

5.4 Espalhamento na presença de vibrações e quantização das vibrações

5.4.1 Espalhamento na presença de vibrações

Os exemplos que consideramos para as soluções das vibrações da rede mostram que o movimento dos átomos tem a forma de ondas planas. A questão que se coloca é se é possível utilizar a descrição da mecânica quântica onde os sistemas físicos tem comportamento dual, de partícula e de ondas. A resposta é positiva, mas observando algumas características próprias das ondas de vibrações, que são ondas vibrando em um meio não contínuo, mas discreto. Vamos introduzir o assunto olhando para o problema de espalhamento em um sistema variando no tempo, ou seja, espalhamento *inelástico*. Essa abordagem nos permitirá adquirir alguma intuição para a quantização das ondas de vibração do sólido cristalino e também para estudarmos os processos experimentais que nos permitem ter acesso a informações sobre as ondas de vibração.

Para isso, vamos retomar o nosso tratamento semi-clássico de espalhamento, já utilizado para o caso do espalhamento elástico que nos permitiu obter conhecimento estrutural do material. Consideramos a fig. 1, com uma fonte de radiação em Q , localizada na origem e a amostra localizada em \vec{R} , sendo B o ponto de detecção, localizado em \vec{R}' em relação a posição da amostra, e P a posição do centro espalhador, localizado em \vec{r} em relação a amostra.

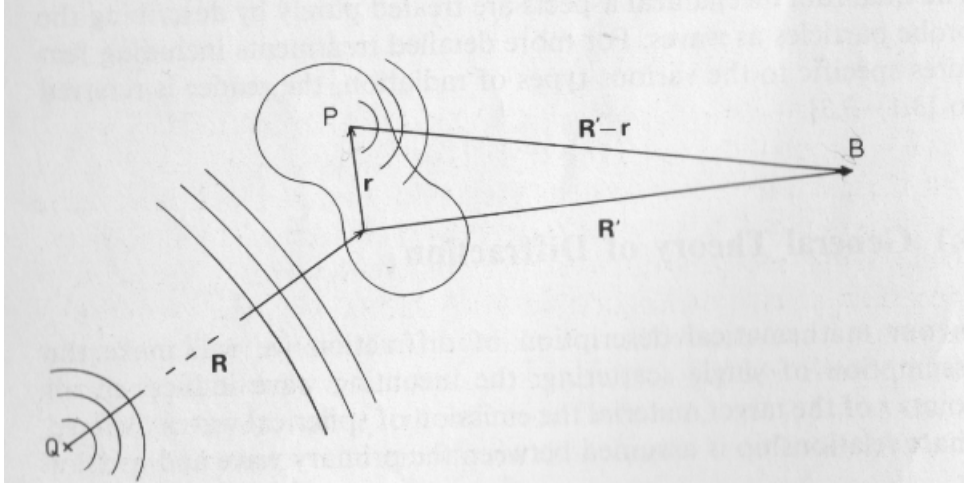


Figure 1: Esquema de espalhamento para uma onda incidente \vec{k} .

A onda incidente em P escreve-se,

$$A_P = A_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot (\vec{R} + \vec{r}) - i\omega t} \quad (1)$$

A onda espalhada e observada em B é,

$$A_B = A_P(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}) \frac{e^{ik|\vec{R}' - \vec{r}|}}{|\vec{R}' - \vec{r}|} \quad (2)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é uma densidade de espalhamento complexa, calculada no ponto P .

Para uma posição fixa de P , $\vec{k} // (\vec{R}' - \vec{r})$, e então, podemos escrever,

$$A_B = A_P(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{r})}}{|\vec{R}' - \vec{r}|} \quad (3)$$

e, para $\vec{R}' \gg \vec{r}$, temos,

$$A_B = A_P(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}) \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{r})}}{R'} \quad (4)$$

Observe que com essa aproximação, \vec{k} tem a mesma direção para todas as posições P do material. Substituindo a expressão de A_P (eq. 1), temos,

$$A_B = \frac{A_0}{R'} e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{R} + \vec{k} \cdot \vec{R}')} e^{-i\omega t} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (5)$$

e, somando sobre todos os centros espalhadores da amostra,

$$A_B \propto e^{-i\omega t} \int_{amostra} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (6)$$

Não temos o interesse em fazer um tratamento detalhado do espalhamento. Vamos, portanto, simplificar o sistema, e considerar que a densidade de espalhamento está diretamente associada com a densidade de carga do sistema (o que é o caso) e vamos considerar os átomos como centros espalhadores pontuais, mas agora vibrando em torno de suas posições de origem:

$$\rho(\vec{r}) \propto \sum_n \delta[\vec{r} - \vec{r}_n(t)] \quad (7)$$

e, substituindo na eq. 6, temos,

$$A_B \propto e^{-i\omega t} \sum_n e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n(t)} \quad (8)$$

e considerando apenas pequenos deslocamentos harmônicos,

$$\vec{r}_n(t) = \vec{R}_n + \vec{s}_n(t) \quad (9)$$

temos,

$$\begin{aligned} A_B &\propto \sum_n e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_n} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{s}_n(t)} e^{-i\omega_0(t)} \\ &= \sum_n e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_n} \left[1 - i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{s}_n(t) \dots \right] e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (10)$$

