recorrer em geral para os elétrons, somente ao seu estado fundamental (com os núcleos na posição de equilíbrio) (+).

Para um cristal harmônico teremos

$$e_n(\vec{k}_j) = \phi_0 + \sum_{\vec{k}_j} \hbar \omega(\vec{k}_j) \{n(\vec{k}_j) + 1/2\}$$

sendo  $\phi_0$  a soma da energia eletrônica no estado fundamental e da energia dos núcleos na posição de equilíbrio.

Para simplificar representemos  $\vec{k}_j$  por um único índice  $i$  e  $\beta_i = \hbar \omega_i / k_B T$ ; a função partição será, então:

$$Z = \sum_{n_i} e^{-\epsilon_i / k_B T} = \exp\{-\phi_0 / k_B T\} \prod_i Z_i$$

com

$$Z_i = \exp(-\hbar \omega_i / 2 k_B T) \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-n_i \beta_i)$$

e a energia livre

$$F = \phi_0 + k_B T \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \beta_i + \ln(1 - e^{-\beta_i}) \right\} \quad (3.1)$$

A partir da energia livre, a energia interna  $E$  do cristal é dada pela relação:

$$E = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

(+) Veja-se o caso do Kriptônio: é necessário uma temperatura da ordem de  $10^4$  °K para excitá-lo ao primeiro estado excitado eletrônico.

onde  $S$  é a entropia. Obtem-se assim para a energia interna:

$$E = \phi_0 + E_{pz} + E_{\text{term}} = \phi_0 + E_{\text{vibr}}$$

com

$$E_{pz} = \frac{1}{2} \sum_i \hbar \omega_i \quad \text{e} \quad E_{\text{term}} = k_B T \sum_i \frac{\beta_i}{e^{\beta_i} - 1}$$

sendo respectivamente a energia do ponto zero e a energia térmica pois para  $T = 0^{\circ}\text{K}$  temos  $E_{\text{term}} = 0$ ; a soma de ambos é a energia vibracional  $E_{\text{vibr}}$  do cristal.

Segundo a primeira seção, vê-se que  $\phi_0$  depende somente da distância interatômica (ou volume) na AA, bem como as frequências  $\omega_i$ . Quando se lança mão da dependência de  $\phi_0$  e  $\omega_i$  na distância interatômica, tem-se a chamada APROXIMAÇÃO QUASIHARMÔNICA (AQ), mas sem considerar termos de ordem maior que a segunda na expansão do potencial efetivo, quando então AA passa a chamar-se APROXIMAÇÃO NÃO-HARMÔNICA (AN).

Conforme citamos, propriedades termodinâmicas podem ser expressas recorrendo a  $F$  e em particular o calor específico a volume constante,  $C_v$ , de grande importância no estudo da dinâmica da rede, é dado por:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = k_B \sum_i \frac{\beta_i^2}{(e^{\beta_i} - 1)^2}$$

A equação de estado, que relaciona as variáveis de estado  $v$ ,  $T$  e a pressão  $p$  obtém-se a partir da relação termodinâmica:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T = -\frac{d\phi_0}{dv} - \sum_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta_i} - 1}\right) \frac{d\hbar\omega_i}{dv} \quad (3.2)$$

Como  $\omega_i$  e  $\phi_0$  são funções de  $v$ , a expressão acima é a relação entre  $p$ ,  $v$  e  $T$ . Entretanto é mais conveniente introduzir, ao invés da derivada da frequência, a quantidade adimensional:

$$\gamma_j = - \frac{d \ln \omega_j}{d \ln v}$$

Se admitimos porém que todos  $\gamma_j$  são iguais e iguais a uma constante  $\gamma$ , chamada constante de Grüneisen, teremos para a equação de estado:

$$pv + v \frac{d\phi_0}{dv} = \gamma \sum \text{vibr}$$

Suponhamos conhecidas as relações de dispersão  $\omega = \omega(\vec{k}_j)$ ; se tentássemos calcular alguma propriedade termodinâmica de um cristal teríamos um somatório com um número assombroso de termos. Para um espécime macriscópico entretanto o que importa não são tanto as frequências individuais mas o número de frequências  $\Delta G(\omega)$  que caem dentro de um particular intervalo de frequências  $(\omega, \omega + \Delta\omega)$  ou a densidade de estados por intervalo de frequência definida como:

$$g(\omega) \Delta\omega = \frac{\Delta G(\omega)}{N}$$

e, em termos mais rigorosos, quando  $\Delta\omega$  for um infinitésimo a densidade de estados  $f(\omega)$ :

$$f(\omega) = \frac{1}{N} \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta\omega}$$

Como os pontos permitidos na primeira zona de Brillouin estão distribuídos uniformemente com uma densidade  $(La/2\pi)^3$  (veja-se expressão (2.4)). Tem-se

$$\Delta G = \frac{v}{(2\pi)^3} \int d^3k$$

onde a integração estende-se sobre o volume no espaço recíproco contido entre as superfícies de frequência constante  $\omega$  e  $\omega + \Delta\omega$ . Como temos três ramos distintos ( $j = 1, 2, 3$ ) devemos, evidentemente, levá-los em conta; assim, a densidade de estados por intervalo de frequência será



$$f(\omega) = \frac{V}{8\pi^3 N} \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \sum_j \int_{\omega < \omega(\vec{k}, j) < \omega + \Delta\omega} d^3\vec{k} = \frac{1}{8\pi^3} \int k^2 \frac{dk}{d\omega} d\Omega \quad (3.3)$$

Segue imediatamente das condições sobre os graus de liberdade do sistema que:

$$\int_0^{\infty} d\omega f(\omega) = 3$$

Podemos agora expressar o calor específico como:

$$C_V = k_B \int \frac{(\hbar\omega/k_B T)^2}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} f(\omega) d\omega \quad (3.4)$$

O primeiro modelo a ser formulado para o calor específico - Modelo de Einstein - consistia em que todas as partículas do cristal vibravam com uma mesma frequência  $\omega_E$  e assim,

$$f(\omega) = 3\delta(\omega - \omega_E).$$

No entanto, um modelo mais realístico - Modelo de Debye - supõe

$$f(\omega) \propto \omega^2,$$

bem como uma frequência de corte  $\omega_D$ , a fim de que

$$\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = 3.$$

Este modelo trata o cristal como um meio contínuo elástico, e a única conotação de seu aspecto cristalino está na frequência de corte  $\omega_D$ ; o calor específico pode ser obtido facilmente

$$C_V = 9Nk_B (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \xi^3 \frac{e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi \quad (3.5)$$

sendo  $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ , um parâmetro característico do cristal chamado TEMPERATURA DE DEBYE. Convém notar que o único parâmetro particular sobre a dinâmica da rede é  $\theta_D$ .

A variação do calor específico com a temperatura está muito próxima da expressão (3.4), em particular a variação com  $T^3$  para baixas temperaturas. Quando o calor específico calculado exa-

tamente por (3.3) ou medido experimentalmente desviar-se do valor dado em (3.5) costuma-se ainda assim usar tal expressão, com  $\Theta_D$  função de temperatura.

O módulo de compressão  $K$ , sendo definido como

$$K = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T,$$

em termos da energia livre  $F$ , é dado por

$$K = V \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T, \quad (3.6)$$

vendo-se que na AH  $K$  é nulo, pois  $F$  não depende de  $V$ , o que não acontece na AQ. A expansão térmica  $B$  também é nula na AH, já que

$$B = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.7)$$

mas somente na AH a mesma pode ser tratada satisfatoriamente.

#### 4. RELAÇÕES DE DISPERSÃO E CALOR ESPECÍFICO PELO MÉTODO DAS CONSTANTES ELÁSTICAS

Dissemos antes que quando se conhece a forma explícita do potencial pode-se calcular, a partir da equação secular, as relações de dispersão para um cristal e, conseqüentemente, suas propriedades termodinâmicas. A partir do método da onda longa, porém, podemos calcular as relações de dispersão e o calor específico, independente de conhecermos a forma do potencial, que é o propósito do presente parágrafo.

O método da onda longa <sup>(1)</sup> consiste essencialmente em comparar ondas elásticas (sonoras) em um meio elástico, obtidas a partir da teoria da elasticidade, com as ondas cristalinas com vetores de onda na vizinhança da origem, ou seja, para o limite  $k \rightarrow 0$  (o que evidentemente corresponde a ondas longas). Ressalva-se pa-

ra um cristal que apresente também modos vibracionais óticos cuja frequência não tende a zero com  $k \rightarrow 0$ , só devemos usar os modos que tendem a zero com  $k \rightarrow 0$  (modos acústicos); que não é o presente caso, já que estamos tratando de cristais monoatômicos cúbicos. Note-se, outrossim, que o modelo de Debye usa uma aproximação semelhante. Poderemos expressar, então, os parâmetros microscópicos em termos das constantes elásticas macroscópicas, que podem ser obtidas através de medidas da velocidade do som.

As mudanças de tamanho e forma de um sólido elástico<sup>(6)</sup> podem ser representadas por deformações  $e_{mn}$ , onde  $m, n = 1, 2, 3$  representam os eixos cartesianos  $x, y$  e  $z$  respectivamente; se  $\mu_1, \mu_2$  e  $\mu_3$  forem as componentes de pequenos deslocamentos de um ponto a partir de sua posição de equilíbrio devido às deformações pode-se definir os  $e_{mn}$  como

$$e_{mn} = \frac{\partial \mu_m}{\partial x_m} \quad (4.1a), \quad e_{mn} = \frac{\partial \mu_m}{\partial x_n} + \frac{\partial \mu_n}{\partial x_m} \quad (4.1b)$$

podendo-se ver em (4.1a) "deformações específicas" e em (4.1b) "ângulos de deformações".

Quando ocorrem deformações, o arranjo dos átomos correspondente ao estado de equilíbrio térmico muda e o corpo abandona seu estado inicial de equilíbrio. Aparecerão então forças que tenderão a fazer com que o corpo volte ao estado de equilíbrio; tais forças internas são chamadas de tensões e são simbolizadas por  $S_{mn}$ . Evidentemente  $S_{mm}$  representará uma compressão na direção  $m$  e  $S_{mn}$  representará um torque na direção  $p$  ( $m \neq n \neq p$ ). A lei de Hooke pode ser generalizada

$$S_{mn} = \sum_{rs} C_{rs,mn} e_{rs} \quad (4.2)$$

obtendo-se um sistema de seis equações lineares, pois  $e_{mn} = e_{nm}$  o mesmo acontecendo com  $S_{mn}$  (4).



Se o processo de deformação for isotérmico e reversível, o aumento de energia livre por unidade de volume devido à mudança das deformações de  $e_i$  para  $e_i + de_i$  será:

$$dF_{\text{def}} = \sum_{i,j} c_{ij} e_i de_j$$

para um par de índices  $m, n$  usamos convenientemente um único índice  $i$ . A lei de Hooke (4.2) permite-nos escrever:

$$dF_{\text{def}} = \sum_{i,j} c_{ij} e_i de_j$$

expressão que, integrada, dará a energia de deformação (evidentemente  $c_{ij} = c_{ji}$ ):

$$F_{\text{def}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} c_{ij} e_i e_j$$

Como estamos estudando cristais cúbicos, a energia de deformação deve manter-se invariante frente às simetrias do cubo, reduzindo-se às constantes a somente três distintas:

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}$$

$$c_{12} = c_{13} = c_{23}$$

$$c_{44} = c_{55} = c_{66}$$

(4.3)

com todas as demais nulas.

A força "líquida" por unidade de volume na direção 1 será:

$$\frac{\partial S_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial S_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial S_{13}}{\partial x_3}$$

que é evidentemente a razão de variação da força através do volume. Se  $\rho$  for a densidade do corpo em questão, a equação de movimento na direção 1 é:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial S_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial S_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial S_{13}}{\partial x_3}$$

Usando (4.1), (4.2) e (4.3) obtêm-se:

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = (c_{11} - c_{12}) \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + c_{12} \left( \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1 \partial x_3} \right) + c_{44} \left( \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1 \partial x_3} \right)$$

não sendo necessário escrever as expressões para as direções 2 e 3, pois mantêm a mesma forma. Essas equações possuem a forma ondulatória, o que nos permite então supor soluções como

$$\vec{u}(\vec{x}, t) = \vec{u}_0 \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)]$$

Substituindo esta expressão nas equações de movimento para as componentes de  $\vec{u}$ , obtêm-se um sistema de equações lineares e homogêneas nas componentes da amplitude  $\vec{u}_0$ . Para que não se tenha uma solução trivial, o determinante dos coeficientes deve anular-se e obtendo-se, desta maneira, a equação secular dum corpo elástico com simetria cúbica:

$$\begin{vmatrix} A(1) - \rho\omega^2 & B(12) & B(13) \\ B(21) & A(2) - \rho\omega^2 & B(23) \\ B(31) & B(32) & A(3) - \rho\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (4.4)$$

$$\text{onde: } A(m) = (c_{11} - c_{44})k_m^2 + c_{44}k^2,$$

$$B(mn) = (c_{12} + c_{44})k_m k_n \quad \text{e}$$

$$k^2 = k_1^2 + k_2^2 + k_3^2$$

Admitindo que a interação entre um átomo e seus vizinhos se dá através de um potencial central e desprezando-se a energia do ponto zero, mostra-se <sup>(1)</sup> que o cristal é isotrópico frente a deformações ou, em termos das constantes elásticas, que  $c_{12} = c_{44}$  (relação de Cauchy).

