

CBPF-DH-001/89

FENÔMENOS NO ESTADO SÓLIDO*

por

Richard P. FEYNMAN

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Notas redigidas por: Naren Bali, Orlando Baiocchi,
Jorge S. Helman e R. Costa.

*Reprinted from "Monografias de Física, volume XIX, 1963".

SUMÁRIO

Página

Estrutura Cristalina - Tipos de Cristais	1-9
Ligaçāo Homopolar	9-21
Cristal Iônic (ClNa)	21-35
Propriedades Elásticas do Cristal	35-63
Absorção de Luz Infravermelha pelo Cristal de Cloreto de Sodio	65-79
Propriedades Térmicas do Cristal	79-139
Rēde Recíproca	139-148
Aproximação de Debye	148-155
Fônons	155-173
Localização dos Fônons	173-193
Expânsão Térmica	193-205
Energia Livre de um Cristal	205-7
Movimento de Elétrons	207

ESTRUTURA CRISTALINA - TIPOS DE CRISTAIS

Em geral as substâncias adquirem forma cristalina, a temperaturas muito baixas. Entendemos por estrutura cristalina, a que se forma de uma repetição infinita no espaço de uma configuração básica de átomos. Esta, por sua vez, se constitui de modo que a energia total do cristal seja mínima. É necessário notar, entretanto, que a posição dos átomos não está bem definida, devido ao princípio da incerteza; no caso do Hélio, por exemplo, a pequena massa dos átomos e a diminuta força entre os mesmos impedem que se forme um cristal, ainda que a baixas temperaturas, devido a energia do ponto zero. Já o Hidrogênio pode solidificar-se, pois embora tenha uma pequena massa, as forças intermoleculares são muito maiores que no caso do Hélio. Evidentemente, a estrutura cristalina se destrói, a altas temperaturas.

É interessante notar que não pode existir uma estrutura cristalina unidimensional. Com efeito, suponhamos um conjunto de N átomos alinhados, sendo a temperatura próxima dos 0°K : entre êles haverá uma separação média b e um desvio da separação em relação à posição de equilíbrio x . (Ver figura 1).

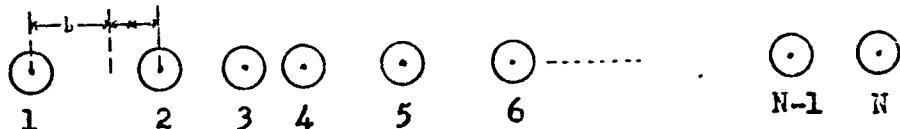


FIG. 1

A probabilidade de achar o átomo N à uma distância l do primeiro, está dada por uma distribuição normal de média Nb e desvio médio quadrático $\bar{y} = \sqrt{N} x$. Se N for grande, a posição se torna completamente imprevisível, e o que caracteriza um cristal é, precisamente, a periodicidade de sua estrutura, ou seja, o fato de os átomos ocuparem posições definidas, sendo as oscilações independentes da posição individual de cada átomo na rede.

Este argumento não é mais válido para uma estrutura bidimensional, e muito menos, para uma tridimensional. Com efeito, numa rede bidimensional, as interações entre os átomos distantes se realiza segundo uma quantidade muito grande de caminhos, de forma que a incerteza da posição de um átomo individual, intermediário, não influi muito. Para clarear isto, suponhamos que na reta que une os átomos considerados faltam algumas unidades estruturais do cristal; como se pode ver pela figura 2, a interação ainda se pode propagar por muitos outros caminhos, ficando em consequência, pouco afetada a distância entre os átomos considerados.

Tipos de Cristais: Não os classificaremos pela sua forma, mas pela natureza das forças que nêles intervêm. Protótipos deles são:

CLORETO DE SÓDIO: É um cristal iônico, pois seus átomos se encontram na forma de íons, ligados por forças elétricas e dispostos de tal forma que os íons Cl e Na se alternam na rede cúbica.

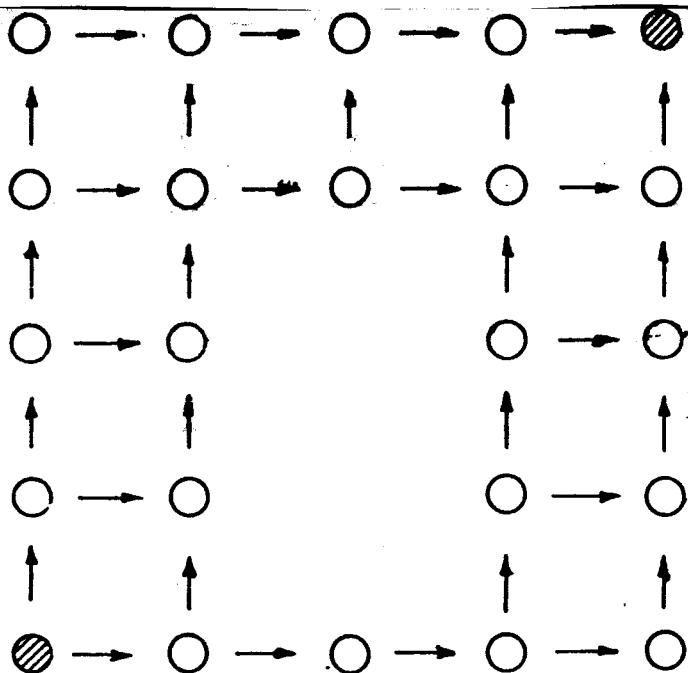


FIG. 2

báca. (Ver figura 3). Estes íons não se superpõem devido à força repulsiva de curto alcance, comportando-se, neste sentido, como pequenas esferas elásticas.

DIAMANTE: Aqui temos um outro tipo de ligação, a Homopolar. No caso do diamante temos uma

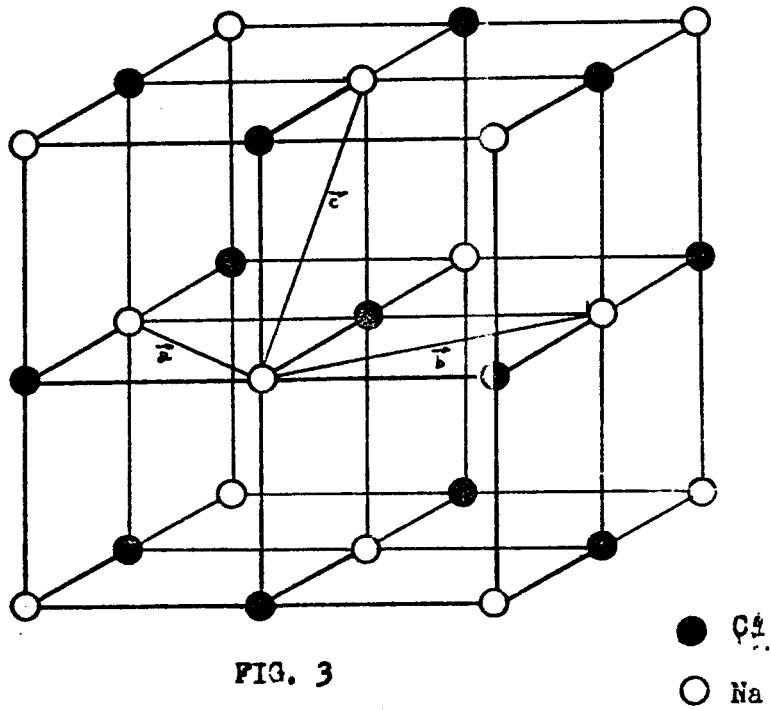


FIG. 3

estrutura tetraédrica formada somente por átomos de Carbono, onde cada um troca com os que o rodeiam dois elétrons. Esta é uma ligação muito forte, daí a dureza do diamante. Há cristais que possuem ambos os tipos de ligação, como é o caso da Mica. O composto de silício SiO_2 forma uma estrutura estável no espaço que é o Quartz. Este composto não pode acomodar-se em um plano, ocupando todas as valências, mas é possível que exista em um plano um silicato que inclua íons metálicos, como o Na^+ .

Muitos destes

planos podem unir-se em ligações iônicas, de forma a se superpõrem. As ligações, entretanto, são menos

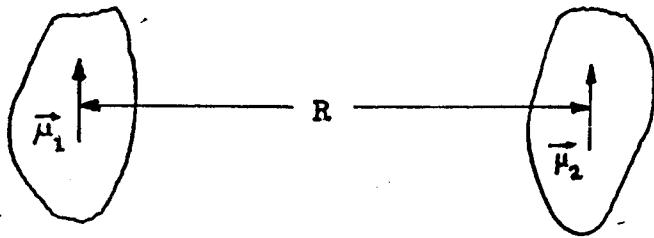


FIG. 4

fortes que as que ligam os átomos de cada plano. Isto explica porque a Mica é resistente à tração, mas pode ser facilmente separada em lâminas.

O asbesto é um exemplo deste tipo, porém linear em sua estrutura.

ACÚCAR: Neste cristal não existem grandes forças entre as moléculas, como indica a facilidade que tem em romper-se. Para explicar isto, tomemos uma molécula neutra; devido ao princípio da incerteza, o centro das cargas positivas não coincide com o das negativas, não obstante ser neutra. A média destes desvios é zero, porém não o é a média quadrática. O campo produzido pelo dipolo é da ordem de μ_1/R^3 e induz um dipolo no

mesmo sentido, na molécula vizinha, proporcional a ϵ -le. A energia do sistema que se forma (ver figura 4) é da forma:

$$\epsilon = \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \approx \frac{|\mu_1|^2}{R^6}$$

e, então, a força é proporcional ao inverso da sé-

tima potência de R , ou seja, muito pequena, porém finita. Este tipo de força se denomina de Van der Waals, e ocorre também no Argônio solidificado. (Ver figura 5).

FERRO: Constitui o que se denomina de rede metálica. As forças interatômicas, neste caso, têm a seguinte origem: os elétrons pouco ligados dos átomos são intercambiados incessantemente entre eles, daí surgindo uma força de ligação. Pelo princípio da incerteza, a energia cinética de um elétron fica limitada inferiormente pela relação abaixo, onde a é o comprimento do recinto onde ele está contido. (Ver figura 6).

$$\Delta p \cdot \Delta x \approx \hbar \therefore p \cdot a \approx \hbar$$

$$\epsilon_T = \frac{p^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

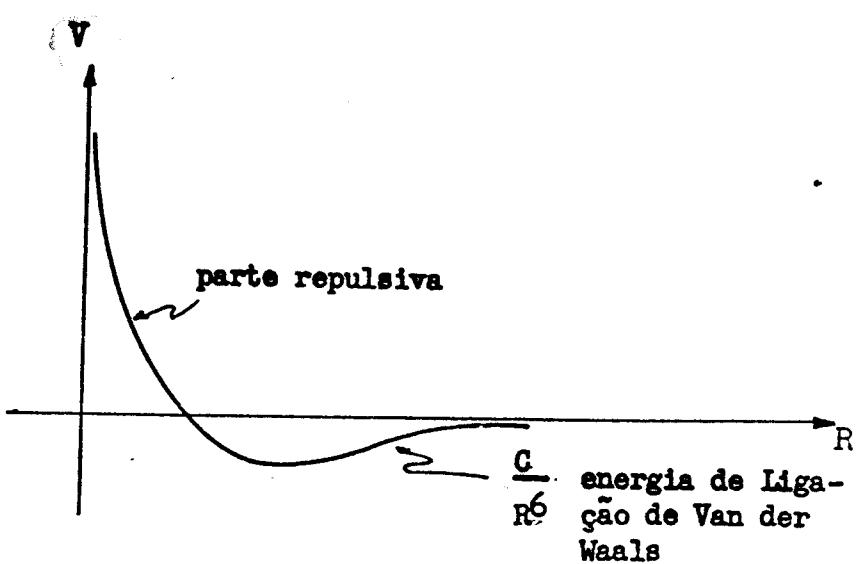


FIG. 5

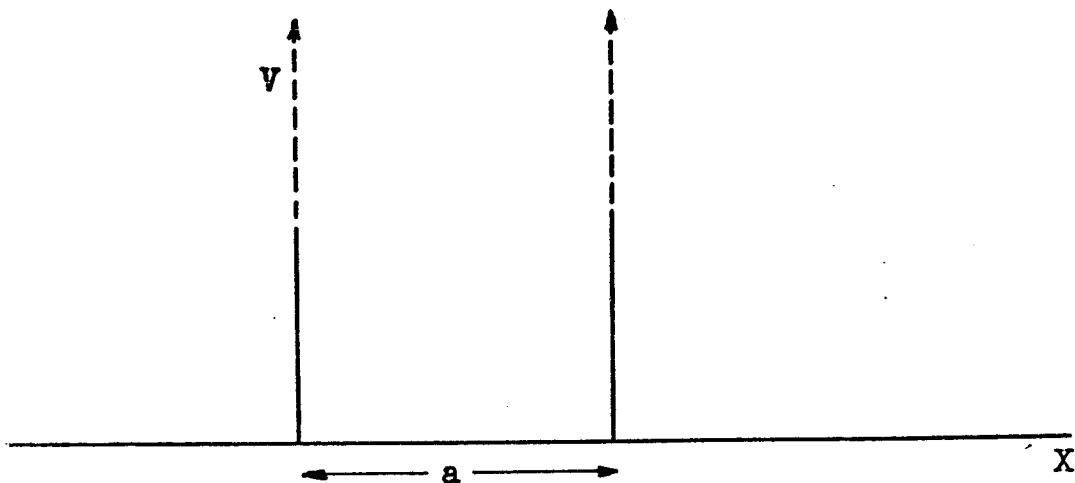


FIG. 6

Em um átomo isolado o elétron não pode distanciar-se muito, devido ao potencial que o retém, logo a está limitado e portanto existe uma energia cinética mínima, devido à incerteza. No caso da rede metálica, o elétron pode mover-se livremente, a pode, então, ser muito grande e a energia cinética dos átomos da rede é menor que a dos átomos separados, e estes se atraem, consequentemente. No caso da rede metálica, a energia potencial de um elétron não aumenta com a distância que o separa de seu átomo original porque existem outros elétrons que podem ocupar seu lugar no mesmo.

LIGAÇÃO HOMOPOLAR

Consideremos uma partícula sujeita a um potencial como o da figura 7. A sua energia potencial é calculada da forma:

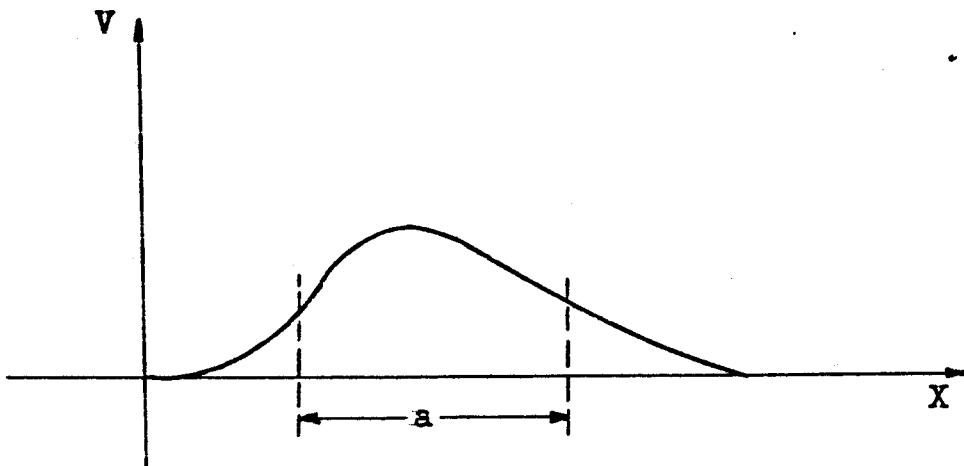


FIG. 7

$$\langle v \rangle = \int v(x) |\psi(x)|^2 dx$$

Classicamente se procederia na mesma forma se a partícula tivesse uma amplitude de probabilidade de encontrar-se em x , dada por: $\psi(x)$.

A energia cinética, ao contrário, não tem um análogo clássico na forma de calcular.

$$\epsilon_T = - \frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^*(x) \nabla^2 \psi(x) dx$$

Usando a fórmula:

$$\int_V \nabla \psi \cdot \nabla \phi dV + \int_V \psi \nabla^2 \phi dV = \int_S \psi \frac{\partial \phi}{\partial n} ds$$

se tem:

$$\epsilon_T = \hbar^2 / 2m \int (\nabla \psi)^2 dx$$

de modo que a energia cinética depende da pendente da função de onda. A partir da relação de incerteza se pode ter uma idéia da ordem de magnitude da energia cinética:

$$p \cdot a \approx \hbar \quad \epsilon_T = \frac{p^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

(onde o 2 do denominador pode ser desprezado se se quer apenas a ordem de grandeza).

Vejamos o caso do poço de potencial, da figura 8:

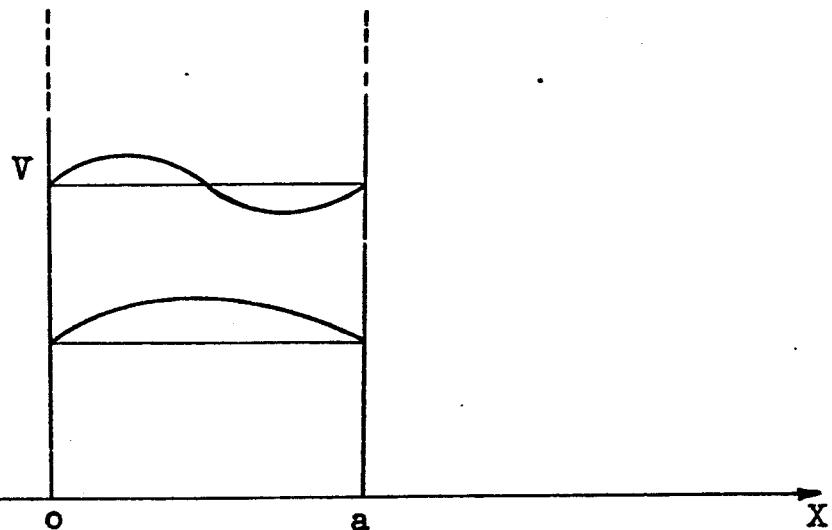


FIG. 8

A solução da equação de Schrodinger é:

$$\text{Sen} \frac{\pi}{a} x$$

que se pode escrever da forma:

$$\text{Sen} \frac{\pi}{a} x = \frac{1}{2i} \left(e^{\frac{i\pi}{a} x} - e^{-\frac{i\pi}{a} x} \right)$$

Mas em Mec. Quântica, e^{iKx} representa uma partícula de impulso definido

$$p = \hbar K = \hbar \pi/a$$

e energia

$$\epsilon_T = \frac{p^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (i)$$

Convém esclarecer que o princípio da incerteza nos dá um limite inferior para a energia cinética, ou seja, nos permite estimar a energia do nível fundamental do sistema. Em Estado Sólido a uma temperatura próxima de 0°K, isto é o que realmente interessa, pois é muito provável que seja este o estado em que se encontra o cristal. Vemos em (i) que se a diminue, a energia cinética aumenta.

Consideremos agora, um átomo de hidrogênio. A energia potencial do elétron é $-e^2/a$ onde e é a carga do elétron e a é o raio do átomo. A energia cinética será, pois, da ordem de $\hbar^2/2ma^2$ e a energia total:

$$E = -\frac{e^2}{a} + \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

Vemos que a energia potencial diminue com a, mas a cinética aumenta na forma $1/a^2$, ou seja, muito mais rapidamente. Haverá um valor de a para o qual a energia será mínima, e este será o raio clássico do elétron. Calculando, resulta:

$$a_0 = \hbar^2/m e^2 = 0.528 \text{ \AA}$$

isto é, da ordem de 1\AA. (É somente uma coincidência que o valor encontrado por este procedimento aproximado seja o mesmo

que se obtém com o cálculo exato.) (Ver figura 9).

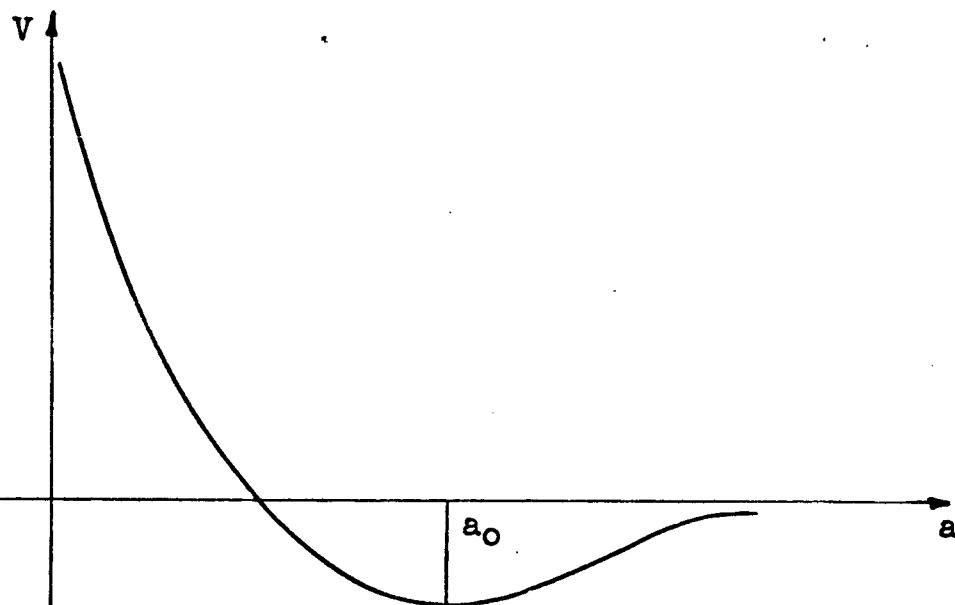


FIG. 9

A energia total correspondente, será:

$$E = -\frac{1}{2} \frac{me^4}{h^2} = Ry \approx 13,6 \text{ eV}$$

resultado bem conhecido.

Consideremos agora o caso de dois prótons e um elétron. (Ver figura 10).

Nos três casos mostrados, a energia potencial do elétron é a mesma, mas a energia cinética no caso (c) é menor porque o elétron se acha confinado em um espaço maior. Logo, esta última estrutura é mais estável.

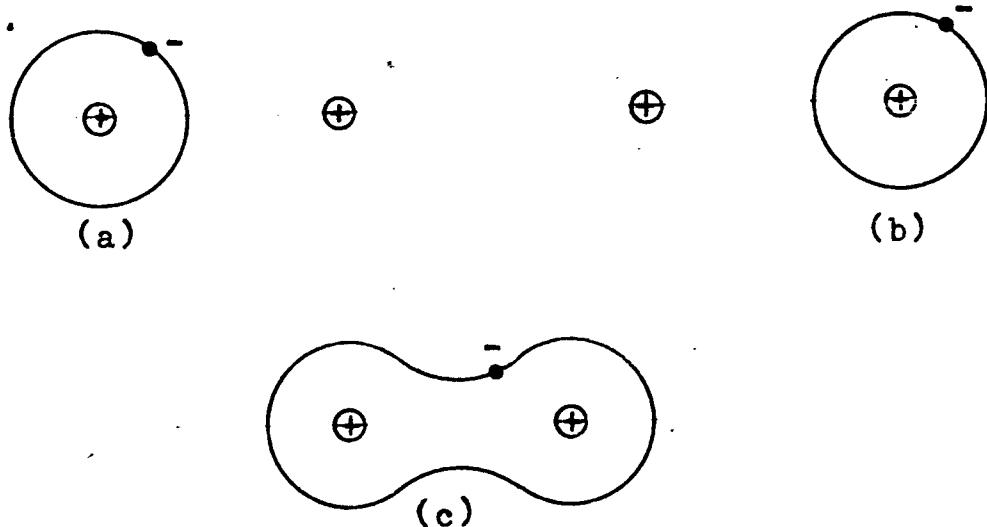


FIG. 10

Os prótons não se superpõem devido à repulsão entre êles.

Considerando todos êstes fatores se vê que há um mínimo para a energia total. A probabilidade de intercâmbio do elétron é pequena porque é preciso vencer um potencial grande, que existe na região entre os dois prótons.

No caso de dois prótons e dois elétrons (Ver figura 11) êste intercâmbio é muito provável, se os dois elétrons o realizam simultâneamente. O que é difícil é que ambos o façam separadamente.

Para vários elétrons entra em jôgo um novo fator, o princípio de exclusão de Pauli, que proíbe a existência de mais de um elétron em cada estado. Devido a isto, na molécula de hidrogênio, no instante do intercâmbio, os elétrons têm spins o-

postos. Pela mesma razão, não é possível a formação de uma molécula de Hidrogênio com 3 átomos, já que seus elétrons não poderiam ocupar o mesmo estado, simultaneamente.

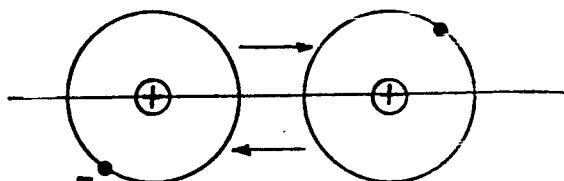


FIG. 11

Fica ainda um ponto a esclarecer: porque o Cloreto de Sódio não forma molécula homopolares, mas redes iônicas. Neste caso ocorre que, ainda que haja intercâmbio, o elétron permanece mais tempo onde o potencial é menor, no caso junto ao Cl, dando lugar a que se formem os íons.

CRISTAL IÔNICO (ClNa)

Trataremos agora de calcular algumas das propriedades do cristal de Cloreto de Sódio, que tem uma estrutura simples, mas que nos dá uma ideia de como se deve atacar o problema no caso de um cristal iônico qualquer. Não se deve esquecer, entretanto, que o cálculo para um cristal qualquer requer um reexame das hipóteses e das aproximações feitas.

Consideremos as forças inter-iônicas que atuam em um cristal de ClNa. Existe uma força entre os íons que tende a separá-los, e sua origem provém do princípio da exclusão. Com efeito, se dois átomos se aproximam, suas camadas eletrônicas se misturam, mas como dois elétrons não podem ocupar o mesmo nível, as camadas se comprimem, aumentando a energia cinética

dos elétrons, devido ao confinamento. Como é difícil o cálculo do potencial repulsivo, usa-se uma expressão fenomenológica para o mesmo, onde A e ρ , ou B e n , entram como parâmetros a determinar.

$$(2) \quad f(R) = Ae^{-R/\rho} \quad \text{ou} \quad f(R) = B/R^n \quad (3)$$

Isto equivale a dizer que não se considera os átomos como esferas rígidas, mas como ligeiramente elásticas, com um potencial que decai rapidamente com a distância ao centro do átomo. Em geral, não se utiliza as expressões acima, explicitamente, durante a marcha do cálculo, pois podemos escrever o potencial repulsivo como sendo apenas uma certa função $f(R)$. Existe também um potencial coulombiano que descreve as atrações e repulsões eletrostáticas entre os íons, e que tem a forma:

$$- e^2/R$$

onde não intervêm constantes desconhecidas. Tendo em consideração ambas as forças, a energia potencial do cristal será dada pela expressão:

$$\frac{u}{N} = 6 f(R) - \frac{e^2}{R} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots \dots \right)$$

O primeiro termo corresponde à força de repulsão entre um íon (Cl ou Na, indistintamente) e os seis que o rodeiam. Não consideramos outros termos repulsivos porque supomos este potencial de muito pouco alcance e sua influência sobre os vizinhos mais distantes é desprezível. O segundo termo corresponde à atração coulombiana entre o íon considerado e os seis vi-

zinhos de distinto sinal, que o rodeiam, a uma distância R . O terceiro, por sua vez, corresponde aos doze íons de mesmo sinal que o rodeiam à distância $\sqrt{2} R$. O quarto termo corresponde aos oito íons de sinal oposto que o rodeiam a uma distância $\sqrt{3} R$, e assim sucessivamente. (Ver a estrutura do ClNa , da figura 3).

A série:

$$\alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots = 6,000 - 8,485 + 4,620 - 3,000 + \dots$$

converge lentamente, e não resulta prático somá-la desta maneira. Existem outras formas de calcular o seu valor, mas não nos deteremos aqui com os detalhes. O valor é:

$$\alpha = 1,75$$

A energia potencial, por íon do cristal pode, então, ser escrita:

$$U/N = 6f(R) - \alpha e^2/R \quad (4)$$

onde α se denomina constante de Madelung. As constantes que intervêm em $f(R)$ se determinam usando certas propriedades macroscópicas do cristal, como a compressibilidade. Uma vez determinadas, a fórmula serve para a previsão de outros fenômenos.

Como a distância entre íons é conhecida ($R_0 = 2.82 \times 10^{-8} \text{ cm}$), podemos calcular o termo coulombiano:

$$- \frac{\alpha e^2}{R_0} = - 206 \text{ Kcal/Mol} = 9 \text{ ev/átomo}$$

O cálculo detalhado é:

$$\frac{1.75 \times (4.8 \times 10^{-10})^2 \times 6 \times 10^{23}}{2.82 \times 10^{-8} \times 4.18 \times 10^{10}} = 206$$

$$1 \text{ kilocal} = 4.18 \times 10^{10} \text{ erg}$$

Para medir experimentalmente a energia do cristal, devemos medir a energia necessária para separar todos os átomos, ou seja, para sublimar o cristal. A experiência indica que ela vale:

$$U = 183 \text{ Kcal/mol}$$

ou seja, uns 10% menos que a de atração elétrica. Esta diferença pode-se atribuir ao termo repulsivo do qual devemos determinar os parâmetros que nele intervêm, para conhecer sua influência; isto se faz estudando a compressibilidade do cristal.

Para pequenas variações de R (distância interiônica), podemos expressar o potencial como uma série de Taylor em $R - R_0$:

$$U/N = \varphi(R) = \varphi(R_0) + (R - R_0) \varphi'(R_0) + \frac{1}{2} (R - R_0)^2 \varphi''(R_0) \quad (5)$$

onde R_0 é a distância inter-iônica para o cristal em equilíbrio, ou seja, quando a energia potencial é mínima.

Então,

$$\varphi'(R_0) = 0$$

De (4) vem:

$$6 f'(R_0) + \frac{\alpha e^2}{R_0^2} = 0$$

ou seja:

$$R_o |f'(R_o)| = \frac{\alpha e^2}{6R_o} \quad (6)$$

(Ver figura 12).