Utilizando o *ansatz* que resolve o problema clássico das vibrações de rede,

$$\vec{s}_n(t) = \vec{\xi} \frac{1}{\sqrt{M}} e^{\pm i[\vec{q} \cdot \vec{r}_n - \omega(\vec{q})t]} \quad (11)$$

temos, além do termo de espalhamento elástico e que discutimos anteriormente no estudo estrutural, um termo para o *espalhamento inelástico*,

$$A_{inel} \propto \sum_n e^{-i(\vec{k} - \vec{k}_0 \mp \vec{q}) \cdot \vec{r}_n} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{\xi} \frac{1}{\sqrt{M}} e^{-i[\omega_0 \pm \omega(\vec{q})]t} \quad (12)$$

Temos, portanto, um termo de espalhamento inelástico, associado a interação da onda incidente com as vibrações da rede. O termo $(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{\xi}$ é responsável por regras de seleção no espalhamento, e depende da simetria do cristal (por meio de $\vec{\xi}$). A soma sobre n só não se anula quando as seguintes condições são satisfeitas:

$$\begin{aligned} \vec{k} - \vec{k}_0 \mp \vec{q} &= \vec{G} \\ \omega &= \omega_0 \pm \omega(\vec{q}) \end{aligned} \quad (13)$$

onde acrescentamos um vetor qualquer da rede recíproca, \vec{G} , condição de espalhamento contido na soma sobre n .

5.4.2 Quantização das vibrações de rede

As condições 13 podem ser reescritas multiplicando por \hbar :

$$\begin{aligned} \hbar\omega - \hbar\omega_0 \mp \hbar\omega(\vec{q}) &= 0 \\ \hbar\vec{k} - \hbar\vec{k}_0 \mp \hbar\vec{q} - \hbar\vec{G} &= 0 \end{aligned} \quad (14)$$

Essas equações assemelham-se a condições de conservação de energia e de momento linear, respectivamente (a menos de um vetor da rede recí-

roca). Na primeira condição, o sinal inferior (positivo) corresponde a um espalhamento onde o cristal é excitado, adquirindo a energia $\hbar\omega(\vec{q})$ de excitação (a onda incidente perde energia na mesma quantidade). O sinal superior (negativo) corresponde a absorção de uma excitação da rede pela onda incidente. Isso, no entanto, só é possível se o cristal está a uma certa temperatura que o permita ter um certo nível de vibração de rede. Seguindo na mesma linha, a segunda condição pode ser interpretada como uma condição de conservação de momento. No entanto, aqui devemos fazer uma ressalva importante. Para seguir nessa interpretação, vamos denominar de *conservação de quase-momento*, onde $\hbar\vec{q}$ é o quase-momento da vibração tipo-onda do cristal. Podemos, portanto, começar a *pensar* nas vibrações da rede como sendo *partículas*, ou melhor, *quase-partículas*, que são denominadas de *fônons*. O quase-momento dos fônons não tem as mesmas características de um momento. Isso porque ele não pode ser definido a menos de um vetor da rede recíproca. Além disso, a transferência de momento é realizada para toda a rede. Por exemplo, se imaginarmos um neutron colidindo com um fônon (i.e., espalhamento de neutrons na rede) e transferindo momento para este, o momento transferido é para toda a rede. Os átomos não são deslocados permanentemente de suas posições de equilíbrio, apenas vibram em torno destas. O quase-momento, portanto, não está relacionado com o momento dos átomos individuais. Isso pode ser enfatizado verificando que o momento total dos átomos é nulo ($\sum_i m_i v_i = 0$) o tempo todo devido a natureza das soluções (baseada em uma expansão quadrática da energia potencial).

A derivação que fizemos até agora da vibração da rede foi clássica. Para encontrarmos uma justificativa mais sólida para o tratamento de quase-partícula para essas vibrações, é necessário resolver o problema quantizando as equações de movimento, utilizando as regras usuais de quantização (ver quantização do oscilador harmônico). Não vamos resolver o problema nesse nível mas vamos aprofundar um pouco mais a interpretação das condições de espalhamento e o conceito de quase-partícula, o qual nos será útil depois.

Para todos os efeitos, portanto, vamos pensar nas vibrações de rede como fônons, os quais carregam um momento $\hbar\vec{q}$, o qual, muitas vezes é chamado de *momento do cristal*. Essa situação já foi encontrada antes, justamente quando consideramos o problema do espalhamento de raios X (ou neutrons ou elétrons) no estudo estrutural. Nesse caso, tínhamos,

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}$$

onde \vec{G} é um vetor da rede recíproca. Não discutimos essa situação em muito detalhe, mas podemos examinar um pouco melhor aqui. O que acontece com a conservação de momento nesse caso? Basicamente, o cristal *absorve* um momento linear igual a $-\vec{G}$, como um *recoio* do cristal (ver fig. 2).