Supondo que o potencial seja central podemos escrever explicitamente a equação secular da dinâmica da rede (2.11) em termos das derivadas segundas do potencial em relação ao deslocamento.

na posição de equilíbrio. Podemos, ademais, admitir que o potencial seja de curto alcance e considerar interação somente com os vizinhos mais próximos e os seguintes a estes (segundos vizinhos). Então, para o cubo de faces centradas, teremos:

$$D_{12}(110) = \gamma_1, \quad D_{11}(110) = \gamma_1 \quad \text{e} \quad D_{11}(200) = \gamma_2$$

igual para as direções e posições equivalentes. Naturalmente a suposição de que o potencial é central implica em

$$D_{11}(020) = 0, \quad D_{11}(011) = 0 \quad \text{e} \quad D_{12}(101) = 0$$

A equação secular (2.11) leva, então, a:

$$\begin{vmatrix} F(1) - M\omega^2 & G(12) & G(13) \\ G(21) & F(2) - M\omega^2 & G(23) \\ G(31) & G(32) & F(3) - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (4.5)$$

onde

$$F(m) = 2\gamma_1 [2 - \cos k_m a (\cos k_n a + \cos k_p a)] + 4\gamma_2 \sin^2 k_m a$$

$$\text{e} \quad G(mn) = 2\gamma_1 \sin k_m a \cdot \sin k_n a$$

com  $m \neq n \neq p$ . Vê-se de imediato que a equação secular (4.5) é uma equação cúbica em  $\omega^2$  e pode, pois, ter três raízes distintas  $\omega_j$  que correspondem às três possíveis polarizações (duas transversais e uma longitudinal) definidas pelos vetores  $\vec{e}(\vec{k}_j)$ , definidos na seção 2. Para certas direções como a (100), as relações de dispersão para os fônons transversais são idênticas evidentemente. Podemos, contudo, escrever a equação secular (4.5) para pequenos valores de  $k$  e comparar com a eq. (4.4) da teoria da elasticidade. No limite  $k \rightarrow 0$ , a comparação resulta em:

$$(\gamma_1 + 4\gamma_2)/a = c_{11} - c_{44}, \quad \gamma_1/a = c_{44} \quad \text{e} \quad 2\gamma_2/a = c_{12} + c_{44}$$

mostrando que a interação de um átomo com seus vizinhos pode ser dada por propriedades macroscópicas.

Leighton <sup>(7)</sup> foi o primeiro a calcular, detalhadamente,



a densidade de estados e o calor específico para o fcc usando uma analogia mecânica. Como o cubo possui 48 elementos de simetria (e que se reflete na equação secular), as relações de dispersão podem ser estudadas somente dentro de um conveniente ângulo sólido de  $1/48$  do ângulo sólido total que envolve a origem da primeira zona de Brillouin; como para os planos de simetria a equação secular pode ser fatorada em um termo quadrático e um linear em  $\omega^2$ , Leighton calculou numericamente para estas direções e interpolou para outras direções, pois as superfícies de frequência constante devem encontrar tais planos perpendicularmente. Vê-se facilmente da expressão (3.11) que  $f(\omega)$  pode ser calculada encontrando-se o volume encerrado entre duas superfícies de frequência constante consecutivas e depois "derivando-o" em relação a  $\omega$ . Leighton encontrou o volume encerrado entre duas superfícies de frequência constante, modelando as mesmas em gesso e a seguir pesando o bloco de gesso contido entre ambas; obteve êle, assim, a variação do calor específico com a temperatura para  $\gamma_2/\gamma_1 = 0$  e  $\gamma_2/\gamma_1 = -0,1$ .

Tal trabalho é, de certa forma, definitivo dentro dessa aproximação, pois trabalhos posteriores não apresentam aperfeiçoamentos maiores (8) e mesmo atualmente ainda é usado como comparação; assim, Dobbs e Jones (DJ) (9) usaram os cálculos de Leighton para comparar com os dados experimentais existentes para o Argônio com  $\gamma_2/\gamma_1 = 0$ , sendo  $\gamma_1$  obtido a partir da expressão explícita do potencial. A concordância não é boa (da ordem de 20%) que pode ser explicado:

a) pelo alto valor adotado para  $\gamma_1$  em comparação com medidas recentes (10) (15% menor)

b) pela desconsideração da energia do ponto zero, o que faz com que não se aplique mais a relação de Cauchy (10).

$$(c_{12} - c_{44})/c_{12} = 3\%$$

c) por ignorar-se efeitos de forças de três corpos, que também destrói a relação de Cauchy (11).

d) pela presença de efeitos quase-harmônicos, que refletem a dependência na temperatura das constantes elásticas.

Da mesma forma como se pode calcular o calor específico, também se pode calcular as relações de dispersão explicitamente para determinar as direções. Já existem resultados experimentais por espalhamento de neutrons para o Argônio (12) e Kriptônio (13), sendo possível comparar os resultados experimentais com os cálculos teóricos. Tal foi feito recentemente (14) usando uma frequência observada para calcular  $\gamma_1$  e supondo  $\gamma_2/\gamma_1 = -0,1$ . Os resultados encontrados não são satisfatórios. As críticas b), c) e d) feitas ao trabalho de Dú aplicam-se também aqui; ademais há uma inconsistência entre os dois trabalhos, pois o segundo considera interações com os segundos vizinhos enquanto que o primeiro não. Diga-se de passagem, que interações somente com os vizinhos mais próximos ( $\gamma_2 = 0$ ) levam a uma concordância melhor para o calor específico.

É necessário, portanto, fazer considerações mais realísticas.

## 5 - RELAÇÕES DE DISPERSÃO E CALOR ESPECÍFICO COM MODELOS DE POTENCIAIS

O estudo teórico de C.G.I. pode ser estabelecido da seguinte forma: a partir do conhecimento das forças que agem entre dois átomos pode estabelecer-se um potencial e, a partir deste potencial, encontrar a estrutura de equilíbrio em todas as temperaturas e pressões em que a fase sólida existe. O primeiro problema que aparece é o de que o cálculo do potencial é extremamente com-



plicado oferecendo um sério obstáculo para obter-se concordância quantitativa dos cálculos teóricos com os dados experimentais; o que se faz normalmente é usar modelos de potenciais ad hoc, ou seja, simplesmente supõe-se qual deve ser a solução do problema eletrônico. Para maiores detalhes vejam-se os artigos de revisão de Pollack (15) e Horton (16).

O potencial mais comumente usado é o potencial de Lennard-Jones (m,n) que possui a expressão geral

$$\phi(r) = \frac{\epsilon}{n-m} \{n(\tau/r)^m - m(\tau/r)^n\} \quad (5.1)$$

sendo  $r$  a distância entre os dois átomos (o potencial é central), e a profundidade do potencial para os dois átomos na separação de equilíbrio  $\tau$ ;  $m$  e  $n$  são números inteiros, e usualmente adotam-se os valores 12 e 6 respectivamente. Escolhe-se  $n = 6$  porque quando dois átomos de gases nobres bastante afastados se atraem pela interação dipolo-dipolo induzido (calculado por teoria de perturbação em segunda ordem (17)) resulta uma dependência em  $r^{-6}$ , também chamada de interação de van der Waals, pois dá um dos termos de correção da equação dos gases perfeitos que leva à equação de van der Waals. A distâncias pequenas as nuvens eletrônicas dos dois átomos sobrepor-se-ão, o que resulta em uma repulsão que provavelmente conduziria, se calculado, a uma dependência exponencial em  $r$  da forma  $\exp(-r/p)$ . Entretanto, por conveniência de computação, a exponencial é substituída por uma potência bastante alta em  $r$ ; eis porque se usar  $m = 12$ .

Com o potencial de Lennard-Jones (5.1) com  $n=6$  e  $m=12$ , Grindlay e Howard (GH) (18) calculam as relações de dispersão, a densidade de estados e o calor específico na aproximação harmônica para a interação de um átomo com todos os demais vizinhos. O potencial pode então ser escrito como

$$\phi = \frac{1}{2} N \sum_{\mathbf{l}} \frac{\epsilon}{m-n} \{n(\tau/|\vec{x}(\mathbf{l})|)^m - m(\tau/|\vec{x}(\mathbf{l})|)^n\}$$



sendo  $l = a$ , conforme a discussão após as expressões (2.2);  $N$  o número de átomos no cristal, e  $m = 12$  e  $n = 6$ .

A condição para pressão nula aplicada, a  $0^{\circ}\text{K}$ , desprezando-se a energia do ponto zero, leva a equação de estado (3.2) a

$$\frac{\partial \Phi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial V} = 0$$

ou seja,

$$\frac{1}{2} N \frac{1}{6} \{ 6 \times 12 (\pi/a)^{12} S_{12} - 12 \times 6 (\pi/a)^6 S_6 \} = 0$$

que determina a constante de rede  $a$ , a  $0^{\circ}\text{K}$ , sendo

$$S_p = \sum_l (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-p/2}$$

$$S_p^{q_1 q_2 q_3} = \sum_l (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-p/2} l_1^{q_1} l_2^{q_2} l_3^{q_3} \quad (5.2)$$

$$e \quad S_p^{q_1 q_2 q_3}(\vec{k}) = \sum_l (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-p/2} l_1^{q_1} l_2^{q_2} l_3^{q_3} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$l_1 + l_2 + l_3 = \text{par}$ , posto que trabalhamos com um cubo de faces centradas. Tais somas foram consideradas inicialmente por Born e Bradburn (1943), sendo obtidas através da transformação teta. Hoje podem ser calculadas por computadores; veja-se, por exemplo, o trabalho de Wallace e Patrick (19).

Pode-se mostrar que para uma função do tipo  $f(|\vec{x}|)$ , uma expansão em série de Taylor até segunda ordem para pequenos deslocamentos  $\vec{x}$ , dá

$$f(|\vec{x} + \Delta\vec{x}|) = f(|\vec{x}|) + \vec{x} \cdot \Delta\vec{x} + \frac{1}{2} (\Delta\vec{x})^2 \mathcal{D} f(x) + \frac{1}{2} (\vec{x} \cdot \Delta\vec{x})^2 \mathcal{D}^2 f(x)$$

onde

$$\mathcal{D} \equiv \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \quad e \quad x = |\vec{x}|$$

Como o potencial (5.1) tem a forma da função acima, resulta:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_l \frac{\partial^2}{\partial \mu_\alpha(0) \partial \mu_\beta(\vec{x})} \left\{ \frac{N\epsilon}{2} \sum_l \left[ \frac{1}{2}(\vec{k}(\ell) \cdot \vec{u}(\ell)) \cdot \left( \frac{12 \times 14 \tau^{12}}{x(\ell)^{16}} - \frac{2 \times 6 \times 8 \tau^6}{x(\ell)^{10}} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2}(\mu_\ell)^2 \left( \frac{6 \tau^6}{x(\ell)^8} - \frac{2 \times 12 \tau^{12}}{x(\ell)^{14}} \right) \right] \right\} \vec{k} \cdot \vec{r}_l$$

Podemos, desta maneira, escrever a equação secular (2.11) da forma (4.5) com

$$D_{11}(\vec{k}) = \frac{c}{ma_0^3} \left[ 74b^{12} S_{11}^0(\vec{k}) - 48b^6 S_{11}^0(\vec{k}) + 3b^6 S_0(\vec{k}) - 12b^{12} S_{11}(\vec{k}) \right]$$

e

$$D_{12}(\vec{k}) = \frac{c}{ma_0^3} \left[ 74b^{12} S_{11}^0(\vec{k}) - 48b^6 S_{11}^0(\vec{k}) \right]$$

sendo  $b = \tau/a_0$ ; os demais termos possuem forma semelhante.

De posse da equação secular, GH resolveram-na com o auxílio de computadores para 2.791 valores distintos de  $\vec{k}$  em 1/48 da primeira zona de Brillouin. Calcularam a seguir as constantes elásticas, a energia de ligação, a energia do ponto zero e a dependência na temperatura da temperatura de Debye  $\theta_D$  em função dos parâmetros  $\tau$  e  $c$  que aparecem na forma do potencial. Como é usual, usam-se dois valores experimentais para determinar os parâmetros, sendo estes a seguir comparados com outros valores experimentais; os parâmetros escolhidos por GH foram a densidade (diretamente relacionada com  $a_0$ ) e a temperatura de Debye, ambos a  $0^\circ\text{K}$  para o Argônio e o Kriptônio.

Os valores encontrados para a energia do ponto zero e para a energia de ligação para os dois cristais foram bem maiores do que os valores experimentais. Quanto a  $\theta_D$ , abaixo de  $5^\circ\text{K}$  os resultados teóricos são satisfatórios, mas acima de  $5^\circ\text{K}$  diferem dos dados experimentais existentes para o Argônio (20) e Kriptônio (21).