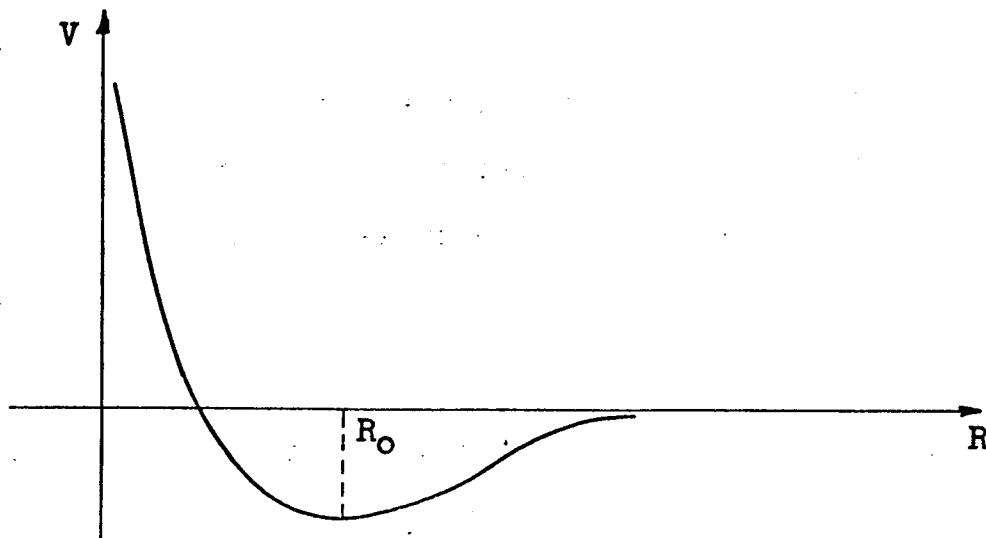


FIG. 12

Sabemos da Termodinâmica que à temperatura constante:

$$-\frac{\partial U}{\partial V} = p$$

Como o volume do cristal é $2\pi R^3$ vem:

$$p = -\frac{\partial(\varphi N)}{\partial(2\pi R^3)} = -\frac{1}{6R^2} \frac{\partial \varphi}{\partial R} = -\frac{R - R_o}{6R_o} \varphi''(R_o) \quad (7)$$

onde utilizamos a (5).

A compressibilidade se define como:

$$\kappa = \frac{\Delta V}{V} \frac{1}{p}$$

• como

$$\Delta V = 6 N R^2 (R - R_o)$$

resulta, comparando com (7):

$$p = \frac{\Delta V}{V} \frac{\varphi''(R_o)}{18 R_o}$$

ou seja:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{\varphi''(R_o)}{18 R_o}$$

onde $1/\kappa$ se conhece experimentalmente. Quando se extrapola a curva de $1/\kappa$ em função da temperatura, para o 0°K (que é o valor que nos interessa), se obtém:

$$\frac{1}{\kappa} = 3 \times 10^{11} \text{ erg/cm}^3$$

Logo:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{\varphi''(R_o)}{18 R_o} = \left[6 f(R_o) + \frac{2 \alpha e^2}{R_o^3} \right] \frac{1}{18 R_o} \quad (7)$$

$$\therefore \frac{1}{\kappa} \frac{R_o^4 \cdot 18}{\alpha e^2} = -2 + \frac{f''(R_o) R_o^2}{|f'(R_o)| R_o} = 8.4 \quad (8)$$

De (4) e (6) resulta:

$$\frac{U(R_o)}{N} = -\frac{\alpha e^2}{R_o} \left[1 - \frac{f(R_o)}{R_o |f'(R_o)|} \right] \quad (9)$$

Agora utilizamos as expressões explícitas para $f(R)$. Ensaímos com $f(R) = A e^{-R/\rho}$. De (8) tiramos a relação: R_o/ρ :

$$\frac{A 1/\rho^2 R_o^2 e^{-R/\rho}}{A 1/\rho R_o e^{-R/\rho}} = \frac{R_o}{\rho} = 10.4$$

Vemos que $\rho \approx R_o/10$ de modo que o potencial repulsivo decai rá

pidamente com R. Usando agora a (9) obtemos:

$$\frac{U(R_o)}{N} = -\frac{\alpha e^2}{R_o} \left(1 - \frac{A e^{-R_o/\rho}}{A R_o/\rho e^{-R_o/\rho}} \right) = -\frac{\alpha e^2}{R_o} (1 - \rho/R_o) = -186 \text{ Kc}$$

que é um resultado muito bom. Vejamos se isto não foi acidente devido à escolha da função $f(R)$. Calculando com $f(R) = B/R^n$ tem:

$$f(R) = B/R^n; \quad f'(R) = -\frac{-nB}{R^{n+1}}, \quad f''(R) = \frac{Bn(n+1)}{R^{n+2}}$$

e, substituindo em (8)

$$\frac{n(n+1)}{R_o^n n} R_o^n = n + 1 = 10.4 \therefore n = 9.4$$

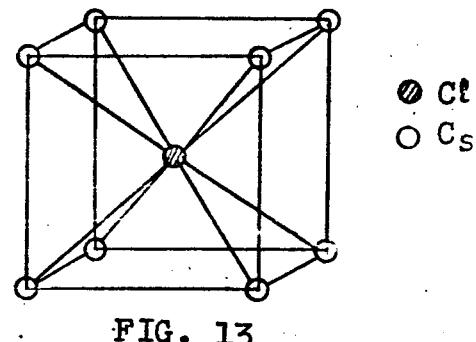
e em (9):

$$\frac{U(R_o)}{N} = -\frac{\alpha e^2}{R_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = -206.089 \approx -183 \text{ Kcal/mol}$$

Vemos então que o resultado não depende essencialmente da forma de $f(R)$. Com base nestes resultados, podemos dizer que entendemos bastante bem a origem da energia do cristal.

Analizemos agora outro problema: todos os alcalis formam o mesmo tipo de cristal, com exceção dos Cloreto de Césio (ClCs), Brometo de Césio (BrCs) e Iodeto de Césio (ICs), cujas estruturas são mostradas na figura 13.

Outro cristal com simetria cúbica distinta dos anteriores é o Sulfeto de Zinco (SZn), que se mostra na figura 14. Em cada caso, o valor da cte. de



Madelung é:

$$\alpha_{\text{ClNa}} = 1,74756; \quad \alpha_{\text{CPCs}} = 1,76267; \quad \alpha_{\text{Zn}} = 1,6381$$

Porque o ClCs e o CZn formam um tipo de rede distinta da do ClNa? No primeiro caso não se sabe ao certo; com efeito, calculando a energia de um cristal de ClNa, supondo-o com sua estrutura natural, e comparando com o resultado que se obtém quando se supõe que a estrutura é a do ClCs, encontra-se uma diferença muito pequena a favor da última hipótese. É possível então, que o resultado contraditório com a experiência se deva a alguns fatores que hajam sido desprezados e que sejam suficientes para explicar a adoção do primeiro tipo de estrutura.

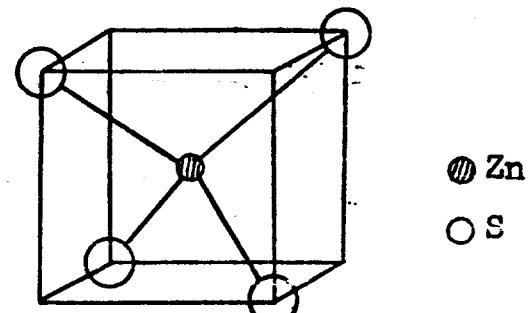


FIG. 14

No caso do SZn, sabe-se bem o que ocorre. A adoção deste tipo de cristal se deve a razões puramente geométricas, pois sendo o átomo de S muito maior que o de Zn, uma estrutura do tipo ClNa (figura 15a) obrigaria os átomos de Zn a se mante-

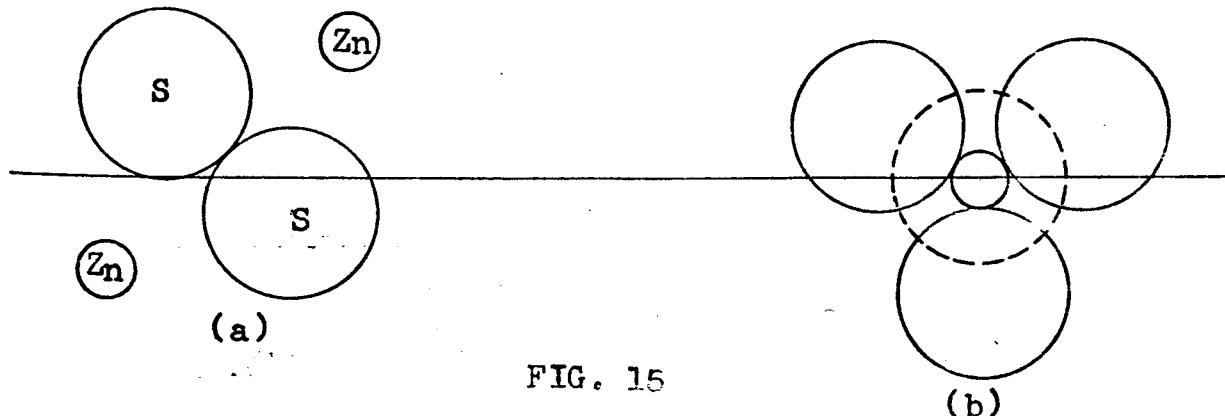


FIG. 15

rem muito separados e a energia potencial seria muito maior que no tipo SZn . (Ver figura 15b).

Resumindo o que vimos até agora, vemos que a partir da estrutura do ClNa , supondo uma força de repulsão da forma $f(R) = -Ae^{-R/\rho}$ e considerando a energia coulombiana e^2/R , se pode prever a energia do cristal, que será:

$$E = -\frac{\alpha e^2}{R} + 6 f(R)$$

Ademais, obtemos a relação $\frac{\alpha e^2}{R_0^2} = -6 f'(R_0)$ a partir da condição de equilíbrio. A e ρ são determinados a partir da distância interatômica R_0 e da compressibilidade κ . Isto nos mostra, como se supunha, que a força de repulsão decai rapidamente: $R_0/\rho = 9.4$. A aproximação que se obtém é da ordem de 1%, bastante boa; porém não é suficiente para explicar porque o ClNa não adota a estrutura do ClCs .

PROPRIEDADES ELÁSTICAS DO CRISTAL

Sabemos que se um cristal é comprimido em uma direção, se dilata em outras. Trataremos de achar as constantes características que descrevam este tipo de experiência. (Ver figura 16).

Quando se faz a teoria, se pensa em outro tipo de experiência, mais difícil de realizar, mas mais fácil de tratar teoricamente. Com efeito, se supõe que não existam deslocamentos late-

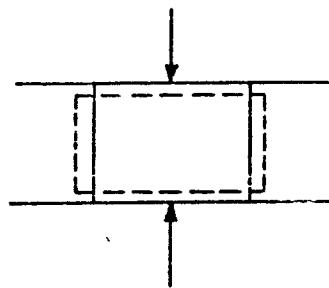


FIG. 16

rais, ou seja, se mede o deslocamento por compressão, supondo que se aplicam forças laterais que impedem a dilatação. Conhecidos os resultados de um tipo de experiência, se pode prever os do outro. (Ver figura 17).

Chamaremos de e_{xx} a percentagem de deformação na direção x.

Pode-se também fazer outro tipo de experiência, aplicando uma força lateral e obtendo então uma deformação por cizalhamento, (shear) como mostra a figura 18.

Separando o tensor e_{ij} em suas partes simétrica e antissimétrica, se vê imediatamente que esta última corresponde a uma rotação pura, e portanto, não constitui uma deformação do cristal.

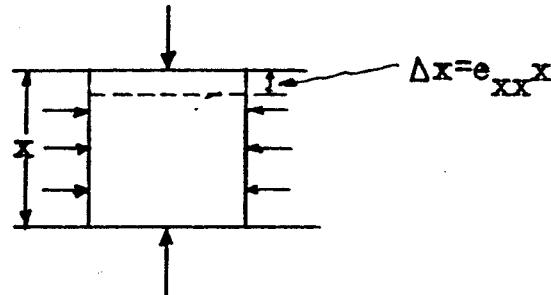


FIG. 17

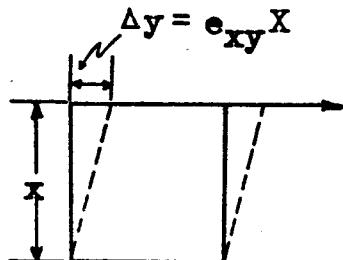
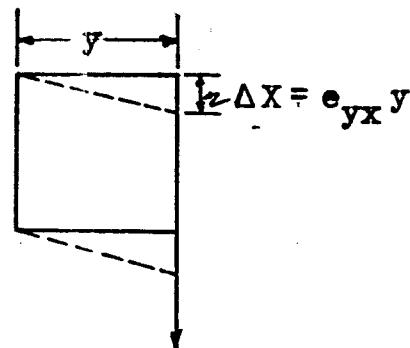


FIG. 18



O cizalhamento não é independente das compressões; em realidade, é equivalente a uma compressão e uma dilatação, como mostra a fig. 19.

Finalmente, uma deformação arbitrária se pode descrever mediante as grandezas:

$$e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{xy} = e_{yx}$$

$$e_{xz} = e_{zx}, e_{yz} = e_{zy}$$

ou então:

$$e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6$$

cujos significados se indica nas figuras 17 e 18.

A lei de Hooke nos diz que a energia de deformação é proporcional ao quadrado da deformação. Vejamos porque:

Podemos supor a energia por unidade de volume do cristal deformado dependendo das grandezas e_i , ou seja,

$$U = U(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$$

Então, para pequenas deformações, podemos escrever:

$$U = U(0, 0, 0, 0, 0, 0) + e_1 \left. \frac{\partial U}{\partial e_1} \right|_{e_1=e_2=\dots=e_6=0} + \dots +$$

$$+ e_6 \left. \frac{\partial U}{\partial e_6} \right|_{e_1=e_2=\dots=e_6=0} + \frac{1}{2} e_1^2 \left. \frac{\partial^2 U}{\partial e_1^2} \right|_{e_1=e_2=\dots=e_6=0} + \dots +$$

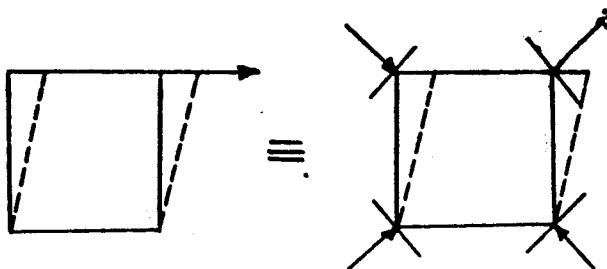


FIG. 19

$$+ \frac{1}{2} e_6^2 \frac{\partial^2 u}{\partial e_6^2} \Big|_{e_1=e_2=\dots=e_6=0} + e_1 e_2 \frac{\partial^2 u}{\partial e_1 \partial e_2} \Big|_{e_1=e_2=\dots=e_6=0} + \dots$$

$u(0,0,0,0,0,0)$ é a energia do cristal em equilíbrio sem deformação, ou seja, a energia mínima. Portanto, $\frac{\partial u}{\partial e_i} \Big|_{e_1=e_2=\dots=e_6=0}$ deve ser zero. A expressão da energia calculada a partir da energia de deformação, desprezados os termos de ordem superior à segunda, fica então:

$$u = \frac{1}{2} e_1^2 c_{11} + \frac{1}{2} e_2^2 c_{22} + \dots + e_1 e_2 c_{12} + \dots$$

onde as constantes c_{ij} são as derivadas segundas, calculadas na ausência de deformação. Temos no total 21 constantes, a saber:

$$6 c_{11} + \frac{6.5}{2} = 15 c_{11} ; (c_{ij} = c_{ji})$$

Em alguns casos particulares o número de constantes necessários para descrever a energia, até segunda ordem, é menor. Vejamos por exemplo, o caso de simetria cúbica do ClNa.

Se a simetria é cúbica, então as direções x , y e z são equivalentes, e isto impõe a condição que:

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

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

Além disto, a simetria por reflexão, segundo os planos normais aos eixos, impõe que:

$$c_{41} = c_{45} = c_{46} = \dots = c_{65} = 0$$

Finalmente, a expressão para a energia de deformação de um cristal cúbico, até segunda ordem, fica:

$$u_{\text{def}} = \frac{1}{2} c_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + c_{12} (e_{xx} e_{yy} + e_{yy} e_{zz} + e_{xx} e_{zz}) + \frac{1}{2} c_{44} (e_{xy}^2 + e_{yz}^2 + e_{xz}^2)$$

Calculemos agora os coeficientes c_{11} , c_{12} e c_{44} .

Por definição $e_{xx} = \frac{\Delta x}{x}$, de modo que para um cubo de volume $V = x^3$ ter-se-á:

$$\Delta V = 3x^2 \Delta x = 3x^3 e_{xx} = 3V e_{xx}$$

ou seja:

$$e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \frac{\Delta V}{3V}$$

Suponhamos que não haja forças de cizalhamento: ($e_{xy} = e_{yz} = e_{xz} = 0$).

Logo: $u_{\text{def}} = \frac{1}{2} c_{11} \left[3 \left(\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \right)^2 \right] + c_{12} \left[3 \left(\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \right)^2 \right]$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 1/\kappa$$

Donde:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \quad (10)$$

Para simplificar o cálculo, suponhamos que a compressão se realiza somente segundo x , e escrevemos

$$e_{xx} = e; \quad e_{yy} = e_{zz} = 0; \quad R_1 = R_0 - \epsilon R_0 \quad (11)$$

onde R_1 é a distância inter-iônica na direção de compressão. (Ver figura 20).

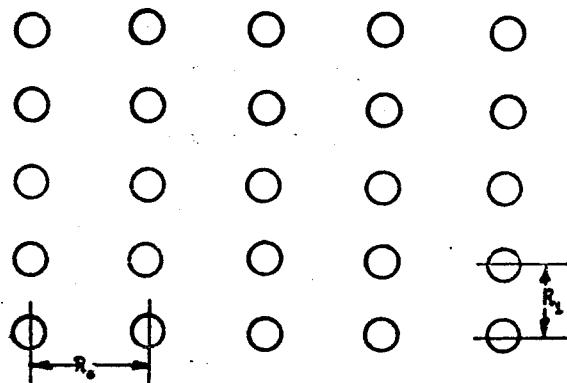
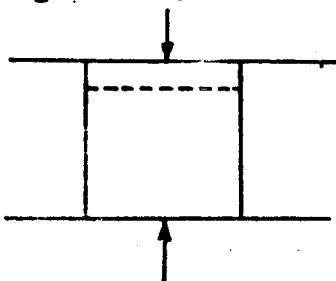


FIG. 20

Nosso problema é agora calcular a energia do cristal com primido, para o que conhecemos todo o necessário. A energia por íon será:

$$\frac{u}{N} = 4f(R_o) + 2f(R_1) - (\text{energia no mesmo plano}) - 2[\gamma(R_1) - \gamma(2R_1) + \gamma(3R_1) - \dots] \quad (12)$$

onde (energia no mesmo plano) é a energia de interação do íon considerado com os outros do mesmo plano. Esta energia não depende da compressão e, portanto, de R_1 . $\gamma(z)$ é a energia eletrostática de interação entre o íon considerado e um plano de cargas distante de z . A determinação da função $\gamma(z)$ é um problema de eletrostática, e mais adiante o resolveremos.

Desenvolvendo em série a (12) e usando a (11) obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{u}{N} = & 4f(R_o) + 2f(R_o) - (\text{e.e.e.m.p.}) - 2[\gamma(R_o) - \gamma(2R_o) + \dots] - \\ & - 2\epsilon R_o f'(R_o) + 2\epsilon R_o [\gamma'(R_o) - 2\gamma'(2R_o) + 3\gamma'(3R_o) - \dots] + \quad (13) \\ & + \frac{1}{2} \left\{ 2(\epsilon R_o)^2 f''(R_o) - 2(\epsilon R_o)^2 [\gamma''(R_o) - 4\gamma''(2R_o) + 9\gamma''(3R_o) - \dots] \right\} \end{aligned}$$

Mas a energia por unidade de volume é

$$u = \frac{1}{2} c_{11} \epsilon^2$$

Logo:

$$u = \frac{1}{2} c_{11} \epsilon^2 (2NR_o^3) \quad (14)$$

e comparando (13) com (14) obtemos a expressão para c_{11} .

$$c_{11} = \frac{1}{R_o} \left\{ f''(R_o) - [\gamma''(R_o) - 4\gamma''(2R_o) + 9\gamma''(3R_o) - \dots] \right\} \quad (15)$$

Novamente, a derivada da energia, calculada em R_0 , deve ser zero; ou seja:

$$f'(R_0) = \gamma'(R_0) - 2\gamma'(2R_0) + 3\gamma'(3R_0) - \dots = -\frac{\alpha e^2}{6R_0^2} \quad (16)$$

onde fizemos uso da (5). Isto nos permitirá calcular a série de γ já que conhecemos α ou então, nos fornece uma maneira de calcular α a partir de $\gamma'(z)$.

Devemos achar agora $\gamma(z)$ porque a necessitamos para calcular (15).

O que trabalha com válvulas eletrônicas sabe que o campo em frente a uma grade não depende fundamentalmente do fato de estar o ponto em que se calcula diretamente na direção de um arame ou não. (Ver figura 21).

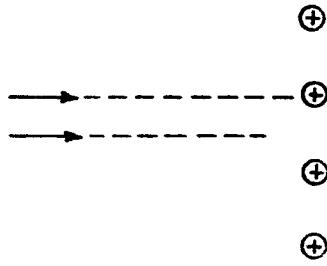


FIG. 21

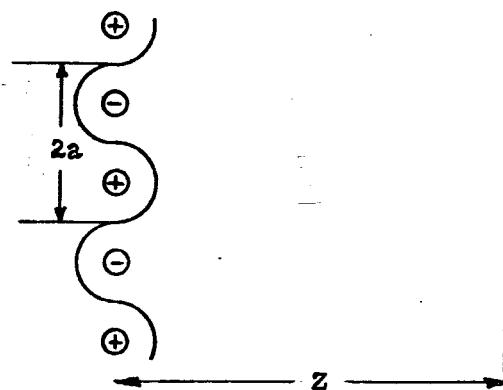


FIG. 22

Como primeira aproximação podemos calcular, então, como se tivessemos uma densidade de carga da forma $\sin KX$ com $K = \frac{\pi}{a}$. (Ver figura 22).

Devemos resolver a equação de Laplace $\nabla^2 \varphi = 0$ com a condição imposta pela densidade de carga. A solução é da forma:

$$\varphi(x, z) = f(z) \operatorname{sen} Kx$$

que introduzindo na equação $\nabla^2 \varphi = 0$ resulta:

$$-K^2 f(z) \operatorname{sen} Kx + f''(z) \operatorname{sen} Kx = 0$$

onde

$$f''(z) = -K^2 f(z) \therefore f(z) = e^{-Kz}$$

e, finalmente:

$$\varphi(z) = e^{-Kz} \operatorname{sen} Kx$$

de modo que o potencial decaiu exponencialmente.

Este cálculo preliminar nos dá uma ideia qualitativa do potencial gerado por uma distribuição linear alternada, e nos indica, ademais, um método de solução, rapidamente convergente, para o problema a resolver.

Para isto, representemos a densidade superficial de cargas por uma série de Fourier (dupla):

$$\sigma(x, y) = \sum_{nm} C_{nm} \cos \frac{n\pi}{a} x \cos \frac{m\pi}{a} y$$

onde só aparecem termos em cosseno, porque a distribuição é uma função par em x e y . Além disto, como as cargas são alternadas, m e n só podem tomar valores ímpares. (Ver figura 23).

O potencial deve satisfazer a $\nabla^2 \varphi = 0$ e no ponto $z = 0$, $\frac{\partial \varphi}{\partial z}$ deve dar o campo elétrico, o qual, pelo teorema de Gauss deve valer:

$$E = 2\pi \sigma$$

A função que satisfaz estas condições é tal que:

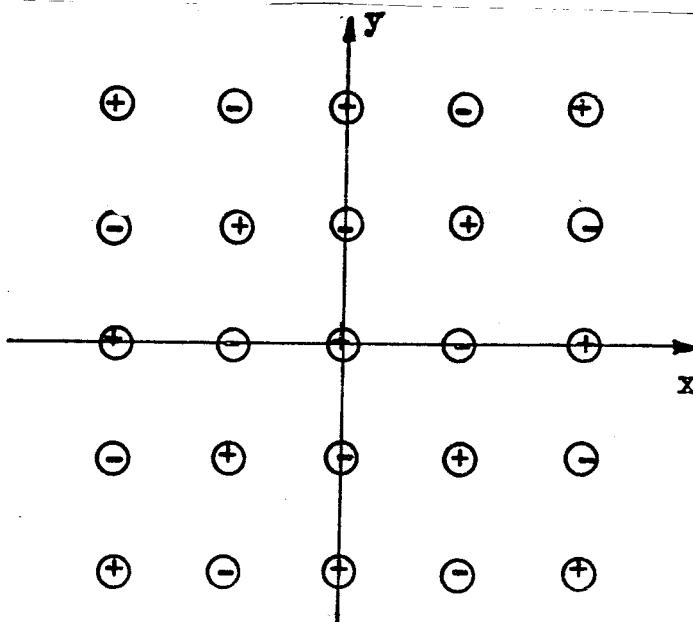


FIG. 23

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} = 2\pi \sum_{\substack{nm \\ \text{impar}}} C_{nm} \cos \frac{n\pi}{a} x \cos \frac{m\pi}{a} y e^{-\sqrt{n^2+m^2} \frac{\pi}{a} |z|}$$

e como um átomo está superposto a outro, temos:

$$\psi(z) = \psi(0, 0, z) e = 2\pi e \sum_{\substack{nm \\ \text{impar}}} C_{nm} e^{-\sqrt{n^2+m^2} \frac{\pi}{a} |z|}$$

Mas:

$$C_{nm} = \left(\frac{2}{2a}\right)^2 \int_0^{2a} \int_0^{2a} \cos \frac{n\pi}{a} x \cos \frac{m\pi}{a} y \sigma(x, y) dx dy$$

e como a densidade de carga vale:

$$e \left[\delta(x)\delta(y) - \delta(x-a)\delta(y) - \delta(x)\delta(y-a) + \delta(x-a)\delta(y-a) + \dots \right]$$

resulta, ao integrar a (16):

$$C_{nm} = \frac{4e}{a^2}$$

Logo:

$$\gamma'(z) = \frac{8\pi e^2}{a^2} \sum_{\substack{n, m \\ \text{ímpar}}} e^{-\sqrt{n^2+m^2} \frac{\pi}{a} |z|}$$

Como esperávamos, a convergência foi excelente.

Voltando ao cálculo de c_{11} , resulta de (15) e (16):

$$c_{11} = \left[\frac{R_o^2 f''(R_o)}{|R_o f'(R_o)|} - \frac{R_o^2 [\gamma''(R_o) - 4\gamma''(2R_o) + \dots]}{|R_o [\gamma'(R_o) - 2\gamma'(2R_o) + \dots]|} \right] \frac{\alpha e^2}{6R_o^4} \quad (17)$$

e de (8):

$$\frac{R_o^2 f''(R_o)}{|R_o f'(R_o)|} = 10.4$$

Lembremo-nos que este resultado é independente da forma de $f(R)$. Já vimos que:

$$\gamma(z) \sim e^{-\sqrt{2} \frac{\pi}{R_o} |z|} + \dots$$

Desprezando os termos $\gamma(2R_o), \gamma(3R_o), \dots$ etc., em comparação com $\gamma(R_o)$, se obtém que*:

$$\frac{\gamma''(R_o)}{\gamma'(R_o)} = \sqrt{2} \pi \frac{1}{R_o} = 4.44 \frac{1}{R_o}$$

e, substituindo em (17), resulta:

$$c_{11} = \frac{\alpha e^2}{6R_o^4} \left[\frac{R_o^2 f''(R_o)}{|R_o f'(R_o)|} - 4.4 \right]$$

e de (7), (10) e (17):

* A convergência é boa; se tivéssemos tomado dois termos no colchete, teríamos obtido $4.39 \frac{1}{R_o}$.

$$2 C_{12} = 2.4 \frac{\alpha e^2}{6 R_0^4}$$

Logo:

$$\frac{C_{12}}{C_{11}} = \frac{1}{2} \frac{2.4}{\frac{R_0^2 f''(R_0)}{|R_0 f'(R_0)|}} = 4.4 \quad (18)$$

Os dados experimentais são:

$$C_{11} = 0,62 \times 10^{12} \text{ dinas/cm}, \quad C_{12} = 0,13 \text{ dinas/cm};$$

$$C_{44} = 0,13 \text{ dinas/cm}$$

de onde:

$$\frac{C_{12}}{C_{11}} = 0,22$$

enquanto a fórmula (18) nos dá:

$$C_{12}/C_{11} = 0,18$$

A aproximação é novamente bastante boa; pequena diferença entre os valores teórico e experimental pode-se atribuir a fatores não considerados.

Por exemplo, a força de Van der Waals não foi tomada em conta, pois supuzemos que a repulsão fosse da forma $e^{-R/\rho}$ ou $1/R^{9.4}$, e, se bem que isto é correto para pequenas distâncias, é preciso considerar-se que a partir de uma certa distância passa a existir uma pequena atração entre os átomos, e o potencial não mais se comporta como $1/R^{9.4}$ mas como $-1/R^6$ devido a esta

fórmula de Van der Waals. (Ver figura 24).

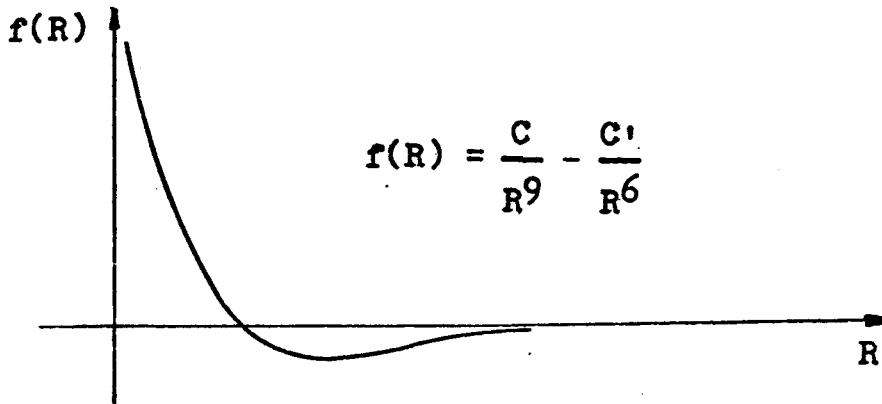


FIG. 24

Vejamos agora, como podemos calcular a partir de (16):

$$\begin{aligned}
 -\frac{\alpha e^2}{6 R_0^2} &= \gamma'(R_0) - 2\gamma'(2R_0) + 3\gamma'(3R_0) - \dots = \\
 &= \frac{8\pi e^2}{R_0^2} \sum_{\substack{n, m \\ \text{impar}}} \left(e^{-\sqrt{n^2+m^2}\pi} - 2e^{-2\sqrt{n^2+m^2}\pi} + \right. \\
 &\quad \left. + 3e^{-3\sqrt{n^2+m^2}\pi} - \dots \right) \\
 \therefore \frac{\alpha}{6} &= 8\pi \sum_{\substack{n, m \\ \text{impar}}} \frac{e^{-\sqrt{n^2+m^2}\pi}}{(1+e^{-\sqrt{n^2+m^2}\pi})^2}
 \end{aligned}$$

Tomando uns poucos termos, já se obtém uma aproximação boa para α .

$$\alpha = 1.74756$$

É preciso notar que todos os cálculos efetuados até a-

gora só valem para o caso do ClNa, que possui condições de simetria particularmente favoráveis. Cada cristal diferente, se constitui num novo problema a ser examinado, considerando-se então, suas simetrias e as aproximações adequadas.

