

Part III

Dinâmica de átomos e elétrons

5 Dinâmica da rede cristalina

O estudo das vibrações da rede cristalina é importante por várias razões, onde destacamos a compreensão do processo de absorção dos sólidos. Esse problema sempre chamou a atenção e já em torno de 1800, experimentos, em particular do Conde de Rumford, haviam mostrado que o calor nos corpos quentes está associado a algum tipo de movimento. Já antes de 1800, o *calor específico*, ou seja, a quantidade de calor necessária para subir a temperatura em um grau de uma certa massa de substância, tinha sido medido e tabulado.

Pierre Dulong e Alexis Petit, em estudos experimentais realizados sobre o calor específico, publicado em 1819, fizeram uma observação fundamental: “*a maior parte dos elementos químicos na forma sólida absorvem aproximadamente a mesma quantidade de calor, independente do tipo de elemento, se os pesos dos sólidos utilizados na comparação forem proporcionais aos pesos atômicos químicos*”. Este valor é de aproximadamente **6 cal/grama de peso atômico \equiv 6 cal/mol**.

Dentro da hipótese atomística, este resultado basicamente significava que “o calor absorvido por um elemento sólido depende fundamentalmente do número de átomos presente e não do tipo de átomo”. No entanto, o calor específico depende do tipo de estado ou, como os átomos estão agregados. Isto se evidencia quando se observa que o calor específico dos gases é de **3 cal/mol** ou seja, metade do valor dos sólidos. Resumindo, o calor específico, tal como era conhecido na época, depende do número de átomos, do seu estado de agregação, mas não do tipo de átomo.

De posse dos nossos conhecimentos sobre as ligações químicas e com as diferentes ligações levam a diferentes tipos de estrutura cristalina, ou “difer-

entes tipos de agregação de átomos”, o resultado acima é, pelo menos, estranho. Voltaremos a esse ponto mais tarde.

O desenvolvimento da estatística clássica levou à teoria cinética dos gases e ao resultado que, para os gases, temos,

$$U = \frac{3}{2}RT \quad (1)$$

$$\implies c = \frac{3}{2}R = 3 \text{ cal/mol} \quad (2)$$

O problema agora é encontrar um modelo para o sólido, ou seja, para o estado de agregação dos átomos no sólido. A ideia é de que os átomos estão fortemente empilhados e, portanto, seus únicos graus de liberdade são oscilações em torno de posições fixas. Se considerarmos que cada átomo é um oscilador clássico independente, e observarmos que a energia total do oscilador é dividida igualmente em energia cinética e energia potencial, e finalmente assumirmos que apenas a energia cinética é “percebida” como aumento de temperatura, então temos o resultado desejado. Ou seja, é necessário o **dobro** da energia dos gases, de acordo com o resultado obtido por Dulong-Petit.

O fato é que as conclusões de Dulong-Petit são fortuitas. O resultado delas só é aproximadamente verdade quando o calor específico saturou a altas temperaturas. Acontece que, para o calor específico, “altas temperaturas” significa a temperatura ambiente. Medidas mostram que a baixas temperaturas o calor específico varia e difere de sólido para sólido. Isto não é de se estranhar tendo em vista os diferentes tipos de “agregação dos sólidos”. (ver fig. 1).