Comparando as relações de dispersão calculadas por GH com as medidas por Daniels et al (7) para o Kriptônio nota-se uma discrepância considerável, mesmo levando em conta a diferença de

densidade entre os dois trabalhos. Comparando, entretanto, as constantes elásticas para o Argônio com as medidas experimentais (10) obtêm-se uma concordância razoável, provavelmente devido ao fato de tomar-se como valor experimental a temperatura de Debye a 0°K; mas como o modelo usado é harmônico não existe variação das mesmas com a temperatura.

A primeira ressalva que pode ser levantada ao trabalho de GH (além das já citadas relativas ao trabalho de Leighton), refere-se à forma da parte repulsiva do potencial. Gupta e Dayal (GD) (22), por exemplo, usam um potencial (exp.6) da forma

$$\phi(r) = AB \exp(-r/\rho) - Ar^{-6}$$

para calcular propriedades termodinâmicas dos CGI. Apresentaremos os trabalhos de GD apenas em seus aspectos gerais, pois os mesmos não nos parecem inteiramente consistentes.

Pela expressão do potencial, vê-se que são necessários três resultados experimentais para determinar os parâmetros A, B e  $\rho$ . GD usam três condições de equilíbrio, a saber: a energia de ligação, pressão e módulo de compressão do cristal a 30°K. Levando em conta a energia do ponto zero, como ilustração, a equação para a pressão, é dada por

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T=0^{\circ}K} = -\frac{1}{6\sqrt{2}r_0} \phi_{x=a_0} - \frac{1}{6\sqrt{2}Nr_0^6} \sum_{\vec{k}_j} \frac{\partial h\omega_j(\vec{k})}{\partial r} \Big|_{x=a_0} = 0, \text{ que}$$

substituí a condição de que o potencial seja mínimo na situação de equilíbrio E obtendo, então, um sistema de equações transcendentais em que ocorrem derivadas do tipo:

$$\sum_{\vec{k}_j} \frac{\partial \omega_j(\vec{k})}{\partial r} \text{ e } \sum_{\vec{k}_j} \frac{\partial^2 \omega_j(\vec{k})}{\partial r^2}$$

e como não é possível resolvê-las, pois os modos normais deveriam ser conhecidos, GD usam resultados da constante de Grüneisen dos



trabalhos de Horton (23,24). Resolvem, assim, a equação secular, da mesma forma que GH, para 1.000 pontos distintos.

Embora usando uma parte repulsiva mais realística para o potencial, GD obtêm concordâncias melhores do que GH; para o Argônio há uma concordância para temperaturas médias, que pode ser considerada fortuita, pois nessa região efeitos quase-harmônicos já têm um papel preponderante.

Na aproximação harmônica, o método mais eficaz é certamente o método de Houston modificado, desenvolvido por Horton e Schiff (23) e aplicado ao CGI por Horton e Leech (HL) (24).

O método de Houston (25) consiste em essencialmente resolver exatamente a equação secular para um determinado número de direções  $\theta_s, \phi_s$  e assim obter a densidade de estados por ângulo sólido  $F(\omega, \theta_s, \phi_s)$  para estas mesmas direções. A mesma pode ser expandida em termos de uma soma de harmônicos esféricos que apresentem a mesma simetria do cristal

$$F(\omega, \theta_s, \phi_s) = \sum_m f_m(\omega) Y_m(\theta_s, \phi_s)$$

Em particular, para o cubo temos os chamados harmônicos cúbicos. Se resolvermos a equação secular para M direções distintas e se fizermos uma expansão usando M esféricos cúbicos, teremos um sistema de M equações lineares com M incógnitas  $f_m$ . Interessa fundamentalmente resolver a equação para  $f_0(\omega)$ , pois:

$$f(\omega) = \int F(\omega, \theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi f_0(\omega) Y_0,$$

obtendo-se assim a densidade de estados por intervalo de frequência. Quanto maior for o número de direções M, maior será a precisão do método.

Ainda para o cubo, se tomássemos  $M = 3$  e as direções fossem (100), (11) e (111) teríamos:

$$f(\omega) = \frac{4\pi}{35} \{10f_{100}(\omega) + 16f_{110}(\omega) + 9f_{111}(\omega)\}$$

vendo-se que o método dá um peso próprio a cada direção da rede recíproca, o que é preferível aos métodos anteriores que meramente tomam um grande número de pontos sem importar-se especificamente com a direção. Em termos mais gerais, teríamos:

$$f(\omega) = \sum_{\alpha j} b_{\alpha} \left( k^2 \frac{dk}{d\omega} \right)_{\alpha j}$$

onde  $b_{\alpha}$  especifica os coeficientes de cada direção  $\alpha$ .

Entretanto, o método de Houston apresenta algumas dificuldades. Como para determinadas direções existirão fônons com velocidade de grupo  $d\omega/dk$  nula, resultam valores infinito falsos que aparecerão na densidade de estados. Outra dificuldade é que o método admite a primeira zona de Brillouin como uma esfera, o que pode resultar em má aproximação quando a primeira zona for muito diferente em forma de uma esfera e que ademais não é adequado para computação.

Como o interesse fundamental não é o cálculo da densidade de estados, mas propriedades termodinâmicas, como o calor específico, teríamos

$$C_V = C_V^{esf} + \Delta(T),$$

com

$$C_V^{esf} = \frac{k_B}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha j} b_{\alpha} \int_0^{k^{max}} k^2 dk Z(\xi_{\alpha j}),$$

$$Z(\xi) = \frac{\xi^2 \ell^{\xi}}{(\ell^{\xi} - 1)^2}$$

$$e \quad \xi_{\alpha j} = \hbar \omega_{\alpha j} / k_B T$$

$k^{max}$  é o raio de uma esfera com o mesmo volume da primeira zona de Brillouin, e  $\Delta(T)$  é a diferença entre integrais acima na região em que a esfera e a primeira zona não se sobrepõem, o que pode ser facilmente calculado em primeira aproximação, já que sua contribuição não excede nunca a 3%.

Usando o método de Houston modificado, HL fazem um estudo sistemático adotando o potencial de Lennard-Jones da forma (m,6) fazendo variar o valor de m de 10 a 14, bem como o número de átomos vizinhos que interagem, considerando a interação somente com os primeiros vizinhos (1V), com estes e os segundos (2V) e com todos os vizinhos (TV) para todos os CGI, com duas condições de equilíbrio para determinar os parâmetros  $\epsilon$  e  $\tau$  que entram na expressão do potencial, a saber: a energia de ligação e a distância interatômica a 0°K. Como incluem a energia do ponto zero, HL usam o método dos momentos de Montroll (26) para calcular a soma das frequências dos fônons, pois dada uma função de uma matriz (no nosso caso a matriz dinâmica da rede recíproca  $D(\vec{k})$ ) e seus autovalores, (no nosso caso  $\omega_j^2(\vec{k})$ ) vale a relação:

$$\sum_{\vec{k}} \text{Tr} f(D(\vec{k})) = \sum_{\vec{k}_j} f(\omega_j^2(\vec{k})).$$

O momento  $U_{2n}$  (com n inteiro positivo ou negativo) é dado por

$$U_{2n} = \frac{1}{3N} \int_0^{\infty} \omega^{2n} f(\omega) d\omega \quad (5.3)$$

e pode ser obtido sem se conhecer a densidade de estados, pois

$$U_{2n} = \frac{1}{3N} \sum_{\vec{k}_j} \omega_j^{2n}(\vec{k}) = \frac{1}{3N} \sum_{\vec{k}} \text{Tr} D^n(\vec{k}).$$

Como a equação secular pode ser facilmente calculada para diversos valores de m e vários números de vizinhos que interagem (\*) pode-se escrever as condições de equilíbrio. Como ilustração, para a energia de ligação  $E_0$ , teremos:

$$-NE_0 = F(0) = \frac{1}{2} N \sum_{\ell} \phi_{(m,6)}(\ell) \vec{x}(\ell) + kh(U_2)^{1/2}$$

(\*) Não apresentaremos este trabalho por ser em tudo semelhante ao trabalho de GH, com a ressalva de que conforme o número de vizinhos em questão as somas  $S_p^q, q_2^q$ , devem ser truncadas.



O segundo termo da soma é a energia do ponto zero que em princípio seria  $\frac{3}{2}kU_1$ , mas como  $U_1$  não é definido em (5.3), usando-se interpolação de Lagrange (27) chega-se a  $K\hbar(U_2)^{1/2}$  com  $K = 1,0223$ .

Para a pressão (nuia) teremos outra equação semelhante a (3.2), e com as duas equações podemos encontrar os parâmetros  $\epsilon$  e  $\tau$  da expressão do potencial.

A partir daí, HL calculam as relações de dispersão e o calor específico para todos os CGI com os diversos  $m$  e número de vizinhos. Dos resultados vê-se que variam bastante tanto com a forma da parte repulsiva do potencial, como com o número de vizinhos utilizados. Entretanto, nenhuma combinação destes fatores resulta em boa concordância com resultados experimentais para o calor específico em uma faixa extensa de temperatura. Um fato importante a notar é que pondo tôdas as curvas sob "forma reduzida" há uma maior discrepância para o Neônio pois efeitos da energia do ponto zero são mais acentuados neste do que nos outros CGI.

Evidentemente, teorias quasi-harmônicas devem levar a "melhores" resultados do que teorias essencialmente harmônicas, principalmente a baixas temperaturas, mas é nesta região que a aproximação harmônica pode ter alguma justificativa. Por esta razão sô citaremos o recente trabalho de Gupta (28) usando o potencial (exp,6) e considerando a energia do ponto zero e a dependência no volume. Isto implica em cada temperatura usar a distância interatômica própria. Como Gupta usa poucos pontos no espaço recíproco e os dados experimentais sôbre a expansão térmica são bastante imprecisos, os resultados obtidos levam a concordância semelhante à de GH e de HL, ou seja, são necessários outros aprimoramentos.

Mesmo com mais de um modelo de potencial, não encontramos nas AH e AQ completa concordância com os dados experimentais.

Uma primeira justificativa que surge é a de haver-se desprezado as atrações dipolo-quádrupolo induzidas que poderiam contribuir, mas estas forças, se calculadas (aproximadamente, é claro) seriam bem menores <sup>(29)</sup> do que a atração dipolo-dipolo e já que usamos um potencial "efetivo" elas estão incluídas nesta última.

Outra possibilidade seria ligada à presença de atração dipolo-dipolo-dipolo, que faz com que o potencial não seja central. As complicações de cálculo com potências não centrais seriam enormes, e por isso não se tentou este caminho. Como, porém, existem medidas da variação das constantes elásticas em função da temperatura mostrando que o cristal não é isotrópico, ( $c_{12} \neq c_{44}$ ) poder-se-ia incluir na equação secular de Leighton mais uma constante de força (angular) e resolvê-la, usando para cada temperatura os valores experimentais das constantes elásticas. Ter-se-ia, dentro de um ponto de vista fenomenológico, um critério para verificar se este é um caminho mais eficiente ou não. Pretendemos fazer tal estudo num futuro próximo.

Poderíamos, outrossim, ir mais adiante na expansão do potencial com produto de três e/ou quatro deslocamentos caíndo na AN. Nas próximas seções apresentaremos e estudaremos a dinâmica da rede na AN.

## 6. APROXIMAÇÃO NÃO-HARMÔNICA

Na seção 2 estudamos a dinâmica da rede usando o potencial (2.2a):

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\ell \ell'} \sum_{\alpha \beta} D_{\alpha \beta}(\ell \ell') v_{\alpha}(\ell) v_{\beta}(\ell')$$

Em outras palavras, admitamos as vibrações cristalinas como harmônicas. Na presente seção, usaremos o potencial (1.9) dado pela AA e como trataremos as parcelas que ocorrem além de (2.2a) como perturbação, estamos em presença de uma outra aproximação (AN). O potencial que usamos é:

$$\begin{aligned} \phi = & \frac{1}{2} \sum_{ll'} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}(ll') v_{\alpha}(l) v_{\beta}(l') + \\ & + \frac{1}{6} \sum_{ll'l''} \sum_{\alpha\beta\gamma} D_{\alpha\beta\gamma}(ll'l'') v_{\alpha}(l) v_{\beta}(l') v_{\gamma}(l'') + \\ & + \frac{1}{24} \sum_{ll'l''l'''} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} D_{\alpha\beta\gamma\delta}(ll'l''l''') v_{\alpha}(l) v_{\beta}(l') v_{\gamma}(l'') v_{\delta}(l''') \end{aligned}$$

com  $D_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $D_{\alpha\beta\gamma\delta}$  generalização da definição de  $D_{\alpha\beta}$ , dado em (2.1) e (2.2).