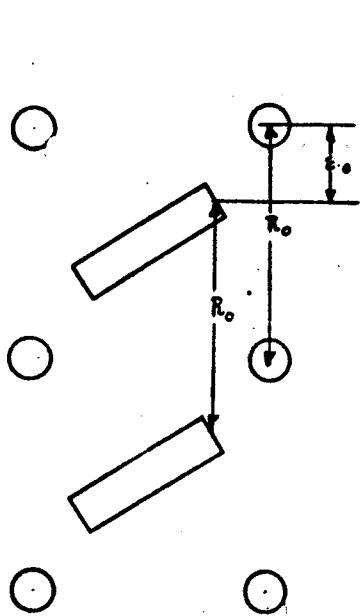
Considerações gerais sobre as constantes elásticas:

Com base em certas considerações, é possível mostrar que para o ClNa se deve ter $C_{44} = C_{12}$, e como se vê na lista dos dados experimentais fornecida, esta previsão é muito boa. De um modo geral, é possível mostrar que o número de constantes pode se reduzir de 21 para 15, se o cristal satisfaz às seguintes condições:

- 1º) Que a interação se faça entre pares de átomos. Isto em geral acontece nos cristais, pois tanto a força repulsiva, como a de Coulomb, são entre pares. Já nos metais esta condição não se cumpre, pois a interação é muito mais complicada.
- 2º) Que as forças sejam centrais. Isto, em geral, também ocorre para os cristais.
- 3º) Que cada átomo seja um ponto de simetria do cristal. Para explicar isto, suponhamos um cristal, como o mostrado na figura 25, em cuja rede há uma estrutura complexa de átomos.

Ao comprimir a rede pode ocorrer que todos os átomos do cristal se desloquem da mesma proporção e_{xx} (3º hipótese), ou então que ocorra o indicado na figura 25, ou seja, que uns átomos se desloquem mais que outros.

Cristal livre



Cristal comprimido

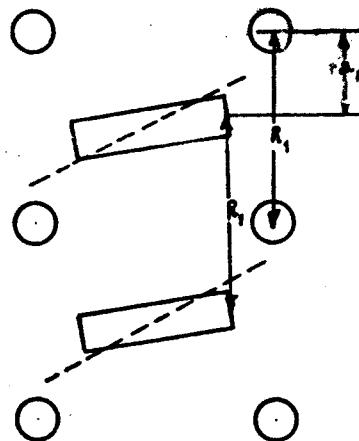


FIG. 25

Em outras palavras, sabemos que $R_1 = R_0 - \epsilon R_0$, mas a menos que o cristal tenha certa simetria particular, não será certo que $a_1 = a_0 - \epsilon a_0$ (Ver figura 25). Quando se trata com cristais simples, a 3^a hipótese se cumpre, em geral.

Quando se iniciou a teoria da elasticidade dos cristais, se supôs que este teorema era absolutamente geral; a experiência indicou, todavia, que isto não era certo. A relação $C_{12} = C_{44}$ não vale para cristais menos simétricos.

A forma na qual se reordenam os átomos de um cristal complicado, devido à compressão, depende de uma maneira muito complexa, das forças que intervêm, e não se pode mais raciocinar simplesmente em termos de simetrias.

As relações que ligam as 21 constantes de um cristal de modo a reduzi-las a 15, denominam-se relações de Cauchy.

Comentários.

Outra questão que deixamos de considerar nos cálculos anteriores foi a possível atração que exerceria um átomo sobre os vizinhos, por força da polarização induzida. A energia deste acoplamento seria inversamente proporcional à quarta potência de R , ou seja, maior que a de Van der Waals. Ocorre, porém, que um átomo está rodeado de muitos outros (seis mais próximos, no caso do ClNa) e então não se induziria um dipolo, mas um octupolo ou mesmo uma distribuição de ordem ainda superior, cuja energia de acoplamento diminui muito rapidamente com R . Por isto é desprezada. (Ver figura 26).

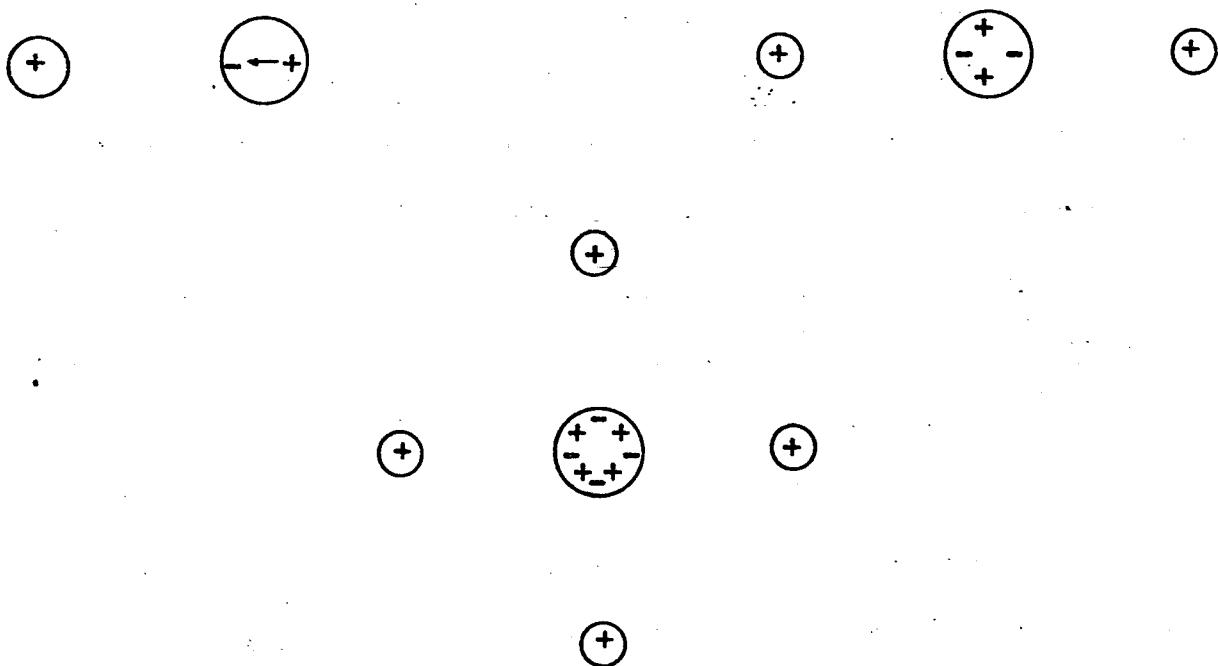


FIG. 26

É fácil de ver que quanto mais simétrica for a distribuição de cargas, menor será a importância deste termo. Portanto, é maior no caso do ClNa de que no ClCs , e isto poderia explicar porque o ClNa não se cristaliza como o ClCs .

De maneira análoga ao que se fez até agora, poder-se-ia calcular a energia de um cristal no qual se houvesse substituído alguns íons Na^+ por outros K^+ . O átomo de potássio é maior que o de sódio, de modo que é possível que haja um deslocamento dos áto-

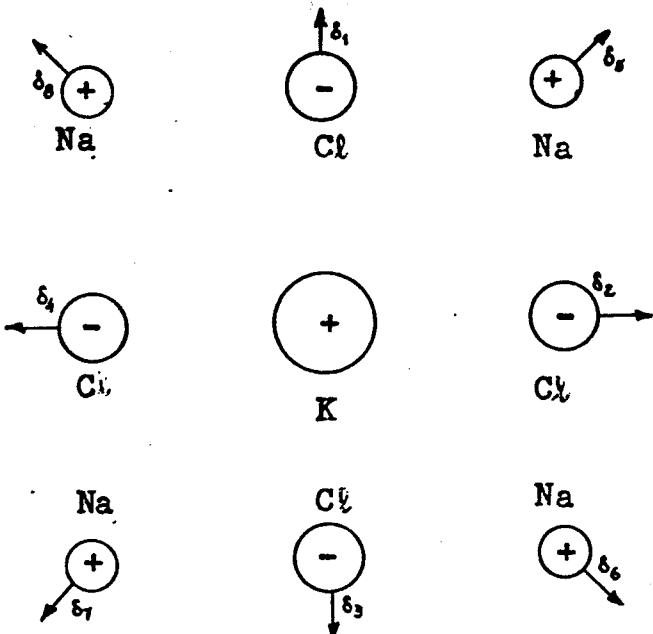


FIG. 27

mos vizinhos; chamemos de δ_1 estes deslocamentos, e os calculemos minimizando a energia. (Ver figura 27). Este cálculo se pode fazer em muitas aproximações, como por exemplo, supondo inicialmente que só a posição dos átomos vizinhos que se modifica, e calcular como se tal expansão fosse radial. Depois, poderíamos supor que não é exatamente radial, o que também modifica a camada vizinha seguinte de íons, etc. etc. Fazendo estas aproximações sucessivas vê-se que a energia do cristal não resulta substancialmente modificada por elas. O que é sensível a tais aproximações é o cálculo dos deslocamentos.

ABSORÇÃO DE LUZ INFRAVERMELHA PELO CRISTAL DE CLORETO DE SÓDIO

Trataremos de explicar agora a existência da banda de absorção, no infravermelho, do ClNa .

Suponhamos que se coloque um tal cristal em um campo elétrico constante; a posição relativa de seus íons se modificará. Ao retirar-se o campo os íons oscilarão em torno de sua posição de equilíbrio com uma certa frequência ω_0 . Para o ClNa , esta se encontra no infravermelho. (10.000 \AA°).

É evidente que se o cristal é grande, nem todos os íons Cl , por exemplo, mover-se-ão em fase, porque a onda só envolve uns 10^4 íons. Não obstante, ao calcular localmente, podemos supor que os íons Cl se movem em fase.

Quando se faz incidir radiação eletromagnética sobre o cristal, nota-se uma absorção no infravermelho, como dissemos, mas não na região visível, onde o cristal é transparente. Ver figura 28.

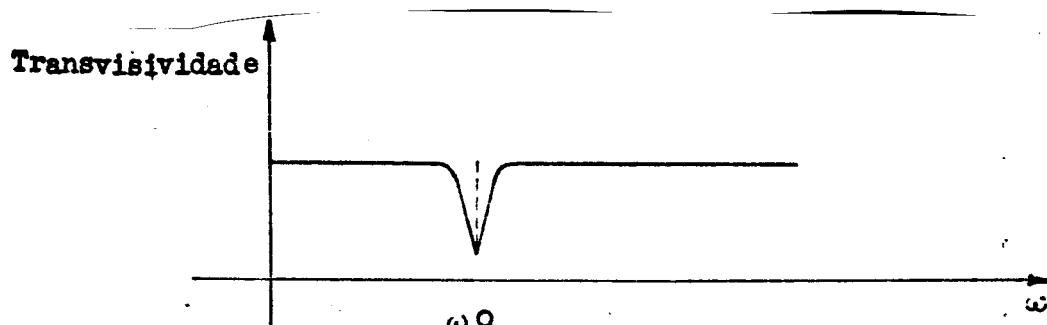


FIG. 28

No infravermelho a absorção é muito grande, e portanto, também a refletividade. A mudança de índice de refração é muito brusca, e o fato de ser grande a refletividade se observa na fórmula que dá o coeficiente de reflexão, para a incidência normal:

$$\Gamma = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2$$

onde n é complexo: $n = n' + in''$, medindo a parte imaginária, a absorção. Se $n'' \gg n'$, tem-se:

$$\Gamma = \frac{1 - 2n' + n'^2 + n''^2}{1 + 2n' + n'^2 + n''^2} \approx \frac{1 + n''^2}{1 + n''^2} = 1$$

sendo, portanto, a reflexão quase total. Este fenômeno pode ser utilizado para a produção de um feixe infravermelho, por reflexões sucessivas.

Com objetivo de encontrar a auto-frequência dos íons, calcularemos agora a energia do cristal, supondo que todos os átomos de Cl estejam deslocados de uma distância x em relação à sua posição de equilíbrio, como mostra a figura 29.

A energia potencial por átomo de Cl, até segunda ordem em x , e contada a partir da energia de equilíbrio, será da forma:

$$\frac{U}{N} = -\frac{1}{2} Dx^2 \quad (19)$$

Não há termo linear; se houvesse, o Cl não estaria em equilíbrio em $x=0$, como estamos supondo. A constante D, está a determinar.

A energia cinética dos íons Cl no centro de massa não pode escrever diretamente como $\frac{1}{2} m_{Cl} \dot{x}^2$ porque x está medido a partir de um íon Na^+ que se move; logo, devemos usar ao invés de m_{Cl} , a massa reduzida. Com efeito, o deslocamento que sofre o Cl, em relação ao centro de massa é:

$$d_{Cl} = \frac{m_{Na} x}{m_{Cl} + m_{Na}}$$

e o Na^+

$$d_{Na} = - \frac{m_{Cl} x}{m_{Cl} + m_{Na}}$$

A energia cinética por átomo de Cl, é então a soma das energias de um Cl, é então a soma das energias de um Cl e de um Na^+ , ou seja:

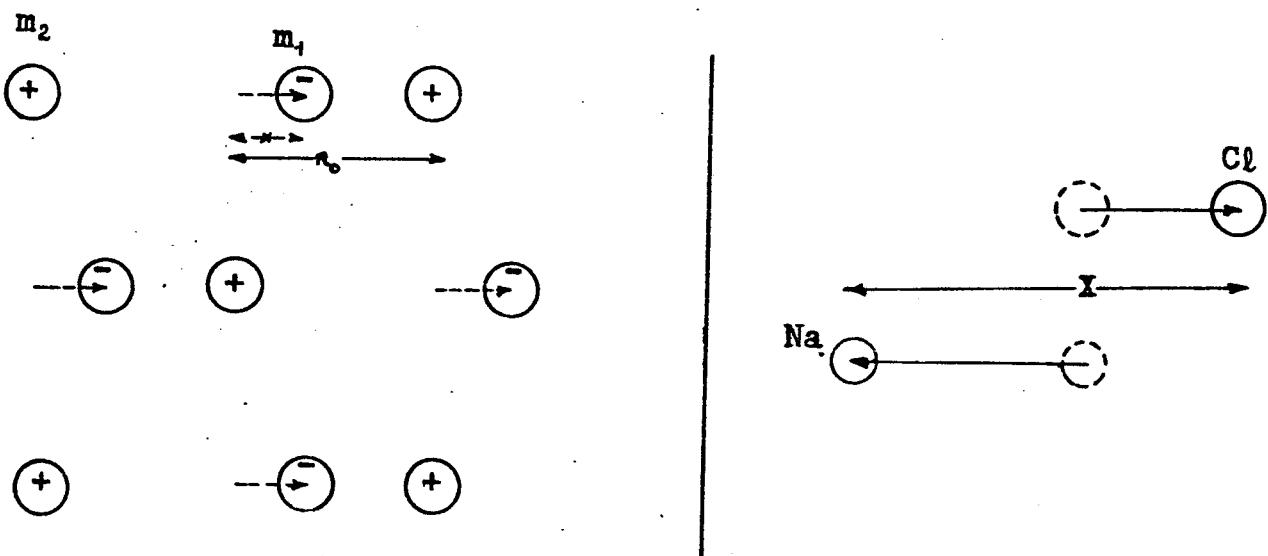


FIG. 29

$$\begin{aligned}
 E.C. &= \frac{1}{2} m_{Cl} \dot{d}_{Cl}^2 + \frac{1}{2} m_{Na} \dot{d}_{Na}^2 \\
 &= \frac{1}{2} \left[\left(\frac{m_{Na} \dot{x}}{m_{Na} + m_{Cl}} \right)^2 m_{Cl} + \left(\frac{m_{Cl} \dot{x}}{m_{Na} + m_{Cl}} \right)^2 m_{Na} \right]
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \frac{m_{Cl} m_{Na}^2 + m_{Na} m_{Cl}^2}{(m_{Cl} + m_{Na})^2} \dot{x}^2 = \frac{1}{2} \frac{m_{Cl} m_{Na}}{m_{Cl} + m_{Na}} \dot{x}^2 = \frac{1}{2} \frac{m}{m_{Cl} + m_{Na}} \dot{x}^2 \quad (20)$$

onde m é a massa reduzida:

$$\frac{m_{Cl} m_{Na}}{m_{Cl} + m_{Na}}$$

Cabe agora uma pergunta: porque calculamos clássicamente, se sabemos que a mecânica clássica não funciona em questões atômicas?

A resposta é a seguinte: em mecânica quântica a energia de um oscilador está dada por:

$$E = (n + 1/2) \hbar \omega \quad (21)$$

onde $\omega = \sqrt{k/m}$ sendo k e m as constantes que aparecem no Hamiltoniano quântico:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$$

Mas $\sqrt{k/m}$ é também a frequência clássica do oscilador; logo, basta calcular a frequência clássica e aplicar (21), para se obter os níveis quânticos de energia.

Entretanto, neste caso particular, poder-se-ia argumentar que vale a mecânica clássica. Com efeito, se todos os íons Cl movem-se simultaneamente, a massa do sistema considerado que oscila (quase meio cristal), é muito grande e então os resultados da mecânica quântica se reduzem aos da mecânica clássica. Por conseguinte, toda a explicação anterior, ainda que certa, não faz falta neste caso.

De (19) e (20) tira-se a frequência clássica dos íons Cl^- :

$$\omega_{\text{clas}} = \sqrt{D \frac{\frac{m_{\text{Cl}} m_{\text{Na}}}{m_{\text{Cl}} + m_{\text{Na}}}}{m_{\text{Cl}} + m_{\text{Na}}}} = \sqrt{\frac{D(m_{\text{Cl}} + m_{\text{Na}})}{m_{\text{Cl}} m_{\text{Na}}}}$$

Para encontrar o valor da constante D devemos calcular a energia do cristal quando os seus átomos Cl estão deslocados. A parte da repulsão é imediata:

$$f(R_0 + x) + f(R_0 - x) + 4 f(\sqrt{R_0^2 + x^2})$$

O cálculo da parte eletrostática é mais complicado, devendo-se tomar certas precauções para se não chegar à um resultado absurdo.

Notemos primeiramente que se todos os átomos de Cl se movem simultaneamente, sua posição relativa permanece a mesma, e portanto, sua energia potencial relativa. Logo, a variação de energia potencial se deve a modificação da posição relativa dos Cl em relação aos Na. Devido à simetria dos íons Na^+ em torno do Cl^- , podemos escrever a seguinte expressão, para o potencial

eletrostático:

$$\varphi = \varphi_0 + a (x^2 + y^2 + z^2) + \dots$$

Não pode haver termos de potência ímpares de x , y e z . φ_0 é o potencial no ponto ocupado primitivamente por Cl^- . Ou seja, estamos fazendo o desenvolvimento em série no ponto de equilíbrio e tomando termos somente de segunda ordem para o potencial.

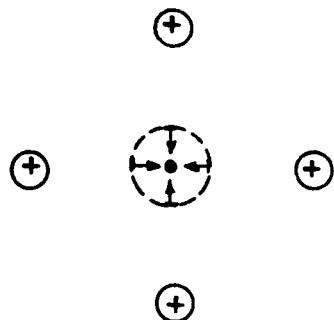
Vemos que se deve cumprir a equação $\nabla^2 \varphi = 0$ na região que consideramos, visto nela não existirem cargas, daí resultando que devemos ter $a = 0$

$$\nabla^2 \varphi = 6a = 0$$

Com estas considerações resulta, que até segunda ordem, o potencial é constante, o que não é razoável.

Vejamos as coisas sob outro ponto de vista. Nós havíamos admitido que ao deslocar o íon Cl^- se criava uma força que tendia a restituí-lo à sua posição inicial. Isto significa que se o deslocamos uma distância pequena, digamos $0,1 \text{ \AA}$, existe uma força que tende a restituí-lo e, por simetria, esta força não depende da direção do deslocamento; se esta força fosse de origem elétrica, existiria um fluxo do campo elétrico através de uma superfície pequena, que rodeia o ponto de equilíbrio. Entretanto, como dentro desta superfície não há cargas, o fluxo do campo deve ser nulo, pelo teorema de Gauss. (Ver figura 30).

Este raciocínio nos conduz novamente à conclusão que, para pequenos deslocamentos, o íon Cl^- não está sujeito a forças elétricas; isto não é correto e devemos procurar onde está o erro deste raciocínio.



Quando calculamos a energia potencial do íon Cl^- , utilizamos uma rede infinita de íons sódio, sem considerar os íons Cl^- restantes; como esta energia é infinita, não devemos extranhar que chegamos a resultados absurdos. O que deveríamos ter feito, era considerar um cristal finito.

Existe, entretanto, uma outra maneira de eliminar esta divergência; consiste em supôr dentro da rede infinita de íons Na^+ uma densidade uniforme de carga negativa, a qual, em média, deve ser igual à carga negativa localizada dos íons Cl^- . Embora este procedimento não seja muito justificável, produz resultados razoáveis.

Neste modelo, a energia não é infinita porque estamos considerando, além da rede positiva, uma densidade negativa uniforme, e é nula a carga total por unidade estrutural do cristal.

A densidade de carga negativa é:

$$\rho = \frac{eN}{2NR_0^3} = \frac{e}{2R_0^3}$$

onde eN é a carga dos N Cl^- do cristal e $2NR_0^3$ o volume do cristal.

FIG. 30

O potencial deve satisfazer a:

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho$$

A solução é:

$$\varphi = -\frac{4\pi e}{2R_0^3} \frac{1}{6} (x^2 + y^2 + z^2)$$

Como o deslocamento se efetua na direção x somente, a energia potencial vale:

$$E.P. = e\varphi = -\frac{\frac{4\pi e^2}{2.6 R_0^3}}{x^2}$$

Aparentemente o sinal está errado, pois a energia potencial diminui com x . No entanto, se olharmos bem, vemos que está correto e o que ocorre é que o Cl trata de cair no Na vizinho, não o conseguindo devido à força de repulsão. A energia total, até termos da ordem 2 em x , vale:

$$\frac{U}{N} = 6f(R_0) + x^2 f''(R_0) + 2 \frac{x^2}{R_0} f'(R_0) - \frac{\pi e^2}{3 R_0^3} x^2 \quad (22)$$

onde usamos as seguintes aproximações:

$$f(R_0 - x) \approx f(R_0) - x f'(R_0) + \frac{x^2}{2} f''(R_0)$$

$$f(R_0 + x) \approx f(R_0) + x f'(R_0) + \frac{x^2}{2} f''(R_0)$$

$$f\left(\sqrt{R_0^2 + x^2}\right) \approx f\left(R_0 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{x^2}{R_0^2}\right]\right) = f\left(R_0 + \frac{1}{2} \frac{x^2}{R_0}\right) \approx f(R_0) + \frac{1}{2} \frac{x^2}{R_0} f'(R_0)$$

O termo em x^2 , que é o que interessa, pode ser escrito na forma:

$$\left(\frac{x}{R_0}\right)^2 \left\{ R_0^2 f''(R_0) + 2 R_0 f'(R_0) - \frac{\pi e^2}{3 R_0} \right\}$$

ou usando o resultado $f'(R_o) = -\frac{\alpha e^2}{6R_o^2}$ e, dividindo e multiplicando por

torna-se

$$\frac{1}{2} \frac{\alpha e^2}{3 R_o^3} \left\{ \frac{R_o^2 f''(R_o)}{|R_o f'(R_o)|} - 2 - \frac{2\pi}{\alpha} \right\} x^2$$

Este é o termo $\frac{1}{2} D x^2$; daí vem:

$$D = \frac{\alpha e^2}{3 R_o^3} \left\{ \frac{R_o^2 f''(R_o)}{|R_o f'(R_o)|} - 2 - \frac{2\pi}{\alpha} \right\} \quad (23)$$

onde não há nada desconhecido. O (-2) aparece porque efetuamos a divisão pelo valor absoluto de $R_o f'(R_o)$, quando este termo era negativo.

Sabemos que:

$$\frac{R_o^2 f''(R_o)}{|R_o f'(R_o)|} = 10.4$$

Logo,

$$D = \frac{1.75 \times (4.8 \times 10^{-10})^2 \times 4.8}{3 \times (2.82 \times 10^{-8})^3} = 2.87 \times 10^4 \text{ erg/cm}^2$$

onde:

$$\left\{ 10.4 - 2 - \frac{2\pi}{\alpha} \right\} = \{10.4 - 2 - 3.6\} = 4.8$$

A massa efetiva é:

$$\mu = \frac{23 \times 35.5}{23 + 35.5} \times 1.67 \times 10^{-24} = 23.4 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$\omega_o^2 = \frac{D}{\mu} = 0.122 \times 10^{28} \text{ seg}^{-2} \quad \therefore \omega_o = 3.5 \times 10^{13} \text{ seg}^{-1} \quad \therefore$$

$$\therefore \lambda_o = \frac{2\pi c}{\omega_o} = 54 \mu$$

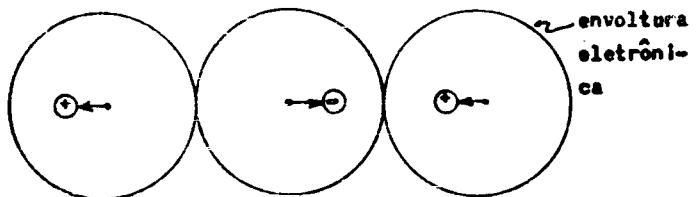
enquanto o máximo de absorção se observa em 61μ .

Vimos que o termo de energia eletrostática é negativo, mas de (23) se vê que é menor que o correspondente à repulsão, com sinal positivo, como requer a estabilidade do cristal.

Analizemos a causa do erro em 10% que temos em ω_0 , o que equivale a 20% nas forças e atesta a crueza do cálculo. Um dos possíveis fatores que não tomamos em conta é o seguinte: quando calculamos a energia do cristal livre e depois sob pressão, usamos o potencial repulsivo $f(R)$, o que se justificava pelo fato de serem impenetráveis as camadas eletrônicas por parte dos elétrons vizinhos, e ao comprimir, a diminuição de volume aumentava a energia cinética dos elétrons. Mas neste caso, não há compressão e é possível que se desloquem os núcleos mas as camadas permaneçam intactas. Também é possível que nem toda a carga se move, etc. Enfim, não sabemos se é totalmente correto o uso da $f(R)$, que fizemos até aqui.

A arte consiste em en contrar o modelo que funcione.

FIG. 31



PROPRIEDADES TÉRMICAS DO CRYSTAL

Até aqui temos feito a teoria, baseados em duas hipóteses:

1º) O cristal está a 0ºK e o único movimento dos íons, é o do ponto zero.

2º) O cristal não tem deslocamentos nem falhas; é um cristal ideal.

Admitindo ainda esta última hipótese, estudaremos o caso geral em que o cristal está em uma temperatura qualquer.

Designamos por E_1 os níveis de energia do cristal à temperatura T . Em realidade este espectro de energias é quase contínuo. Se o cristal está à temperatura T , não se sabe em que nível se encontra, mas é um resultado conhecido da Termodinâmica Estatística, que a probabilidade de encontrá-lo em um estado n é:

$$P_n = \frac{1}{Q} e^{-E_n/kT} \quad (24)$$

onde Q é uma constante de normalização e k é a cte. de Boltzmann.

Consideremos um exemplo simples: uma molécula diatômica. A Mecânica Quântica dá para este sistema os níveis de energia e a probabilidade de a distância dos átomos ser x . (Ver figura 32).

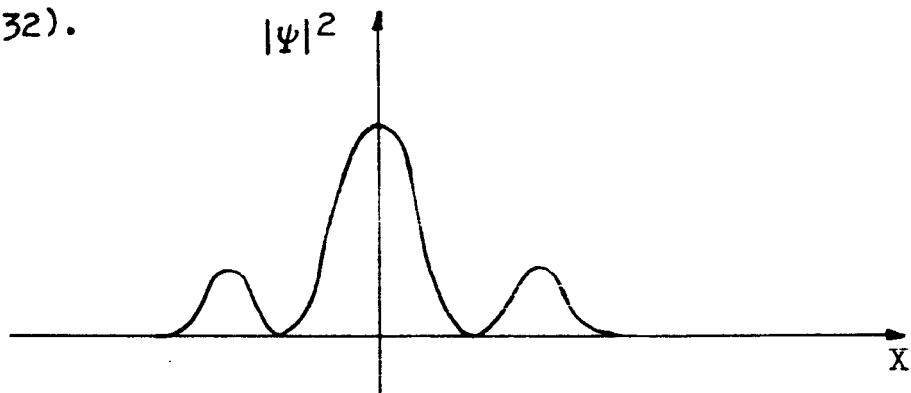


FIG. 32

Para cada nível de energia podemos achar o $\langle x \rangle_n$ correspondente. Mas, quando o sistema tem uma temperatura T, não sabemos em que nível está e se quizermos conhecer $\langle x \rangle$, devemos achar a média estatística das médias quânticas, usando a distribuição (24).

Consideremos um sistema ideal, como por exemplo, o oscilador linear.

Sabemos que:

$$E_n = \frac{1}{2} \hbar \omega + n \hbar \omega$$

Neste caso P_n toma a forma:

$$P_n = \frac{1}{Q} e^{-(n+\frac{1}{2}) \frac{\hbar \omega}{kT}}$$

ou, normalizando a probabilidade, explicitamente:

$$P_n = \frac{e^{-(n+\frac{1}{2}) \frac{\hbar \omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2}) \frac{\hbar \omega}{kT}}}$$

A energia média é então:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n+\frac{1}{2}) \hbar \omega e^{-(n+\frac{1}{2}) \frac{\hbar \omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2}) \frac{\hbar \omega}{kT}}}$$

Por comodidade chamaremos $x = \hbar \omega / kT$; notando que Q é simplesmente uma série geométrica se tem:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})x} = e^{-\frac{x}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{e^{-x/2}}{1-e^{-x}} = \frac{1}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{1/2}{\sinh \frac{x}{2}}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega e^{-(n + \frac{1}{2})x} = \frac{1}{2} \hbar \omega e^{-\frac{x}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} + \hbar \omega e^{-\frac{x}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}$$

Mas,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} = - \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega e^{-(n + \frac{1}{2})x} = \hbar \omega \left(\frac{1}{4 \operatorname{senh} \frac{x}{2}} + \frac{e^{-\frac{1}{2}x}}{4 \operatorname{senh}^2 \frac{x}{2}} \right)$$

$$\langle E \rangle = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-x/2}}{2 \operatorname{senh} \frac{x}{2}} \right) = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right)$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/kT} - 1}$$

Uma propriedade interessante de P_{nm} é a seguinte: suponhamos dois sistemas sem interação, com níveis E_n e E_m' . Considerados como um só sistema, os níveis de energia serão:

$$\xi_{nm} = E_n + E_m' \quad (25)$$

Logo, a probabilidade de que o sistema se encontre no estado E_{nm} , de acordo com a (24), será:

$$P_{nm} \approx e^{-\xi_{nm}/kT} = e^{-\frac{E_n + E_m'}{kT}} = e^{-E_n/kT} \cdot e^{-E_m'/kT} = p_n \cdot p_m \quad (26)$$

Isto significa que as probabilidades de ambos os siste-

mas são independentes, valendo isto para o caso em que é a mesma a temperatura deles.