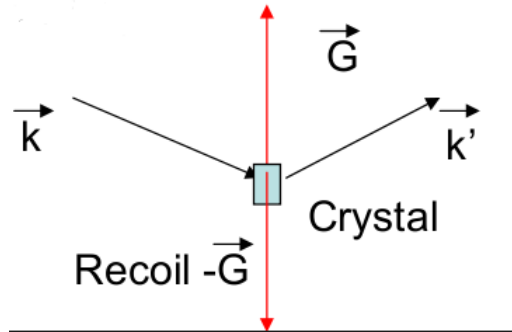


Figure 2: Vetores de onda envolvidos no espalhamento elástico em um cristal.

Quando consideramos o espalhamento inelástico, temos adicionalmente a excitação do cristal, através das vibrações da rede, podendo ser a absorção ou excitação de um fônon. A figura 3 mostra os vetores de onda no espalhamento, onde omitimos o momento de recoio do cristal, $-\hbar\vec{G}$. Novamente devemos lembrar que o processo não se altera se adicionarmos ou subtrairmos um vetor de onda da rede recíproca. Essa simetria é equivalente a situação no espaço real onde não temos nenhuma informação nova se nos deslocarmos

para outra célula unitária ou ponto da rede de Bravais. No espaço recíproco, adicionarmos um vetor da rede recíproca equivale a passarmos para outra zona de Brillouin, sem acrescentar nenhuma informação nova no sistema. Isso é uma consequência da cristalinidade do sólido.

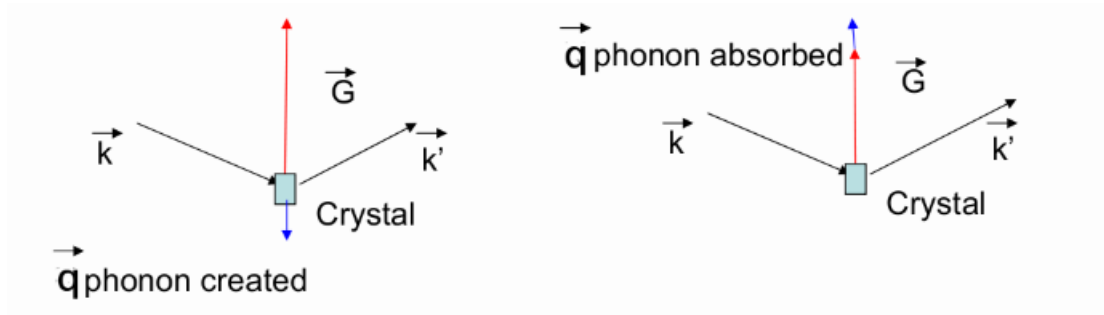


Figure 3: Vetores de onda envolvidos no espalhamento inelástico em um cristal quando ocorre (esquerda) a excitação do cristal ou criação de um fônon e (direita) quando há absorção de energia do cristal ou absorção de um fônon. O vetor de recuo, \vec{G} , não foi explicitado na figura.

Levando em consideração esses cuidados com o quase-momento dos fônons ou do cristal, vamos proceder agora com a identificação das soluções obtidas classicamente com os resultados que obtivemos quanticamente.

- A energia das vibrações de rede são quantizadas, associadas a valores discretos de ω . Esses valores identificam-se com os obtidos nas relações de dispersão clássica.
- Os quanta de vibração de rede são os fônons.
- As vibrações térmicas do cristal são fônons excitados termicamente.
- As ondas de vibração de rede são quantizadas seguindo o mesmo procedimento da quantização do oscilador harmônico.
- Para cada frequência ω , temos uma energia associada igual a $E = (n + 1/2)\hbar\omega$.

- O modo de vibração $\omega_\lambda(\vec{q})$ é ocupado por $n_{\lambda\vec{q}}$ fônons, onde indexamos a frequência e o número de ocupação pelo ramo de dispersão, λ , e pelo vetor de onda \vec{q} .
- A energia de ponto zero de cada modo é $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$ (quando $n = 0$).

5.4.3 Espectroscopia de fônons

Na ocasião em que estudamos o espalhamento elástico, com o objetivo de determinar a estrutura cristalina, consideramos a possibilidade do espalhamento por vários tipos de ondas, raios X, neutrons, elétrons e átomos. Excetuando esse último, de pouca penetração, todas as ondas davam alguma contribuição para o conhecimento da estrutura, dependendo do tipo de material e de ordenamento. No entanto, raios X apresentavam (e apresentam) uma significativa vantagem em suas aplicações, com complementaridade com os outros tipos de experimentos. Para o espalhamento inelástico, também temos várias possibilidades de realizarmos o experimento. Vamos discutir brevemente algumas delas, já deixando claro que o espalhamento inelástico por fônons é a técnica de maior alcance.