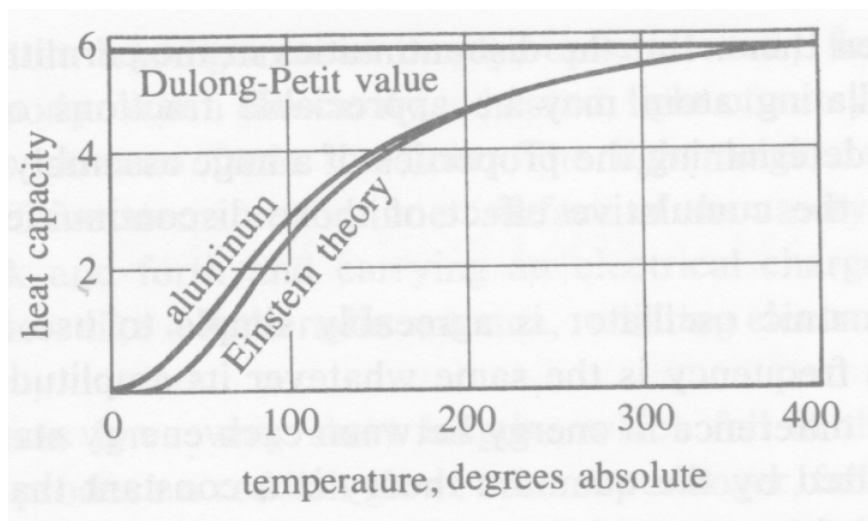


Figure 1: Calor específico do *Al* comparado com a lei de Dulong-Petit e o modelo de Einstein.

O problema só é resolvido com o desenvolvimento da mecânica quântica e a atribuição de valores discretos às frequências de oscilação dos átomos (hipótese de Planck, desenvolvida por Einstein).

Einstein introduziu o modelo de que os átomos possuíam uma única frequência de oscilação. Este modelo permitiu explicar os dois extremos, a altas temperaturas e a baixas temperaturas ($c \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$). Ele também resolve o problema de diferentes comportamentos para diferentes sólidos atribuindo uma frequência diferente para cada sólido. Esta frequência é, na verdade, **um parâmetro ajustável**. No entanto, o modelo de Einstein falha a temperaturas baixas e intermediárias, dando um valor inferior ao experimental.

Debye (em 1912) aperfeiçoou o modelo introduzindo a hipótese de que os osciladores atômicos estão acoplados. Ele substituiu o número de osciladores de Einstein pelo mesmo número de osciladores acoplados. A um deles ele atribuiu a frequência fundamental do sólido como um todo. Aos demais, ele atribuiu os harmônicos da frequência fundamental. Isto é feito até que

todos os átomos possuam uma frequência de vibração. A frequência mais alta permanece como um **parâmetro ajustável**. o modelo de Debye corrige algumas deficiências do modelo de Einstein e fornece um resultado bastante razoável.

Para baixas temperaturas, para metais, os elétrons começam também a contribuir para a absorção de calor e temos dois tipos de contribuição: energia da rede e energia eletrônica. Mais especificamente, o calor específico para metais a baixas temperaturas tem a forma

$$C = \frac{dU}{dT} = \gamma T + \beta T^3 \quad (3)$$

que apresentamos na fig. 2 para o potássio. O primeiro termo, linear em T , é dominante para temperaturas muito baixas, enquanto que para baixas temperaturas domina o termo cúbico. O termo linear tem sua origem na contribuição dos elétrons enquanto que o termo cúbico é a contribuição das vibrações de rede. É de se esperar que a contribuição eletrônica seja dominante apenas para temperaturas muito baixas uma vez que a diferença de massas entre os íons e os elétrons é muito grande. Para o caso do potássio (fig. 2), a contribuição eletrônica passa a dominar para temperaturas inferiores a 0,9 K. Esses resultados demonstram a complexidade desse efeito e a necessidade de um tratamento mais detalhado. Vamos inicialmente estudar o problema da dinâmica da rede.