De (26) e (25) resulta que:

$$\bar{U} = \bar{U}_{(1)} + \bar{U}_{(2)}$$

onde \bar{U} é a energia média dos dois sistemas juntos e $\bar{U}_{(1)}$ e $\bar{U}_{(2)}$ são as energias médias dos dois sistemas separados.

Como exemplo, analizemos o que ocorre com dois osciladores de frequências distintas ω e ω' . Os níveis de energia são: $E_n(n+\frac{1}{2})\hbar\omega$ e $E'_m = (m+\frac{1}{2})\hbar\omega'$ respectivamente, e os níveis do sistema formado por ambos serão:

$$E_{nm} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) + \hbar\omega'(m + \frac{1}{2})$$

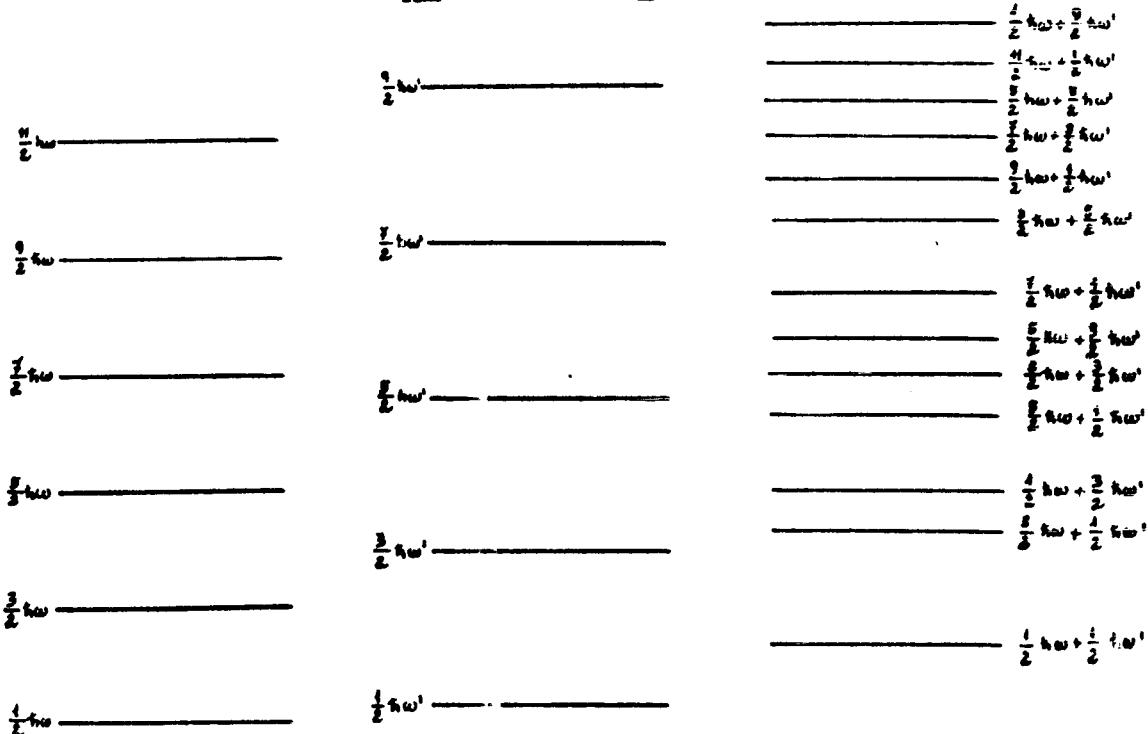


FIG. 33

Se temos muitos osciladores, o diagrama dos níveis de complica. À medida que aumenta o número deles (com frequência ω_K) o número de níveis compreendido em um E aumenta. Com efeito, um nível é dado por

$$E = \hbar\omega_1(n_1 + \frac{1}{2}) + \hbar\omega_2(n_2 + \frac{1}{2}) + \dots + \hbar\omega_K(n_K + \frac{1}{2}) + \dots + \hbar\omega_N(N + \frac{1}{2})$$

e se N é muito grande, existem muitos conjuntos de n_K que produzem quase o mesmo E , e tanta mais quanto maior for E . Assim se explica que sendo o estado mais provável o fundamental, a qualquer temperatura, a energia mais provável não seja a do nível fundamental (Ver figura 34).

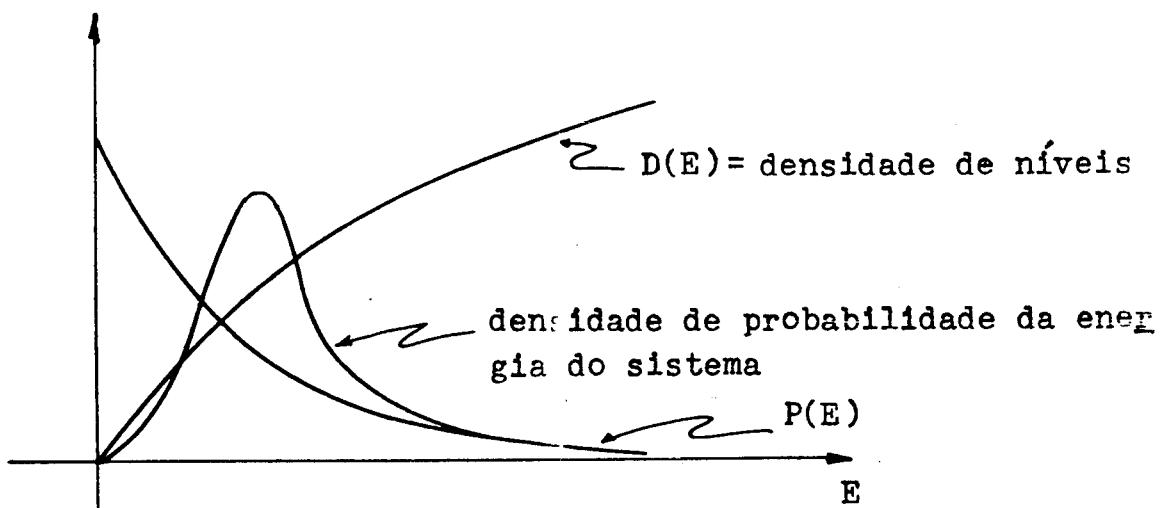


FIG. 34

A energia média do conjunto de osciladores é a soma das energias médias de cada um, assim que:

$$\bar{U} = \sum_{K=1}^N \left(\frac{\hbar\omega_K}{2} + \frac{\hbar\omega_K}{e^{\hbar\omega_K/kT} - 1} \right)$$

Voltando a (25) e supondo que $kT \ll \hbar\omega$ podemos escrever

aproximadamente

$$\bar{U} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT}$$

e vemos que a única contribuição importante é a do nível fundamental. O segundo termo, desprezados os da ordem de $e^{-2\hbar\omega/kT}$ dá a contribuição do nível seguinte ao fundamental.

Se $\hbar\omega \ll kT$, ou seja, $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ a (25) pode ser escrita:

$$\bar{U} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\alpha + \frac{1}{2}\alpha^2 + \frac{1}{6}\alpha^3 + \dots} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\alpha} \frac{1}{1 + \frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{6}\alpha^2 + \dots} \approx \frac{\hbar\omega}{2} +$$

$$+ \frac{\hbar\omega}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{12}\alpha^2 - \dots \right) = kT \left[1 + \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \right], \text{ onde } \alpha = \hbar\omega/kT$$

$\bar{U} = kT$ é o resultado clássico e como vemos é certo até segunda ordem; plotando a energia média \bar{U} e o calor específico do oscilador (C_v), definido como $\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}$, em função de T , obtém-se a figura 35, abaixo.

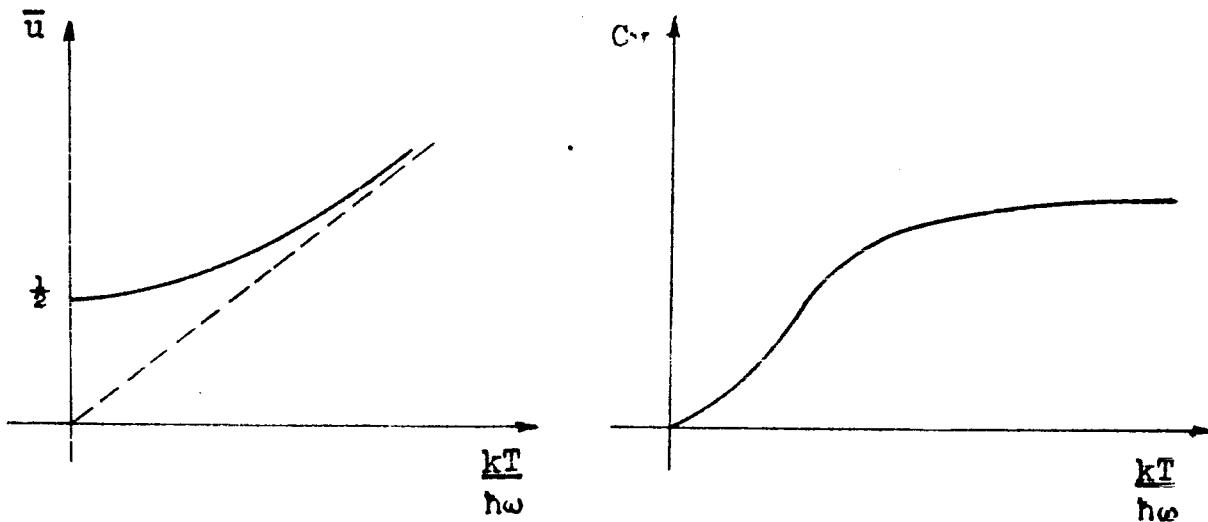


FIG. 35

Se $\hbar\omega \gg kT$, o oscilador não contribui ao calor específico. Isto permite explicar o comportamento não clássico do calor específico de certos gases. O I_2 comporta-se clássicamente, mas não ocorre o mesmo com os O_2 e H_2 à temperaturas ordinárias. Às altas temperaturas os três se comportam clássicamente.

James Clerk Maxwell (1875) foi o primeiro a assinalar claramente que aqui a mecânica clássica, que dava sempre kT , falhava em relação à experiência.

Sir James Jeans, por outro lado, dizia que tudo se passava como se certos graus de liberdade da molécula se encontrassem congelados; em geral, os de vibração, em uma molécula diatômica.

Max Plank encontrou, pela primeira vez o resultado (25), sem o termo de energia do ponto zero, para osciladores do campo eletromagnético.

Voltemos agora ao Cloreto de Sódio. Sabemos tratar-se de um isolante; para excitar um elétron de um Na, é preciso uma energia da ordem de 1 e Volt. Por outro lado, à temperatura ambiente, temos $kT \sim 1/40$ Volts, de modo que para um mol do cristal a contribuição dos elétrons ao calor específico é da ordem de $6 \times 10^{23} \times 10^{-40}$ que, comparada com a dos íons, é desprezível.

É necessário recordar, entretanto, que há outros fenômenos nos quais não se pode desprezar efeitos dos elétrons, como a condutibilidade térmica ou elétrica.

Consideremos a energia potencial de um íon, por exemplo de Cl^- , deslocando sua posição de equilíbrio. No entorno desta, o potencial pode ser considerado como uma parábola, se a temperatura não é muito alta. O critério para se decidir isto é a $\ll R_0$ (Ver figura 36).

Neste caso, o íon pode ser considerado como um oscilador harmônico. Mas, esta suposição nos leva a um resultado errado porque nela um só íon se move, e os demais ficam parados.

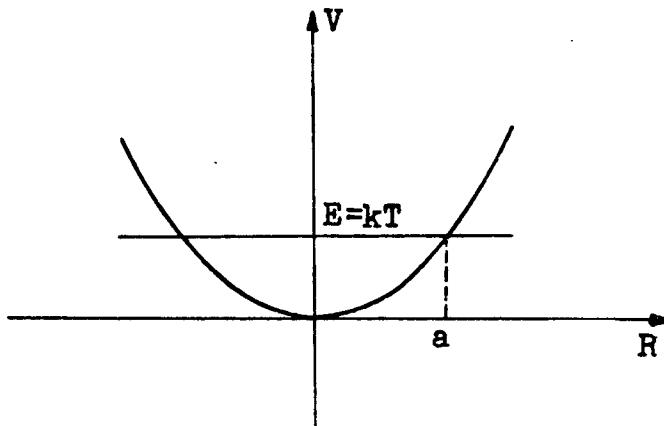


FIG. 36

Tratemos então de compreender primeiro o problema qualitativamente, para ter uma idéia das aproximações que são razoáveis.

Desprezemos a contribuição dos elétrons à energia cinética, mas não à potencial, onde, como vimos, eles desempenham um papel importante na determinação do potencial repulsivo $f(R)$. O Hamiltoniano do sistema fica, então:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(R_1, R_2, \dots, R_{3N})$$

onde p_i e R_i são os impulsos e coordenadas dos íons, respectivamente. Ponhamos por definição $\vec{R}_i = \vec{R}_i^{\text{equil}} + \vec{q}_i$ e desenvolva-

mos em série de q_1 em torno da posição de equilíbrio, a função potencial:

$$V\left(\vec{R}_{1_{\text{eq}}} + \vec{q}_1, \vec{R}_{2_{\text{eq}}} + \vec{q}_2, \dots, \vec{R}_{N_{\text{eq}}} + \vec{q}_N\right) =$$

$$= V\left(\vec{R}_{1_{\text{eq}}}, \vec{R}_{2_{\text{eq}}}, \dots, \vec{R}_{N_{\text{eq}}}\right) + \sum_{i=1}^N \vec{q}_i \left(\frac{\partial V}{\partial \vec{R}_i}\right) \vec{R}_i = \vec{R}_{i_{\text{eq}}} +$$

$$+ \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{2} \vec{q}_i \vec{q}_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j}\right) \vec{R}_i = \vec{R}_{i_{\text{eq}}}, \vec{R}_j = \vec{R}_{j_{\text{eq}}} + \dots$$

O potencial calculado na posição de equilíbrio é uma constante e o que faz é unicamente mudar o zero de energia. As primeiras derivadas calculadas no ponto de equilíbrio, são nulas. Os termos de ordem superior à segunda são desprezíveis neste cálculo particular, embora, em geral, não o sejam; por exemplo, a dilatação do cristal com a temperatura depende destes termos. Fica então:

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} q_i q_j C_{ij}$$

O que se obteve foi uma generalização do potencial harmônico. Se desejamos conhecer os níveis de energia do sistema, devemos calcular os $\sim (10^{23})^2$ coeficientes C_{ij} . Vejamos como é possível simplificar isto.

Consideremos um sistema constituído de dois osciladores clássicos, acoplados como indica a figura 37. O vínculo introduz um termo xy no potencial:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{2} ky^2 + c_{xy}$$

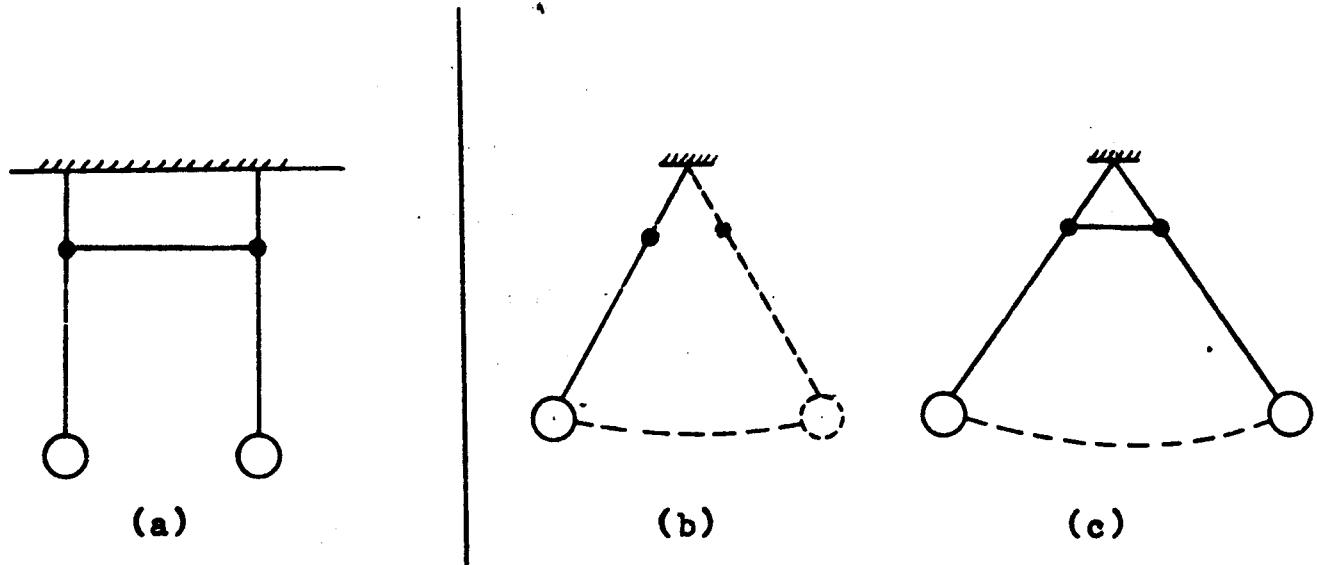


FIG. 37

Se a condição inicial é arbitrária, o movimento apresenta-se muito complicado. No entanto, há duas condições iniciais para as quais o movimento é harmônico de uma só frequência, e portanto muito simples. O primeiro caso é quando em $t = 0$ todas as massas têm o mesmo deslocamento e a mesma velocidade; o segundo é aquele em que as massas têm deslocamentos e velocidades iguais, mas de diferente sinal. Note-se que as frequências são distintas nos dois casos.

Qualquer movimento pode expressar-se como combinação linear destes dois. Isto se vê claramente se em lugar de usar coordenadas x e y , usa-se $u = x + y$ e $v = x - y$. Neste caso o problema se reduz ao de osciladores harmônicos desacoplados.

A energia potencial adquire a forma:

$$\frac{1}{2} K V^2 + \frac{1}{2} K \ddot{U}^2$$

e a cinética:

$$\frac{1}{2} (\dot{V}^2 + \ddot{U}^2)$$

Esta descrição é clássica, mas não importa, porque apenas está se lançando mão de um artifício, sem modificar em nada a física do problema, valendo portanto em mecânica quântica.

Trataremos de aplicar esta descrição ao caso das 10^{23} partículas de um mol de ClNa . É possível resolver este problema clássicamente, porque as frequências clássicas estão diretamente ligadas com os níveis quânticos de energia e não porque o problema seja clássico.

De maneira análoga ao caso dos osciladores acoplados, tentaremos encontrar novas variáveis Q_α tais que

$$Q_\alpha = \sum A_{i\alpha} q_i$$

e nos permitam escrever a energia potencial na forma

$$V = \frac{1}{2} K_1 Q_1^2 + \frac{1}{2} K_2 Q_2^2 + \dots \quad (27)$$

Isto é uma generalização do caso anterior e poderemos, portanto, descrever qualquer movimento como combinação linear de osciladores harmônicos desacoplados, nas variáveis Q_α .

Cada movimento descrito por Q_α constitui um modo normal e o número total destes será evidentemente $3N$.

A energia cinética nas variáveis Q_α será:

$$E.C. = \frac{1}{2} \dot{Q}_1^2 + \frac{1}{2} \dot{Q}_2^2 + \dots$$

onde não aparecem as massas por causa da escolha que se fez dos A_{in} .

Isto é análogo ao que se obtém para o oscilador linear. Com efeito, se usamos o momento canônico conjugado $p = mq$, o Hamiltoniano se escreve:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} q^2$$

OU, definindo novas coordenadas

$$Q = \sqrt{m} q : \quad P = p/\sqrt{m}$$

fica:

$$H = \frac{1}{2} P^2 + \frac{1}{2} \frac{k}{m} Q^2 = \frac{1}{2} P^2 + \frac{1}{2} K Q^2$$

onde

$$K = k/m$$

Voltando a (27) podemos escrever:

$$K_i = \omega_i^2$$

Esta mudança implica em supormos que as constantes K_i são positivas. No entanto, não há nenhuma razão matemática para impôr isto, mas se o faz por razões de ordem física. Com efeito, se algum K é negativo, isto implica em que ao aumentar a variável Q correspondente, a energia potencial diminui, ou seja que o sistema parte de uma posição inicial de equilíbrio instável. Isto, evidentemente, não pode ocorrer, pois acarreta a destruição do cristal e se assim acontece é porque o modelo adotado está incompleto.

Com esta transformação o Hamiltoniano adquiriu a forma que teria para um conjunto de osciladores harmônicos clássicos

de distintas freqüências, não acopladas:

$$H = \frac{1}{2} p_1^2 + \frac{1}{2} p_2^2 + \dots + \frac{1}{2} \omega_1^2 q_1^2 + \frac{1}{2} \omega_2^2 q_2^2 \quad (28)$$

$$\text{com } P_\alpha = \sum H_{\alpha i} p_i.$$

Passemos a considerar o caso quântico; o operador p_1 está definido em Mecânica Quântica por:

$$p_1 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}$$

A mudança de variável $Q_\alpha = \sum A_{i\alpha} q_i$ implica em que o novo P_α será:

$$P_\alpha = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_\alpha} = \frac{\hbar}{i} \sum_i A_{i\alpha} \frac{\partial}{\partial q_i} = \sum_i A_{i\alpha} p_i$$

que é exatamente a mesma relação entre P_α e p_i no caso clássico. Logo, a equação (28) é válida também no caso quântico.

Vejamos sumariamente porque podemos desprezar os termos de terceira ordem em Q , da forma $Q_\alpha Q_\beta Q_\gamma$. Para isto devemos calcular \bar{Q}^2 já que

$$\sqrt{\bar{Q}_\alpha^2} \sim Q_\alpha$$

De (25):

$$\bar{\epsilon} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{-\hbar\omega/kT} - 1} = \frac{1}{2} \bar{p}^2 + \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{\omega^2} \bar{Q}^2$$

Mas como para o oscilador harmônico, tanto clássico como quântico, a energia cinética média é igual à energia potencial média:

$$\bar{\epsilon} = \omega^2 \bar{Q}^2$$

Como $\bar{\epsilon}$ é da ordem de kT , vem:

$$\bar{Q}^2 \approx \frac{kT}{\omega^2}$$

que implica em uma contribuição da ordem de 1 ou 2 para o termo de terceira ordem.

A energia média é agora, de (28):

$$\bar{U} = V(\text{eq.}) + \sum_K \left(\frac{\hbar\omega_K}{2} + \frac{\hbar\omega_K}{e^{-\hbar\omega_K/kT} - 1} \right) \quad (29)$$

Para calcular esta expressão é necessário conhecer os C_{ij} , o que se deve fazer através da teoria sobre as forças que atuam, ou sejam, a repulsiva e a coulombiana.

Conhecidos os C_{ij} , o problema da determinação dos ω_K é puramente matemático, e uma vez efetuada, se pode calcular a (29). Desta se tem:

$$C = \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} = \sum_K \frac{\hbar^2 \omega_K^2 / kT^2}{(e^{-\hbar\omega_K/kT} - 1)} \quad (30)$$

Quando $kT \gg \hbar\omega_K$ para todo ω_K , cada termo vale kT e então:

$$C = 3Nk = 3R \approx 3 \text{ cal}^{\circ}\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

que é a lei de Dulong e Petit. Isto não funciona para o diamante, cujas ligações são muito fortes e existem, portanto, freqüências muito altas, as quais contribuem com uma parcela menor que kT , às temperaturas ordinárias. Mas a altas temperaturas, a lei de Dulong e Petit ainda é válida para este caso.

A figura 38 é a representação gráfica da (30).

Vejamos o significado da frequência ω_K . Invertendo $Q_\alpha = \sum A_{\alpha i} q_i$ obtemos

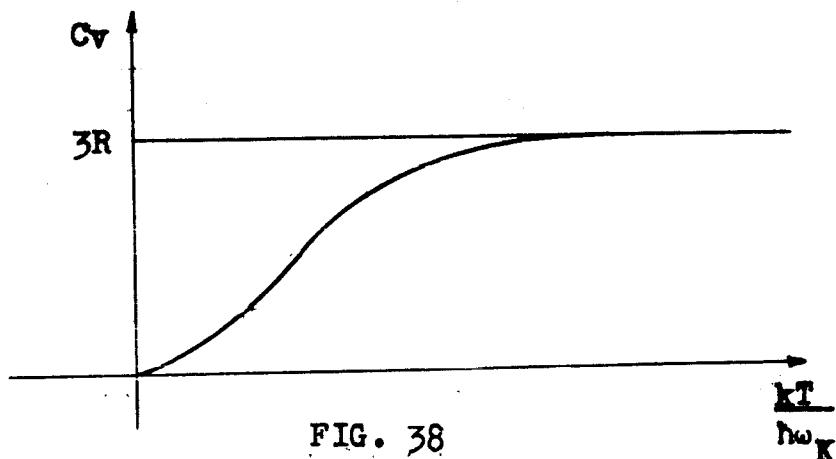


FIG. 38

$$q_1 = \sum B_{i\alpha} Q_\alpha \quad (31)$$

Agora suponhamos que só uma variável Q é distintiva de zero. As variáveis físicas são as q_1 , ou seja, as que representam o movimento. De (31) teremos, por exemplo, para $\alpha = 2$:

$$q_1 = B_{i2} Q_2$$

de modo que uma variação em Q_2 implica em uma variação em todas as posições dos íons, determinadas por B_{i2} . Para cada α todos os íons do cristal oscilam com uma frequência ω_α ; a este tipo de oscilação se chama de "modos de vibração".

O que deve ficar claro é que uma variação de um Q implica no movimento do conjunto de íons de uma determinada maneira, caracterizada pelas constantes $B_{i\alpha}$. Reciprocamente, se se conhece o modo de oscilação, se podem determinar as constantes $B_{i\alpha}$, pelo menos em princípio.

$$E.C. = \frac{1}{2} \left(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dots \right)$$

Queremos determinar agora, a dependência temporal de q_1 . Vimos que podemos definir Q_α tais que

$$q_1 = \sum B_{1\alpha} Q_\alpha$$

onde $B_{1\alpha}$ determina os modos de vibração. Como vimos que os Q_α variam harmônicalemente e como os $B_{1\alpha}$ são constantes, os q_1 devem ter a forma da parte real de $\sum_\alpha a_{1\alpha} e^{i\omega_\alpha t}$ ou, se consideramos um só modo:

$$q_1(f) = \operatorname{Re} a_1 e^{i\omega t} \quad (31)$$

onde supomos que os a_1 são complexos, para dar conta da possível diferença de fase entre os q_1 . O importante é que para um modo dado, todos os q_1 têm a mesma frequência.

A equação de movimento para q_3 , por exemplo, é:

$$\ddot{q}_3 = -\frac{\partial V}{\partial q_3} = -f''(a) \left[(q_3 - q_2) + (q_3 - q_4) \right]$$

Se considerarmos também a interação $g(R)$ teremos:

$$\ddot{q}_3 = -f''(a) \left[(q_3 - q_2) + (q_3 - q_4) \right] + g''(a) \left[(q_3 - q_1) + (q_3 - q_5) \right]$$

ou, em geral, para um q_n qualquer

$$\ddot{q}_n = -f''(a) \left[2q_n - q_{n-1} - q_{n+1} \right] + g''(2a) \left[2q_n - q_{n-2} - q_{n+2} \right] \quad (32)$$

Combinando (31) e (32), fica:

$$\omega^2 a_n = f''(a) \left[2a_n - a_{n-1} - a_{n+1} \right]$$

sem considerar $g(R)$. Esta é uma equação a diferenças finitas. Ensaiando uma solução do tipo

$$a_n = A e^{in\beta}$$

sugerida pela da equação diferencial

$$\frac{d^2x}{dt^2} + k^2 x = 0$$

obtém-se:

$$A \omega^2 e^{in\beta} = f''(a) \left[2A e^{in\beta} - A e^{i(n-1)\beta} - A e^{i(n+1)\beta} \right]$$

$$\omega^2 = f''(a) \left[2 - e^{-i\beta} - e^{i\beta} \right] = 2 f''(a) (1 - \cos \beta)$$

Se houvessemos considerado também a $g(R)$, teríamos obtido:

$$\omega^2 = 2f''(a) [1 - \cos \beta] + 2g''(2a) [1 - \cos 2\beta]$$

Novamente a justificativa para fazermos o cálculo à maneira clássica é que estamos considerando osciladores, e como já se viu, os níveis quânticos estão diretamente ligados às frequências clássicas.

A solução para q_n pode ser escrita, finalmente:

$$q_n = A e^{i\omega t} e^{-in\beta}$$

se

$$\omega^2 = 2 f''(a) (1 - \cos \beta)$$

Por conveniência, para ver o que ocorre fisicamente, faremos $\beta = Ka$. Então teremos

$$q_n = A e^{i\omega t} e^{-inKa}$$

$$\omega^2 = f''(a) 2(1 - \cos Ka) \quad (32)$$

Suponhamos a partir de agora que ω é positivo; a possibilidade de ser negativo, como veremos, apenas representa uma onda de mesma frequência, propagando-se em sentido contrário.

Vejamos o que significa a 32'; para isto faremos um gráfico de q_n para tempos distintos, ou melhor ainda, tomaremos distintas fotografias do cristal. (Ver figura 40)

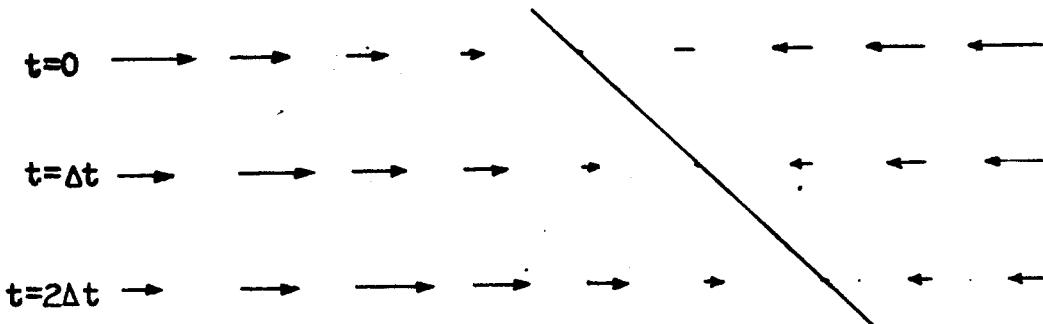


FIG. 40

Observamos que a superfície de fase constante se move satisfazendo a relação

$$\omega t - n\beta = 0$$

Produz-se uma espécie de onda no cristal, e isto pode ser melhor apreciado na figura 41, que dá a distribuição espacial de q .