Espalhamento com a luz. Quando a luz na região do visível espalha-se no cristal, ela pode espalhar elasticamente, *espalhamento Rayleigh*, interagir com fônon acústicos, *espalhamento Brillouin*, ou interagir com fônons ópticos, *espalhamento Raman*. O espalhamento ocorre devido a polarização dos átomos pelo campo da radiação seguido da emissão de luz por meio da radiação de dipolo. Na frequência da luz visível, a maior transferência de vetor de onda possível é,

$$2\vec{k}_0 = \frac{4\pi}{\lambda} \sim 2 \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$$

ou seja, aproximadamente 1/1000 o vetor da rede recíproca. Em outras palavras, o espalhamento Raman nos dá informação para vibrações de rede

próximas do centro da zona de Brillouin. O *Panel III* do Ibach&Luth apresenta uma discussão mais detalhada de experimentos Raman. Não iremos detalhar aqui.

Espalhamento por raios X Sabemos já, dos estudos estruturais, que os raios X possuem vetores de onda da ordem da rede recíproca. Consequentemente, essa região de frequências das ondas eletromagnéticas pode ser apropriada para o estudo das vibrações de rede. No entanto, nessa região, a energia dos raios X é da ordem de 10 keV . Mais importante, a largura de linha dos raios X (e, portanto, a precisão com a qual pode ser realizada a medida) é da ordem de 1 eV . As energias dos fônons, como vimos, é da ordem de $1\text{-}100\text{ meV}$. Para podermos realizar o experimento, é necessário monocromatizar os raios X no intervalo da ordem de 1 meV . Isso é possível por meio de monocromadores de cristais e utilizando a difração de Bragg para a seleção de energia. Podemos analisar a situação examinando a condição de Bragg:

$$\begin{aligned}\lambda &= 2d \sin \theta \\ \Delta\lambda &= 2\Delta d \sin \theta + 2d\Delta\theta \cos \theta\end{aligned}$$

o que nos permite obter a monocromatização dos raios X em função da abertura angular, $\Delta\theta$, e do desvio da constante da rede, Δd , em relação a sua posição de equilíbrio:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = -\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta d}{d} + \Delta\theta \cos \theta \quad (15)$$

Para os raios X, temos $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-7}$. Isso exige uma abertura angular extremamente pequena, só possível com fontes de radiação síncrotron uma vez que o fluxo seria fortemente diminuído. A fonte de luz síncrotron precisa ter uma resolução em energia da ordem de meV ($\sim 10^{-7}E = 10^{-7} \times 10\text{ keV}$).

A atual fonte de luz síncrotron brasileira não possibilita esse tipo de experimento no entanto há planos para a construção de uma linha de luz com essas características na nova fonte de luz síncrotron, em planejamento. Finalmente, é importante enfatizar que para o sucesso do experimento é necessário uma amostra cristalina com alto grau de perfeição e livre de tensões, para satisfazer a primeira parte da condição da eq. 15 ($\Delta d/d \sim 10^{-7}$).

Neutrons Para o caso dos neutrons (e átomos), as condições necessárias para realizar experimentos de espectroscopia de fônons é mais facilmente atingida. A Tabela mostra as características dos neutrons necessários para obter informações sobre os fônons, em toda a região de dispersão, isto é, em toda a zona de Brillouin.

	<u>Energy (meV)</u>	<u>Temp (K)</u>	<u>Wavelength (nm)</u>
Cold	0.1 – 10	1 – 120	0.4 – 3
Thermal	5 – 100	60 – 1000	0.1 – 0.4
Hot	100 – 500	1000 – 6000	0.04 – 0.1

Table 1: Parâmetros de fônons para realização de experimentos de espalhamento inelástico. Por *frio*, *térmico* e *quente* nos referimos a temperatura do moderador, com a amostra podendo ser resfriada por líquidos criogênicos (nitrogênio, hélio) ou aquecida a altas temperaturas.

Para realizarmos o experimento, além de uma ótima fonte de neutrons (já mencionamos o *Spallation Neutron Source*, no *Oak Ridge National Laboratory*, como a fonte de neutrons de maior fluxo existente), é necessário montar o experimento de forma a poder controlar a onda incidente, a orientação da amostra e a onda espalhada, a qual possui, se ocorrer o espalhamento inelástico, um vetor de onda diferente. A configuração utilizada é o espectrômetro de três eixos, representada na fig. 4 (extraído do SNS-ORNL). Um exemplo de um espectrômetro de três eixos do SNS-ORNL está mostrado na fig. 5.