Trabalhamos assim com o hamiltoniano:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\vec{k}j} H\omega(\vec{k}j) \left[ a^{\dagger}(\vec{k}j) a(\vec{k}j) + 1/2 \right] + \\ & + \frac{H^{3/2}}{2^{3/2} 6\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \sum_{j_1, j_2, j_3} \frac{(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3) D(\vec{k}_1, j_1, \vec{k}_2, j_2, \vec{k}_3, j_3)}{\{\omega(\vec{k}_1, j_1) \omega(\vec{k}_2, j_2) \omega(\vec{k}_3, j_3)\}^{1/2}} \times \\ & \times \prod_{s=1}^3 \left[ a^{\dagger}(\vec{k}_s, j_s) - a(-\vec{k}_s, j_s) \right] + \\ & + \frac{H^2}{2^{7/2} 24N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4} \sum_{j_1, j_2, j_3, j_4} \frac{\Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 + \vec{k}_4) D(\vec{k}_1, j_1, \vec{k}_2, j_2, \vec{k}_3, j_3, \vec{k}_4, j_4)}{\{\omega(\vec{k}_1, j_1) \omega(\vec{k}_2, j_2) \omega(\vec{k}_3, j_3) \omega(\vec{k}_4, j_4)\}^{1/2}} \times \\ & \times \prod_{s=1}^4 \left[ a^{\dagger}(\vec{k}_s, j_s) - a(-\vec{k}_s, j_s) \right] \end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned} D(\vec{k}_1, j_1, \vec{k}_2, j_2, \vec{k}_3, j_3) = & \sum_{ll'l''} \sum_{\alpha\beta\gamma} D_{\alpha\beta\gamma}(ll'l'') e_{\alpha}(\vec{k}_1, j_1) e_{\beta}(\vec{k}_2, j_2) e_{\gamma}(\vec{k}_3, j_3) \times \\ & \times \exp\{i \vec{k}_1 \cdot \vec{x}(l) + \vec{k}_2 \cdot \vec{x}(l') + \vec{k}_3 \cdot \vec{x}(l'')\} \end{aligned}$$

$D(\vec{k}_1, j_1, \vec{k}_2, j_2, \vec{k}_3, j_3, \vec{k}_4, j_4)$  apresenta uma expressão semelhante



O hamiltoniano consiste de uma parte não perturbada  $H_0$ , (primeira parcela) e de uma perturbação  $gH_3 + g^2H_4$  (segunda e terceira parcelas).  $H_0$  consiste na energia cinética dos átomos e a parte quasi-harmônica do potencial. Assim:

$$H = H_0 + gH_3 + g^2H_4$$

Não muito próximo ao ponto de fusão a maior parte da interação entre os átomos no cristal está contida na parte harmônica (ou quasi-harmônica) do potencial e os termos  $H_3$  e  $H_4$  são "pequenas perturbações"; daí a introdução do parâmetro  $g$ , significando que termos em  $g$  maiores que  $g^2$  podem ser desprezados. Ao fim dos cálculos faremos  $g = 1$ , pois é meramente um parâmetro auxiliar.

Já que queremos estudar o comportamento termodinâmico, devemos calcular a energia livre a partir do hamiltoniano  $H$ . A resolução de tal problema foi proposta por Leibfreid (30) e Nakajima (31) e resolvida por Ludwig em 1958; a partir de então vários métodos distintos foram propostos. Deter-nos-emos no método desenvolvido por Maradulin et al (32).

A função partição é:

$$Z = T_r \int e^{-\beta(H_0 + gH_3 + g^2H_4)}$$

com  $\beta = 1/k_B T$ , para expandir  $Z$ , recorramos ao operador

$$R(\lambda) = e^{-\lambda\beta(H_0 + gH_3 + g^2H_4)}$$

e derivêmo-lo em relação a  $\lambda$ . Obteremos, então:

$$\frac{dR(\lambda)}{d\lambda} = -\beta(H_0 + gH_3 + g^2H_4)R(\lambda).$$

Esta equação é semelhante a que o operador evolução  $U$  da Mecânica Quântica satisfaz com a substituição de  $i\hbar t$  por  $\lambda$  (5):

$$\frac{\partial \bar{U}(t, t_0)}{\partial t} = -\bar{H}_1(t)\bar{U}(t, t_0)$$

onde o sinal sobreposto aos operadores significa que estão na representação de interação, e  $H_1$  é a parte de perturbação do hamiltoniano.

A solução da equação para  $R(\lambda)$ , por expansão até segunda ordem é

$$R(\lambda) = e^{-\beta H_0} \left\{ 1 - \beta \int_0^\lambda d\lambda' e^{\lambda' \beta H_0} (gH_3 + g^2 H_4) e^{-\lambda' \beta H_0} + \right. \\ \left. + \beta^2 \int_0^\lambda d\lambda' \int_0^\lambda d\lambda'' e^{\lambda' \beta H_0} (gH_3 + g^2 H_4) e^{-\lambda' \beta H_0} e^{\lambda'' \beta H_0} (gH_3 + g^2 H_4) \times \right. \\ \left. \times e^{-\lambda'' \beta H_0} \right\}$$

e a função partição será

$$Z = \text{Tr} R(1)$$

Se adotarmos como estados, os definidos em (2.16) simbolizados simplesmente por  $|n\rangle$ , os elementos de matriz de  $H_0$  serão diagonais, enquanto os de  $H_3$  não apresentam elementos diagonais. Já que tomamos termos até a ordem  $g^2$ , podemos escrever a função partição na forma:

$$Z = Z_0 + g^2 Z_1 + g^4 Z_2$$

sendo

$$Z_0 = \text{Tr} e^{-\beta H_0}$$

$$Z_1 = -\beta \text{Tr} e^{-\beta H_0} \int_0^1 d\lambda' e^{\lambda' \beta H_0} H_3 e^{-\lambda' \beta H_0}$$

$$e Z_2 = \beta^2 \text{Tr} e^{-\beta H_0} \int_0^1 d\lambda' \int_0^\lambda d\lambda'' e^{\lambda' \beta H_0} H_3 e^{-(\lambda' - \lambda'') \beta H_0} H_3 e^{-\lambda'' \beta H_0}$$

$Z_0$  já foi calculado na seção 3. Outrossim:

$$Z_2 = \beta^2 \sum_{nn'} \langle n | e^{-\beta H_0} \int_0^1 d\lambda' \int_0^\lambda d\lambda'' e^{\lambda' \beta H_0} H_3 e^{-(\lambda' - \lambda'') \beta H_0} | n' \rangle \langle n' | H_3 e^{-\lambda'' \beta H_0} | n \rangle$$

da expressão acima obtém-se facilmente:

$$Z_2 = \beta \sum_{nn'} \frac{\langle n | H_3 | n' \rangle \langle n' | H_3 | n \rangle}{\epsilon_{n'} - \epsilon_n} e^{-\beta \epsilon_n}$$

Analogamente

$$Z_1 = -\beta \sum_n \langle n | H_4 | n \rangle e^{-\beta \epsilon_n}$$

A energia livre  $F$  é

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} \ln Z_0 (1 + Z_1/Z_0 + Z_2/Z_0),$$

e até termos da ordem de  $g^2$  teremos

$$F = F_0 - (g^2/\beta) [Z_1/Z_0 + Z_2/Z_0], \quad (6.1)$$

onde  $F_0$  é a energia livre harmônica. Para obtermos a expressão final para energia livre devemos calcular a seguir os elementos de matriz de  $H_3$  e  $H_4$ .

Para  $H_3$ , os únicos elementos não nulos serão:

$$\begin{aligned} \langle n' | H_3 | n \rangle = & \frac{\hbar}{2^{3/2} \delta \sqrt{N}} \frac{\Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3) D(\vec{k}_1 j_1, \vec{k}_2 j_2, \vec{k}_3 j_3)}{\omega(\vec{k}_1 j_1) \omega(\vec{k}_2 j_2) \omega(\vec{k}_3 j_3)^{1/2}} \times \\ & \times \left\{ -[(n_1+1)(n_2+1)(n_3+1)]^{1/2} \delta_{n'_1, n_1+1} \delta_{n'_2, n_2+1} \delta_{n'_3, n_3+1} \right. \\ & + [(n_1+1)(n_2+1)n_3]^{1/2} \delta_{n'_1, n_1+1} \delta_{n'_2, n_2+1} \delta_{n'_3, n_3-1} + \text{dois termos similares} - \\ & - [(n_1+1)n_2n_3]^{1/2} \delta_{n'_1, n_1+1} \delta_{n'_2, n_2-1} \delta_{n'_3, n_3-1} - \text{dois termos similares} + \\ & \left. + [n_1n_2n_3]^{1/2} \delta_{n'_1, n_1-1} \delta_{n'_2, n_2-1} \delta_{n'_3, n_3-1} \right\} \end{aligned}$$

onde colocamos  $n_s$  por  $n(\vec{k}_s j_s)$ . Como cada uma das parcelas corresponde a uma transição distinta, a expressão para  $Z_2$  fica:



$$Z_2 = \beta \frac{3 \hbar}{288N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \sum_{j_1, j_2, j_3} \frac{\Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3) |D(\vec{k}_1 j_1, \vec{k}_2 j_2, \vec{k}_3 j_3)|^2}{\omega(\vec{k}_1 j_1) \omega(\vec{k}_2 j_2) \omega(\vec{k}_3 j_3)} \sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_s} \times$$

$$\times \left[ \frac{(n_1+1)(n_2+1)(n_3+1)}{\mathcal{H}[\omega(\vec{k}_1 j_1) + \omega(\vec{k}_2 j_2) + \omega(\vec{k}_3 j_3)]} + \frac{3(n_1+1)(n_2+1)n_3}{\mathcal{H}[\omega(\vec{k}_1 j_1) + \omega(\vec{k}_2 j_2) - \omega(\vec{k}_3 j_3)]} + \right.$$

$$\left. + \frac{3(n_1+1)n_2 n_3}{\mathcal{H}[\omega(\vec{k}_1 j_1) - \omega(\vec{k}_2 j_2) - \omega(\vec{k}_3 j_3)]} - \frac{n_1 n_2 n_3}{\mathcal{H}[\omega(\vec{k}_1 j_1) + \omega(\vec{k}_2 j_2) + \omega(\vec{k}_3 j_3)]} \right]$$

onde 3 é o número de permutações possíveis dos  $n_s$ .

Usando a propriedade de que

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\beta} = \frac{e^{-\beta}}{(1-e^{-\beta})^2}$$

após algumas manipulações algébricas resulta:

$$Z_2/Z_0 = \frac{3\hbar}{48N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \sum_{j_1, j_2, j_3} \frac{\Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3) |D(\vec{k}_1 j_1, \vec{k}_2 j_2, \vec{k}_3 j_3)|^2}{\omega(\vec{k}_1 j_1) \omega(\vec{k}_2 j_2) \omega(\vec{k}_3 j_3)} \times$$

$$\times \left[ \frac{1 - e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)}}{\omega(\vec{k}_1 j_1) + \omega(\vec{k}_2 j_2) + \omega(\vec{k}_3 j_3)} + 3 \frac{e^{-\beta \epsilon_3} - e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2)}}{\omega(\vec{k}_1 j_1) + \omega(\vec{k}_2 j_2) - \omega(\vec{k}_3 j_3)} \right] \prod_{s=1}^3 (1 - e^{-\beta \epsilon_s}) \quad (6.2)$$

Os elementos de matriz diagonal para  $H_4$  não nulos são somente aqueles em que os fônons criados são os mesmos destruídos, ou seja

$$\langle n | a^\dagger(\vec{k}_1 j_1) a^\dagger(\vec{k}_2 j_2) a(\vec{k}_1 j_1) a(\vec{k}_2 j_2) | n \rangle$$

Então:

$$Z_2/Z_0 = \frac{\hbar}{32N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \sum_{j_1, j_2} \frac{D(\vec{k}_1 j_1, \vec{k}_2 j_2, -\vec{k}_1 j_1, -\vec{k}_2 j_2)}{\omega(\vec{k}_1 j_1) \omega(\vec{k}_2 j_2)} \times \frac{1 + e^{-\beta \epsilon_1}}{1 - e^{-\beta \epsilon_1}} \times \frac{1 + e^{-\beta \epsilon_2}}{1 - e^{-\beta \epsilon_2}} \quad (6.3)$$

Finalmente pela fórmula (6.1), usando as expressões (6.2) e (6.3), obtêm-se a energia livre para um cristal na AN. Como ilustração, para altas temperaturas, levando em conta termos até a ordem  $1/T$ , a energia livre será:

$$\begin{aligned}
F(T) = & k_B T \sum_{\vec{k}_j} \ln \frac{\hbar \omega(\vec{k}_j)}{k_B T} + \frac{k_B T}{24} \sum_{\vec{k}_j} \frac{\hbar \omega(\vec{k}_j)}{k_B T}^2 + \\
& + \frac{(k_B T)^2}{8N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \sum_{j_1, j_2} \frac{D(\vec{k}_1, j_1, \vec{k}_2, j_2, -\vec{k}_1, j_1, -\vec{k}_2, j_2)}{\omega^2(\vec{k}_1, j_1) \omega^2(\vec{k}_2, j_2)} \times \\
& \times \left( 1 + \frac{1}{6} \frac{\hbar \omega(\vec{k}_1, j_1)}{k_B T} - \frac{(k_B T)}{12N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \sum_{j_1, j_2, j_3} \frac{\Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3) |D(\vec{k}_1, j_1, \vec{k}_2, j_2, \vec{k}_3, j_3)|^2}{\omega^2(\vec{k}_1, j_1) \omega^2(\vec{k}_2, j_2) \omega^2(\vec{k}_3, j_3)} \right)
\end{aligned}$$

e para  $0^\circ K$ :

$$\begin{aligned}
F(0) = & \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_j} \hbar \omega(\vec{k}_j) + \frac{\hbar^2}{32N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \sum_{j_1, j_2} \frac{D(\vec{k}_1, j_1, \vec{k}_2, j_2, -\vec{k}_1, j_1, -\vec{k}_2, j_2)}{\omega(\vec{k}_1, j_1) \omega(\vec{k}_2, j_2)} - \\
& - \frac{\hbar^2}{48N} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3} \sum_{j_1, j_2, j_3} \frac{\Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3) |D(\vec{k}_1, j_1, \vec{k}_2, j_2, \vec{k}_3, j_3)|^2}{\omega(\vec{k}_1, j_1) \omega(\vec{k}_2, j_2) \omega(\vec{k}_3, j_3)} \frac{1}{\omega(\vec{k}_1, j_1) + \omega(\vec{k}_2, j_2) + \omega(\vec{k}_3, j_3)}
\end{aligned}$$

Na seção 4, para se integrar a diferencial da energia livre de deformações admitimos que o processo fôsse reversível. Mas nas AQ e AN a energia livre de vibração depende das deformações e  $m_n$ . Assim, a integral não toma mais uma expressão simples e faz com que as constantes elásticas dependam da temperatura, o que pode ser verificado pela expressão geral da energia livre.