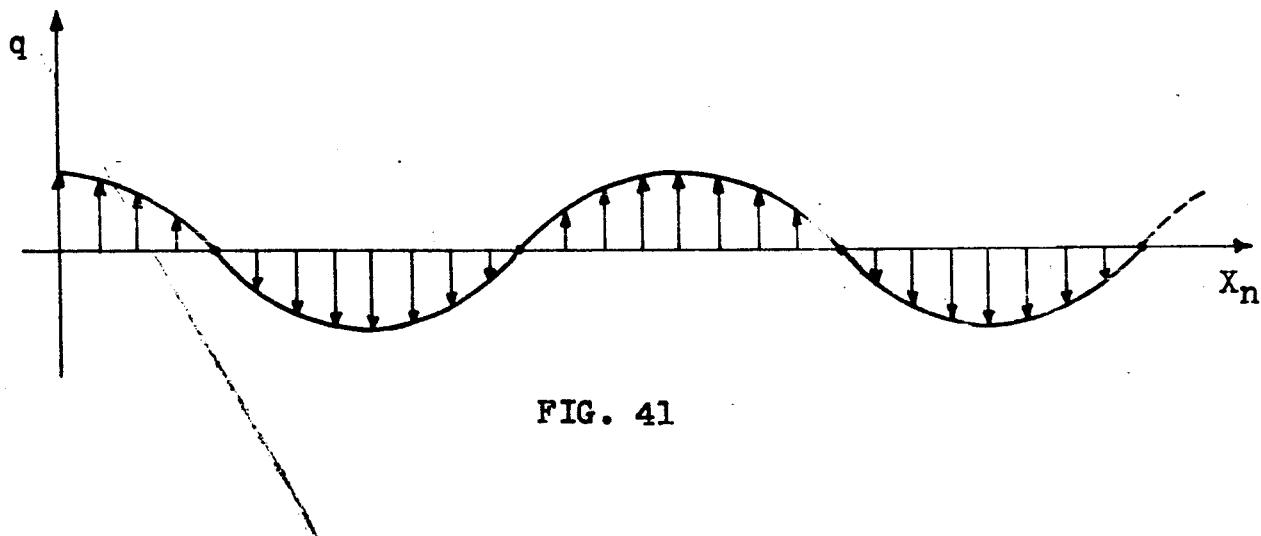


FIG. 41

Obviamente, os pontos onde há íons são discretos, mas se os interpolamos com uma curva contínua, obtemos uma senóide que se desloca com o tempo:

$$q = A e^{i(\omega t - Kx)} \quad (33)$$

sendo $\lambda = \frac{2\pi}{K}$ o comprimento de onda.

Pode-se falar então, de uma onda espacial. Se λ é grande os átomos estarão em fase, dentro de uma região pequena em comparação com o comprimento de onda. É o que mostra a figura 41.

O outro caso extremo, em que os átomos vizinhos estão completamente defasados, está mostrado na figura 42; corresponde a $K = \frac{\pi}{a}$

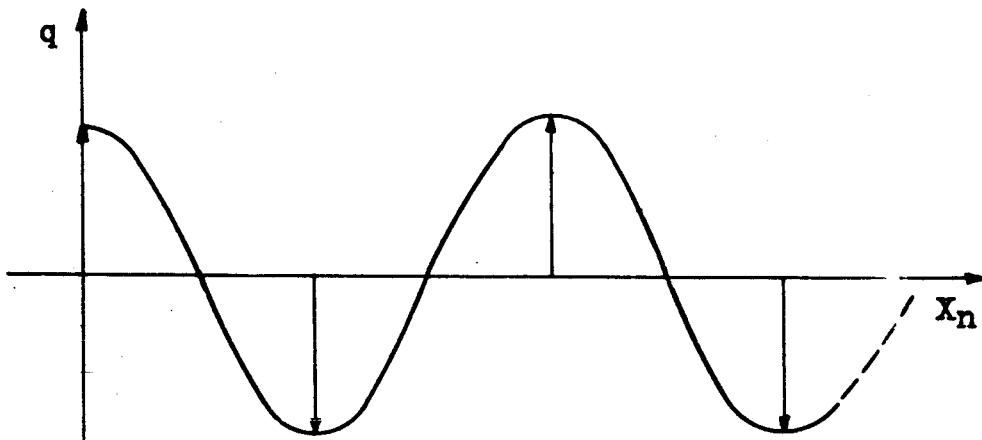


FIG. 42

Para $K \sim \frac{\pi}{a}$ novamente estamos no caso de pouca defasagem. Isto se pode ver diretamente de (33), ou na figura 43.

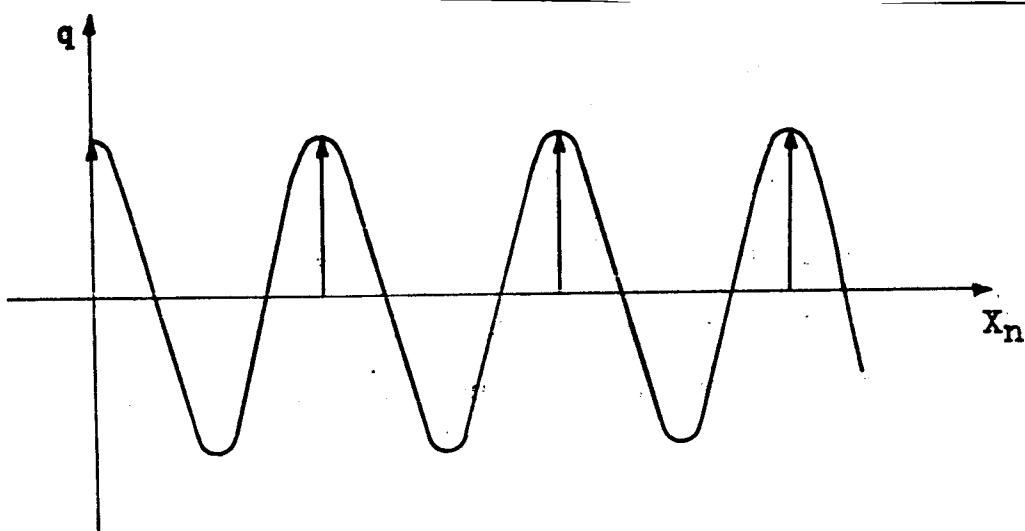


FIG. 43

De (32) podemos obter ω^2 em função de K . É a figura 44.

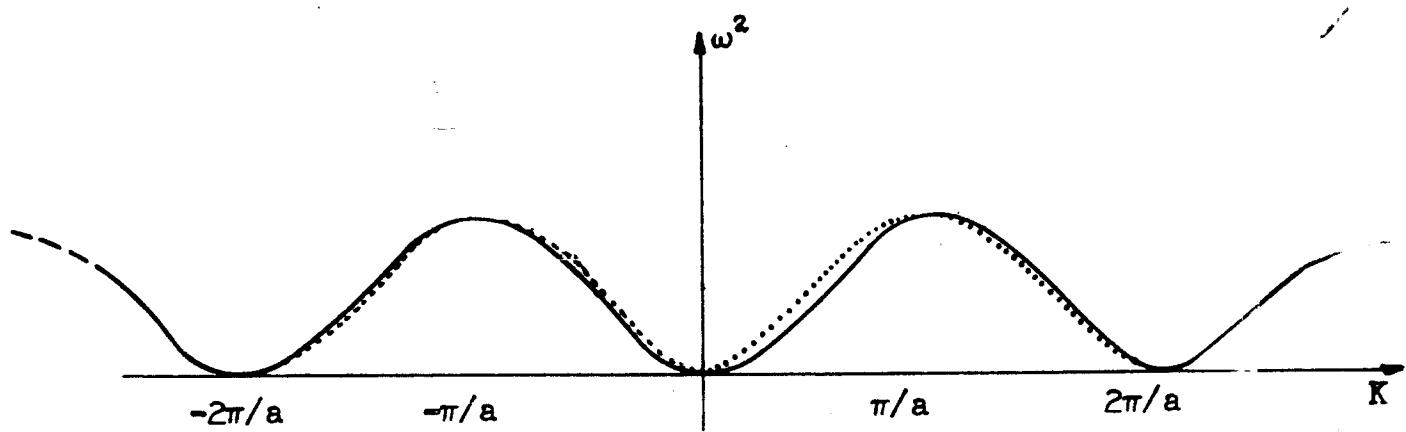


FIG. 44

A curva é periódica, com período $\frac{2\pi}{a}$. Logo, basta conhecer a forma entre 0 e $\frac{2\pi}{a}$, ou dentro de qualquer outro período de comprimento $\frac{2\pi}{a}$. Nós escolhemos o intervalo $(-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a})$.

Esta curva será um cosseno perfeito, se não considerarmos os termos em $g(R)$. Se, pelo contrário, os considerarmos, teremos uma pequena distorção indicada por pontos na figura 44.

Cabe agora uma pergunta: porque, quando $K = 0$, a frequência é zero? Será isto uma mera coincidência? A resposta é negativa; o fato de $\omega^2(0) = 0$ é geral e sua explicação é fácil, pois $K = 0$ significa $\lambda \rightarrow \infty$ e então todos os átomos do cristal estão em fase, ou dito de outra forma, o cristal se move como um todo, não havendo vibrações de seus átomos.

É interessante considerar o que veria um observador que dispusesse de um instrumento de resolução tal, que não pudesse distinguir os átomos individuais, mas agrupamentos deles. Por exemplo, digamos que pudesse ver grupos de 1000 átomos, quando o comprimento de onda é da ordem de 10^5 átomos. (Ver figura 45).

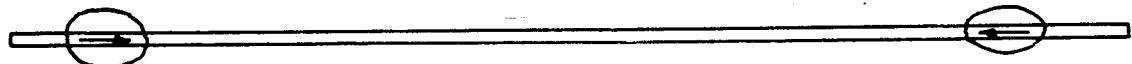


FIG. 45

Se observar na região \odot vê matéria deslocando-se para a direita e se observar simultaneamente \odot , vê matéria deslocando-se para a esquerda. À medida que o tempo passa, verá que todo o grupo \odot está se deslocando para a direita com uma certa velocidade. Este tipo de ondas, com $\lambda \gg a$, é o de ondas sonoras ou ondas sísmicas, em um meio unidimensional.

Com efeito, se ak é muito pequeno, podemos desenvolver (32) em série, e resulta:

$$\omega^2 \approx f''(a)(Ka)^2$$

onde:

$$\omega \approx K \sqrt{a^2 f''(a)} \quad (34)$$

ou seja, que ω é proporcional a K ; podemos escrever $\omega = cK$, e então de (33) vem:

$$q = e^{i(\omega t - Kx)} = e^{iK(ct - x)}$$

de onde se vê que o ponto de fase constante move-se com velocidade g . Convém lembrar novamente que esta consideração só vale para $Ka \ll 1$, ou seja, para $\lambda \gg a$, o que significa que o λ definido como $(\frac{2\pi}{K})$ é muito maior que a distância interatômica, ou ainda, que os átomos vizinhos movem-se quase em fase. Neste caso dizemos que g é a velocidade do som neste meio.

Considerando a interação $g(R)$ também se obtém em primeira aproximação que ω é proporcional à K .

Vejamos agora alguma coisa sobre as frequências dos modos. É claro que de (32) temos um ω para cada K e consequentemente existem uma infinidade de ω possíveis. No entanto, vimos que no caso tridimensional só poderíamos ter $3N$ modos de vibração independentes, assim como no caso unidimensional apenas N , sendo este N o número de átomos. O fato de no nosso exemplo linear terrem aparecido um número infinito de frequências possíveis decorreu de termos admitido uma sucessão infinita de átomos. No caso de uma sucessão finita ainda poderemos adaptar este cálculo, como veremos a seguir.

Consideremos uma linha semi-infinita, primeiramente, e suponhamos que o átomo da extremidade esteja fixo. Neste caso, teremos além da onda incidente neste extremo, uma onda refletida (Ver figura 46).

$$q_n = Ae^{i\omega t} (e^{-iKna} - e^{iKna}) \quad (35)$$

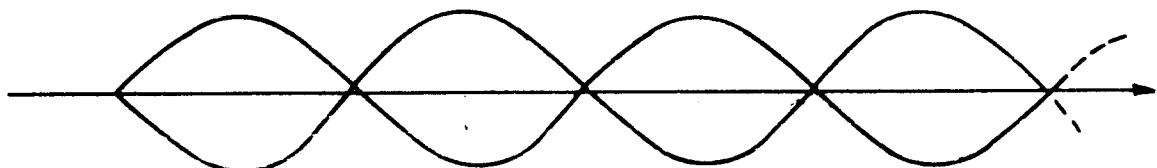


FIG. 46

Convém aclarar que ao escrever a (35) supusemos que $\omega(K) = \omega(-K)$; isto é certo porque a situação física é a mesma, tanto faz olharmos a onda como indica a figura 46, como do outro lado do papel. Ademais se pode ver que a (32) é uma função par em K. Deveríamos ter escrito primeiro:

$$q_n = Ae^{i\omega(K)t} \cdot e^{-iKna} + Ae^{i\omega(-K)t} \cdot e^{iKna}$$

A equação (35) ainda pode ser posta na forma $q_n = 2Ae^{i\omega t} \sin Kna$ que representa uma onda estacionária.

Se agora supomos que a linha tem n átomos e que também o último está fixo, deverá ser satisfeita a condição $q_N = 0$, ou seja,

$$kL = 0, \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$$

onde $L = Na$ é o comprimento da linha. Então vemos que somente alguns valores de K são possíveis.

$$K = n \frac{\pi}{2} (n = 0, 1, 2 \dots)$$

A curva $\omega^2(K)$ que antes era contínua, agora tem um número discreto de pontos, como mostra a figura 47. O número possível de modos será, agora:

$$\frac{\pi/a}{\pi/L} = \frac{L}{a} = N$$

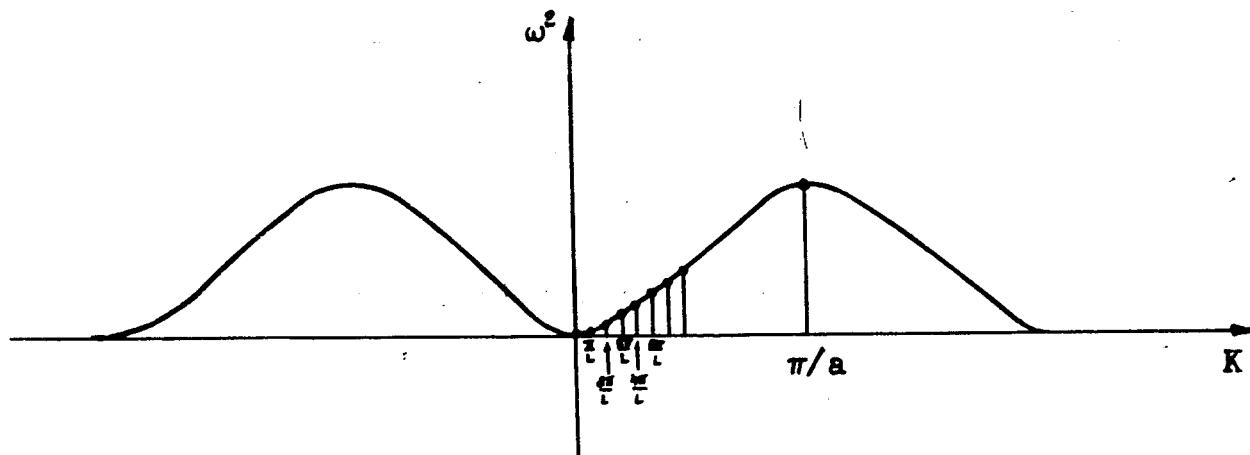


FIG. 47

Poder-se-ia perguntar se com os valores negativos de n , que também são solução, não teríamos $2n$ modos possíveis. A resposta seria evidentemente negativa, pois a (32) é simétrica em relação a K , e os valores de n negativos corresponderiam aos mesmos modos que os positivos.

Se considerarmos agora que os átomos extremos são livres, as suas amplitudes serão máximas e obteremos outros valores possíveis para K : ($k = \frac{\pi}{L} (n + \frac{1}{2})$), como mostra a figura 48.

Na realidade ocorre que os átomos extremos não são, nem completamente livres, nem fixos, e então a onda começa com uma certa fase que depende das forças em jogo. Isto modifica os possí-

veis valores de K como mostra a figura 49.

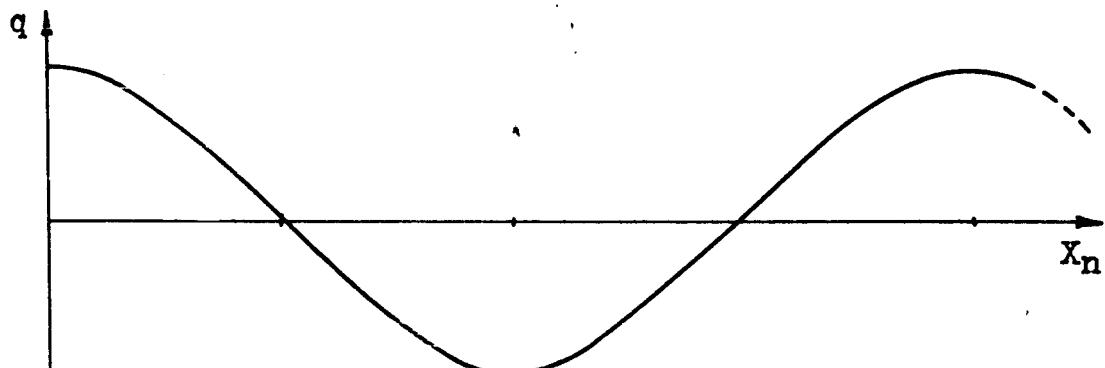


FIG. 48a

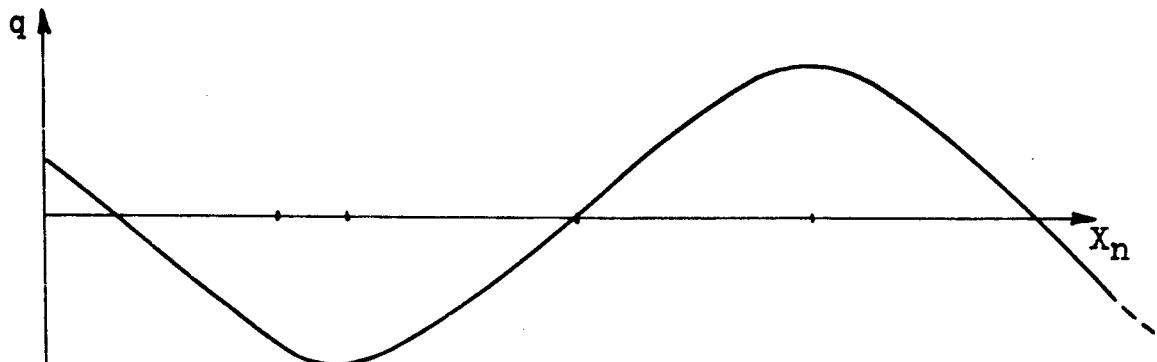


FIG. 48b

Se bem que a posição dos possíveis valores de K dependa da fase inicial da onda, ou seja, das forças que atuam no contorno, o seu número só depende do comprimento da linha.

Há um número importante de propriedades do sistema que não dependem dos valores de K , mas sim do número de estados possíveis; estas propriedades em geral, dependem do comprimento, mas não do contorno, desde que L seja suficientemente grande.

Mostraremos agora que sob certas condições é possível trans

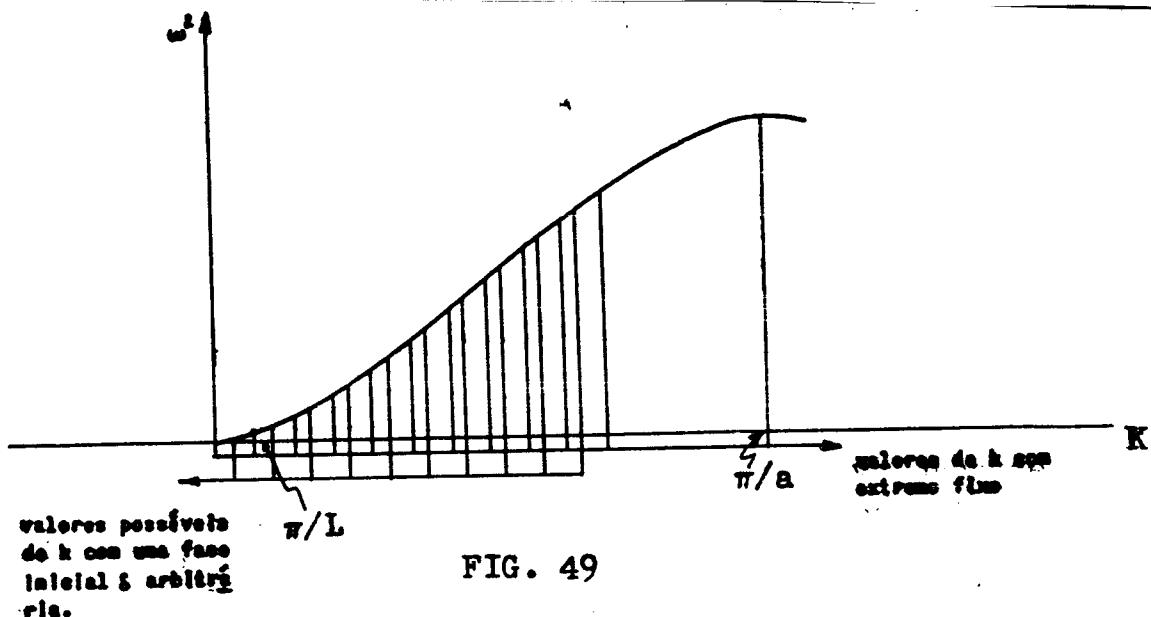


FIG. 49

formar os somatórios sobre os modos em integrais.

Consideremos um ΔK tal que a frequência não varie muito dentro do mesmo. Tomemos um L tal que

$$\frac{\pi}{L} \ll \Delta K$$

O número de modos em ΔK será:

$$\frac{L}{\pi} \Delta K$$

não interessando a posição que ocupem em ΔK porque supusemos já, que é praticamente constante em ΔK . Sól estas condições podemos escrever:

$$\sum_{\text{modos}} F(K) = \frac{L}{\pi} \int_0^{\pi/a} F(K) \sin K dK$$

Ademais, se $F(K)$ é simétrica, também podemos escrever:

$$\frac{L}{\pi} \int_0^{\pi/a} F(K) dK = L \int_{-\pi/a}^{\pi/a} F(K) \frac{dK}{2\pi}$$

Exemplo: suponhamos que desejamos calcular o calor específico do sistema linear considerado; para isto, calculemos a energia média

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\text{modos}} \left(\frac{\hbar\omega_\alpha}{2} + \frac{\hbar\omega_\alpha}{e^{-\hbar\omega_\alpha/kT} - 1} \right) \\ &= L \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dK}{(2\pi)} \left(\frac{\hbar\omega(K)}{2} + \frac{\hbar\omega(K)}{e^{-\hbar\omega(K)/kT} - 1} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

Usando a (32)

$$\omega = \sqrt{2f''(a)(1-\cos\beta)}$$

que combinada com a (36) dá:

$$U = L \int_{-\pi/2}^{\pi/a} \frac{dK}{2\pi} \left(\frac{\hbar\sqrt{2f''(a)(1-\cos\beta a)}}{2} + \frac{\hbar\sqrt{2f''(a)(1-\cos Ka)}}{e^{-\hbar\sqrt{2f''(a)(1-\cos Ka)}/kT} - 1} \right)$$

sendo este termo proporcional ao comprimento da linha.

Fazendo o cálculo exatamente, ou seja, tendo em conta a condição de contorno, obter-se-ia para a energia uma fórmula do tipo

$$U = C_1 L + C_2 + C_3 \frac{1}{L} + \dots$$

onde o primeiro termo corresponde ao que obtivemos antes, o segundo ao efeito das bordas, o terceiro à interação entre as bor-

das, etc.

Para o estudo de certas propriedades, que dependem do comprimento mas não do contorno, elegem-se certas condições que tornam os cálculos simples, mas que são fisicamente impossíveis. No nosso caso unidimensional, por exemplo, pode-se supor que a linha se repete periodicamente, isto é, que o átomo $N+1$, que segue o átomo N , move-se exatamente como o átomo 1, e assim por diante.

Como vimos que

$$q_n = Ae^{inKa}$$

esta suposição equivale a escrever, para $n=5$, por exemplo:

$$q_{N+5} = q_5$$

ou seja

$$e^{i(N+5)Ka} = e^{i5Ka}$$

onde

$$e^{iNA} = 1$$

$$NA = 2n\pi \quad \therefore \quad K = \frac{2\pi}{Na} n = \frac{2\pi}{L} n$$

Esta maneira de considerar as coisas é conhecida na literatura como "condições de contorno periódicas". Outra maneira de considerar estas condições é supor a linha fechada em circunferência.

Consideremos agora um sistema linear com 3 classes de átomos, como mostra a figura 50.

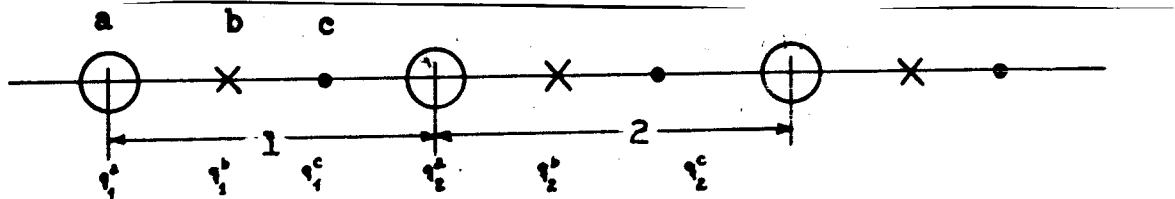


FIG. 50

Para escrever este sistema podemos enumerar as unidades estruturais e chamar de a , b e c aos átomos de cada uma. As variáveis de movimento terão neste caso dois sub-índices, um correspondente à célula e outro ao tipo de átomo.

Suponhamos que conhecemos as forças intermoleculares e escrevamos a equação de movimento, digamos para q_4^b . Como no caso anterior, teremos uma expressão da forma

$$m_b \ddot{q}_4^b = C_1 q_4^a + C_2 q_4^c + C_3 q_5^a + C_4 q_5^b + \dots + C_5 q_7^a + \dots \quad (36')$$

onde os C_i são coeficientes. Devido à que a força entre as partículas não depende senão da distância entre elas, a equação para outra coordenada, por exemplo q_{10}^b de um átomo do tipo b , será

$$m_b \ddot{q}_{10}^b = C_1 q_{10}^a + C_2 q_{10}^c + C_3 q_{11}^a + C_4 q_{11}^b + C_5 q_{13}^a + \dots \quad (36'')$$

com os mesmos coeficientes.

Equações análogas poderiam ser escritas para q^a e q^c .

Se supomos forças de curto alcance, os coeficientes que multiplicam variáveis correspondentes à átomos distantes, são pequenos.

Pode-se tentar resolver a (36') supondo que todos os átomos se movem com a mesma freqüência, mas que as células estejam defasadas entre si, de tal forma que a defasagem relativa de duas células vizinhas seja a mesma. Isto é, podemos ensaiar uma solução como:

$$q = A e^{i\omega t} \cdot e^{-iKnl}$$

Cada átomo pode ter uma amplitude distinta, de tal modo que

$$q_n^a = A^a e^{i\omega t} \cdot e^{-iKnl}; \quad q_n^b = A^b e^{i\omega t} \cdot e^{-iKnl}; \quad q_n^c = A^c e^{i\omega t} \cdot e^{-iKnl}$$

Substituindo (37) em (36'), vem:

$$-A^b \omega^2 e^{i\omega t} e^{-4ikl} = C_1 A^a e^{i\omega t} e^{-4ikl} + C_2 A^c e^{i\omega t} e^{-4ikl} +$$

$$+ C_3 A^a e^{i\omega t} e^{-5ikl} + C_4 A^b e^{i\omega t} e^{-5ikl} + C_5 A^a e^{i\omega t} e^{-7ikl} + \dots$$

e agrupando os fatores comuns, vem:

$$\begin{aligned} -\omega^2 A^b = & (C_1 + C_3 e^{-ikl} + C_5 e^{-3ikl} + \dots) A^a + (C_4 e^{-ikl} + \dots) A^b + \\ & + (C_2 + \dots) A^c \end{aligned}$$

Se chamarmos

$$X^b(K) = C_1 + C_3 e^{-ikl} + \dots + C_5 e^{-3ikl}$$

$$Y^b(K) = \dots + C_4 e^{-ikl} + \dots$$

$$Z^b(K) = \dots + C_2 + \dots$$

fica

$$-\omega^2 A^b = X^b(K) A^a + Y^b(K) A^b + Z^b(K) A^c$$

A mesma equação se obtém se substituirmos (37) em (36'') ou em qualquer outra equação correspondente a um átomo do tipo b.

Equações análogas teremos para os átomos do tipo α e ω , obtendo-se finalmente um sistema homogêneo nas amplitudes A^a , A^b e A^c .

$$-\omega^2 M_a A^a = X^a(k) A^a + Y^a(k) A^b + Z^a(k) A^c$$

$$-\omega^2 M_b A^b = X^b(k) A^a + Y^b(k) A^b + Z^b(k) A^c$$

$$-\omega^2 M_c A^c = X^c(k) A^a + Y^c(k) A^b + Z^c(k) A^c$$

A condição para que este sistema tenha uma solução não trivial é que o determinante dos coeficientes seja nulo, ou seja:

$$\begin{vmatrix} X^a(k) + M_a \omega^2 & Y^a(k) & Z^a(k) \\ X^b(k) & Y^b(k) + M_b \omega^2 & Z^b(k) \\ X^c(k) & Y^c(k) & Z^c(k) + M_c \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (38)$$

o que corresponde à uma equação do 3º grau em ω^2 , a qual tem que ter três soluções reais e positivas; logo, para cada valor de K teremos três valores possíveis para ω^2 . (Ver figura 51).

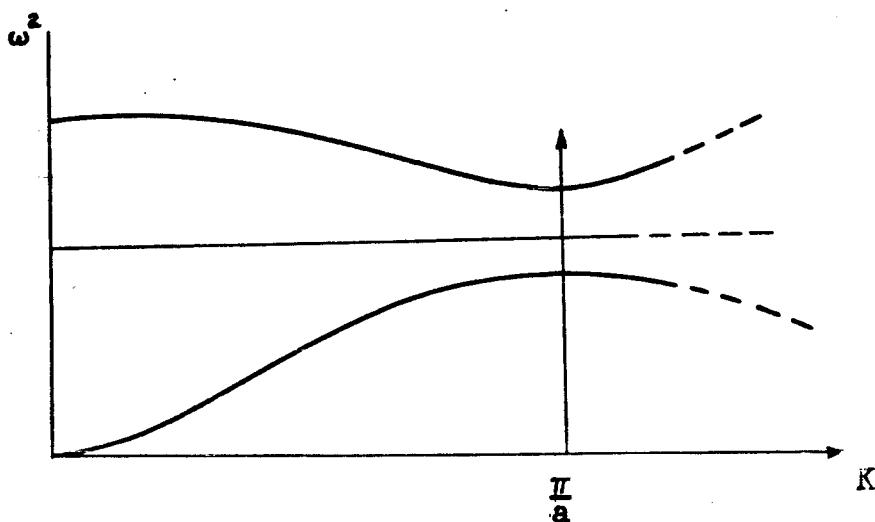


FIG. 51

É possível ver que o ramo de $\omega(K)$ que passa pela origem, para pequeno K , descreve um movimento tal que a célula move-se como uma unidade, havendo pouca diferença de fase entre células vizinhas. Isto é característico de ondas sonoras, daí denominando-se este ramo de "ramo acústico".