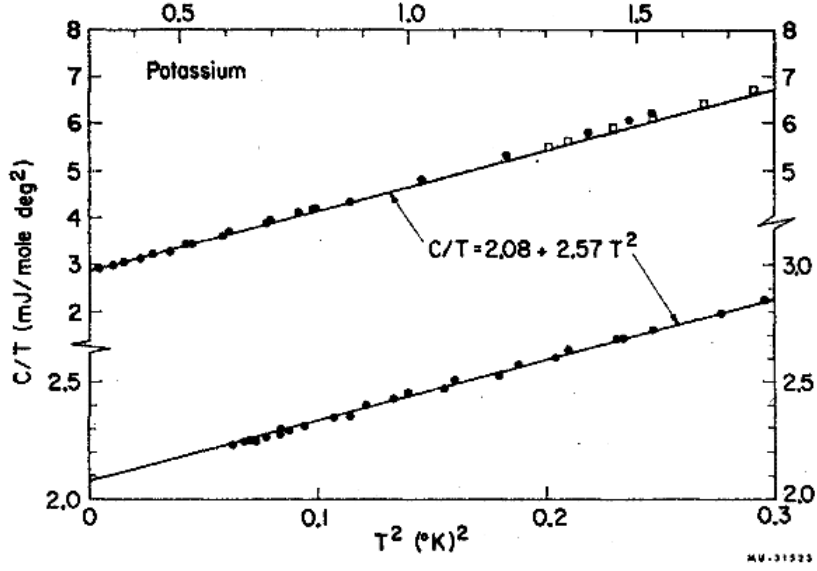


Figure 2: Calor específico em função da temperatura para o potássio. Os quadrados vasados referem-se a medidas obtidas em criostatos de demagnetização adiabática e os círculos escuros em criostatos de hélio líquido. A curva superior refere-se às coordenadas superiores e a curva inferior às coordenadas inferiores. (extraído da ref. 1)

5.1 Aproximação adiabática

Inicialmente, retornamos a nossa aproximação adiabática. De forma geral, podemos escrever o hamiltoniano do sólido como

$$\begin{aligned}
 H_{\text{sólido}} &= \sum_{i=1}^n \frac{\vec{p}_i^2}{2m_0} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{P}_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{(Ze)^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \\
 &= \hat{T}_e + \hat{T}_L + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{LL} + \hat{V}_{eL}
 \end{aligned} \tag{4}$$

onde L refere-se a rede (*lattice*). Sem desenvolver o modelo, vamos assumir que os elétrons movem-se muito mais rapidamente que os íons. Isto

é razoável se levarmos em conta as diferenças de massas entre eles. Podemos supor que, num certo nível de aproximação, os elétrons podem ter seu movimento equacionado assumindo que os íons encontram-se rígidos. Há dois formalismos que podem ser considerados para lidar com essa aproximação, i) a aproximação estática e ii) a aproximação adiabática, ou de Bohr-Oppenheimer. Vamos considerar aqui apenas o segundo caso; uma discussão e comparação entre as duas aproximações pode ser encontrada na ref. 2.

O nosso objetivo é resolver o hamiltoniano da eq. 4, ou seja, encontrar a solução de

$$H_{sólido}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (5)$$

onde por \vec{r}, \vec{R} indicamos as coordenadas de todos os elétrons e núcleos. Vamos procurar uma solução aproximada que possa ser escrita por meio das funções de onda $\varphi_\nu(\vec{r}; \vec{R})$, onde \vec{R} é um parâmetro e não uma variável, e,

$$\left[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eL} \right] \varphi_\nu(\vec{r}; \vec{R}) = E_\nu^e(\vec{R})\varphi_\nu(\vec{r}; \vec{R}) \quad (6)$$

A solução geral será escrita na forma,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \varphi_\nu(\vec{r}; \vec{R})\Phi_{\nu\mu}(\vec{R}) \quad (7)$$

Substituindo a eq. 7 na eq. 5 e utilizando as eqs. 4 e 6, temos,

$$\begin{aligned} \varphi_\nu(\vec{r}; \vec{R}) \left[E_\nu^e(\vec{R}) + \hat{V}_{LL}(\vec{R}) + \hat{T}_{LL} \right] \Phi_{\nu\mu}(\vec{R}) \\ + \sum_{\beta} \frac{-\hbar^2}{2M_{\beta}} \left[2 \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial R_{\beta}} \frac{\partial \Phi_{\nu\mu}}{\partial R_{\mu}} + \Phi_{\nu\mu} \frac{\partial^2 \varphi_\nu}{\partial R_{\nu}^2} \right] = E_{\nu\mu}^L \varphi_\nu \Phi_{\nu\mu} \end{aligned} \quad (8)$$