## 7 - DINÂMICA DA REDE NA APROXIMAÇÃO NÃO HARMÔNICA

A falta de concordância entre os modelos harmônicos e quase-harmônicos e os resultados experimentais incentivou a realização de medidas mais precisas. Os novos resultados diferem, contudo, ainda mais daqueles resultados teóricos, sendo então levantada a possibilidade de efeitos não harmônicos.

O primeiro trabalho levando em conta efeitos não-harmônicos foi feito por Henkel (33) admitindo as vibrações da rede no

modelo de Einstein. O potencial efetivo para uma dada partícula no cristal é

$$U = U_0 + \alpha_1(x^2 + y^2 + z^2) + \alpha_2(x^3 + y^3 + z^3)$$

onde não aparecem termos cúbicos por efeitos de simetria; tal potencial implica em supor que as outras partículas estejam em sua posição de equilíbrio. Como as partículas no modelo de Einstein vibram independentemente uma das outras, Henkel resolveu a equação de movimento tratando a parte não-harmônica do potencial como perturbação ( $\alpha_2$  pequeno). Usando teoria de perturbação em primeira ordem Henkel encontrou para a energia livre do oscilador perturbado

$$F = U_0 + 3Nk_B T \frac{\delta}{2} + 3Nk_B T \ln(1 - e^{-\delta}) + 3N\Delta \frac{e^{\delta} + 1}{(e^{\delta} - 1)^2} \quad (7.1)$$

com

$$\delta = \frac{h}{k_B T} \left\{ (2\alpha_1/M)^{1/2} + \frac{3h}{4M} (\alpha_2/\alpha_1) \right\} \quad (7.2)$$

e

$$\Delta = \frac{3h^2}{4M} (\alpha_2/\alpha_1).$$

Vê-se de imediato que se  $\alpha_2/\alpha_1 = 0$ ,  $\delta$  corresponderá à frequência angular de um oscilador harmônico e  $\Delta = 0$ , ficando  $F$  reduzida à energia livre de  $3N$  osciladores harmônicos.

As constantes  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  das partes harmônicas e não-harmônica foram obtidas a partir da expansão em série do potencial de Lennard-Jones (10,6), e as constantes  $\epsilon$  e  $\tau$  foram obtidas a partir da energia de ligação e da distância interatômica a  $0^\circ\text{K}$ .

Zucker (34) usa o trabalho de Henkel para calcular efeitos não-harmônicos para os CGI, e compara-os com modelos quase-harmônicos. Em particular, calcula a expansão térmica (dependência da densidade na temperatura) a partir da expressão (3.7) igualando a pressão a zero para diversas temperaturas. Os resultados encontrados apresentam, como sempre, uma concordância qualitativa



mas não quantitativa. Para o calor específico, a concordância é ainda menor. Para baixas temperaturas, evidentemente, o modelo de Debye quase-harmônico leva a uma melhor concordância, enquanto, para altas temperaturas, o modelo de Henkel não prevê a dependência linear do calor específico na temperatura (20,21) o que pode ser verificado de imediato a partir da expressão da energia livre, eq.(7.1).

Apresentamos os trabalhos de Henkel e Zucker, não tanto por motivos históricos, mas sim porque nos trabalhos que usam o método de ataque poderoso desenvolvido na seção anterior, as complicações de cálculo que surgem são enormes; considerações matemáticas passam, então, a ter maior importância do que as considerações físicas.

Existem, essencialmente, dois trabalhos importantes sobre a dinâmica da rede dos CGI; o de Wallace (35) e o de Horton e colaboradores (36,37,38). Deter-nos-emos em particular neste último, por nos parecer mais geral e completo.

Esquematizando os resultados da seção anterior, usando teoria de perturbações, levam a energia livre expressa na forma

$$F = F_0 + F_2 + F_3 + F_4$$

onde  $F_0$  é a energia estática do cristal,  $F_2$  é a energia livre quase-harmônica e  $F_3$  e  $F_4$  são as contribuições não-harmônicas que podem ser escritas como

$$F_3 = -Z_0^{-1} \sum_{nn'} e^{-\beta \epsilon_n} |\langle n' | H_3 | n \rangle|^2 / (\epsilon_{n'} - \epsilon_n)$$

e

$$F_4 = Z_0^{-1} \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \langle n | H_4 | n \rangle$$

O cálculo de  $F_3$  e  $F_4$  envolve somas consideráveis; por exemplo, para a energia livre a 0°K temos a presença de somatórios sobre diversos vetores de onda, com a restrição de que a soma dos

mesmos deve ser um vetor da rede recíproca.

Para um potencial central com interação somente com os IV, teríamos

$$\begin{aligned}
 D(\vec{k}_1 j_1, \vec{k}_2 j_2, \vec{k}_3 j_3) = & \mathcal{D}^3 \phi \sum_{\ell} \sum_{\alpha\beta\gamma} \{ x_{\alpha}(\ell) e_{\alpha}(\vec{k}_1 j_1) x_{\beta}(\ell) e_{\beta}(\vec{k}_2 j_2) x_{\gamma}(\ell) e_{\gamma}(\vec{k}_3 j_3) S_0(-\vec{k}_1) S_0(-\vec{k}_2) S_0(-\vec{k}_3) \} + \\
 & \mathcal{D}^2 \phi \sum_{\ell} \sum_{\alpha\beta} \{ x_{\alpha}(\ell) e_{\alpha}(\vec{k}_1 j_1) e_{\beta}(\vec{k}_2 j_2) e_{\beta}(\vec{k}_3 j_3) + \\
 & + \text{dois termos similares} \} S_0(-\vec{k}_1) S_0(-\vec{k}_2) S_0(-\vec{k}_3)
 \end{aligned}$$

onde  $S$  é dado por expressões semelhantes à (5.2) e o somatório em  $\ell$  estende-se aos IV.  $D(k_1 j_1, k_2 j_2, -k_1 j_1 - k_2 j_2)$  possui uma expressão semelhante. Vê-se de imediato que a expressão acima quando levada à expressão de  $F_3$ , conduz a cálculos bastante difíceis de resolver mesmo com auxílio de computadores.

Após adimensionar as expressões para  $F_3$  e  $F_6$ , em termos de parâmetros  $a_1, a_2$  e  $a_3$ , que são essencialmente as relações entre as derivadas de diversas ordens do potencial, Feldman e Horton<sup>(36)</sup> calculam a energia livre a 0°K e para o limite de altas temperaturas ( $T \rightarrow \infty$ ) usando potenciais de Lennard-Jones (m,6), para o fcc. Em particular, calculam a contribuição do termo quadrático na temperatura da energia livre para altas temperaturas, o que levará a uma dependência linear na temperatura para o calor específico ( $C_V = 3k_B + BT$ ). Como a intenção dos autores era calcular as somas que aparecem em  $F_3$  e  $F_6$ , não chegam a comparar com resultados experimentais.

Continuando este trabalho Klein, Goldman e Horton<sup>(37)</sup> calculam as somas que aparecem em  $F_3$  para qualquer temperatura usando um grande número de pontos na primeira zona de Brillouin. Não efetuam, também, a comparação com resultados experimentais; o interesse reside no cálculo das somas que aparecem em  $F_3$  para qual-

quer temperatura. Não calculam a contribuição de  $F_4$  (que é da mesma ordem).

Finalmente, Klein, Horton e Feldman (38) calculam a contribuição de  $F_4$  para qualquer temperatura para potenciais (m,6), em termos dos parâmetros  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , que podem ser obtidos em função de  $\epsilon$  e  $\tau$ , os quais por sua vez podem ser obtidos de resultados experimentais. Pode-se dizer que este é o trabalho mais completo e geral sobre os CGI, mas comparando com os resultados experimentais, essencialmente o calor específico (do qual existem medidas bastante precisas), os resultados não são satisfatórios principalmente para o Neônio e Xenônio. Para o Argônio e Kriptônio, com temperaturas até 1/3 da temperatura de fusão a discrepância é da ordem de 6%; para temperaturas mais altas a discrepância é ainda maior.

Duas suposições podem ser levantadas:

- a) O potencial utilizado não é o correto
- b) Os deslocamentos dos átomos da sua posição de equilíbrio não são pequenos.

Se o potencial com que dois átomos de gases inertes interagem não for o potencial (m,6), o cálculo das contribuições de  $F_3$  e  $F_4$  será ainda muito mais elaborado e envolverá máquinas eletrônicas com grandes capacidades.

No entanto se a suposição b) for verdadeira a suposição a) também o será, pois ocorrerão grandes modificações na função de onda eletrônica o que ocasionará mudança na forma do potencial. Recentemente, Werthamer (39) usando uma formulação auto-consistente para os fônons, estuda efeitos não-harmônicos com a suposição b) Entretanto, ao que nos consta, seu método não foi aplicado satisfatoriamente para nenhum tipo de cristal. Podemos dizer que a dinâmica da rede dos CGI é ainda um problema em aberto.

Pela expressão (7.2) vê-se que, no modelo de Einstein,



a parte não-harmônica do potencial contribui para um deslocamento da frequência harmônica. Desta forma, Barron (40) apresenta um método mais simples para determinar efeitos não-harmônicos em termos de um espectro harmônico efetivo ou seja, dá corretamente uma propriedade cristalina observada, quando substituída na expressão quase-harmônica da mesma. Naturalmente as propriedades diferentes devem ter espectros efetivos diferentes. Por exemplo, a contribuição não-harmônica para o deslocamento de frequências para a energia livre é

$$F = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \omega_i + \delta\omega_i(T) + \frac{1}{\beta} \ln \bar{n}_i - e^{-\beta(\omega_i + \delta\omega_i(T))} \right\}_i$$

Nesta expressão expandida em termos de  $\delta\omega$ , é fácil identificar os correspondentes deslocamentos devidos a  $F_s$  e  $F_b$ .

Brown e Horton (41) usam o método do deslocamento de frequências para calcular as relações de dispersão para o Kriptônio. Para este propósito, supõem

$$\omega(\vec{k}j) = \omega_{AQ}(\vec{k}j) + \delta\omega_V(\vec{k}j) + \delta\omega_{AN}(\vec{k}j)$$

onde  $\omega_{AQ}$  são as frequências obtidas da matriz dinâmica harmônica incluindo a energia do ponto zero e  $\delta\omega_V$  são deslocamentos devidos à pressão. Outrossim, adotam

$$\frac{\delta\omega_V}{\omega} = -\gamma K/T$$

e onde  $\delta\omega_{AN}$  está diretamente ligado à contribuição linear na temperatura para o calor específico a altas temperaturas:

$$\frac{\delta\omega_{AN}}{\omega} = A \frac{E_{vibr}}{3Nk_B}$$

Os resultados encontrados estão em perfeita concordância (dentro do erro experimental) com o trabalho de Daniels et al (42) efetuado a 3 atmosferas de pressão e a 79°K. É uma das pou-

cas concordâncias entre resultados experimentais e cálculos teóricos para os CGI. Os deslocamentos de frequência parecem razoáveis, pois levam em conta tanto efeitos de pressão (ligados ao módulo de compressão  $K$ ) quanto efeitos não-harmônicos (até termos quadráticos na temperatura) que são bastante grandes a  $79^{\circ}\text{K}$ .