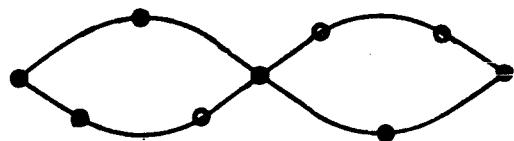
As soluções com $\omega(0) \neq 0$ representam, para pequeno K , movimentos de vibração para os átomos da célula. Estes movimentos não são exatamente os da molécula livre porque há a perturbação dos átomos vizinhos. Estes estados de vibração podem ser excitados, em geral, por luz infravermelha, e por isto este ramo se chama de "ramo óptico".

Comecemos agora com o caso tridimensional, por exemplo com o ClNa . Aqui valem considerações análogas ao caso unidimensional. É possível também classificar os modos em ópticos e acústicos. Estes correspondem à ondas sonoras no cristal e aqueles à frequências infravermelho.

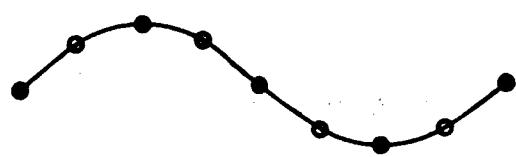
O ramo $\omega(K)$ que é aproximadamente zero para K pequeno, corresponde quase à ondas sonoras que podem propagar-se no cristal e aqueles ramos distintos de zero correspondem à vibrações dos átomos, que, como vimos, têm frequência da ordem dc infravermelho.

A forma de deslocamento dos íons é mostrada na figura 52, para ambas as soluções.

Suponhamos uma rede constituída de três tipos de átomos,



modo óptico



modo acústico

FIG. 52

como mostra a figura 53.

Agora necessitamos, para descrever o sistema, de três coordenadas por átomo e dois sub-índices, um para indicar a célula e outro, o tipo de átomo.

Como no caso anterior, supomos que os movimentos só diferem em fase, de uma célula para outra. Para indicar a célula, ao invés de número, usaremos a notação de n_a , n_b e n_c de modo que a posição da célula é $n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}$ onde \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} são as direções fundamentais do cristal.

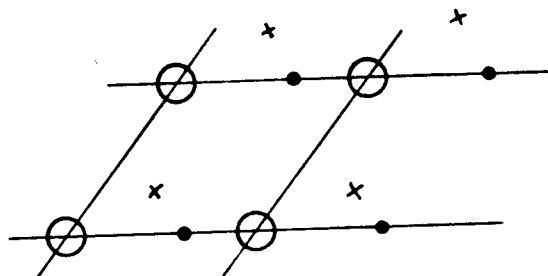


FIG. 53

Então, se q é a coordenada de um átomo da célula $(0, 0, 0)$, o fator de fase que multiplica as coordenadas do átomo de mesmo tipo na célula (n_a, n_b, n_c) será: $e^{i\beta_a n_a} \cdot e^{i\beta_b n_b} \cdot e^{i\beta_c n_c}$ onde β_a , β_b y β_c são as defasagens relativas de duas células vizinhas nas direções a , b e c , respectivamente.

Escrevamos β_a como $a \cdot \vec{K}_a = \vec{a} \cdot \vec{K}$; β_b como $b \cdot \vec{K}_b = \vec{b} \cdot \vec{K}$ e β_c como $c \cdot \vec{K}_c = \vec{c} \cdot \vec{K}$ onde \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} são os vetores fundamentais do cristal:

$$e^{i(K_a n_a a + K_b n_b b + K_c n_c c)}$$

Agora chamando o vetor $\vec{N} = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}$ de, podemos escrever: e $\vec{1k} \cdot \vec{N}$.

Operando por analogia com o caso unidimensional, chegamos a um sistema de 9 equações homogêneas, na amplitude dos átomos. Agora, os coeficientes X, Y e Z dependem das três componentes do vetor \vec{K} .

A compatibilidade deste sistema requer a anulação do determinante dos coeficientes, e isto nos conduz à uma equação algébrica em $\omega^2(K)$ que tem 9 soluções. A idéia era muito simples, mas o cálculo, como se vê, é complicado.

No caso do ClNa, como só há dois tipos de átomos, chega-se a seis equações.

Ao tratar de calcular os coeficientes das coordenadas, vê-se que os termos eletrostáticos convergem muito lentamente, mas ainda assim podemos somá-los, porque só há entre eles uma diferença de fase.

É conveniente notar que para o ClNa o que nós estamos chamando de \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} é o que se mostra na figura 3, e não, como poder-se-ia pensar, a distância entre Na e três Cl próximos; ou seja, a menor distância entre átomos sucessivos de mesmo tipo.

Atualmente pode-se usar computadores para efetuar este tipo de cálculo, o que não acontecia na época de Born, em que se iniciou a fazê-lo.

A solução para o ClNa é da forma mostrada na figura 54, pa

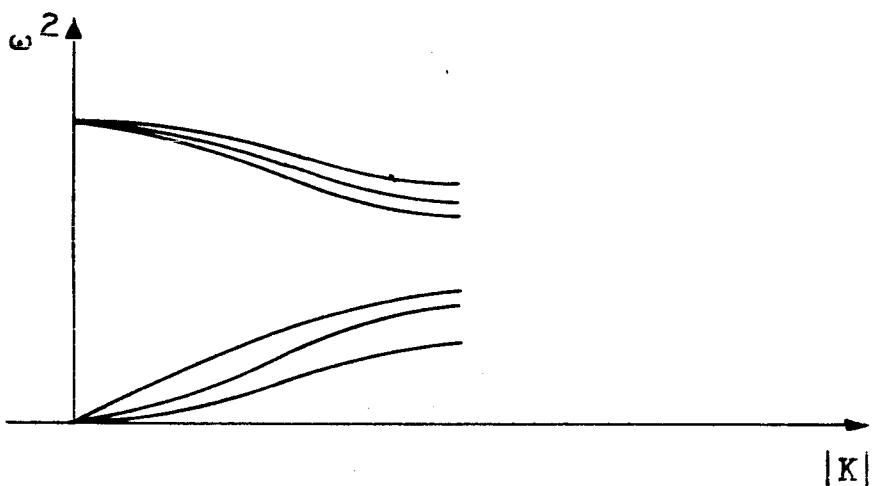


FIG. 54

(para uma direção dada)

ra uma direção particular do vetor \vec{K} .

Novamente as soluções tais que $\omega(0) = 0$ correspondem à ondas sonoras, mas agora há três tipos possíveis, sendo dois transversais e um longitudinal. Se a onda não se propaga na direção do eixo do cristal, as duas direções transversais não são equivalentes. O mesmo vale para o caso óptico.

RÉDE RECÍPROCA

No que se segue suporemos sempre condições de contorno periódicas. No caso linear, vimos que isto significava que $K' = K + \frac{2\pi}{\epsilon}$ era fisicamente igual a K . Esperamos que algo similar ocorra no caso tridimensional. Deveremos então ter $\vec{K}' = \vec{K} + \vec{L}$ equivalente à \vec{K} e devemos procurar os valores de \vec{L} . Em outras palavras, devemos procurar um \vec{L} tal que uma translação de \vec{L} represente uma mudança de fase de $2n\pi$. Isto requer que

$$e^{i(\vec{K} + \vec{L}) \cdot \vec{N}} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{N}}$$

onde

$$e^{i\vec{L} \cdot \vec{N}} = 1 \quad \therefore \quad \vec{L} \cdot \vec{N} = 2\pi$$

Para determinar \vec{L} analizemos primeiramente um caso particular. Suponhamos que todos os átomos do plano $Z = 0$ estejam em fase e os do plano $Z = Z_0$ também estejam em fase entre si, mas defasados 2π em relação aos do primeiro plano. Se a fase não varia em um plano, \vec{L} não terá componente neste plano e então será normal ao mesmo, como mostra a figura 55.

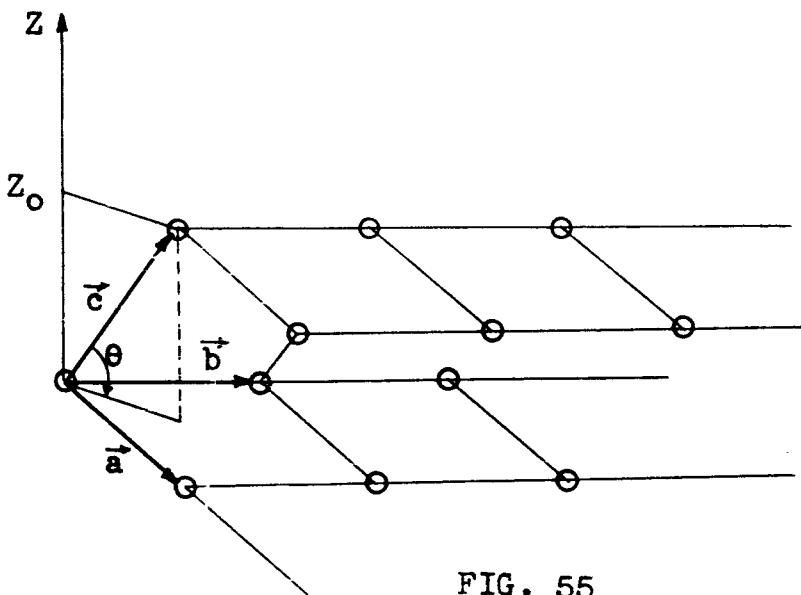


FIG. 55

$$\vec{L} \cdot \sin \theta = 2\pi$$

Ou escrito de outra forma:

$$\vec{L} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}}$$

Pela mesma razão também pode ser:

$$\vec{L} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}}$$

$$\vec{L} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{b} \times \vec{c} \cdot \vec{a}}$$

ou qualquer combinação linear deles, com coeficientes inteiros:

$$\vec{L} = \frac{2\pi}{\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}} \left[m_1 (\vec{a} \times \vec{b}) + m_2 (\vec{c} \times \vec{a}) + m_3 (\vec{b} \times \vec{c}) \right]$$

Isto se vê diretamente se notamos que \vec{L} deve satisfazer à

$$\vec{L} \cdot (n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}) = 2n\pi$$

o que é obviamente satisfeito por uma combinação linear dos três \vec{L} dados, com os seus coeficientes sendo inteiros.

No espaço \vec{K} , colocando sómente pontos que correspondam aos \vec{L} obtemos uma rede que chamamos de "rede recíproca" do cristal. Como $\vec{K}' = \vec{K} + \vec{L}$ é equivalente a \vec{K} , só é necessário conhecer $\omega^2(\vec{K})$ para \vec{K} em uma célula da rede recíproca.

A reciprocidade de ambas as redes é real; se se supõe que a rede no espaço \vec{K} está constituída por átomos, então sua rede recíproca é a real. Esta é uma propriedade matemática.

Outra propriedade matemática interessante é que se queremos decompor a densidade de carga da rede em série de Fourier, só é necessário usar os \vec{K} da rede recíproca. Chamaremos as frequências por $\omega_\alpha(\vec{K})$ onde α é um sub-índice que enumera as soluções correspondentes à um mesmo K . No caso do ClNa , α vai de 1 a 6.

A energia do sistema está dada por:

$$U = U_{(\text{eq.})} + \sum_{\alpha} \int \left(\frac{\hbar\omega_{\alpha}(K)}{2} + \frac{\hbar\omega_{\alpha}(K)}{e^{\hbar\omega_{\alpha}(K)/kT} - 1} \right) \frac{d^3 K}{(2\pi)^3} \text{ Vol.} \quad (39)$$

Vejamos agora, no caso tridimensional, qual a justificativa para substituirmos o somatório sobre os modos, por uma integral; o argumento será semelhante ao usado no caso unidimensional.

Suponhamos um paralelepípedo retangular com a condição de átomos fixos no contorno. A solução para o movimento dos átomos, na aproximação do oscilador harmônico, é da forma

$$\text{sen} \frac{n\pi x}{L_x} \text{ sen} \frac{n'\pi y}{L_y} \text{ sen} \frac{n''\pi z}{L_z}$$

com n, n' e n'' inteiros. Os valores permitidos de \vec{K} são:

$$K_x = \frac{\pi}{L_x} n \quad K_y = \frac{\pi}{L_y} n' \quad K_z = \frac{\pi}{L_z} n''$$

Então o número de modos no volume $\Delta K_x \Delta K_y \Delta K_z$ será

$$\frac{L_x}{\pi} \frac{L_y}{\pi} \frac{L_z}{\pi} \Delta K_x \cdot \frac{L_y}{\pi} \Delta K_y \cdot \frac{L_z}{\pi} \Delta K_z = \frac{\text{Vol.}}{\pi^3} \Delta^3 K$$

Se considerarmos os valores negativos de K necessitamos dividir por dois, de cada vez, sendo êles simétricos

$$\frac{L_x}{2\pi} \Delta K_x \cdot \frac{L_y}{2\pi} \Delta K_y \cdot \frac{L_z}{2\pi} \Delta K_z = \frac{\text{Vol.}}{(2\pi)^3} \Delta^3 K$$

Novamente, se $\omega(K)$ não varia muito em $\Delta^3 K$ podemos substituir um somatório sobre os modos, por uma integral

$$\sum \Rightarrow \text{Vol.} \int \frac{d^3 K}{(2\pi)^3}$$

Isto é análogo ao de uma partícula livre encerrada em uma caixa, onde $p = \hbar K$ com certos valores permitidos de K . Neste caso também se pode substituir uma soma sobre os valores de K possíveis, por uma integral:

$$\sum_K \Rightarrow \text{Vol.} \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}$$

Esta relação entre soma e integral é geral e muito utilizada em Física de ondas. Neste caso, entretanto, como temos que somar uma só vez sobre todos os modos distintos, devemos restringir nossas integrais à uma célula da rede recíproca.

Consideremos, mais uma vez, o caso do ClNa. Trata-se de um cristal "face-centered" como mostra a figura 3. É possível mostrar que neste caso a rede recíproca é "body-centered" e vice-versa.

Uma célula do espaço \vec{K} que contém todos os diferentes valores possíveis de \vec{K} é mostrada na figura 56. Alternativamente, pode-se construir outra simétrica em relação à origem.

Se na rede "body-centered" colocamos planos perpendiculares no ponto médio das linhas

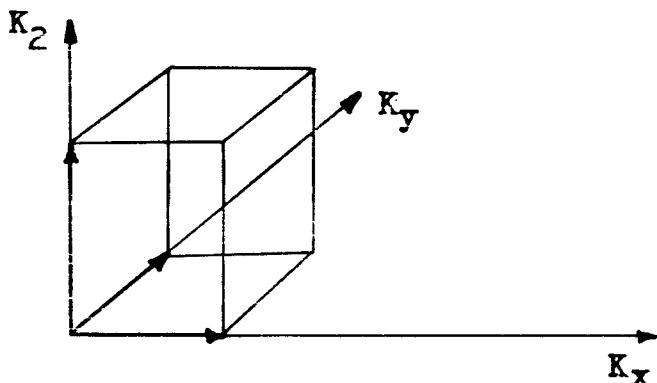


FIG. 56

que unem a origem com os pontos da rede recíproca mais próxima, vemos que o volume fechado construído deste modo é um poliedro de 14 lados (ver Kittel, Introduction to Solid State Physics, J. Wiley, 1960, figura 11.20).

É fácil ver que qualquer vetor do espaço \vec{K} é redutível a algum interior a este volume, somando ou subtraindo vectores da rede recíproca, isto é, todos os modos diferentes estão contidos nêle e portanto basta efetuar a integral neste recinto. Esta é a chamada "1ª zona de Brillouin".

Identicos raciocínios podem ser feitos para geometrias mais complicadas. Para efetuar o cálculo deste tipo de problemas, os passos a seguir são, resumidamente, os seguintes:

- 1º) Conhecer as forças interatômicas.
- 2º) Escrever as equações de movimento. (Convém lembrar aqui, que ainda estejamos escrevendo as equações clássicas de movimento, isto não significa que estejamos fazendo uma aproximação clássica, já que o que nos interessa são as frequências dos modos, a partir das quais se obtém os níveis quânticos de energia; tão pouco as mudanças de variáveis que se efetua implicam em qualquer espécie de aproximação, pois tanto podem ser feitas no Hamiltoniano clássico como no quântico).
- 3º) Resolver as equações de movimento, obtendo $3n$ valores de ω para cada \vec{k} , onde n é o número de átomos por célula elementar.
- 4º) Conhecidas as frequências $\omega_\alpha(\vec{K})$, substituí-las em (39) e

integrar. Tudo isto é evidentemente muito difícil, e só se pode fazer em alguns poucos cristais simples.

Como conclusão, podemos dizer que as idéias são certas, os modos de vibração existem; a dificuldade reside em que o cálculo das funções $\omega_\alpha(K)$ é muito difícil de ser feito exatamente. As idéias qualitativas, em resumo, andam muito bem, da mesma forma que as aproximações parecem boas.

Para ter-se uma idéia do grau de aproximação a que se chega com este tipo de simplificações, basta fazer um modelo simples, em que se possa operar exatamente, e comparar os resultados com o cálculo simplificado. O fato de ambos os resultados serem coerentes não nos autoriza a afirmar que o mesmo venha a ocorrer num caso real.

APROXIMAÇÃO DE DEBYE

Vejamos agora a solução proposta por P. Debye em 1912. Os resultados obtidos, ainda que envolvendo aproximações muito cruas, são bastante bons e constituíram em sua época um grande triunfo para as idéias quânticas então recentes. Vimos que a energia de um cristal é dada por:

$$= \sum_\alpha \left(\left(\frac{\hbar \omega_\alpha(K)}{2} + \frac{\hbar \omega_\alpha(K)}{e^{\hbar \omega_\alpha(K)/kT} - 1} \right) \frac{d^3 K}{(2\pi)^3} \right) \text{Vol.}$$

Se a temperatura é muito alta, ou seja, se $kT \gg \hbar \omega_\alpha(K)$ vimos que o integrando vale kT independentemente das frequências e

então não nos faz falta conhecê-las; logo

$$U \approx kT \sum_{\text{modos}} = 3NkT$$

onde

$$C.E. = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk = 3R$$

que é o resultado clássico, (onde R é a constante dos gases).

Se kT é pequeno, as frequências dos três ramos que não passam pela origem não contribuem porque para elas vale a condição $kT \ll \hbar\omega$, sendo então grande a exponencial e desprezível a contribuição delas para $\frac{\partial U}{\partial T}$.

Os ramos acústicos, entretanto, contribuem porque para elas $kT \sim \hbar\omega(K)$ como mostra a figura 57.

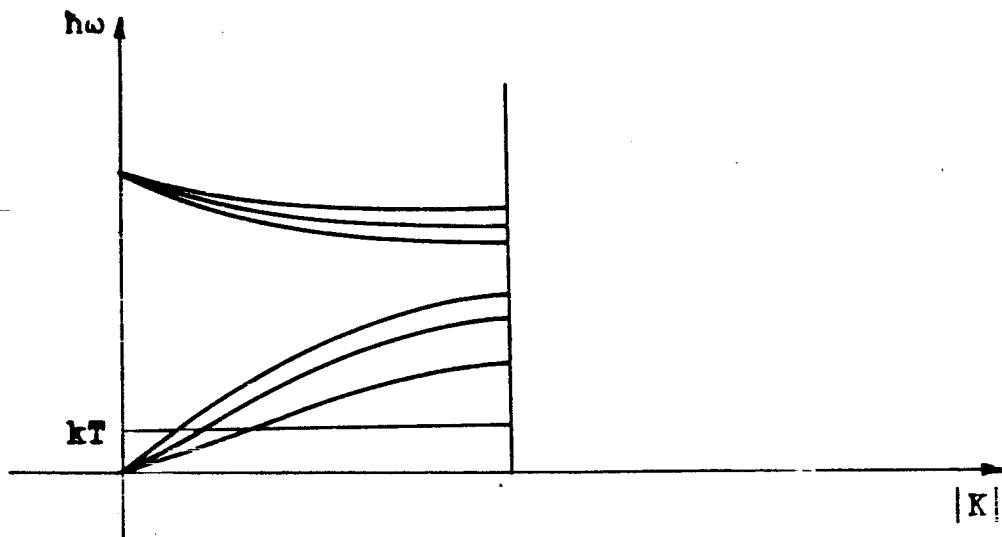


FIG. 57

De outra parte, $\omega(K)$ cresce com K , de modo que para K suficientemente grande, não contribuem as frequências afastadas da origem, sendo então suficientes conhecê-las no entorno dela.

Sabemos que os ramos que passam pela origem, para pequenos K , representam ondas sonoras no cristal, longitudinal e transversais, a saber:

$$\omega_1 = K C_l; \omega_2 = K C_{t_1}; \omega_3 = K C_{t_2}$$

onde C_l , C_{t_1} e C_{t_2} são as velocidades das ondas longitudinal e transversais do cristal.

Conhecendo as constantes elásticas do cristal é possível calcular, C_l , C_{t_1} e C_{t_2} ; faremos, entretanto, uma aproximação mais drástica, supondo que $C_l = C_{t_1} = C_{t_2} = C_0$. Por ora, C_0 entrará na fórmula do calor específico como um parâmetro. Mais tarde veremos qual sua relação com C_l , C_{t_1} e C_{t_2} .

Para calcular o calor específico não é necessário ter em conta a energia do ponto zero, por ser ela independente de T . Calcularemos então:

$$\frac{u}{\text{Vol.}} = 3 \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega(K)}{e^{-\hbar \omega(K)/kT} - 1} \frac{d^3 K}{(2\pi)^3} \quad (40)$$

ficando incógnito o limite superior. Para determiná-lo, lembremo-nos que esta fórmula é exata para T muito pequeno se este é o caso, o integrando tende a zero muito rapidamente com K , e então poderíamos efetuar a integração sobre qualquer esfera suficientemente grande, ao invés de sobre a primeira zona de Bril-

louin. No entanto, sabemos que a energia por unidade de volume, para T grande, vale $3kTN$ e então para que (40) nos dê também este resultado, escolheremos um k_m adequado, ou seja, tal que:

$$3 \int_0^{k_m} \frac{\hbar\omega(K)}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \frac{d^3 K}{(2\pi)^3} = 3NkT$$

quando T é muito grande. Como o integrando vale kT , neste caso, devemos ter:

$$3N = 3 \frac{4/3 \pi k_m^3}{(2\pi)^3}$$

de onde se tira k_m . Para integrar

$$\frac{u}{\text{Vol.}} = 3 \int_0^{k_m} \frac{\hbar\omega(K)}{e^{\hbar\omega(K)/kT} - 1} \frac{d^3 K}{(2\pi)^3} \quad (41)$$

supomos, todavia, que $\omega(\vec{K})$ é uma função linear de \vec{K} para todo o \vec{K} entre 0 e \vec{k}_m .

$$\omega(\vec{K}) = C_0 |\vec{K}|$$

o qual sabemos ser certo para $|\vec{K}|$ pequenos. Com esta aproximação a (41) fica:

$$\frac{u}{\text{Vol.}} = \frac{3}{C_0^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega \omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \quad (42)$$

onde $\omega_m = C_0 |\vec{k}_m|$. Fazendo a mudança de variáveis $x = \frac{\hbar|\vec{K}|C_0}{kT}$ e chamando $\theta = \frac{\hbar|\vec{K}_m|C_0}{k}$ se tem

$$\frac{u}{\text{Vol.}} = \frac{3 \cdot 4 \pi}{(2\pi)^3} \int_0^{\theta} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \frac{(kT)^4}{(\hbar C_0)^3}$$

Se T é pequeno podemos tomar como limite, em lugar de $\frac{\theta}{T}$, infinito; agora a integral independe de T :

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^{x-1}} = \frac{\pi^4}{15} = 6,4938$$

Daí se vê que para T pequeno, o calor específico se comportará proporcional à terceira potência de T . Este resultado é exato porque as aproximações feitas para T pequeno, também o são. Vê-se, ainda, que o calor específico é inversamente proporcional à terceira potência de C_0 , coeficiente este, que se pode calcular para o caso de cristais homogêneos. Sendo $C_{t_1} = C_{t_2}$, vem

$$\frac{3}{C_0^3} = \frac{1}{C_{t_1}^3} + \frac{2}{C_{t_2}^3}$$

Para valores intermediários de T , a fórmula (49) é apenas aproximada. Se a utilizarmos para interpolar os valores do calor específico de substâncias diversas, ajustando convenientemente θ , vê-se que anda muito bem para $T \ll \theta$ e $T \gg \theta$. Para valores intermediários também se aproxima muito da curva experimental, mas como se podia esperar, ocorrem algumas discrepâncias.

Assim vemos que apesar da crueza das aproximações feitas, os resultados obtidos são bastante satisfatórios. Isto se explica pelo fato de as integrais que aparecem no cálculo do Calor Específico não dependerem muito sensivelmente do espectro de frequências.

Para outras propriedades, entretanto, isto não ocorre, e os resultados a que se chega com estas aproximações podem estar completamente errados.

FÔNONS

Se desejamos descrever um cristal como uma superposição de osciladores quânticos, não basta conhecer a frequência $\omega_\alpha(K)$ de cada oscilador, mas também é necessário especificar em que nível de excitação se encontra cada modo.

Introduzimos agora o termo FÔNON para descrever esta excitação. Diremos que temos n fônon de frequência $\omega_\alpha(K)$ se o modo de frequência $\omega_\alpha(K)$ se encontra em seu n -ésimo estado excitado, ou seja, tem a energia $\hbar\omega_\alpha(K)(N_\alpha + 1/2)$ cabendo $\hbar\omega_\alpha(K)$ para cada fônon.

Evidentemente, se pretendemos descrever as excitações com a ideia de fônon, os níveis de energia devem estar igualmente espaçados, o que é certo na aproximação do oscilador harmônico, como mostra a figura 58.

Quando esta aproximação não é certa, os níveis não estão mais igualmente separados e se insistirmos em querer descrever o estado mediante fônon, devemos introduzir a ideia de interação en-

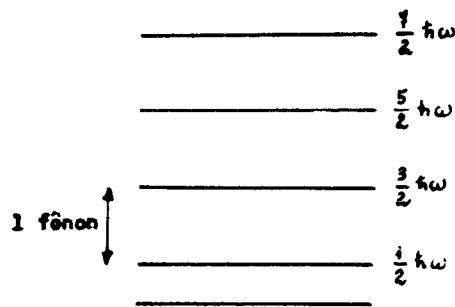


FIG. 58

tre êles.

Resulta útil considerar os fônonos como partículas, tal como se faz com os fótons em eletrodinâmica quântica. Como nesse caso, é necessário fazer a hipótese de que um sistema oscilante pode ser descrito por uma superposição de fônonos. A natureza dos osciladores que estão associados com os fônonos é mais visível que no caso da eletrodinâmica quântica, pois agora se trata simplesmente de osciladores mecânicos.

Os fônonos considerados como partículas, são indistinguíveis; com efeito, consideremos um sistema de dois osciladores, no seu estado primeiro de excitação, ao qual se associam dois fônonos. Se êstes são intercambiados (ver figura 59), o estado do sistema é o mesmo, e portanto não podemos distinguir um do outro.

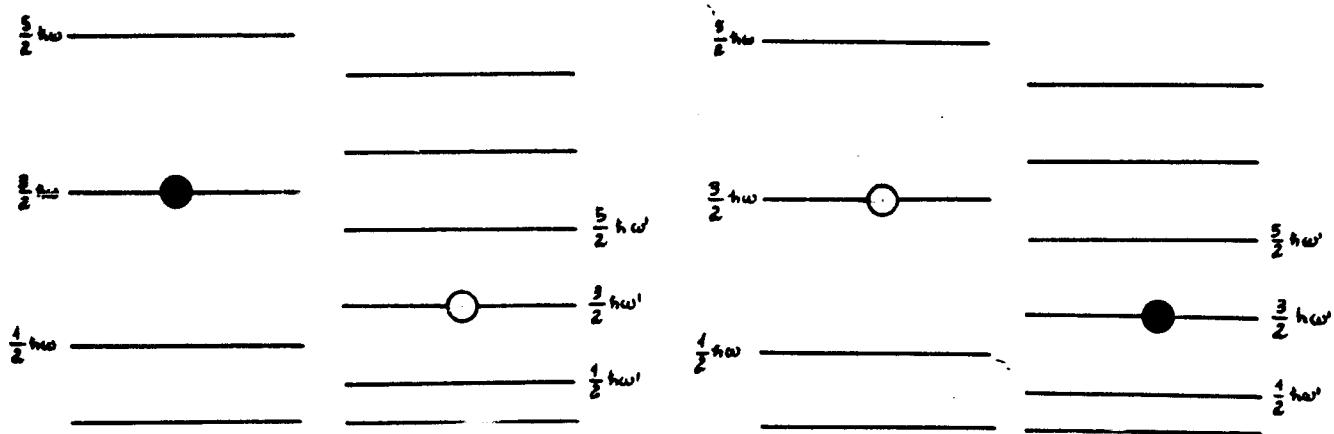


FIG. 59

Por outro lado, é possível ter muitos fôons no mesmo estado, e em consequência disto, à semelhança do que ocorre com os fôtons, comportam-se como bósons.

O calor específico não nos dá bastante informação acerca dos fôons visto que envolve médias sobre todos os modos possíveis. Um método muito mais adequado à obtenção destas informações é através da dispersão de neutrons pelo cristal, a 0ºK.

A interação do nêutron com o cristal pode se dar de duas maneiras: elástica, na qual não há transferência de energia, e inelástica, onde se transfere energia e impulso. Se a dispersão é inelástica, é possível que só excite um único modo do cristal, e desta forma podemos estudar os fôons correspondentes a este modo. (ver figura 60).

O próximo passo consiste em considerar o que ocorre com o impulso no espalhamento nêutron-cristal, e em particular ver se é possível atribuir um impulso definido do fôon.

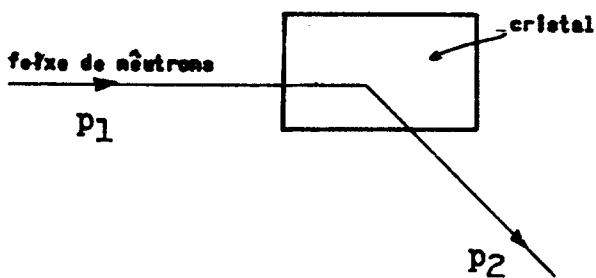


FIG. 60

Em mecânica quântica, a invariância de um sistema com respeito a translações, nos permite determinar seu impulso. Com efeito, se um sistema é invariante face a uma translação qualquer à

de suas coordenadas, sua função de onda só pode ser alterada por um fator de fase, que podemos escrever $e^{i\vec{K} \cdot \vec{a}}$. Definimos então \vec{K} como o impulso do sistema.

Por exemplo, para uma partícula livre de impulso $\vec{p} = \hbar \vec{K}$ a função de onda é $e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$; se transladamos o sistema de \vec{a} , a nova função de onda é $e^{i\vec{K}(\vec{r} + \vec{a})} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{a}}$ e então vemos que efetivamente o impulso da partícula descrita por $e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$ é $\hbar \vec{K}$.