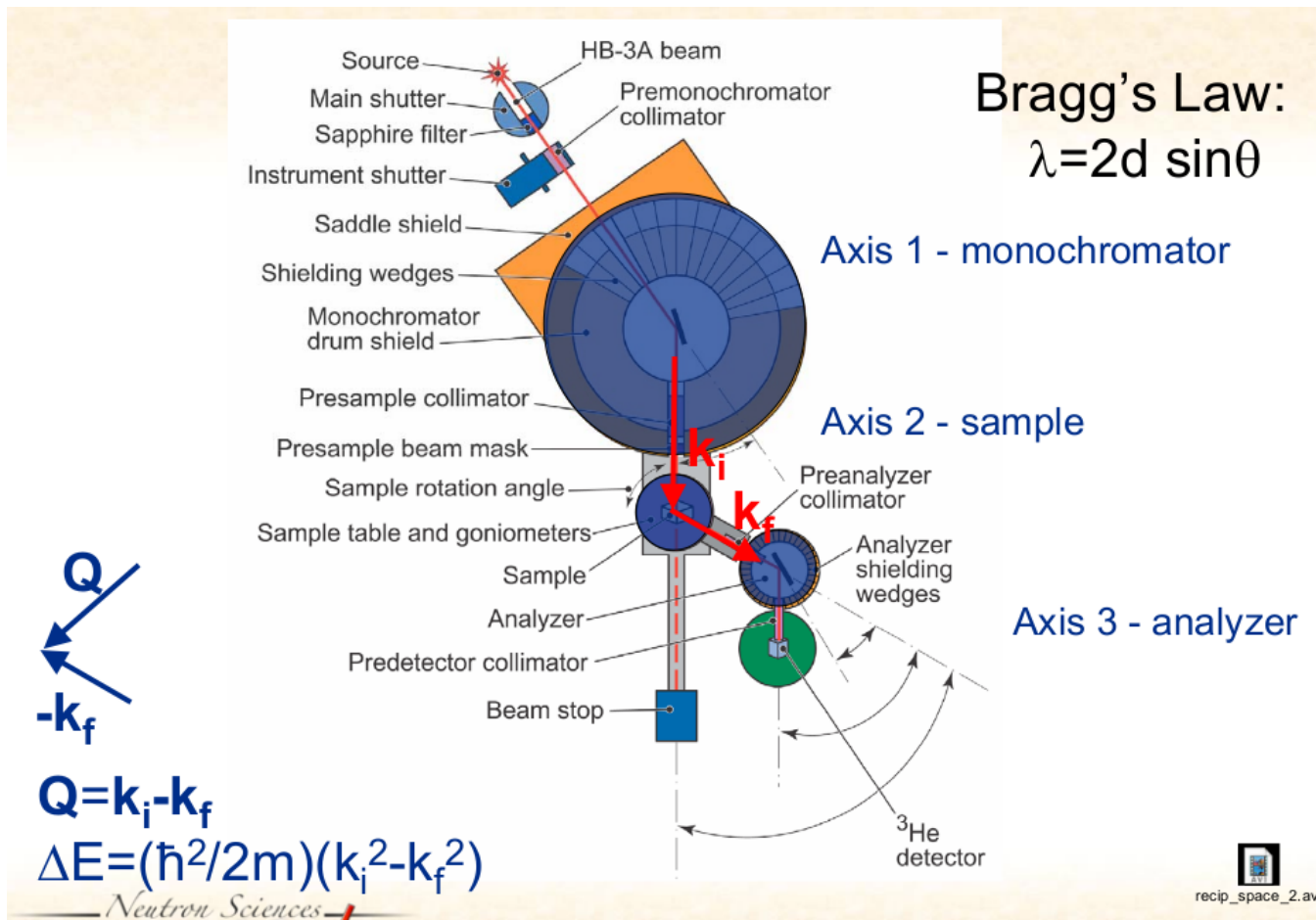


Figure 4: Esquema do espectrômetro de três eixos, extraído do SNS-ORNL.



Figure 5: Espectrômetro de três eixos *HB1 Polarized TAS*, do SNS-ORNL.

No espaço recíproco, como já discutimos, o experimento pode ser realizado por vários caminhos. Para a excitação de uma vibração na direção (100), por exemplo, podemos ter uma situação como a mostrada na fig. 6.

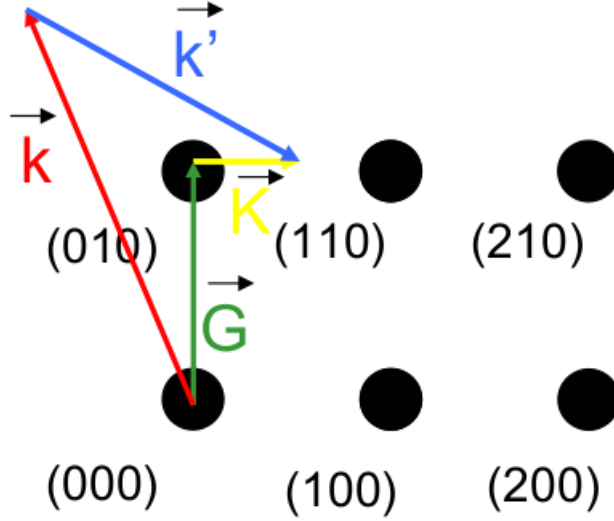


Figure 6: Esquema de espalhamento inelástico, excitando um fônon com vetor de onda na direção (100).

A conservação de energia para o espalhamento de neutrons expressa-se na forma,

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2 (k')^2}{2m_n} \pm \hbar\omega_\lambda(\vec{q}) \quad (16)$$

onde o sinal “+” refere-se a criação de um fônon, com o neutron cedendo energia ao cristal, e o sinal “-” correspondendo a destruição de um fônon, ou absorvendo energia do cristal. A conservação de momento mantém a mesma expressão já discutida, definida a menos de vetores da rede recíproca. A figura 7 ilustra a condição para a ocorrência do espalhamento inelástico por neutrons, quando $k' = 0$. Cada vez que a parábola da dispersão dos neutrons cruza a curva de dispersão dos fônons, a condição de espalhamento é realizada e temos um pico. A figura 8 mostra um resultado experimental obtido para o *Ni*.