Podemos simplificar esse resultado desprezando o segundo termo da esquerda da igualdade, que envolve a dependência da função eletrônica com as coordenadas da rede. Podemos escrever então,

$$\hat{H}_{ions}\Phi_{\nu\mu} = \left[\hat{T}_{LL} + \hat{W}_\nu \right] \Phi_{\nu\mu} = E_{\nu\mu}^L \Phi_{\nu\mu} \quad (9)$$

onde,

$$\hat{W}_\nu(\vec{R}) = \hat{V}_{LL}(\vec{R}) + E_\nu^e(\vec{R}) \quad (10)$$

O potencial efetivo para a dinâmica da rede, \hat{W}_ν , tem a contribuição dos autovalores da dinâmica eletrônica. O resultado efetivo dessa aproximação é a separação do problema do sólido em uma dinâmica para os elétrons, uma dinâmica para a rede e um termo de perturbação que acopla a rede e os elétrons e que promove a interação entre a rede e os elétrons. Essa aproximação pode ser considerada como a aproximação de ordem zero, com os termos que foram desprezados podendo ser introduzidos em perturbação em $H' = H - H_0$:

$$H' \Psi_{\nu\mu} = - \sum_{\beta} \frac{\hbar^2}{2M_{\beta}} \left[2 \frac{\partial \varphi_{\nu}}{\partial R_{\beta}} \frac{\partial \Phi_{\nu\mu}}{\partial R_{\mu}} + \Phi_{\nu\mu} \frac{\partial^2 \varphi_{\nu}}{\partial R_{\nu}^2} \right] \quad (11)$$

Uma discussão sobre os termos perturbativos pode ser encontrada no Apêndice A3.3 da ref. 3.

A dinâmica eletrônica depende das posições instantâneas dos átomos da rede. Na prática, assumimos que estas posições são as posições dos átomos da base na rede de Bravais, ou seja, a posição média em torno da posição dos íons.

5.2 Aproximação de pequenas oscilações

O Hamiltoniano que temos de resolver é,

$$H_{ions} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\vec{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \sum_{\alpha,\beta} \hat{W}_{LL}(\vec{R}_{\alpha}, \vec{R}_{\beta}) \quad (12)$$

onde não explicitamos a dependência com as coordenadas eletrônicas.

\hat{W}_{LL} não está ainda especificado (devido a aproximação feita, ele não pode mais ser simplesmente identificado com a interação coulombiana entre os íons).

O primeiro problema, portanto, é encontrar uma expressão para o potencial \hat{W}_{LL} .

Dois hipóteses serão consideradas:

(a) os íons encontram-se em posições de equilíbrio \vec{R} , que determinam a rede de Bravais, em torno da qual eles oscilam (esta hipótese é a que vínhamos discutindo, tanto na aproximação estática como na adiabática).

(b) as oscilações em torno do ponto de equilíbrio são pequenas quando comparadas com a distância interatômica.

Vamos escrever a posição instantânea do íon sob a forma

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{s}(\vec{R}) \quad (13)$$

onde \vec{s} refere-se ao deslocamento em torno da posição de equilíbrio do íon na posição \vec{R} . Vamos indexar as células unitárias por $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$, os átomos em cada célula por α, β , the i -ésima componente do vetor de posição de equilíbrio do átomo por $R_{\vec{n}\alpha i}$ e o deslocamento da posição de equilíbrio por $s_{\vec{n}\alpha i}$.

Vamos utilizar a teoria de pequenas vibrações e escrever o potencial cristalino sob a forma,

$$\begin{aligned} U = & U_0 + \sum_{\vec{n}\alpha i} \frac{\partial U}{\partial R_{\vec{n}\alpha i}} s_{\vec{n}\alpha i} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}\vec{m}, \alpha\beta, ij} \frac{\partial^2 U}{\partial s_{\vec{n}\alpha i} \partial s_{\vec{m}\beta j}} s_{\vec{n}\alpha i} s_{\vec{m}\beta j} \\ & + \mathcal{O}(\text{termos de 3a. ordem ou superior}) \end{aligned} \quad (14)$$

O primeiro termo é o potencial utilizado no cálculo da estrutura eletrônica e não tem nenhum papel aqui. O termo linear desaparece uma vez que estamos próximos do equilíbrio. finalmente, o terceiro termo é o **termo harmônico** e é o primeiro termo de importância para a dinâmica da rede e

referem-se aos termos **harmônicos**. O quarto termo, não explicitado aqui, de terceira ordem ou superior, desempenha um papel importante acoplando os estados vibracionais. Esses são os termos anarmônicos. Discutiremos isso mais adiante. Vamos nos limitar por enquanto ao termo de menor ordem, o termo de segunda ordem.