É evidente que um cristal como um todo tem esta propriedade de invariância e portanto o seu momento está definido. Ao revés, não é possível encontrar tal propriedade para o fônon no interior do cristal, e portanto, não será possível definir seu impulso da maneira convencional.

Poderíamos tratar de definir uma quantidade $\hbar \vec{K}$ que se comportaria como o impulso do fônon, mas como veremos adiante, este ficaria definido a menos de um vetor da rede recíproca, visto que $\vec{K}' = \vec{K} + \vec{L}$ corresponde ao mesmo estado de excitação, ou seja ao mesmo fônon.

Definido o "momento" desta maneira, veremos que é possível interpretar os resultados experimentais e dar leis de conservação formalmente iguais às do impulso linear.

Consideremos agora o espalhamento de nêutrons por um cristal a 0°K.

Os nêutrons incidentes têm impulso conhecido \vec{p} . Suponhamos primeiramente que o espalhamento é inelástico, ou seja, que

se cria um fônon no interior do cristal. O momento transferido pelo neutron é $\vec{P} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2$.

O fônon criado terá energia $\omega(\vec{K})$ e um vetor de propagação \vec{K} . Mas o momento associado com ele pode ser $\hbar\vec{K} + \hbar\vec{L}$ onde \vec{L} é um vetor qualquer da rede recíproca. A conservação de impulso escrever-se-á então:

$$\hbar\vec{K} + \hbar\vec{L} = \vec{P}$$

o que implica em que um neutrôn pode excitar um mesmo estado para diferentes transferências de impulso.

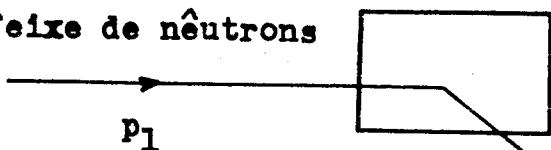
Consideremos agora, o caso elástico. A energia do neutrôn que sai é igual a do incidente, de modo que o cristal não fica excitado. Isto pode ocorrer somente para certas transferências de impulso $\vec{P} = \hbar\vec{L}$ onde \vec{L} é um vetor da rede recíproca, como veremos adiante. Neste caso o cristal porta-se em relação ao neutrôn como um todo, e é por isto que a transferência de energia ao cristal, dada por $P^2/2M$, é desprezível, pois M é agora a massa do cristal, normalmente muito grande.

Analisemos, agora, o resultado das experiências de espalhamento para um dado valor de \vec{P} . O espectro obtido é o que se vê na figura 61.

O primeiro "pico" corresponde ao espalhamento elástico; os restantes, a todos os valores de ω correspondentes ao mesmo \vec{K} (ver figura 62).

Se o cristal está a 0°K a máxima energia do neutrôn que sai é a que corresponde ao espalhamento elástico. A razão pela qual

feixe de nêutrons



cristal

Espectro de energia
para um dado $p = p_2 - p_1$ p_2

FIG. 61

2 picos elásticos

 E

FIG. 62

 E inicial E ont

se observa picos discretos é que o nêutron só excita um fônon de algum dos ramos de $\omega_\alpha(K)$, e como estes fônons têm energia definida $\hbar\omega_\alpha(K)$, estes picos se encontrará a uma distância $\hbar\omega_\alpha(K)$ da energia do pico elástico.

Se o cristal não está a 0°K , existe a possibilidade de que o cristal transfira energia ao nêutron, e então se pode ver um pico adicional adiante do pico de espalhamento elástico. A intensidade deste pico adicional estará diminuída por um fator $e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$ correspondente à probabilidade de que este estado esteja excitado. A temperaturas mais altas o espectro é contínuo.

Estas experiências se realizam com nêutrons quase térmicos (até 200 eV), por serem êstes de uma energia da ordem das de excitação do cristal, sendo portanto, muito afetados por ele.

Como já vimos, os resultados do espalhamento elástico contém informação acerca da estrutura da rede recíproca do cristal, a qual, em princípio, pode ser determinada a partir deles.

Vejamos agora o mesmo problema sob o ponto de vista formal. Consideremos o caso em que todos os átomos são iguais para evitar dificuldades não conceituais. Tomemos uma interação do tipo $\delta^3(\vec{r} - \vec{R}_i)$ onde \vec{r} é a coordenada do nêutron a \vec{R}_i a do íon; isto supõe que os núcleos sejam pontuais e não tenha em conta o possível espalhamento múltiplo dentro dos mesmos.

O Hamiltoniano total se escreve, neste caso:

$$H = H_{\text{cristal}} + \frac{p^2}{2m_N} + H_{\text{int}}$$

onde

$$H_{\text{int}} = \sum_i \alpha \delta^3(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

A amplitude de espalhamento, na aproximação de Born, é proporcional ao elemento de matriz

$$r = \langle \Psi_{\text{final}} | H_{\text{int}} | \Psi_{\text{inicial}} \rangle$$

onde Ψ_f e Ψ_i são as funções de onda do sistema nêutron-cristal, nos estados final e inicial, respectivamente.

Como nos estados inicial e final não há interação entre cristal e nêutron, a função de onda do sistema será simplesmen-

te o produto das funções de onda destes estados, ou seja:

$$\psi_{\text{inicial}} = e^{i\vec{p}_1 \cdot \vec{r}/\hbar} \psi_{\text{cristal in}}(q_1, q_2, \dots)$$

onde $\psi_{\text{cristal in}}$ é a função de onda do cristal antes da incidência do neutrônio. $\psi_{\text{in}}(q)$ e $\psi_{\text{out}}(q)$ podem também expressar-se em função das coordenadas normais Q , já que se conhecem as relações entre as mesmas.

Se o cristal se encontra à 0°K, ou seja, não há fônonos, $\psi_{\text{cristal in}}(Q)$ é um produto de gaussianas em Q , cada uma correspondendo a cada estado fundamental dos modos do cristal.

O elemento de matriz é da forma

$$m \simeq \int \psi_{\text{out}}^*(q) e^{-\frac{i\vec{p}_2 \cdot \vec{r}}{\hbar}} \sum_i \alpha \delta(\vec{r} - \vec{R}_i^0 - \vec{q}_i) \psi_{\text{in}}(q) e^{\frac{i\vec{p}_1 \cdot \vec{r}}{\hbar}} d^3 r d^3 q$$

onde \vec{R}_i^0 é a posição de equilíbrio e \vec{q}_i o deslocamento do i -ésimo fôn. Invertendo a ordem de somação e integração, e integrando em \vec{r} , vem

$$m \simeq \alpha \sum_i \int \psi_{\text{out}}^*(q) e^{i\vec{M} \cdot (\vec{R}_i^0 + \vec{q}_i)} \psi_{\text{in}}(q) d^3 q$$

onde \vec{M} é a transferência de impulso, $\hbar\vec{M} = \vec{p}_1 - \vec{p}_2$.

Suponhamos que $q_i \ll R_i^0$, ou em outras palavras, desprezemos o movimento dos fôns, de tal forma que podemos escrever em 1^a aproximação:

$$m \simeq \alpha \sum_i e^{i\vec{M} \cdot \vec{R}_i^0} \int \psi_{\text{out}}^* \psi_{\text{in}} d^3 q$$

A integral é nula a menos que $\psi_{\text{out}} = \psi_{\text{in}}$; ou seja, esta aproximação só contém o caso elástico. De outro lado, a soma é

nula a menos que \vec{M} seja um vetor da rede recíproca, o que está de acordo com o que foi dito a respeito do espalhamento elástico.

Para considerar o caso inelástico, é evidente que temos que considerar aproximações de ordem mais alta, que levem em conta o movimento dos íons, pois do contrário não é possível descrever a excitação do cristal.

Incluamos o termo linear no desenvolvimento da exponencial $e^{i\vec{M} \cdot \vec{q}_i}$; teremos então:

$$\sum_i e^{i\vec{M} \cdot \vec{R}_i} \int \psi_{\text{out}}^* \psi_{\text{in}} d^3N q + i\vec{M} \int \psi_{\text{out}}^* \left(\sum_i \vec{q}_i e^{i\vec{M} \cdot \vec{R}_i} \right) \psi_{\text{in}} d^3N q \quad (43)$$

O 1º termo é o que havíamos visto; o parentesis no segundo termo corresponde exatamente à definição da coordenada normal Q , correspondente ao vetor de propagação $\vec{k} = \vec{P}/\hbar$.

$$\vec{Q}_M = \sum_i \vec{q}_i e^{i\vec{M} \cdot \vec{R}_i}$$

Por outro lado, ψ_{out} e ψ_{in} são produtos de auto funções do oscilador harmônico nas coordenadas normais Q_α

$$\psi_{\text{out}} = \varphi_{n_1}(Q_1) \varphi_{n_2}(Q_2) \dots \varphi_{n_{3N}}(Q_{3N})$$

$$\psi_{\text{in}} = \varphi_{m_1}(Q_1) \varphi_{m_2}(Q_2) \dots \varphi_{m_{3N}}(Q_{3N})$$

onde os sub-índices n e m indicam o nível de excitação do modo, ou seja, o número de fônons.

A integral do segundo membro de (43), então pode ser escrito

ta, para um M dado, por exemplo o 7:

$$\int \varphi_{n_1}^*(Q_1) \varphi_{n_2}^*(Q_2) \dots \varphi_{n_7}^*(Q_7) \dots \varphi_{m_1}(Q_1) \varphi_{m_2}(Q_2) \dots \varphi_{m_7}(Q_7) \dots \\ \dots dQ_1 dQ_2 \dots dQ_7 \dots$$

As integrais sobre os Q distintos de Q_7 são do tipo:

$$\int \varphi_{n_1}^*(Q_1) \varphi_{m_1}(Q_1) dQ_1$$

e, como as funções são ortonormais, esta integral será zero a menos que $n_1 = m_1$, ou seja, que os estados inicial e final tenham o mesmo número de fônon, ou ainda, que o estado inicial não se tenha afetado com a interação.

A integral sobre Q_7 vale

$$\int \varphi_{n_7}^*(Q_7) Q_7 \varphi_{m_7}(Q_7) dQ_7 = \begin{cases} \sqrt{m_7} \delta_{m_7 - 1, n_7} \\ \sqrt{m_7 + 1} \delta_{m_7 + 1, n_7} \end{cases}$$

como é sabido para as auto-funções do oscilador harmônico.

No primeiro caso, ou seja, quando $n_7 - m_7 = 1$, o cristal foi deixado no modo 7, em um nível mais alto; criou-se um fônon de energia $\hbar \omega_7$.

No outro caso, ou seja, $n_7 - m_7 = -1$, houve a destruição de um fônon de energia $\hbar \omega_7$.

Notemos que se o estado inicial era o fundamental (cristal a 0°K) ou seja, $n_1 = 0$ os m devem ser iguais ou maiores que n , logo nunca poderemos destruir um fônon. Isto explica porque a máquina

xima energia do nêutron emergente no espalhamento com um cristal a 0ºK é a energia inicial. Isto não ocorre assim, se o cristal estiver a outra temperatura.

Da (44) vê-se ainda que a probabilidade de destruir um fônon é proporcional ao número de fônons que se encontram neste estado, ou seja, a n . Por outro lado, a probabilidade de criar um fônon no estado $\hbar\omega_j$ é proporcional a $(n+1)$. Esta é uma característica das partículas que seguem a estatística de Bose.

O espalhamento elástico de nêutrons pelo cristal nos leva a uma situação clássicamente paradoxal. Com efeito, o nêutron intera com o cristal e é espalhado sem perder energia, ainda que o cristal esteja a zero graus, o que é impossível do ponto de vista clássico. Isto porque, na colisão de duas partículas clássicas, a partícula que sofre o impacto leva parte da energia.

Vejamos primeiramente como o cálculo quântico nos leva a uma probabilidade finita de que ocorra este processo.

A amplitude de probabilidade, como vimos, para um cristal a 0ºK, é

$$A \simeq \left| \Psi_0^* \sum_{\mathbf{q}} e^{i \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{q}}{\hbar}} e^{i \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}_0}{\hbar}} \Psi_0 \right|^2$$

mas,

$$\int \Psi_0^* e^{i \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{q}}{\hbar}} \Psi_0 d^{3N} q \simeq \int \Psi_0^* e^{i \frac{\mathbf{P}}{\hbar} \sum_{\alpha} A_{j\alpha} \mathbf{Q}_{\alpha}} \Psi_0 d^{3N} Q$$

$$= \int \Psi_0(Q_1) \Psi_0(Q_2) \dots \prod_{\alpha} e^{i \left(\frac{\mathbf{P}}{\hbar} A_{j\alpha} \right) \mathbf{Q}_{\alpha}} \Psi_0(Q_1) \Psi_0(Q_2) \dots dQ_1 dQ_2 \dots dQ_{3N}$$

onde as $\psi_0(Q)$ são gaussianas, dado que todos os osciladores se encontram no estado fundamental. Logo, podemos separar em um produto de integrais

$$\int \psi_0(Q) e^{iKQ} \psi_0(Q) dQ \simeq e^{-\frac{K^2 h}{4\omega}}$$

de modo que a primeira integral A fica da forma

$$A \simeq \sum_j e^{i \frac{\vec{P}_j \cdot \vec{R}_j}{\hbar} \prod_{\alpha} e^{-\left(\frac{\vec{P}_j \omega_{j\alpha}}{2}\right)^2}} \frac{1}{\hbar \omega_{j\alpha}} = \sum_j e^{i \frac{\vec{P}_j \cdot \vec{R}_j}{\hbar} S_j}$$

que é, evidentemente, diferente de zero. Vejamos o significado disto.

Por um teorema fundamental da mecânica quântica, o valor médio quântico para a energia perdida pelo nêutron ao interagir com o cristal, deve coincidir com o clássico. Sem embargo, o nêutron só pode perder energia o suficiente para criar um fônon e ocorre que a energia média perdida pelo nêutron é menor que a energia do fônon excitado. É necessário então, que ocorram processos nos quais o nêutron não perca energia para que a energia média quântica coincida com a clássica. (Ver figura 63).

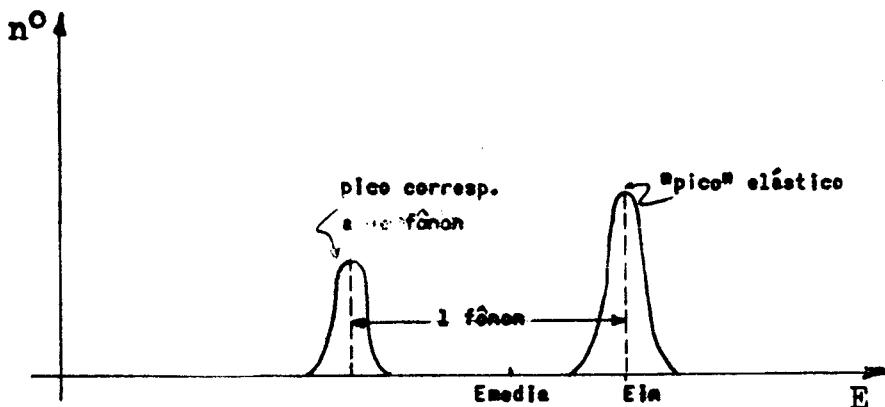


FIG. 63

Este processo pode-se interpretar como se o neutrôn integrasse com o cristal inteiro. Isto é exatamente o mesmo que ocorre no decaimento γ de um núcleo no efeito Mossbauer, onde o núcleo se comporta, sob certas circunstâncias, como se tivesse massa infinita. O coeficiente S é justamente o que dá a amplitude de probabilidade que o decaimento do núcleo se produza sem recuo.

LOCALIZAÇÃO DOS FÔNONS

Estamos considerando os fônons como "partículas" e até agora temos podido atribuir-lhes energia e impulso. Vejamos agora se é possível atribuir uma localização espacial para eles, bem como uma velocidade, e em que medida.

Para isto analizaremos como se pode descrever uma perturbação localizada no cristal. A mecânica ondulatória nos fornece uma maneira de fazer isto; com efeito, se superpomos adequadamente modos cujos vetores de onda se encontram contidos em um pequeno intervalo, podemos construir um pacote de modos localizados no espaço. Este pacote pode ser interpretado como um fônon de energia e vetor de onda não bem definidos.

São resultados bem conhecidos da mecânica ondulatória que, quanto maior a localização do pacote, maior é o intervalo de vetores de onda necessário para construí-lo, e como consequên-

cia, pior a definição de sua energia.

Cada um dos modos que constituem o pacote evolui no tempo de uma maneira distinta, pôsto que K e portanto ω diferem ligeiramente. Isto traz como consequência, como veremos em seguida, que o pacote de ondas se desloca como um todo, com certa velocidade.

Vemos então, que desta maneira é possível que existam em um cristal fônonos parcialmente localizados, que se transladam com certa velocidade, mas que não têm energia exatamente definida.

Estudaremos como é o problema geral da propagação de um pacote de ondas em uma dimensão. Quando a posição de uma partícula livre se conhece aproximadamente, esta não pode ser descrita simplesmente por uma onda plana $e^{i[Kz - \omega(K)t]}$.

Em $t = 0$, a função que descreve tal partícula pode ser escrita como

$$f(z)e^{ikz}$$

onde $f(z)$ nos limita espacialmente a função e^{ikz} que se estende desde $-\infty$ a ∞ . $-f(z)$ é a curva indicada na figura 64.

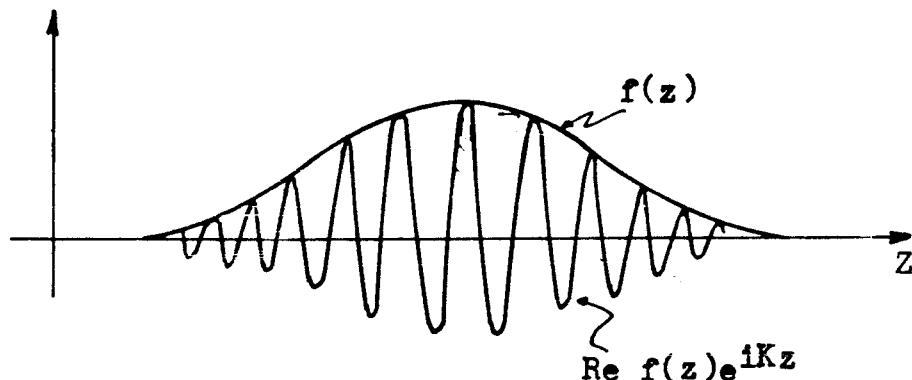


FIG. 64

Se desenvolvemos $f(z)$ em série de Fourier (deveríamos escrever integral de Fourier, mas para pensar mais facilmente, usamos série de Fourier), podemos escrever

$$f(z) = \sum_k a_k e^{ikz}$$

ou seja

$$f(z)e^{iKz} = \sum_k a_k e^{ikz} e^{iKz}$$

Trataremos o caso em que $k \ll K$ que é o que nos interessa porque se trata de um pacote de energia mais ou menos definida.

A (45) está escrita para $t=0$. Em função do tempo, o que se tem é uma superposição de ondas planas

$$\sum_k a_k e^{i[(K+k)z - \omega_{K+k} t]}$$

já que cada componente em si é uma onda plana.

ω_{K+k} varia no somatório porque varia k ; mas como neste caso $k \ll K$ esta variação será pequena e poderemos desenvolver em série de Taylor a função ω e ficarmos com o termo linear. Assim teremos:

$$\begin{aligned} & \sum_k a_k e^{i[(K+k)z - \omega_K t - k \omega'_K t]} \\ &= \sum_k a_k e^{ik(z - \omega'_K t)} e^{i(Kz - \omega_K t)} \\ &= f(z - \omega'_K t) e^{i(Kz - \omega_K t)} \end{aligned}$$

Isto nos indica que quando o tempo ~~transcorre~~, a curva da

figura 65 se desloca para a direita com velocidade ω_K' .

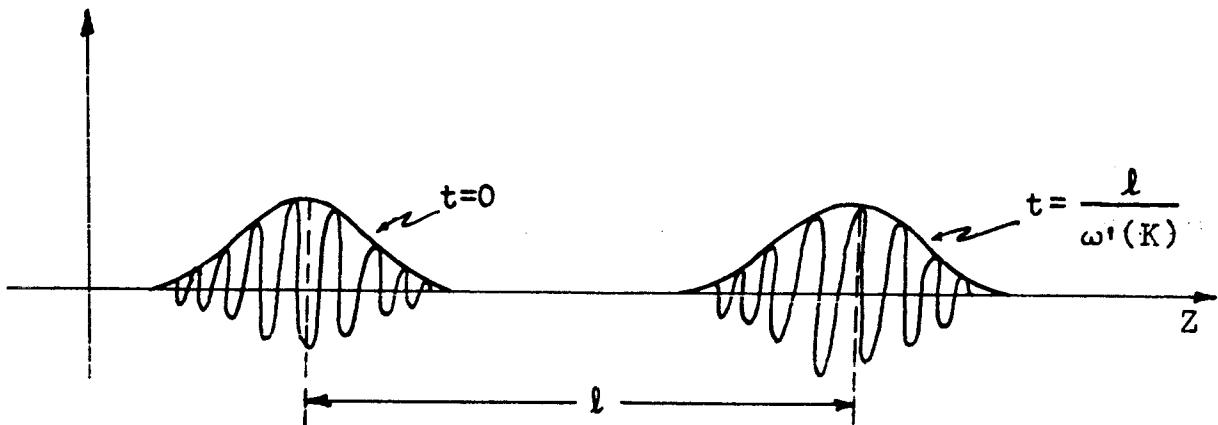


FIG. 65

Por outro lado, as superfícies de fase constante movem-se com velocidade ω_K/K . A velocidade do pacote chama-se velocidade de grupo, enquanto a velocidade da superfície de fase constante de nomina-se velocidade de fase.

$$v_{\text{grupo}} = \frac{d\omega_K}{dK} \Big|_K \quad v_{\text{fase}} = \frac{\omega_K}{K}$$

No caso tridimensional \vec{K} é um vetor e a velocidade de grupo segundo \mathbf{x} , por exemplo, está dada por

$$v_{gx} = \frac{\partial \omega_K}{\partial K_x}$$

e em geral pela derivada em uma direção \vec{n} qualquer. É a velocidade de grupo que se interpreta como velocidade do fônon. No caso particular em que $\omega = CK$, onde C é uma constante, o que é certo para $|\vec{K}|$ pequeno, temos

$$v_g = v_f = C$$

isto é, a velocidade de grupo coincide com a de fase.

Prosseguiremos agora com o estudo dos termos restantes do Hamiltoniano. Quando calculamos os modos de oscilação de um cristal desprezamos todos os termos de ordem maior que 2 do Hamiltoniano. Estudaremos agora os efeitos a que tais termos dão lugar, quando são considerados até terceira ordem em q .

Vimos que o Hamiltoniano tinha a forma

$$H = E.C. + V(\text{eq.}) + \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \Big|_{\text{eq.}} + \sum_{ij} q_i q_j C_{ij} + \sum_{ijk} q_i q_j q_k \Gamma_{ijk} \\ + \sum_{ijkl} q_i q_j q_k q_l \Delta_{ijkl} + \dots$$

sendo nulo o segundo termo do potencial porque estamos calculando na posição de equilíbrio. É conveniente escrever o Hamiltoniano na forma

$$H = H_{\text{osc.}} + H_{\text{int}}^{(3)} + H_{\text{int}}^{(4)} + \dots$$

onde $H_{\text{osc.}}$ representa o termo já estudado, ou seja, a parte puramente harmônica e $H_{\text{int}}^{(3)}$ o termo de terceira ordem $\sum_{ijk} q_i q_j q_k \Gamma_{ijk}$, $H_{\text{int}}^{(4)}$ o de quarta ordem $\sum_{ijkl} q_i q_j q_k q_l \Delta_{ijkl}$, etc.

A forma (46) de escrever é útil quando os efeitos produzidos por H_{int} são muito pequenos comparados com os produzidos por $H_{\text{osc.}}$. Nestes casos podemos usar a teoria de perturbações, a qual nos conduz, em geral, a integrais do tipo

$$\int \psi_M^* H_{\text{int}} \psi_N dq$$

onde ψ_M e ψ_N são auto-funções de Hosc. Isto significa que devemos calcular as constantes Γ_{ijk} , o que é muito difícil, na prática, pois já as constantes C_{ij} são difíceis de computar. Mas, mesmo assim necessitamos das Γ_{ijk} se desejarmos uma aproximação de terceira ordem.

No entanto, para se ter uma idéia geral dos fenômenos que ocorrem nesta aproximação, não necessitamos explicitamente destes valores. Com efeito, mostraremos que $H_{int}^{(3)}$ descreve as interações entre três fôons (o termo de quarta ordem, entre quatro fôons etc.) e que o "impulso" se conserva em tais interações. Esta conservação se faz a menos de um vetor da rede recíproca.

Para mostrar que o impulso se conserva é necessário que se suponha o cristal como uniforme e que as constantes Γ_{ijk} só dependam das distâncias entre os átomos que descrevem. (Ver figura 66).

Como as funções ψ são facilmente expressáveis em função dos Q , convém expressar $H_{int}^{(3)}$ também em termos desta variáveis, para efeito de cálculo das integrais do tipo (47).

Já sabemos que

$$q_i = \sum A_{i\alpha} Q_\alpha$$

$$\Gamma_{7,9,3} = \Gamma_{22,24,16}$$

FIG. 66

logo, substituindo em $H_{int}^{(3)}$, tem-se

$$H_{int}^{(3)} = \sum_{\alpha\beta\gamma} Q_\alpha Q_\beta Q_\gamma \sum_{ijk} A_{i\alpha} A_{j\beta} A_{k\gamma} \Gamma_{ijk}$$

e chamando

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma} = \sum_{ijk} A_{i\alpha} A_{j\beta} A_{k\gamma} \Gamma_{ijk}$$

às novas constantes, $H_{int}^{(3)}$ fica, finalmente

$$H_{int}^{(3)} = \sum_{\alpha\beta\gamma} \gamma_{\alpha\beta\gamma} Q_\alpha Q_\beta Q_\gamma$$

Fazendo o cálculo explicitamente, encontra-se que as constantes são nulas, à menos que os impulsos dos fônonos, cujas interações representam, satisfaçam as relações

$$\vec{K}_\alpha + \vec{K}_\beta = \vec{K}_\gamma + \vec{L}$$

$$\vec{K}_\alpha + \vec{K}_\gamma = \vec{K}_\beta + \vec{L}$$

$$\vec{K}_\beta + \vec{K}_\gamma = \vec{K}_\alpha + \vec{L}$$

$$\vec{K}_\alpha + \vec{K}_\beta = \vec{K}_\gamma = \vec{L}$$

Com efeito, quando escrevemos

$$q_i = \sum_\alpha A_{i\alpha} Q_\alpha = \sum_\alpha e^{i \vec{K}_\alpha \vec{R}_i} Q_\alpha$$

entende-se que q_i é a parte real desta expressão. Enquanto as equações forem lineares não é preciso tornar isto explícito, bastando tomar a parte real do resultado, mas quando não mais forem, este procedimento não é correto porque as equações misturam as partes reais e imaginárias das variáveis. Faz-se então necessário separar a parte real das variáveis antes de introdu-

zí-las na equação.

Como éste é o nosso caso, escrevemos

$$q_1 = \operatorname{Re} \sum_{\alpha} e^{i \vec{K}_{\alpha} \cdot \vec{R}_1} q_{\alpha}$$

Substituindo na expressão de γ tem-se:

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma} = \sum_{ijk} \frac{e^{iK_{\alpha}R_i} + e^{-iK_{\alpha}R_i}}{2} \cdot \frac{e^{iK_{\beta}R_j} + e^{-iK_{\beta}R_j}}{2} \cdot \frac{e^{iK_{\gamma}R_k} + e^{-iK_{\gamma}R_k}}{2} \Gamma(R_i, R_j, R_k)$$

Os produtos das exponenciais nos darão oito termos, um dos quais é

$$\frac{1}{8} \sum_{ijk} e^{i\vec{K}_{\alpha} \cdot \vec{R}_i} e^{i\vec{K}_{\beta} \cdot \vec{R}_j} e^{i\vec{K}_{\gamma} \cdot \vec{R}_k} \Gamma(R_i, R_j, R_k)$$

Como Γ só depende de $\vec{R}_j - \vec{R}_i$ e $\vec{R}_k - \vec{R}_i$, ou seja, da distância relativa dos átomos, convém escrever:

$$\frac{1}{8} \sum_{ijk} e^{i(\vec{K}_{\alpha} + \vec{K}_{\beta} + \vec{K}_{\gamma}) \cdot \vec{R}_i} e^{i(\vec{R}_j - \vec{R}_i) \vec{K}_{\beta}} e^{i(\vec{R}_k - \vec{R}_i) \vec{K}_{\gamma}} \Gamma[\vec{R}_j - \vec{R}_i; \vec{R}_k - \vec{R}_i]$$

Se efetuamos a mudança de variáveis

$$\vec{\xi}_1 = \vec{R}_1 \quad \vec{\eta}_j = \vec{R}_j - \vec{R}_i \quad \vec{\zeta}_k = \vec{R}_k - \vec{R}_i$$

e somamos em $\vec{\eta}_j$ e $\vec{\zeta}_k$, restará uma constante que não depende de \vec{R}_i por um somatório em i , ou seja,

$$C \sum_i e^{i(\vec{K}_{\alpha} + \vec{K}_{\beta} + \vec{K}_{\gamma}) \cdot \vec{R}_i}$$

Mas como já vimos anteriormente, esta soma é nula a menos que

$$\vec{K}_{\alpha} + \vec{K}_{\beta} + \vec{K}_{\gamma} = \vec{L}$$

Procedendo de maneira análoga com os termos restantes, obtemos as 8 condições correspondentes.

$$\pm \vec{K}_\alpha \pm \vec{K}_\beta \pm \vec{K}_\gamma = \vec{L}$$

das quais sómente as combinações acima mencionadas, são independentes.

Para ver explicitamente que até terceira ordem interagem apenas três fônonos, consideremos o termo da integral (47), como o (3, 5, 7):

$$\gamma_{357} \int \varphi_{m_1}^*(Q_1) \varphi_{m_2}^*(Q_2) \dots \varphi_{m_5}^*(Q_5) \varphi_{n_1}(Q_1) \varphi_{n_2}(Q_2) \dots dQ_1 dQ_2 \dots dQ_5 \quad (48)$$

onde $\psi = \varphi_{m_1}(Q_1) \varphi_{m_2}(Q_2) \dots$ é o estado final do sistema e $\Psi = \varphi_{n_1}(Q_1) \varphi_{n_2}(Q_2) \dots$, o inicial. Como Hosc. representa um conjunto de osciladores não acoplados, suas auto-funções são simplesmente o produto das funções de onda de cada oscilador no nível de energia que tem, e que nós representamos por φ_{n_1} onde n_1 é o nível de energia em que se acha o oscilador.