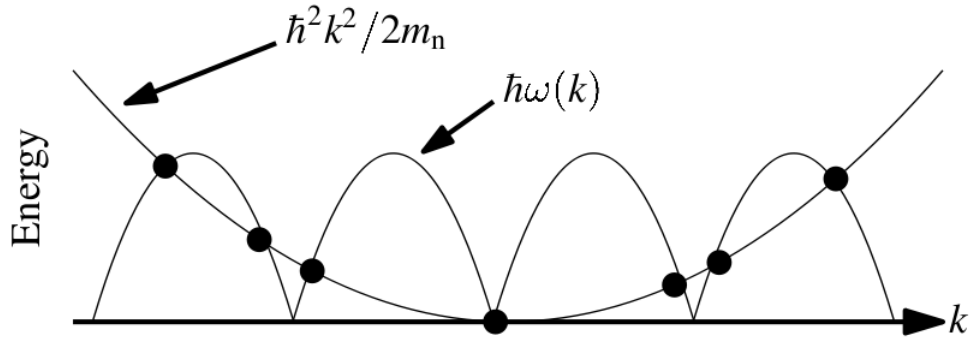


Figure 7: Construção gráfica ilustrando as condições para realização de espalhamento inelástico de neutrons quando $k' = 0$. (extraído do Marder, ref. 4)

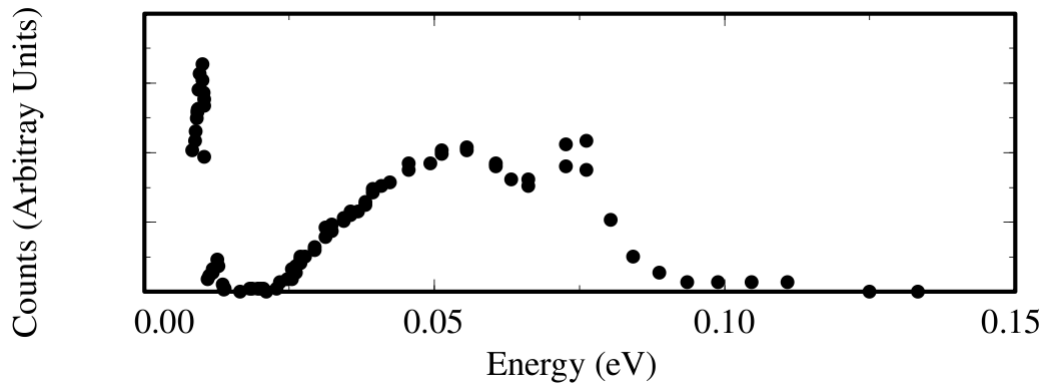


Figure 8: Número de contagem dos neutrons em função da energia a 300 K para o Ni. O fundo de espalhamento refere-se a espalhamento múltiplo de fônons enquanto que os picos referem-se a espalhamento de um único fônon. (extraído do Marder, ref. 4)

Já ilustramos o caso do Si, quando foi possível mapear a dispersão dos fônons utilizando espalhamento de fônons. Vamos descrever agora dois outro caso, que ilustram a capacidade dos experimentos.

O primeiro caso refere-se ao material cerâmico La_2CuO_4 , supercondutor. A pesquisa em fônons nesse sistema visa compreender os mecanismos de supercondutividade. A estrutura do material está representada na fig. 9, mostrando o plano ab , e o eixo c , da estrutura tetraédrica ($a = b \neq c$, todos ângulos de 90°) e os resultados obtidos experimentalmente e teoricamente estão apresentados na fig. 10.