## 8. FRAÇÃO SEM RECUO DO EFEITO MÖSSBAUER

A observação da ressonância fluorescente nuclear era muito difícil de ocorrer no passado, pois a largura de linha  $\Gamma$  dos estados excitados nucleares é menor do que a energia de recuo  $2E_R$  dos núcleos emissor e absorvente, onde

$$E_R = \frac{(h\nu)^2}{2Mc^2} \quad (8.1)$$

e  $h\nu$  é a energia do raio gama emitido. Antes dos trabalhos de R. Mössbauer vários métodos foram aplicados para tentar compensar a energia de recuo (42), como elevar a temperatura do gás em que estivesse presente o núcleo emissor ou girar a fonte com um rotor de alta velocidade a fim de ceder, pelo efeito Doppler, a energia perdida no recuo. Veja-se, por exemplo, o caso do  $\text{Kr}^{83}$  (43) onde

$$E_R = 5,6 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

e

$$\Gamma = 3,1 \times 10^{-9} \text{ eV.}$$

No entanto, se o núcleo estiver preso a um cristal, podem ocorrer processos em que o cristal recue como um todo sem modificação no seu estado interno (sem produção de fônons), e assim a energia de recuo será desprezável pois  $M$  na eq. (8.1) é agora a massa

do cristal (NM). Quando, tanto para a emissão como para a absorção do raio gama, o cristal recuar como um todo estamos em presença do EFEITO MÖSSBAUER.

No que segue deter-nos-emos na análise do processo de emissão, pois o processo de absorção se lhe assemelha. A probabilidade de transição do estado inicial  $|I\rangle$  para o estado final  $|F\rangle$  com emissão de um fóton é proporcional a (5):

$$W_{I \rightarrow F}(\omega, t \rightarrow \infty) = \frac{|\langle F | H_{int} | I \rangle|^2}{(E_F - E_I + \hbar\omega)^2 + \Gamma^2/4} \quad (8.2)$$

onde  $E_I$  e  $E_F$  são as energias dos estados inicial e final, respectivamente.

A razão para considerarmos  $t \rightarrow \infty$  na eq. (8.2) está ligada à "velocidade" de transferência de momentum para o cristal do núcleo emissor (44). Como a energia do fóton é muito maior do que a do fônon, ou seja, a razão entre tempos característicos cristalino e nuclear é da ordem de  $10^{-7}$ , pode-se supor  $t \rightarrow \infty$ .

O curto alcance das forças nucleares e a independência do movimento dos núcleons das vibrações da rede permitem-nos separar as funções de onda em três partes:

$$|I\rangle = |n\rangle |n\rangle |0\rangle$$

$$|F\rangle = |n'\rangle |n'\rangle |\vec{k}\rangle$$

onde o primeiro fator refere-se ao cristal, o segundo ao núcleo atômico (nesta seção referir-nos-emos ao núcleo atômico como simplesmente núcleo) e o terceiro ao campo eletromagnético.

O Hamiltoniano de interação tem como expressão:

$$H_{int} = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot (\vec{p}_N + \vec{p}_c)$$

onde  $\vec{A}$  é o potencial vetorial do campo eletromagnético,  $\vec{p}_N$  é o mo-



momentum do núcleon em relação ao centro de massa do núcleo e  $\vec{p}_c$  é o momentum do núcleo. Desta forma, o elemento de matriz que aparece em (8.2) será a soma de dois termos, mas pode-se facilmente mostrar <sup>(45)</sup> que a relação entre eles é da ordem da razão entre os momenta do núcleon e do núcleo; podemos, desta forma, trabalhar só com  $\vec{p}_N$ .

O potencial vetorial  $\vec{A}$  pode ser expresso em série de Fourier em termos de operadores de criação e destruição, mas como estamos tratando de um processo de emissão, o único termo que dará uma contribuição não nula para  $H_{int}$  será

$$-\frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi k}{V\omega}} \{ \vec{p}_N \cdot \vec{e}(\vec{k}J) \} a^\dagger(\vec{k}J) \exp\{-i\vec{k} \cdot [\vec{r} + \vec{x}(\ell)]\}$$

onde  $\vec{r}$  é a posição do núcleon em relação ao centro de massa do núcleo e todos os demais termos são familiares; em particular,  $\vec{e}(\vec{k}J)$  define o versor de polarização do fóton de polarização J.

O elemento de matriz em (8.2) se torna então

$$\langle F | H_{int} | I \rangle = \langle n' | \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell)\} | n \rangle \times \Gamma/2$$

com

$$\Gamma/2 = \langle n' | \vec{k} | -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi k}{V\omega}} \{ \vec{p}_N \cdot \vec{e}(\vec{k}J) \} a^\dagger(\vec{k}J) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) | n_0 \rangle$$

Como estamos interessados em analisar a interação fóton-fônon, não discutiremos a largura da linha. Evidentemente,

$$|\langle n' | \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell)\} | n \rangle|^2$$

é proporcional à probabilidade  $P(n', n)$  de que o cristal esteja em um estado  $|n'\rangle$  após a emissão do fóton, se inicialmente estiver no estado  $|n\rangle$ . De fato

$$P(n', n) = |\langle n' | \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{x}(\ell)\} | n \rangle|^2$$

pois

$$\sum_n |\langle n' | \exp\{-i\vec{K} \cdot \vec{x}(\ell)\} | n \rangle|^2 = 1,$$

o que pode ser verificado facilmente.

Independentemente da aproximação usada, a relação de comutação

$$\left[ H, \exp\{i\vec{K} \cdot \vec{x}(\ell)\} \right], \exp\{-i\vec{K} \cdot \vec{x}(\ell)\} = -(\hbar K)^2 / M$$

existe, e se tomarmos o elemento de matriz diagonal para o estado  $|n\rangle$ , obtemos a regra de soma (46)

$$\sum_{n'} [\epsilon_{n'} - \epsilon_n] P(n', n) = \frac{(\hbar K)^2}{2M}$$

indicando que a energia média transferida ao cristal é a mesma que o núcleo teria se estivesse livre.

Evidentemente, a transição em que não é transferida energia para o cristal não contribui para a regra de soma. Então, para que a probabilidade  $P(n', n)$  seja significativa, é necessário que transições que cedem uma quantidade de energia maior do que a energia livre de recuo tenham uma probabilidade de ocorrência razoável, ou seja, excitando fônons de alta frequência. Se o cristal tem uma temperatura de Debye grande, o átomo do núcleo excitado está fortemente ligado ao cristal e  $P(n, n)$  tem um valor maior. Tal probabilidade recebe o nome de FRAÇÃO SEM RECUI (ou também fator de Debye-Waller ou fração de Lamb-Mössbauer), pois dá a fração dos núcleos que emitem sem recuar.

Entretanto, a fração sem recuo não tem, em geral, uma expressão tão simples. O estado inicial do cristal não está definido, mas sim em equilíbrio térmico, com a probabilidade de ser um estado  $|n\rangle$

$$g_n = \exp\{-\epsilon_n / k_B T\} / Z.$$

Também não sabemos especificamente em qual estado final estará o

crystal após a emissão e, assim, a expressão para a probabilidade de transição será proporcional a

$$W(\omega) = \frac{\Gamma^2}{4} \sum_{n, n'} g_n \frac{|\langle n' | \exp\{-i\vec{K} \cdot \vec{x}(\ell)\} | n \rangle|^2}{(\hbar\omega - E_0 + \epsilon_{n'} - \epsilon_n)^2 + \Gamma^2/4} \quad (8.3)$$

onde  $E_0$  é a diferença de energia entre os estados inicial e final do núcleo. Vê-se que a expressão acima apresenta a forma lorentziana.

Usando:

$$\frac{1}{a+bt} \times \frac{1}{a-bt} = \frac{1}{2b} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iat/\hbar} e^{-b|t|/\hbar} dt$$

e

$$e^{iHt/\hbar} |n\rangle = e^{i\epsilon_n t/\hbar} |n\rangle,$$

e, não sendo  $\hat{H}$  obrigatoriamente o hamiltoniano harmônico, chega-se a (47)

$$W(\omega) = \frac{\Gamma}{8\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\{-\Gamma|t|/2\hbar + i(\omega - E_0/\hbar)t\} \times \\ \times \langle \exp\{-i\vec{K} \cdot \hat{\mu}(0)\} \exp\{i\vec{K} \cdot \hat{\mu}(t)\} \rangle_T \quad (8.4)$$

onde

$$e^{i\vec{K} \cdot \hat{\mu}(t)} = e^{iHt/\hbar} e^{i\vec{K} \cdot \hat{\mu}} e^{-iHt/\hbar} \quad (8.5)$$

ou seja,  $\hat{\mu}(t)$  é o operador deslocamento na representação de Heisenberg. Usa-se  $\hat{\mu}(t)$  em vez de  $\hat{X}(t)$ , pois  $\hat{X}(\ell)$  é simplesmente a posição de equilíbrio e a dependência em  $\ell$  foi suprimida por conveniência.

$\langle \dots \rangle_T$  significa o valor médio e térmico de um operador. Para o caso em questão, existem dois métodos de abordagem do problema, um dos quais leva em conta efeitos de difusão, e o outro é o que segue.



A expressão dada pela eq. (8.4) é mais conveniente do que a dada pela eq. (8.3), porque contém a função auto-correlação

$$\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\mu}(0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\mu}(t)} \rangle_T = \frac{\text{Tr } e^{-\beta H + i\vec{k}\cdot[\vec{\mu}(t) - \vec{\mu}(0)]}}{\text{Tr } e^{-\beta H}}, \quad (8.6)$$

( $\beta = 1/k_B T$ ) visto que para dois operadores A e B que comutem com seu comutador, existe a relação (48)

$$e^A e^B = e^{A+B} e^{[A,B]}/2 \quad (8.7)$$

Na AH, usando a forma explícita para  $\vec{\mu}(0)$  dada pela eq. (2.20), a relação (8.5) e as relações de comutação (2.17) vê-se que:

$$[\mu_\alpha(t), \mu_\beta(0)]/2 = i \delta_{\alpha\beta} \sum_{kj} \frac{\hbar \{e_\alpha(\vec{k}j)\}^2}{2NM\omega(\vec{k}j)} \text{sen}\{\omega(\vec{k}j)t\}$$

e expandindo em série o segundo fator da expressão (8.7), o mesmo reduz-se à unidade quando N for suficientemente grande. Na AN, pode-se admitir que este fator também se reduz à unidade, mesmo não existindo uma demonstração rigorosa (49) de tal propriedade.

Para o cálculo da função auto-correlação na AH, usamos o teorema de Bloch (47), chamado em dinâmica da rede de teorema de Ott, que essencialmente diz que se diferentes modos de vibração estão em equilíbrio térmico para todo operador hermitiano  $\hat{X}$ , que é uma soma de operadores de criação e destruição, então

$$\langle \exp(i\vec{k}\cdot\hat{X}) \rangle_T = \exp\{-\frac{K^2}{2} \langle X^2 \rangle_T\}$$

ou seja, a distribuição é gaussiana.

Desta forma, podemos escrever

$$\langle \exp\{-i\vec{k}\cdot\vec{\mu}(0)\} \exp\{i\vec{k}\cdot\vec{\mu}(t)\} \rangle_T = \exp\{-\frac{1}{2} \langle [\vec{k}\cdot\vec{\mu}(0)]^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle [\vec{k}\cdot\vec{\mu}(t)]^2 \rangle\} \times \\ \times \exp\{\langle \vec{k}\cdot\vec{\mu}(0) \vec{k}\cdot\vec{\mu}(t) \rangle\}.$$

Por um argumento semelhante ao que usamos para igualar a unidade a exponencial do comutador de  $\vec{u}(t)$  e  $\vec{u}(0)$  poderíamos fazer o mesmo para o segundo fator na expressão acima. Entretanto o argumento agora já é pouco eficiente e seria necessário introduzir o conceito de propagador para fônons, o que está fora do escopo do nosso trabalho; o resultado encontrado, outrossim, seria o mesmo. Para maiores detalhes, veja-se o artigo de Maradudin et al (50).

Como o hamiltoniano cristalino não depende do tempo explicitamente, para intervalos de tempo muito grandes a correlação desaparecerá, e a probabilidade de transição será proporcional a

$$f = e^{-2w}$$

com

$$2w = \langle (\vec{K} \cdot \vec{u}) \rangle_T ; \quad (8.8)$$

$f$  é a fração sem recuo. Usando a expressão explícita (2.20) para  $\vec{u}$ , mostra-se de imediato que nas AH e AQ:

$$2w = \frac{E_R}{\hbar} \int \frac{f(\omega)}{\omega} \cot h (\hbar\omega/k_B T) d\omega . \quad (8.9)$$

Em particular, a 0°K teremos

$$2w = \frac{E_R}{\hbar} \langle \omega^{-1} \rangle,$$

e para altas temperaturas

$$2w = \frac{2E_R k_B}{\hbar} \langle \omega^{-2} \rangle T.$$

No modelo de Debye tem-se

$$2w_D = \frac{6E_R}{k_B \Theta_D} \frac{1}{4 + (T/\Theta_D)^2} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi d\xi}{e^\xi - 1} ; \quad (8.10)$$

Para altas temperaturas ( $T \gg \Theta_D/2$ ), a expressão acima reduz-se a

$$2w_D = \frac{\hbar E_R}{k_B \theta_D^2} T. \quad (8.11)$$

Na AN, o cálculo de  $f$  é bastante elaborado; é necessário retornar à expressão geral (8.6) da função auto-correlação e ao formalismo desenvolvido na seção 6. O trabalho mais indicado é certamente o de Maradudin et al (49), que em seus aspectos gerais, encontra contribuições para altas temperaturas para  $w$  expresso na forma

$$2w_{AN} = 2w + 2w_2 + 2w_3 \quad (8.12)$$

onde  $w_2$  e  $w_3$  contêm termos quadráticos e cúbicos na temperatura.