Escreveremos as derivadas do potencial na forma,

$$\frac{\partial^2 U}{\partial s_{\vec{n}\alpha i} \partial s_{\vec{m}\beta j}} = \Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} \quad (15)$$

as quais são chamadas de *constantes de mola*. Esses termos generalizam as constantes de mola de um oscilador harmônico para um sistema com muitos graus de liberdade.

A grandeza $-\Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j}$ é proporcional a força exercida no átomo α na célula unitária \vec{n} na direção i quando o átomo β na célula unitária \vec{m} desloca-se da distância $s_{\vec{m}\beta j}$ na direção j . Para valores positivos de $\Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j}$ a força atua na direção oposta ao deslocamento. Essa descrição vale para todas as interações entre todos os átomos, independente das suas separações relativas. Na prática, para os modelos simples, consideramos apenas as interações entre os primeiros vizinhos. Essa aproximação permite obter resultados que ilustram bem o que acontece qualitativamente no sistema. No entanto, é de se esperar que essa aproximação tenha problemas quando se busca uma solução quantitativa. Por exemplo, no caso dos íons, a interação entre os átomos é coulombiana que é uma interação de longo alcance.

As constantes de acoplamento (eq. 15) devem satisfazer um certo número de condições que originam-se da isotropia do espaço, a invariância por translação, e da simetria do grupo pontual. Não vamos analisar todas essas condições aqui. Consideremos apenas a invariância de translação por um deslocamento da rede por um número arbitrário de constantes da rede. Nesse caso, a grandeza $\Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j}$ só deve depender da diferença entre \vec{n} e \vec{m} :

$$\Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} = \Phi_{\vec{0}\alpha i}^{(\vec{m}-\vec{n})\beta j} \quad (16)$$

A solução para o problema é do domínio da mecânica quântica. No entanto, podemos obter muitas informações resolvendo-o classicamente. Em particular, os modos vibracionais são os mesmos.

A equação clássica de movimento a resolver é,

$$M_\alpha \ddot{s}_{\vec{n}\alpha i} + \sum_{\vec{m}\beta j} \Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} s_{\vec{m}\beta j} = 0 \quad (17)$$

Para N células unitárias com r átomos em cada célula, temos $3rN$ equações diferenciais descrevendo o movimento dos átomos. Obviamente, esse problema parece intratável. No entanto, para estruturas periódicas, é possível introduzir um *ansatz* que permite desacoplar as equações consideravelmente. Para isso, escrevemos os deslocamentos $s_{\vec{n}\alpha i}$ em termos de ondas planas em relação às coordenadas da célula:

$$s_{\vec{n}\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} u_{\alpha i}(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_n - \omega t)} \quad (18)$$

Há uma grande diferença entre esse *ansatz* e as ondas planas normais. Aqui, a onda só é definida nos pontos da rede, \vec{R}_n . Substituindo 18 na eq. 17, obtemos a equação para a amplitude $u_{\alpha i}$

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\vec{q}) + \sum_{\beta j} \sum_m \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} u_{\beta j}(\vec{q}) = 0 \quad (19)$$

Vamos utilizar agora a invariância translacional. Sabemos que os termos da somatória em m só dependem da diferença $\vec{m} - \vec{n}$. Portanto, realizando a somatória, temos uma grandeza, $D_{\alpha i}^{\beta j}$, que é independente de \vec{n} :

$$D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q}) = \sum_{\vec{m}} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \Phi_{\vec{n}\alpha i}^{\vec{m}\beta j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} \quad (20)$$

As grandezas $D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q})$ formam a *matriz dinâmica*. O sistema de equações se escreve agora na forma

$$-\omega^2 u_{\alpha i}(\vec{q}) + \sum_{\beta j} D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q}) u_{\beta j}(\vec{q}) = 0 \quad (21)$$