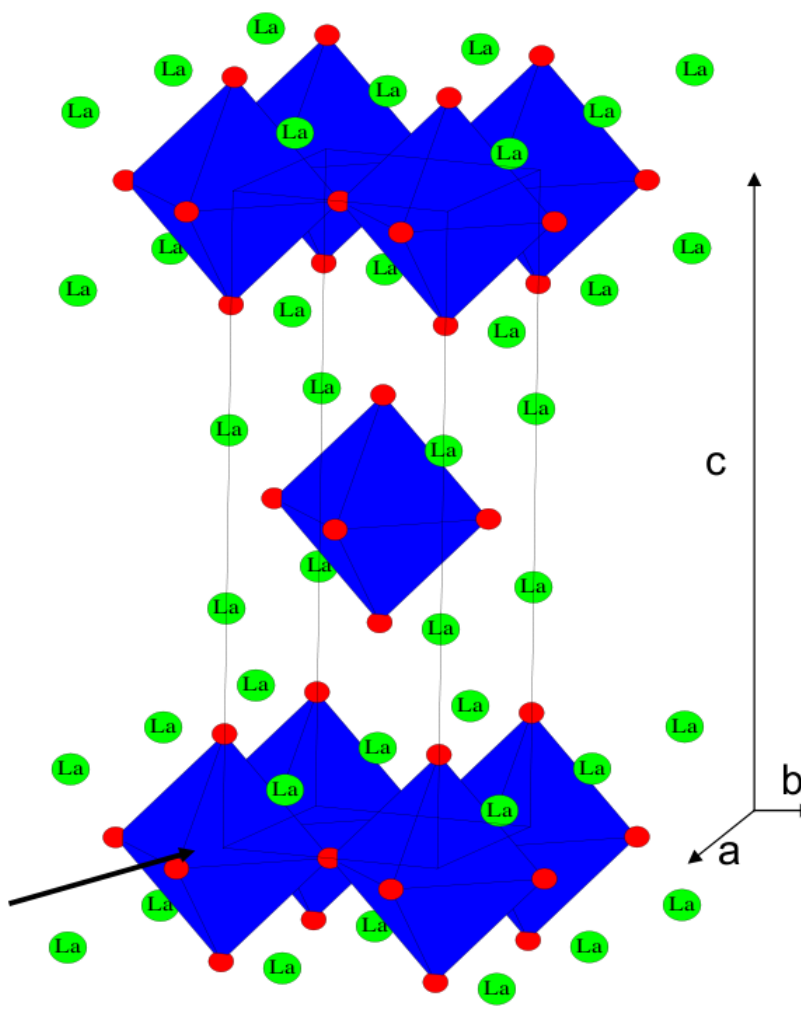


Figure 9: Estrutura cristalina tetraédrica do La_2CuO_4 .

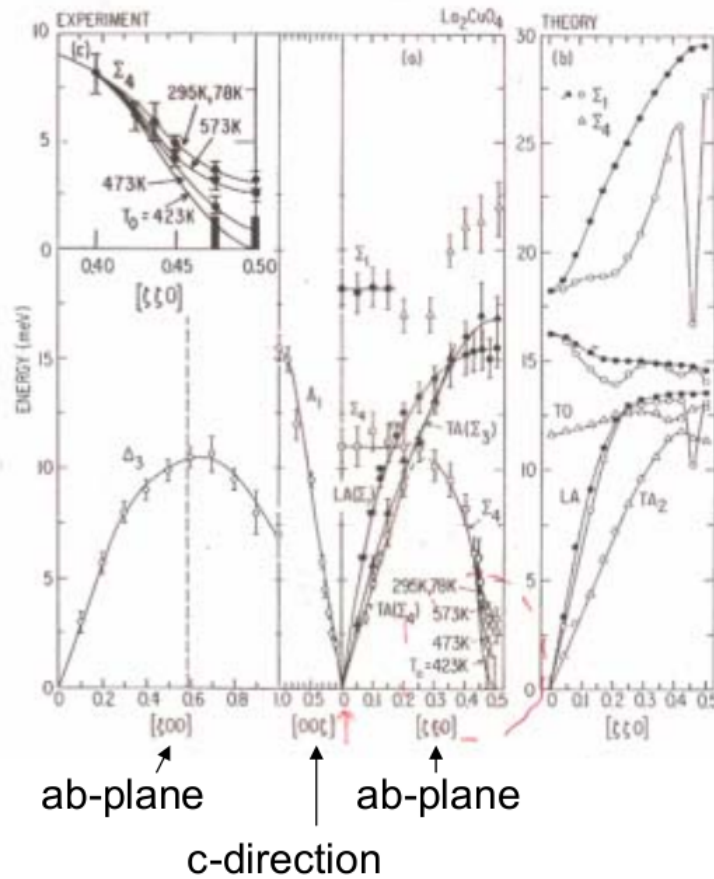


Figure 10: Relação de dispersão de fônons, medida experimentalmente e calculada, do La_2CuO_4 .

O outro exemplo que é interessante discutir é o chamado *mode softening*, ou “suavização de modos”. Mais especificamente, a espectroscopia de fônons por neutrons permite ter informação sobre a mudança de estrutura dos sistemas cristalinos. Quando uma mudança de fase ocorre, os ramos de dispersão modificam-se e a espectroscopia de fônons, realizada em temperaturas diferentes, observa esse efeito. Na figura 11 mostramos a transição de fase que ocorre no Nb_3Sn a temperatura de 43 K, verificada por meio de difração de raios X. Na figura 12 mostramos o efeito de *mode softening*, onde

observamos uma clara modificação no ramo de dispersão do fônon acústico, com as frequências de fonon diminuindo sensivelmente a temperaturas ainda anteriores a transição de fase.