Não apresentaremos o cálculo por ser bastante trabalhoso; mas em essência, partindo da expressão geral do hamiltoniano não-harmônico, consideram-se termos até a ordem de  $g^2$ , e expressam-se os traços usando a função partição e a energia livre na AN. O resultado encontrado pode ser dado pelas derivadas até quarta ordem do potencial (se este for central) em relação à distância interatômica ou em termos das constantes elásticas.

Como ilustração, para um potencial unidimensional não-harmônico, semelhante ao usado por Herkel

$$U(x) = \frac{1}{2} \alpha_1 x^2 + \alpha_2 x^3 + \alpha_3 x^6$$

o deslocamento médio quadrático é, para altas temperaturas,

$$\langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{\alpha_1} \left\{ 1 + \frac{k_B T}{\alpha_1} \left[ 45(\alpha_2/\alpha_1)^2 - 12(\alpha_3/\alpha_1) \right] \right\}.$$

Tal resultado foi encontrado por Boyle et al (51), que também estudaram efeitos de difusão.

Na presença de difusão, a função auto-correlação não tenderá assintoticamente a  $f$  para intervalos de tempo infinitos, pois



um átomo pode saltar de um ponto da rede a outro em um intervalo de tempo  $t$ , resultando (47,51)

$$\langle e^{-i\vec{k}\cdot\vec{u}(0)} e^{i\vec{k}\cdot\vec{u}(t)} \rangle = e^{-2W} e^{-\Gamma_D |t|} \quad (8.13)$$

onde  $\Gamma_D$  é a frequência média dos saltos atômicos no processo de difusão. Vê-se, pela expressão acima, que a função auto-correlação é o produto de seu valor na ausência de difusão pela possibilidade de que o átomo salte de sua posição inicial.

Introduzindo o resultado (8.13) na expressão (8.4) vê-se, de imediato, que o efeito de difusão é reduzir a linha ressonante de um fator  $(\Gamma + \Gamma_D)/\Gamma$ .

Uma estimativa do valor de  $\Gamma_D$  pode ser feita a partir do coeficiente de difusão (4) pela expressão:

$$\Gamma_D = 6D/a^2$$

onde  $a$  é a distância interatômica.

## 9. EFEITO MOSSBAUER NO $\text{Kr}^{83}$ SÓLIDO

Certas técnicas experimentais, como o processo de espalhamento inelástico de neutrons, podem dar informações detalhadas sobre as relações de dispersão e sobre a densidade de estados da dinâmica da rede de cristais. O efeito Mössbauer, entretanto, pode dar medidas precisas sobre certas integrais de frequências, que são testes bastante satisfatórios da harmonicidade do cristal. Dos parâmetros que podem ser medidos, a variação da fração sem recuo com a temperatura ocupa lugar de destaque. A presente seção estudará a fração sem recuo do  $\text{Kr}^{83}$ , que é o único dos CGI sobre o

qual existem dois trabalhos experimentais publicados.

A primeira experiência é a de Pasternak et al (52) efetuada em 1966 usando Kriptônio sólido como absorvente. A segunda é de Gilbert e Violet (53) em que tanto o emissor como o absorvente são Kriptônio sólido. Mesmo usando técnicas experimentais diferentes os dois trabalhos encontram o mesmo comportamento para a fração sem recuo; utilizando a expressão (8.10) encontram ambos  $\theta_D = 37^\circ\text{K}$ , que está em grande desacordo com resultados experimentais obtidos do calor específico (21) (que realmente define uma "temperatura característica" para o cristal), e que indicam uma variação de  $\theta_D$  no intervalo 65-72<sup>o</sup>K. O valor obtido nas duas experiências é, pois, quase a metade dos valores corretos.

Poder-se-ia pensar que o modelo de Debye, embora dando resultados corretos para a fração sem recuo em outros cristais, não seja indicado para o Kriptônio, devendo-se lançar mão da expressão (8.9) para o cálculo de  $f$ . Gilbert e Violet, entretanto, utilizam a densidade de estados de Brown e Horton (41) para o cálculo de fração sem recuo na AH sem modificar o comportamento de  $f$ . Tal resultado era de esperar, pois Jain e Jain (54) mostram que o comportamento anômalo para  $2W$  não pode ser entendido, em certos casos, na AH.

Conforme o relato das experiências sugere, deve existir um grande número de lacunas nos cristais, podendo ser favorecidos efeitos de difusão. Uma segunda hipótese, que pode ser levantada conforme vimos na seção anterior, é a de um decréscimo de  $f$  por difusão. Usando os resultados experimentais de Losee e Simmons (55) para o coeficiente de difusão  $D$ , verificamos que difusão só reduz a fração sem recuo próximo ao ponto de fusão. Entretanto, próximo ao ponto de fusão (120<sup>o</sup>K), devido à tensão de vapor, a experiência se torna bastante difícil. Desta forma, não se pode verificar se realmente a difusão tem um papel importante.

O passo seguinte e natural seria a inclusão de efeitos não-harmônicos. Conforme vimos nas seções 6 e 8 tratar a dinâmica da rede na AN envolve um grande número de cálculos. Desta forma, o método dos deslocamentos de frequências de Barron (40) é bastante indicado para uma primeira forma de ataque na AN usando para 2º deslocamentos convenientes.

Goldman (56), a partir da expressão (8.8), que também pode ser escrita como

$$2w = -k^2 \langle x^2 \rangle$$

válida na AN, utiliza o método de Barron para calcular  $\langle x^2 \rangle$ , isto é, o deslocamento médio quadrático da posição de equilíbrio. Assim, existindo a relação (43)

$$\langle x^2 \rangle = E/m\omega^2$$

para um oscilador harmônico, onde E, m e  $\omega$  têm seus significados usuais, poderemos escrever para um cristal na AN

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{NM} \sum_{\vec{k}_j} \{1/2 + \exp(-h\omega(\vec{k}_j)/k_B T)^{-1}\} h/\omega(\vec{k}_j),$$

e usar a expressão (7.3) para obter os deslocamentos de frequências, sendo A o mesmo dos trabalhos de Horton et al (36, 37, 38). Entretanto, Goldman não encontra resultados satisfatórios. Brown (57), contudo, obteve melhores resultados utilizando como ponto de partida a expressão (8.9), e considerando A como um parâmetro ajustável. Acima de 50°K o trabalho de Brown está em plena concordância com o de Gilbert e Violet, mas abaixo desta temperatura, principalmente próximo a 0°K aparecem discordâncias, o resultado (teórico) de Brown sendo 1,7 vezes maior do que o experimental. Não há, contudo, grande diferença entre os modelos usados por Brown e Goldman.

Como se recorda, dentro da AN encontra-se (para o limite



de altas temperaturas, onde é possível obter uma expressão analítica) uma expressão para  $f$ , que está escrita esquematicamente em (8.11). Para um potencial central, as parcelas reduzem-se a:

$$2w = 0,4191k^2 \frac{1}{\phi''} (k_B T) ,$$

$$2w_2 = \left\{ 0,1048k^2 \frac{(\phi''')^2}{(\phi'')^2} - 0,1048k^2 \frac{\phi^{IV}}{(\phi'')^3} \right\} (k_B T)^2 ,$$

$$2w_3 = \left\{ \frac{8}{9} \frac{1}{3072} \frac{\phi^{IV}}{(\phi'')^5} - \frac{8}{9} \frac{(\phi''')^2}{(\phi'')^5} \right\} (k_B T)^3 ,$$

onde todas as derivadas do potencial que aparecem são calculadas na posição de equilíbrio, que corresponde ao mínimo do potencial (note-se que a energia do ponto zero é desprezada).

Tais derivadas podem ser obtidas a partir dos parâmetros  $a_3$  e  $a_4$  do trabalho de Feldman e Horton (36) que têm como expressão:

$$a_3 = r^2 \phi''' / \phi''$$

$$a_4 = r^4 \phi^{IV} / \phi'' .$$

Usando os resultados de Feldman e Horton e a expressão de Maradudin et al não se chega a melhores resultados do que os de Brown. Uma das causas da discordância com os valores experimentais pode ser a expressão usada para  $a_3$  e  $a_4$ , pois os primeiros levam em conta a energia do ponto zero. Entretanto, usar  $\alpha$  e  $\gamma$ , parâmetros harmônicos, na expressão do potencial de Lennard-Jones (5.1), nos pareceu menos indicado já que estamos estudando fenômenos não-harmônicos. Realmente, após utilizar parâmetros dados pela All o resultado foi inferior ao anterior.

Ainda considerando efeitos não-harmônicos, poderíamos utilizar o método de "deslocamento da temperatura de Debye" caracterizado pela expressão (58)

$$\delta \theta_D / \theta_D = -\gamma(\delta V/V),$$

sendo  $\theta_D$  a temperatura de Debye a 0°K,  $\gamma$  a constante de Grüneisen,  $\delta V/V$  a variação específica do volume que pode ser relacionado com a expansão térmica e  $\delta \theta_D$  o deslocamento da temperatura de Debye (função da temperatura). Utilizando a expressão acima e os dados experimentais sobre a expansão térmica e constante de Grüneisen (55), calculamos a variação de  $f$  com a temperatura a partir da fórmula no modelo de Debye, equação (8.10). Os resultados encontrados foram inferiores ao anterior.

É conveniente notar que tanto o nosso como os demais trabalhos, não conseguem concordância com resultados experimentais a baixas temperaturas indicando que, mesmo a baixas temperaturas, efeitos não-harmônicos são importantes e justificando, quem sabe, a suposição de Werhamer (35) que os deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio não são pequenos.

Hollenmeyer (59), por exemplo, encontra discrepâncias semelhantes às do Kr<sup>83</sup> ao medir a fração sem recuo no  $\beta$ -Sn. Admitindo que os fônons de baixa frequência contribuem muito pouco para o calor específico, mas que contribuem para  $f$ , usa ele uma nova temperatura característica para o cristal, a temperatura Mössbauer  $\theta_M$  (60) que varia com a temperatura. Usando o modelo de Debye (agora com  $\theta_M$ ), os dados experimentais concordam, é claro, com o modelo teórico. No entanto,

$$\theta_M \approx 140^\circ\text{K}$$

enquanto  $\theta_D \approx 200^\circ\text{K}$ .

indicando que  $\theta_M$  pouco está relacionado com  $\theta_D$ .

Mahesh (61), recentemente, fez uso da definição da temperatura Mössbauer, e utilizando o modelo de Debye para a fração sem recuo do Kr<sup>83</sup> encontrou concordância bastante satisfatória a baixas

temperaturas com  $\Theta_M = 42^\circ\text{K}$  (fixa); a temperaturas mais elevadas, entretanto, já não existe concordância.

Acreditamos que a definição de  $\Theta_M$ , tendo pouca justificativa na teoria da dinâmica da rede, não é muito satisfatória.

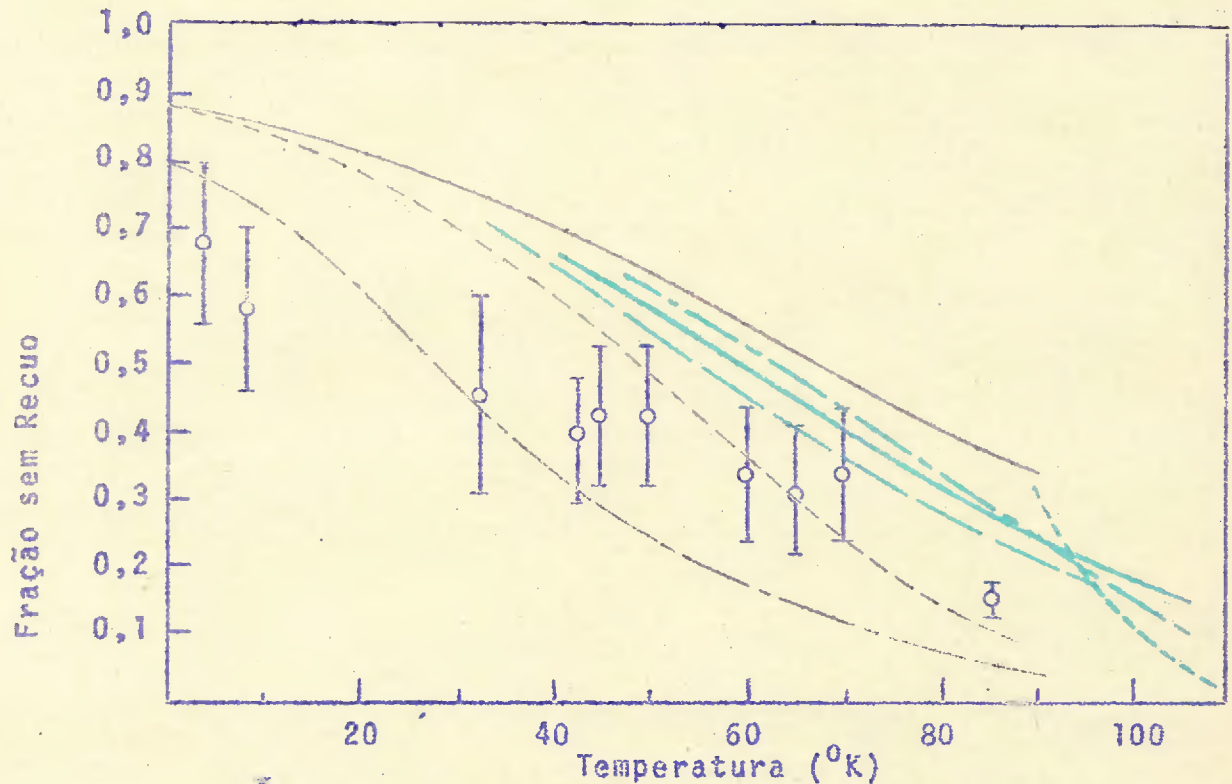
Pode-se também pensar que os grãos de Kriptônio sendo pequenos, os efeitos de superfície contribuam para um aumento dos deslocamentos médios quadráticos, diminuindo assim a fração sem recuo (62). Entretanto, como as experiências não se detêm no problema do tamanho dos grãos, tal estudo não apresenta muita justificativa.