Esse é um sistema linear homogêneo de ordem $3r$. No caso de uma célula primitiva, temos $r = 1$ e, para cada vetor \vec{q} teremos apenas três equações acopladas para resolver. Esse caso exemplifica a enorme simplificação que foi possível obter utilizando a invariância por translação. Esse sistema homogêneo de equações possui solução sempre que o determinante

$$\det \left\{ D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q}) - \omega^2 \mathbb{1} \right\} = 0 \quad (22)$$

A equação 22 possui exatamente $3r$ soluções diferentes, $\omega(\vec{q})$, para cada valor de \vec{q} , que são conhecidas como *relações de dispersão*. As $3r$ soluções são os *ramos* da *relação de dispersão*. É importante salientar que, no total, temos $3rN$ soluções independentes, quando olhamos para os deslocamentos (eq. 18). Voltaremos a esse ponto mais tarde.

As propriedades vibracionais do sistema, portanto, estão diretamente relacionadas aos valores de $D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q})$. Para conhecer esses valores, no entanto, é necessário termos algum conhecimento sobre os ramos de dispersão. Isso é possível, como veremos a seguir, fazendo algumas suposições. Uma simetria importante, no entanto, as grandezas $D_{\alpha i}^{\beta j}(\vec{q})$ devem sempre obedecer: *a energia do cristal não pode mudar se todos os íons são simultaneamente deslocados de um único vetor*. Temos, portanto,

$$\sum_{\beta j} D_{\alpha i}^{\beta j} = 0 \quad (23)$$

5.3 Rede de Bravais monoatômica e unidimensional

Para adquirirmos algum conhecimento sobre os modos de vibração do cristal real, começaremos com situações simples, idealizadas, e iremos gradativamente aumentando a complexidade. Inicialmente, vamos considerar o caso

de uma cadeia unidimensional monoatômica, representada na fig. 3. Aqui, estamos considerando apenas interações entre os primeiros vizinhos, que estão conectadas por molas idênticas, com constante de força K e cada átomo com massa M . Consideramos o deslocamento de cada átomo, em relação a sua posição de origem, por s_n , para o átomo n , e assim por diante.

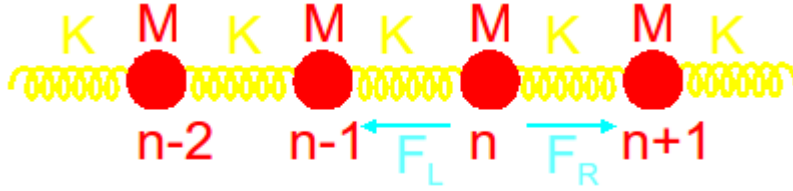


Figure 3: Representação esquemática da cadeia unidimensional monoatômica.

A energia do sistema é

$$U^{harm} = \frac{1}{2}K \sum_n (s_{n+1} - s_n)^2 \quad (24)$$

e a equação de movimento é,

$$M\ddot{s}_n + \frac{\partial U^{harm}}{\partial s_n} = M\ddot{s}_n + K(2s_n - s_{n-1} - s_{n+1}) = 0 \quad (25)$$

Para resolver a eq. 25 vamos novamente utilizar o ansatz, e escrever,

$$s_n = ue^{i(naq-\omega t)} \quad (26)$$

onde a é o parâmetro de rede. Substituindo 26 em 25, temos,

$$\omega^2 u - K(2 - e^{-iqa} - e^{iqa})u = \omega^2 u - 2K[1 - \cos(qa)]u = 0 \quad (27)$$