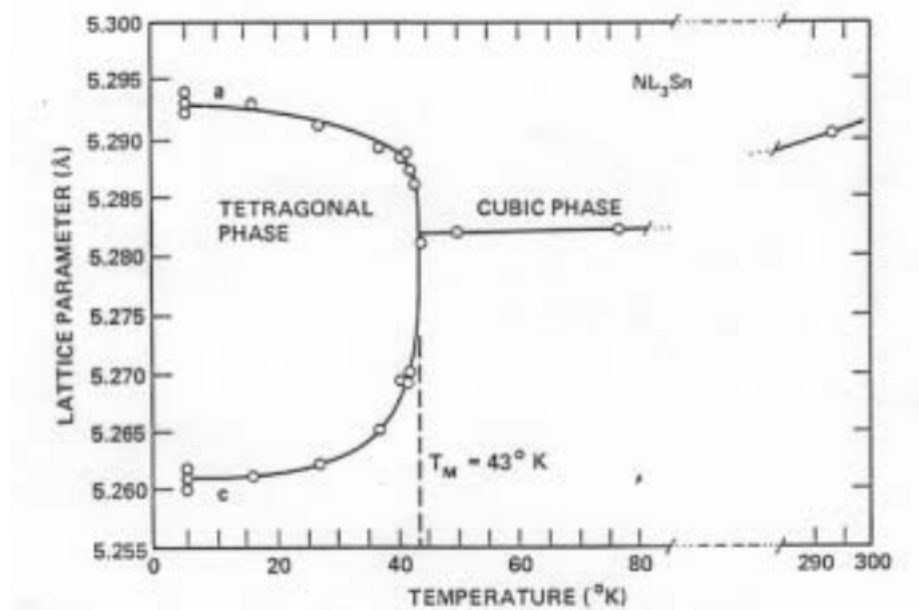


Figure 11: Transição de fase do Nb_3Sn medida por meio de difração de raios X.

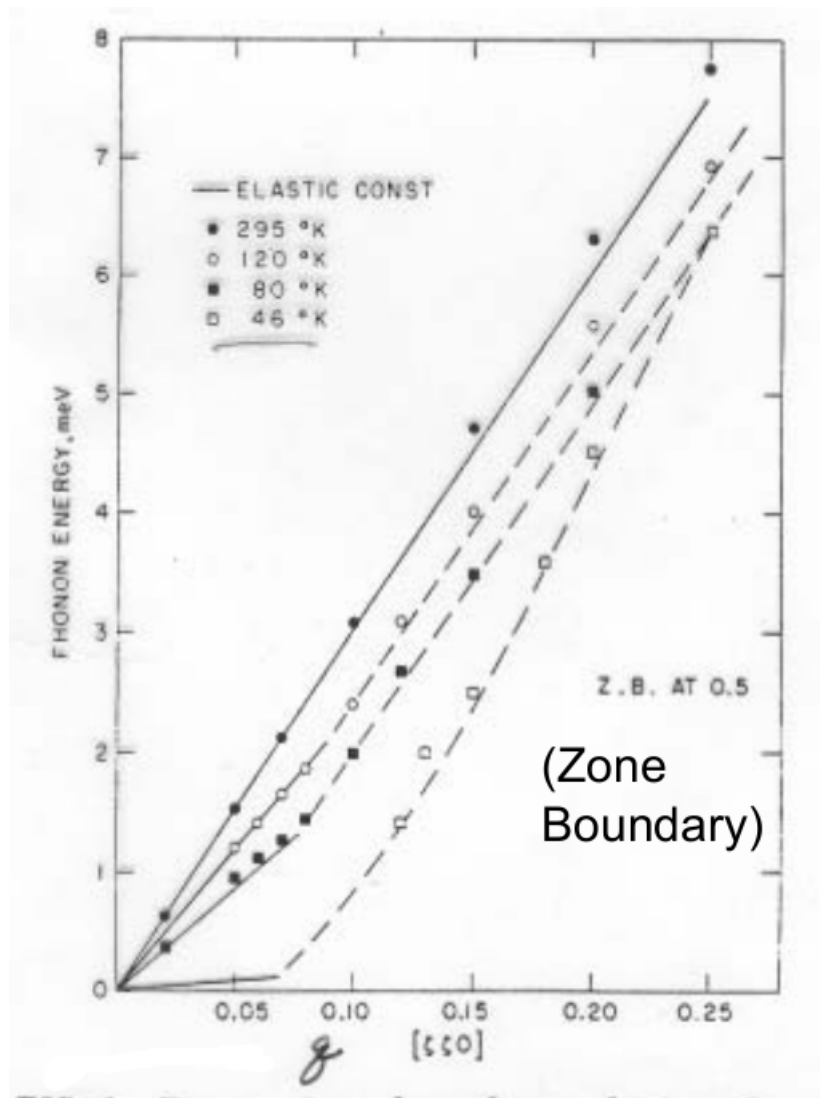


Figure 12: Espectroscopia de fônons do Nb_3Sn mostrando o efeito de *mode softening*.

Finalmente, é interessante mencionar que em 1994 Bertram N. Brockhouse, da *McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada*, e for the development of neutron spectroscopy and one half to Clifford G. Shul do *MIT, Cambridge, Massachusetts, USA* receberam o prêmio Nobel de física pelo

desenvolvimento da espectroscopia de neutrons e pelo desenvolvimento da técnica de difração de neutrons, respectivamente.

References

- [1] W.H. Lien e N.E. Phillips, *Low-Temperature Heat Capacity of Potassium, Rubidium and Cesium*, Phys. Rev. **133**, A1370 (1964).
- [2] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, **Solid State Physics**, Saunders College Publishing International Ed., 1976.
- [3] G. Dolling: In *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, vol. II, p.3, Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, 1963.
- [4] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [5] H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.