É bem conhecido que o operador posição só tem elementos de matriz diferentes de zero entre auto funções do Hamiltoniano, se estes correspondem a níveis de energia que diferem em $\hbar\omega_1$. Então, se escrevemos (48) como produto de integrais, teremos

$$\gamma_{357} \int \varphi_{m_1}^*(Q_1) \varphi_{n_1}(Q_1) dQ_1 \int \varphi_{m_2}^*(Q_2) \varphi_{n_2}(Q_2) dQ_2 \int \varphi_{m_3}^*(Q_3) \varphi_{n_3}(Q_3) dQ_3 \dots \dots \int \varphi_{m_5}^*(Q_5) \varphi_{n_5}(Q_5) dQ_5 \dots$$

e isto será diferente de zero se $n_1 = m_1$, $n_2 = m_2$, ... etc., e

se as funções de onda que correspondem a Q_3 , Q_5 e Q_7 são tais que $m_3 - n_3 = \pm 1$;

$$m_5 - n_5 = \pm 1 \quad \text{e} \quad m_7 - n_7 = \pm 1.$$

ou seja, que os osciladores 3,5 e 7 no estado final se encontram em um nível mais alto ou mais baixo em $\hbar\omega$, ou ainda, que se criaram ou destruiram três fônon (pode criar-se um e destruir-se dois, ou destruirem-se os três, etc.). Os demais níveis ficam igualmente alterados.

Em primeira ordem de perturbações, os diagramas de processos possíveis são os da figura 67:

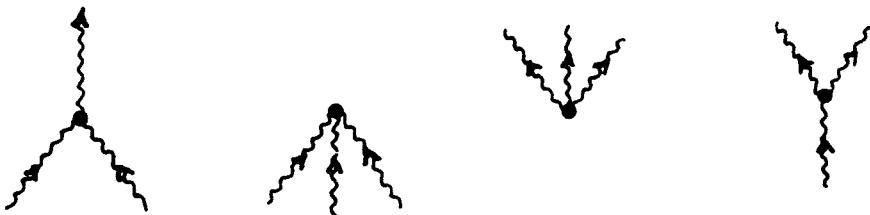


FIG. 67

Isto significa que o Hamiltoniano até terceira ordem, não nos permite considerar o espalhamento de dois fônon, que se mostra na figura 68 ?

Este, com efeito, não. Mas, nos permite calcular o espalhamento com estados intermediários, ou seja, considerando perturbações de segunda ordem em $H_{int}^{(3)}$. Neste caso, intervém nos cálculos, o termo

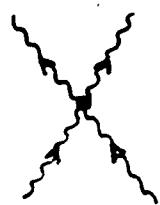


FIG. 68

$$\frac{\langle f | H_{int} | n \rangle \langle n | H_{int} | i \rangle}{E_n - E_i}$$

que corresponde ao diagrama da figura 69.

No entanto, se calculamos este processo, é necessário que também se calcule o processo da figura 68, que dá lugar ao termo de ordem q^4

do Hamiltoniano e somá-los. Estes são da mesma ordem porque, ainda que os coeficientes de $H_{int}^{(4)}$ sejam menores que os Γ_{ijk} , no cálculo do diagrama de (68), os Γ aparecem ao quadrado.

Vimos que o termo de terceira ordem descreve processos em que intervêm três fôons e satisfaz a uma lei de conservação de "impulso" da forma

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{L}$$

onde \vec{L} é um vetor da rede recíproca. Aquêles processos em que $\vec{L} \neq 0$ denominam-se de "unklapp".

Um fenômeno físico em que estes processos desempenham um papel saliente é o da condutibilidade térmica. Com efeito, consideremos um cristal grande que se faz aquecer em um ponto; neste lugar se produzem fôons, e se o impulso se conservasse sem unklapp, ainda que houvesse interação entre os fôons, a energia se propagaria ao longo do cristal sem difusão, isto porque, as interações não poderiam modificar a direção inicial do impul-

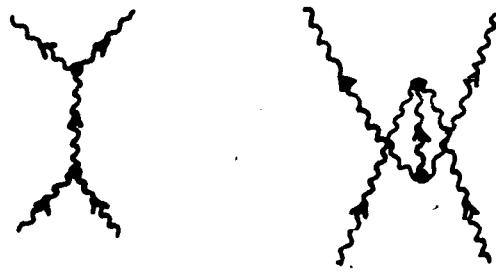


FIG. 69

so, mas tão somente redistribuir a energia entre diferentes fôtons.

Os processos de unklapp acarretam uma distribuição aleatória de momentos que é característica dos processos de difusão.

EXPANSÃO TÉRMICA

Analisaremos o problema para o ClNa , e depois generalizaremos, de certa forma, a maneira de calcular.

Se o potencial fosse puramente harmônico, o cristal não se dilataria com a temperatura, já que o deslocamento médio seria nulo. (Ver figura 70).

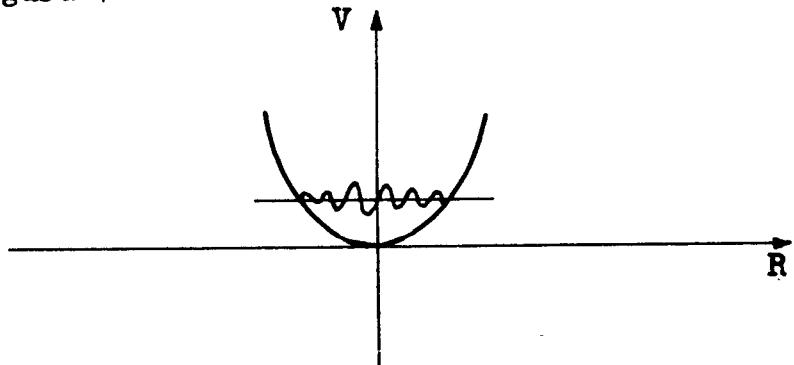


FIG. 70

Consideraremos um potencial mais ajustado à realidade, como o da figura 71.

Temos duas maneiras de calcular o coeficiente de expansão. Uma é considerar todas as fôrças que intervêm quando o cristal está à temperatura T e buscar o R_0 que torne mínima a energia total. Outra forma é supor um R_0 dado e calcular a pressão que se

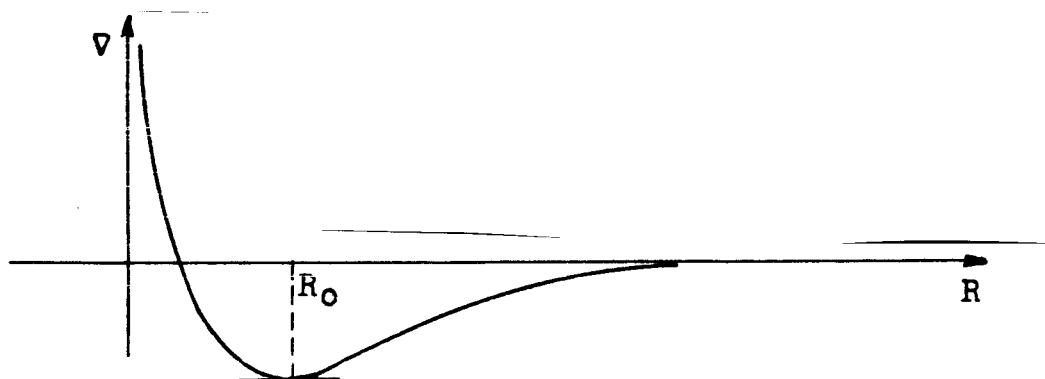


FIG. 71

deve exercer para que se mantenha o volume constante ao variar a temperatura.

O problema aparece mais claro se temos em conta que a força não é mais simétrica em torno da posição de equilíbrio e então o deslocamento não é mais zero (Ver figura 72). Aparece a-

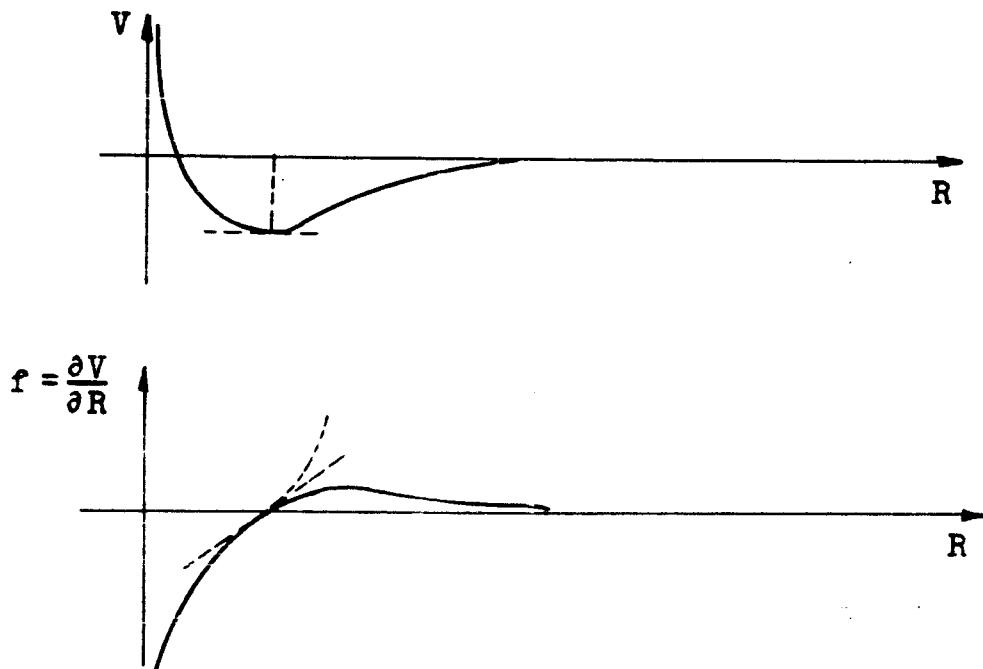


FIG. 72

gora um termo da forma $f = \alpha q + \beta q^2$ para a força; a média de q^2 não é zero.

Pode-se estimar para um só oscilador

$$\left\langle \frac{m}{2} \omega^2 q^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \langle E \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right]$$

de modo que $\langle q^2 \rangle \sim \langle E \rangle$ e então para T grande, será proporcional à T.

A força que se exerceia sobre uma superfície suposta dentro da rede, variaria como indica a figura 73.

Para valores grandes de T, é proporcional à T; para valores pequenos, no entanto, não se anula devido ao movimento do ponto zero.

Na figura 74 está representada a distância interatômica, em função da temperatura.

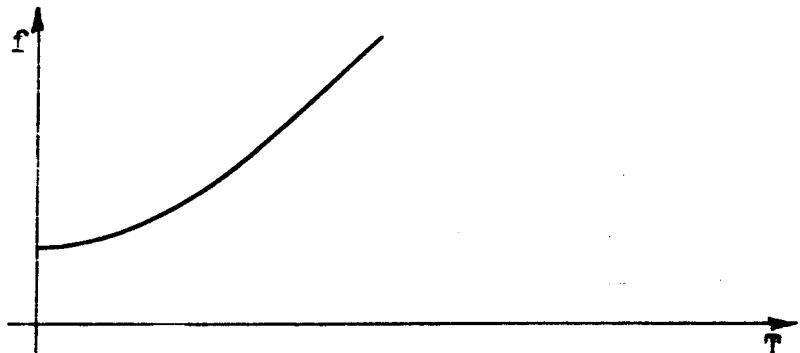


FIG. 73

Aí R_0 é a distância interatômica que faz mínima a energia potencial; no entanto, como a zero graus os átomos têm certo movimento, a estabilidade se encontra minimizando a energia potencial mais a energia cinética, ou seja, a energia total. Chamaremos de R_1 a distância que torna a energia total mínima,

e esta deverá tender a R , quando T tende a zero.

Para moléculas mais complicadas, pode-se ter outro tipo de forças que dependem da temperatura. Por exemplo, a baixas temperaturas, o ordenamento de spins pode dar lugar a uma força adicional de tipo magnético, que é maior que aquela que se tem a altas temperaturas, quando os spins se dispõe ao azar.

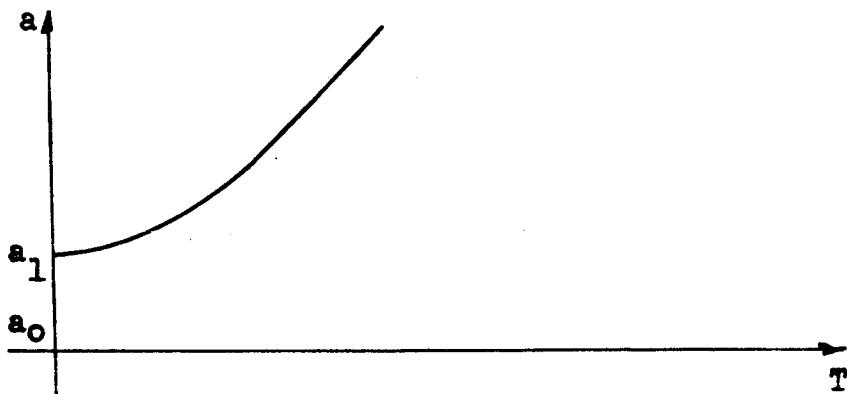


FIG. 74

Estudaremos agora uma maneira mais geral de encontrar a força média sobre uma superfície.

Suponhamos que conhecemos o operador que a representa; por exemplo $\partial V / \partial x$ onde x é uma direção normal à superfície, ou $\sum \mu_i \vec{\sigma}_i$ se há forças magnéticas devido aos spins. Conhecido o operador f , o valor médio da força está dado, para o sistema no estado n , por:

$$\int \psi_n^* f \psi_n dq = \langle n | f | n \rangle$$

Mas, o que realmente conhecemos não é o estado em que se encontra, mas a temperatura do sistema. Para calcular a média

da força para a temperatura T usamos a fórmula que nos dá a probabilidade de achar o sistema no estado $|n\rangle$, quando a temperatura é T .

$$p_n = \frac{1}{Q} e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

com

$$Q = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

Teremos então:

$$\bar{f} = \sum_n \langle n | f | n \rangle p_n = \sum_n \langle n | f | n \rangle \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{Q}$$

Esta fórmula, ainda que difícil de calcular, tem muito valor por se tratar de uma fórmula exata, qualquer que seja o operador f , não necessariamente força. É particularmente útil para certos operadores quando então, simplifica-se bastante.

Por exemplo, a energia média de um sistema está dada por:

$$\bar{H} = \bar{U} = \sum_n E_n e^{-\frac{E_n}{kT}} / Q$$

onde $E_n = \langle n | H | n \rangle$ é a média da energia no estado $|n\rangle$.

Suponhamos agora que se conhece Q , a função de partição. Daí se tem, derivando em relação à T

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \sum_n \frac{E_n}{kT^2} e^{-\frac{E_n}{kT}} \therefore U = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (49)$$

Em particular para o oscilador, temos

$$Q = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2}) \frac{\hbar\omega}{kT}} = e^{-\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \frac{\hbar\omega}{2kT^2} e^{-\hbar\omega/kT} + e^{-\hbar\omega/2kT} \frac{\hbar\omega}{kT^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{2(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^2}$$

$$kT^2 \frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} + \hbar\omega \frac{e^{-3\hbar\omega/kT}}{(1 - e^{-\hbar\omega/kT})^2}$$

$$\frac{kT^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{e^{-\hbar\omega/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

resultado por nós já conhecido.

Voltando à (49), podemos escrever também:

$$U = \frac{kT^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Q$$

Isto se pode escrever de outra forma, se definimos o que se chama de "energia livre":

$$e^{-\frac{F}{kT}} = Q(T) = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$$

Então:

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{F}{kT} \right) = -T \frac{\partial F}{\partial T} + F$$

Existe um caso em que conhecida a energia livre F , pode-se calcular o valor médio de f .

Suponhamos, entretanto, primeiramente, o caso em que parte da energia provém de um campo magnético externo. Neste caso o Hamiltoniano, até primeira ordem no campo externo, tem a forma:

$$H = H \text{ sem campo} + \vec{\beta} \cdot \vec{\mu}$$

onde $\vec{\mu}$ é o operador de momento magnético. Queremos calcular $\langle \mu_z \rangle$. Para simplificar consideremos o campo somente na direção z.

$$H = H_0 + B_z \mu_z$$

Logo, como já vimos

$$\langle \mu_z \rangle = \sum_n \langle n | \mu_z | n \rangle e^{-E_n/kT} / Q$$

Mas, neste caso resulta que

$$\langle n | \mu_z | n \rangle = \left\langle n \left| \frac{\partial H}{\partial B_z} \right| n \right\rangle$$

e se pode ver que

$$\left\langle n \left| \frac{\partial H}{\partial B_z} \right| n \right\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial B_z}$$

Com efeito, se supomos variar um parâmetro de H , se terá: $H' = H + \Delta H$

$$\langle n | H' | n \rangle = \langle n | H | n \rangle + \langle n | \Delta H | n \rangle$$

de onde

$$E'_n = E_n + \langle n | \Delta H | n \rangle \therefore E'_n - E_n = \langle n | \Delta H | n \rangle$$

e, finalmente, se o parâmetro variado é B_z , na quantidade ΔB_z

$$\frac{E'_n - E_n}{\Delta B_z} = \left\langle n \left| \frac{\Delta H}{\Delta B_z} \right| n \right\rangle$$

como se queria demonstrar.

Então resulta:

$$\langle \mu_z \rangle = \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial B_z} e^{-E_n/kT} / Q$$

Suponhamos que conhecemos a função de partição Q , em função de B_z . Então

$$\frac{\partial Q}{\partial B_z} = - \frac{1}{kT} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial B_z} e^{-E_n/kT}$$

logo

$$\langle \mu_z \rangle = - kT \frac{\partial Q / \partial B_z}{Q} = - kT \frac{\partial}{\partial B_z} \left(- \frac{F}{kT} \right) = \frac{\partial F}{\partial B_z}$$

Em geral, se há um parâmetro α no Hamiltoniano, resulta que

$$\left\langle \cdot \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle = \frac{\partial F}{\partial \alpha}$$

Este é o caso da pressão. Com efeito, esta é a medida dos esforços sobre a superfície e o parâmetro que a multiplica no Hamiltoniano é o volume do sistema. De modo que, como antes, se tem

$$p_n = - \frac{\partial E_n}{\partial V}$$

$$\langle p \rangle = - \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial V} e^{-E_n/kT} / Q$$

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V}$$

Isto, entendido a temperatura constante.

ENERGIA LIVRE DE UM CRYSTAL

Vimos que a estrutura que adota um cristal a 0°K é a que faz mínima a energia interna U. Quando não está a esta temperatura, a estrutura que o mesmo adota, é a que torna mínima a energia livre:

$$F = U - ST$$

Em Mecânica Estatística, a energia livre se define como

$$e^{-\beta F} = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

onde $\beta = 1/kT$. É evidente que F é muito difícil de calcular, a menos que se trate de situações muito ideais, para as quais se já possa conhecer todos os E_n . Por outro lado, a forma do Hamiltoniano é bem conhecida e isto nos pode servir para calcular a energia livre.

Vejamos qual a relação entre o Hamiltoniano e a energia livre. A equação que nos dá os níveis de energia é

$$H \psi_n = E_n \psi_n$$

ou, usando a notação de Dirac

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle$$

Daí, aplicando duas vezes o Hamiltoniano

$$H^2 \psi_n = H(H \psi_n) = H E_n \psi_n = E_n^2 \psi_n$$

e em geral

$$H^m \psi_n = E_n^m \psi_n$$

A expressão $e^{-\beta H}$ se define como

$$e^{-\beta H} = 1 - \beta H + \frac{1}{2} \beta^2 H^2 - \dots$$

e então, aplicando a (50) à cada termo, se tem

$$e^{-\beta H}|n\rangle = e^{-\beta E_n}|n\rangle$$

Agora, aplicando $\langle n|$ pela esquerda

$$\langle n|e^{-\beta H}|n\rangle = \langle n|e^{-\beta E_n}|n\rangle$$

ou de outra forma

$$\begin{aligned} \langle n|e^{-\beta H}|n\rangle &= \int \psi_n^* e^{-\beta E_n} \psi_n dq \\ &= e^{-\beta E_n} \int \psi_n^* \psi_n dq \end{aligned}$$

Como os estados ψ_n são ortonormais, fica, finalmente

$$\langle n|e^{-\beta H}|n\rangle = e^{-\beta E_n}$$

Pela definição de F

$$e^{-\beta F} = \sum_n \langle n|e^{-\beta H}|n\rangle$$

Se definimos uma matriz ρ_{ij} que chamamos de matriz densidade, na forma

$$\rho_{ij} = \langle i | e^{-\beta H} | j \rangle$$

onde $|i\rangle$ e $|j\rangle$ são auto estados do Hamiltoniano, é imediato que

$$e^{-\beta F} = \sum_n \langle n | e^{-\beta H} | n \rangle = T_F \rho$$

O fato de termos podido escrever a expressão $e^{-\beta F}$ como o traço de uma matriz é interessante porque é bem conhecido o fato de que o traço de uma matriz não depende da base de auto-vetores na qual é representada, se há uma transformação unitária que liga as bases. No entanto, isto não adianta muito porque não conhecemos uma base exata na qual se possa calcular $T_F \rho$.

Suponhamos agora que calculamos F com alguma base próxima das bases exatas. Pode-se mostrar que a energia livre, calculada desta forma, é no mínimo igual à energia real. Esta propriedade do cálculo da energia livre nos permite ajustar parâmetros de auto-estados aproximados, de tal forma que façam mínima a energia livre, e portanto, se aproximem mais da realidade.

MOVIMENTO DE ELETRONS

Até agora temos considerado propriedades dos cristais que só dependem dos íons e de seus movimentos na rede cristalina.

lina; no entanto, há propriedades muito importantes dos cristais, que dependem dos elétrons atômicos, como é o caso das condutibilidades, térmica e elétrica.

Um átomo na rede cristalina pode encontrar-se excitado ou ionizado; a excitação ou os elétrons (caso esteja ionizado) podem intercambiar-se entre os distintos átomos. Estes processos introduzem uma modificação no comportamento dos elétrons atômicos, dentro de um cristal, comparado com o que têm em um átomo isolado.

Como exemplo, consideremos o caso da excitação de um elétron atômico; para simplicidade consideremos um cristal unidimensional, como mostra a figura 75.

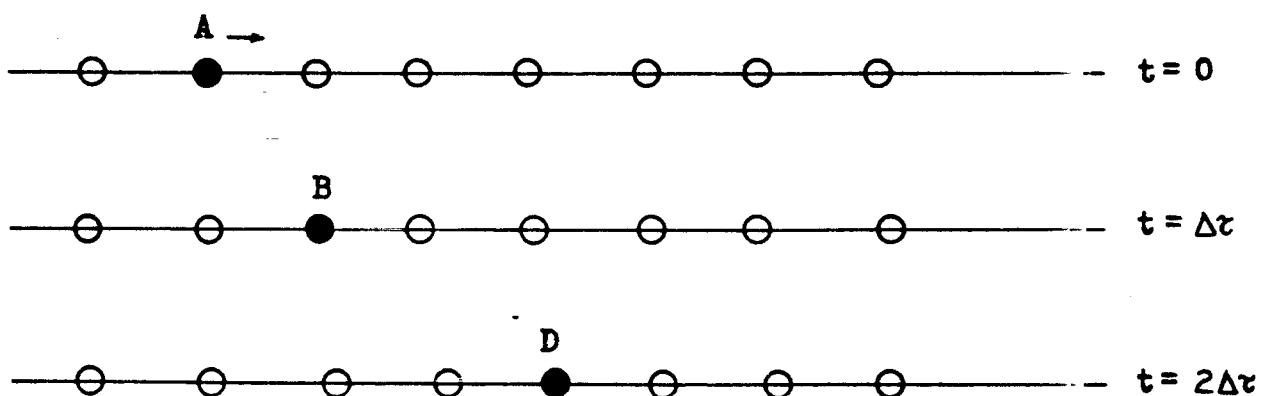


FIG. 75

Suponhamos que a excitação esteja no átomo A, com a energia ΔE sobre o nível fundamental; alternativamente, poderia estar em B ou F, etc., mas também com a mesma energia, ou seja, se observássemos esta excitação particular veríamos somente uma linha com energia ΔE correspondente a qualquer átomo da rede. Mas, isto não ocorre pela seguinte razão: consideremos a evolução no tempo da excitação de um átomo qualquer da rede, esta não poderá ser da forma $e^{-\frac{h}{i}et}$ ou seja, $-\frac{h}{i}a_n = \Delta E a_n$ porque agora o átomo pertence a uma rede e haverá uma probabilidade por unidade de tempo de que a excitação se translade para outro átomo, ou de que excitações de outros átomos venham para aquêle.

A dependência temporal da amplitude de probabilidade de transição, para o átomo 6, por exemplo, está descrita pela equação temporal de Schrodinger

$$-\frac{h}{i}a_6 = Ea_6 + Aa_5 + Aa_7 + Ba_8 + \dots$$

Em geral, A é negativo.

O primeiro termo representa a evolução do átomo isolado; os outros representam a probabilidade de intercâmbio da excitação do átomo 6 com os seus vizinhos. Não vamos calcular estes coeficientes, mas apenas dizer que a_n é a amplitude de probabilidade de encontrar a excitação no átomo n.

Tendo em conta a simetria do cristal, é evidente que uma equação análoga pode ser escrita para qualquer átomo, com os

mesmos coeficientes:

$$-\frac{\hbar}{i} \dot{a}_n = E a_n + A a_{n-1} + A a_{n+1} + B a_{n+2} + \dots \quad (51)$$

Vejamos agora se é possível encontrar uma solução de energia definida, ou seja, uma solução que evolua no tempo na forma

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon T} \psi(x)$$

Se substituirmos esta função em (51), obtemos:

$$a_n(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon T} b_n$$

com

$$\epsilon b_n = E b_n + A b_{n-1} + A b_{n+1} \quad (52)$$

onde só consideramos os primeiros vizinhos.

Vemos, então, que a (52) tem a mesma forma da equação que se obteve no estudo dos modos de oscilação de um cristal; daí se poder aplicar aqui toda a matemática desenvolvida lá. Ensaíando

$$b_n = C e^{iKna}$$

$$C \epsilon e^{iKna} = C E e^{iKna} + A C e^{iK(n-1)a} + A C e^{iK(n+1)a}$$

ou seja

$$\epsilon = E + 2A \cos K a$$

Notemos, novamente, a semelhança das equações obtidas neste e naquele caso. Fazendo um gráfico de ϵ em função de K , obtém-se o que se vê na figura 76.

Obtemos assim, um novo resultado: devido à existência da

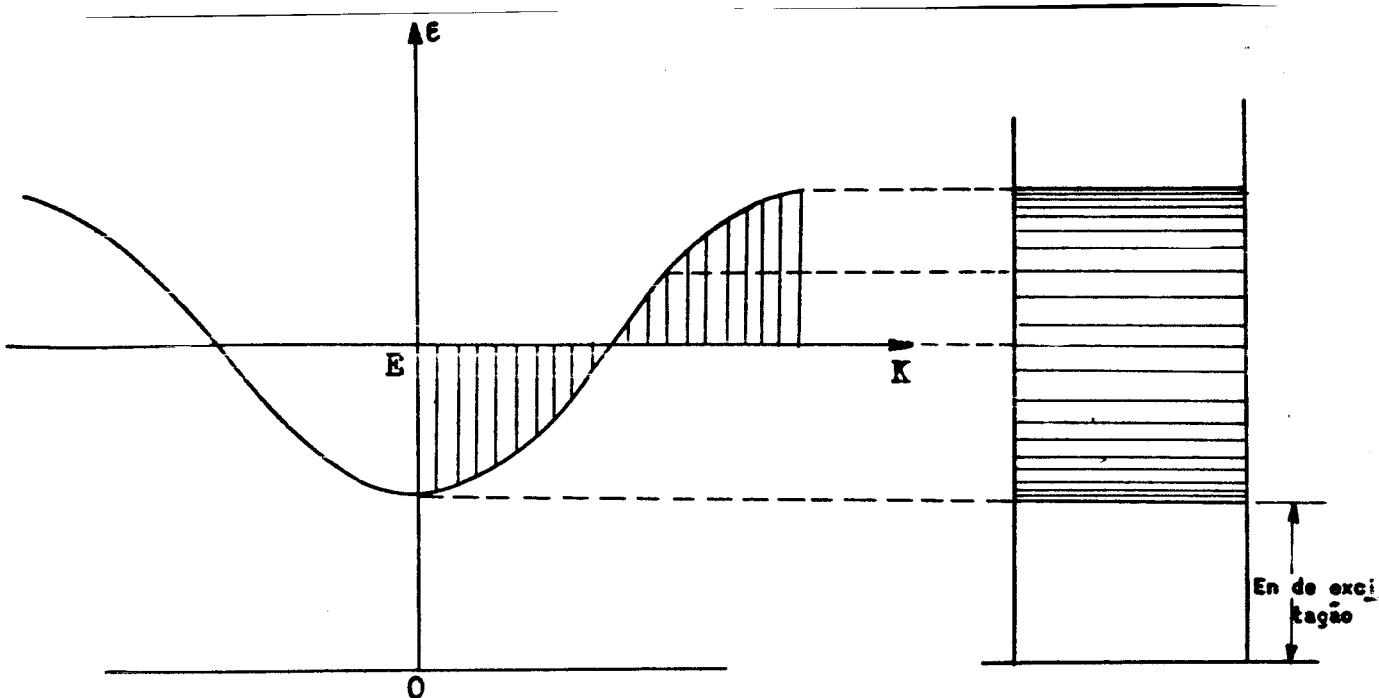


FIG. 76

rede, o que antes era um único nível de energia E se desdobra em um espectro discreto de níveis, se o cristal é finito.

Para o limite inferior da banda, ou seja, quando a energia de excitação é pequena, podemos fazer um desenvolvimento em série, em K , e obtemos

$$\begin{aligned}\epsilon &= E - (-2A) \left(1 - \frac{K^2 a^2}{2} \right) \\ &= E - (-2A) + a^2 (-2A) \frac{K^2}{2}\end{aligned}$$

onde, em geral, A é negativo.

Se existisse uma partícula no interior da banda, sua energia poderia ser escrita $\hbar^2 K^2 / 2m$; então, uma energia de ex-

citação no fundo da banda equivale a uma partícula de impulso \mathbf{k} e massa $m = \hbar^2/a^2(-2A)$; a esta "partícula", às vezes se chama de EXCÍTON.

Uma teoria análoga a que desenvolvemos para excitações, pode ser feita para elétrons e falta de elétrons ou "buracos". Existem neste caso bandas de energia semelhantes às descritas para excitons.

A generalização do que foi dito, para o caso tridimensional, é semelhante à que se fez no caso dos fônonos.

Com a teoria de bandas de energia para os elétrons nos sólidos, é possível explicar facilmente, pelo menos do ponto de vista qualitativo, a condutibilidade elétrica.

De acordo com esta teoria, os materiais condutores são aqueles que têm bandas de condução parcialmente ocupadas, e que geralmente, ainda a temperaturas muito baixas, têm seus elétrons com energia cinética suficiente para permanecerem livres. Em contraste, os semicondutores têm todas suas bandas de condução completamente vazias, mas suas bandas proibidas são suficientemente pequenas para permitir, à temperatura ambiente, transições que povoam as bandas de condução parcialmente, permitindo assim a condução elétrica. No caso dos isolantes, também as bandas de condução estão despovoadas, mas a banda proibida é de uma energia muito maior que kT , à temperatura ambiente; portanto, ainda a temperaturas muito altas, não conduzem eletricidade.