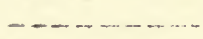
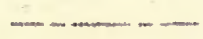
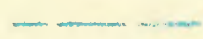



Não admitindo a hipótese mais drástica de que existam erros sistemáticos nas experiências, novas experiências seriam bem-vindas, não só no  $\text{Kr}^{83}$  como nos demais CGI que apresentem núcleos Mössbauer ( $\text{Xe}^{129}$  e  $\text{Xe}^{131}$ ), para verificar se realmente o comportamento da fração sem recuo possui a forma indicada nas experiências existentes. Outro parâmetro que estaria ligado à dinâmica da rede é o deslocamento Doppler de segunda ordem (63) que mediria a velocidade média quadrática. Finalmente, outra possibilidade seria medir o espalhamento Rayleigh da radiação Mössbauer (64) para, quem sabe, evitar erros cometidos nas experiências anteriores.

Na figura abaixo encontra-se os resultados mais importantes da presente seção.



FRAÇÃO SEM RECUI DO  $Kr^{83}$  SÓLIDO



-  Pontos experimentais (Gilbert e Violet)
-  Aproximação harmônica (Gilbert e Violet)
-  Deslocamento de frequências (Brown)
-  Temperatura Mössbauer (Mabesh)
-  Presente trabalho (utilizando resultados de Goldman)
-  Idem, na aproximação não-harmônica
-  Idem, admitindo efeitos de difusão
-  Idem (deslocamento da temperatura de Debye)

## CONCLUSÃO

Os CGI são os cristais mais simples para se tratar matematicamente, mas o estudo da dinâmica da rede dos mesmos, pelo que vimos, é ainda um problema aberto. Quanto mais se aprimoram as experiências mais se aprimoram as teorias e vice-versa, sem, entretanto, haver completa concordância entre ambas. É, desta forma, que teorias não-Harmônicas tem grande importância hoje em dia, como, por exemplo, para o cálculo do calor específico, que reproduzem os resultados experimentais a altas temperaturas. Mas a baixas temperaturas as complicações de cálculo são grandes, não existindo modelos satisfatórios.

A fração sem recuo do efeito Mössbauer, estando diretamente ligado à dinâmica da rede é um teste bastante preciso e direto da presença de efeitos não-harmônicos. Pudemos verificar que para o caso do  $\text{Kr}^{83}$  estamos, quem sabe, frente a tal situação; já que não obtivemos sucesso com a presença de outros efeitos (difusão, por exemplo). A dificuldade, entretanto, é que não temos uma expressão analítica inteiramente consistente da fração sem recuo a baixas temperaturas, continuando assim um problema não resolvido.

## REFERÊNCIAS

1. M.Born e K.Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon Press, Oxford, 1954).  
F.Seitz, *The Modern Theory of Solids* (McGraw-Hill Book Co., New York, 1940).
2. H.H.Jensen e P.H.Nielsen, *K.Danske Vidensk Selsk. Mat. Phys.* 37, 5 (1969).
3. L.van Hove, N.M.Hugenholtz e L.P.Howland, *Quantum Theory of Many-Particles Systems* (W.A.Benjamin, Inc., New York, 1961).
4. C.Kittel, *Introduction to Solid-State Physics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966) 3a. edição.
5. J.J.Sakurai, *Advanced Quantum Mechanics* (Addison-Wesley Publishing Co., Mass., 1967).
6. J.de Lannay, em *Solid State Physics*, editado por F.Seitz e D. Turnbull (Academic Press Inc., New York, 1956), 12, 220.
7. R.B.Leighton, *Rev. Mod. Phys.* 20, 165 (1948).
8. C.W.Garland e G.Jura, *J.Chem. Phys.* 22, 1108 (1954).
9. E.R.Dobbs e G.O.Jones, *Repts. Progr. Phys.* 20, 516 (1957).
10. G.J.Keeler e D.N.Batchelder, *J.Phys.C: Proc. Phys. Soc.* 3, 510 (1970).
11. I.J.Zucker e G.G.Chell, *J.Phys.C: Proc. Phys. Soc.* 1, 1505 (1968)
12. H.Egger, M.Csänger e E.Lüscher, *Phys. Lett.* 28A, 433 (1968).
13. W.B.Daniels, S.Shirane, B.C.Frazer, H.Umeybayashi e J.A.Leake, *Phys. Rev. Lett.* 18, 548 (1967).
14. J.Behai e B.B.Tripathi, *Lett. Nuovo Cimento* 3, 381 (1970).
15. G.L.Pollack, *Rev. Mod. Phys.* 36, 748 (1964).
16. G.K.Horton, *Am. Journ. Phys.* 36, 93 (1968).
17. Born e Huang, na ref. 1.
18. J.Grindlay e R.Howard, em *Lattice Dynamics*, editado por R.F.Wallis (Pergamon Press, Ltd., Oxford, 1965) pg. 129.



19. D.C.Wallace e J.C.Patrick, Phys. Rev. 137A, 152 (1965).
20. L.Finegold e N.E.Phillips, Phys. Rev. 177, 1383 (1969); e P. Flubacker, A.J.Leadbetter e J.A.Morrison, Proc. Phys. Soc. (London) 78, 1449 (1961).
21. Finegold e Phillips, na ref. anterior e R.H.Beaumont, H.Chihara e J.A.Morrison, Proc. Phys. Soc. (London) 78, 1462 (1961).
22. N.P.Gupta e B.Dayal, Phys. Sta. Sol. 15, 465 (1966) e Phys. Sta. Sol. 18, 731 (1966).
23. G.K.Horton e H.Schiff, Proc. Roy. Soc. A250, 248 (1959).
24. G.K.Horton e J.W.Leech, Proc. Phys. Soc. (London) 82, 816 (1963).
25. W.V.Houston, Rev. Mod. Phys. 20, 161 (1948).
26. A.A.Maradudin, E.W.Montroll e G.H.Weiss, em Solid State Physics, editado por F.Seitz e O.Turnbull (Academic Press Inc., New York, 1963), Suplemento nº 3.
27. C.Domb e L.Salter, Phil. Mag. 43, 1083 (1952).
28. N.P.Gupta, Austr. J. Phys. 22, 471 (1969).
29. H.Margenau, Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939).
30. G.Leibfried, em Hdb. der Physik, editado por S.Flügge (Springer-Verlag, Berlin, 1955) 12/I, 104.
31. S.Nakajima, Advan. Phys. 4, 363 (1955).
32. A.A.Maradudin, P.A.Flinn e R.A.Coldwell-Horsfall, Ann. Phys. (New York) 15, 337 (1961); Ann. Phys. 15, 360 (1961) e P.A.Flinn e A.A.Maradudin, Ann. Phys. 22, 223 (1963).
33. J.H.Henkel, J.Chem. Phys. 23, 681 (1955).
34. I.J.Zucker, Phil. Mag. 3, 987 (1958).
35. D.C.Wallace, Phys. Rev. 131, 2046 (1963).
36. J.L.Feldman e G.K.Horton, Proc. Phys. Soc. (London) 92, 227 (1967).
37. M.L.Klein, V.V.Goldman e G.K.Horton, J.Phys.C.: Proc. Phys. Soc. 2, 1542 (1969).
38. M.L.Klein, G.K.Horton e J.L.Feldman, Phys. Rev. 184, 968 (1969).

39. N.R.Werthamer, Phys. Rev. B 1, 572 (1970) e referências contidas neste trabalho.
40. T.H.K.Barron, em Lattice Dynamics, editado por R.F.Wallis (Pergamon Press, Ltd., Oxford, 1965) pg. 247.
41. J.S.Brown e G.K.Horton, Phys. Rev. Lett. 18, 647 (1967).
42. Veja-se, por exemplo: G.K.Wertheim, Mössbauer Effect (Academic Press, New York, 1964).
43. A.W.Muir, Jr., K.J.Ando e H.M.Coogan, Mössbauer Effect Data Index (Interscience Publishers, New York, 1963).
44. H.J.Lipkin, Ann. Phys. (New York) 18, 182 (1962).
45. H.Frauenfelder, The Mössbauer Effect (W.A.Benjamin, Inc., New York, 1962).
46. H.J.Lipkin, Ann. Phys. (New York) 9, 332 (1960).
47. K.S.Singwi e A.Sjölander, Phys. Rev. 120, 1093 (1960).
48. A.Messiah, Mécanique Quantique (Dunod, Paris, 1964).
49. A.A.Maradudin e P.A.Flinn, Phys. Rev. 129, 2529 (1963).
50. A.A.Maradudin, P.A.Flinn e J.M.Radcliffe, Ann. Phys. (New York) 26, 81 (1964).
51. A.J.F.Boyle, D.St.P.Bunbury, C.Edwards e H.E.Hall, Proc. Phys. Soc. (London) 77, 129 (1961).
52. M.Pasternak, A.Simopoulos, S.Bukshpan e T.Sonnino, Phys. Lett. 22, 52 (1966).
53. K.Gilbert e C.E.Violet, Phys. Lett. 28A, 285 (1968).
54. A.P.Jain e R.K.Jain, Phys. Lett. 25A, 187 (1967).
55. D.L.Losee e R.O.Simmons, Phys. Rev. 172, 934 (1968) e Phys. Rev. 172, 944 (1968).
56. V.V.Goldman, Phys. Rev. 174, 1041 (1968).
57. J.S.Brown, Phys. Rev. 187, 401 (1969).
58. J.L.Feldman, J.Phys. Chem. Solids 30, 367 (1969).
59. C.Hohenemser, Phys. Rev. 139A, 185 (1965).
60. A.J.F.Boyle e G.J.Perlow, Phys. Rev. 151, 211 (1966).

61. K.Mahesh, J.Phys. Soc. Japan 28, 818 (1970).
62. J.Vail, Can. J. Phys. 45, 2661 (1967).
63. J.T.Dehn, Phys. Lett. 29A, 132 (1969).
64. W.Kroy e H.Vonach, Z.angew. Phys. 27, 335 (1969).



## E R R A T A

Página	Linha	Erro	Correção
20	12	$= f(\omega) = \omega^2$	$f(\omega) = \omega^2$
21	1a.	por (3.3)	com auxílio da expressão (3.3)
22	15	$e_{mn} = \frac{\partial \mu_m}{\partial x_m}$	$e_{mn} = \frac{\partial \mu_m}{\partial x_m}$
26	11	expressão (3.11)	expressão (3.3)
26	24	da ordem de 20%	da ordem de 80%
29	1a.	sendo $\lambda = \lambda$	sendo $\lambda = \lambda - \lambda'$
29	19	deslocamentos $\vec{x}$	deslocamentos $\Delta \vec{x}$
30	2	$e^{-\vec{k} \cdot \vec{r}_\ell}$	$e^{-\vec{k} \cdot \vec{r}_\ell}$
34	última	$\frac{1}{2} N \sum_{\ell} \phi_{(m,6)} \vec{x}(\ell)$	$\frac{1}{2} N \sum_{\ell} \phi_{(m,6)} (\vec{x}(\ell))$
38	19	$z = \tau_r \ell^{-\beta(H_0 + gH_3 + g^2H_4)}$	$z = \tau_r e^{-\beta(H_0 + gH_3 + g^2H_4)}$
38	23	$= -\beta(tb + gH_3 + g^2H_4)$	$= -\beta(H_0 + gH_3 + g^2H_4)$
58	16	$\{1/2 + \exp(-(\hbar\omega(\vec{k}j)/k_B T))^{-1}\}$	$\{1/2 + [\exp(\hbar\omega(\vec{k}j)/k_B T) - 1]^{-1}\}$
58	19	Goldman não encontra resultados	utilizando-nos dos deslocamentos médios quadráticos de Goldman não encontramos resultados