o que nos dá uma frequência para o sistema de osciladores,

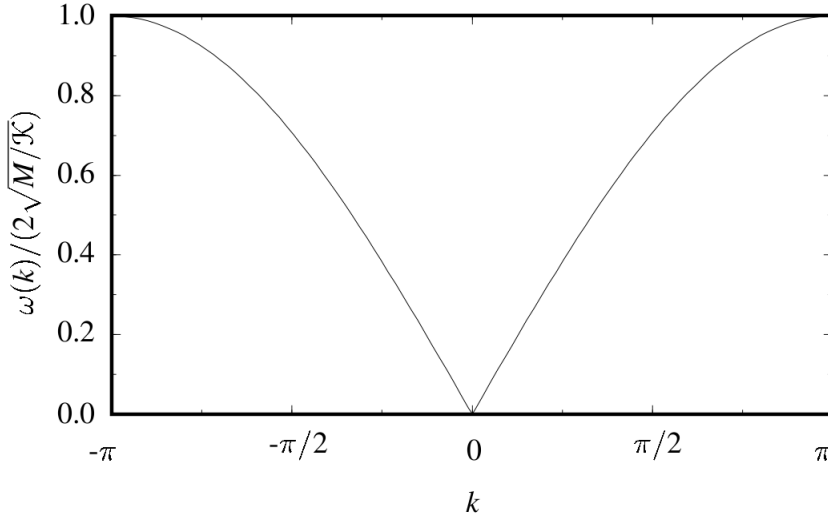


Figure 4: Relação de dispersão para a cadeia monoatômica unidimensional.

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{2K [1 - \cos(qa)]}{M}} = \pm 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}qa\right) \right| \quad (28)$$

e as soluções para o movimento são dadas pela parte real ou imaginária da eq. 26,

$$s(na, t) \propto \begin{cases} \cos(naq - \omega t) \\ \sin(naq - \omega t) \end{cases} \quad (29)$$

Essencialmente, a cadeia linear apresenta vibrações dos seus átomos em torno das posições de equilíbrio (pontos da rede de Bravais) dadas pela eq. 29 e com a frequência descrita pela eq. 28. Esse resultado está representado no gráfico. Vamos analisar agora o resultado obtido e extrair o máximo de informação sobre a física do sistema a partir desse exemplo simples.

- A eq. 28 é conhecida como *relação de dispersão*. A origem dessa terminologia está no eletromagnetismo onde, para situações de pouca absorção, $k \sim$ índice de refração, e para comprimentos de onda muito

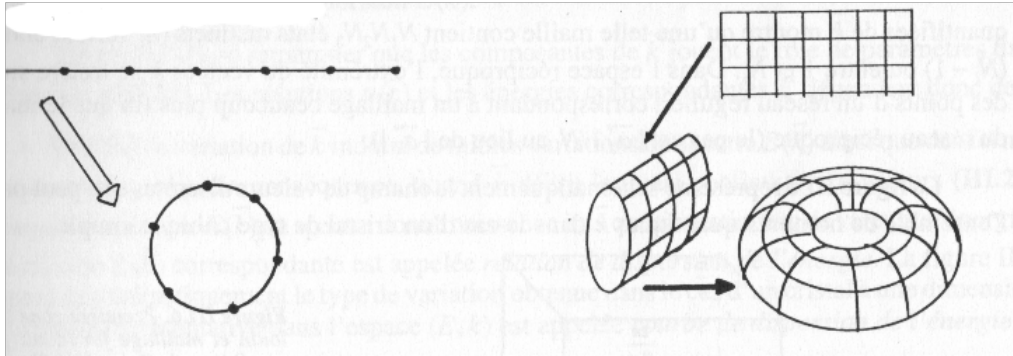


Figure 5: Condições de contorno periódicas em uma dimensão (esquerda) e duas dimensões (direita).

grandes (onde $k = 2\pi/\lambda$), $\omega \sim k \sim$ índice de refração . Essa relação descreve como a energia muda, ou *dispersa-se* em função do comprimento de onda.

- Até agora não discutimos os limites da cadeia monoatômica unidimensional e, na prática, desprezamos as condições de contorno. Vamos retomar esse ponto. Consideremos uma cadeia com N íons. Como condição de contorno, vamos utilizar a condição periódica, ou *condição de Born-Von Karman*. Essa condição é ilustrada na fig. 5 para uma e duas dimensões.

No nosso caso, isso significa que igualamos o deslocamento na origem com o deslocamento na outra extremidade, $s_0 = s_N$. Essa condição garante a periodicidade microscópica em toda a cadeia finita, ou seja, qualquer translação por um vetor da rede de Bravais mantém a estrutura da cadeia invariante. Utilizando essa condição, temos

$$s_N = Ae^{i(Naq-\omega t)} = s_0 = Ae^{i(0-\omega t)} = Ae^{i(2\pi m-\omega t)} = Ae^{i(-\omega t)}$$

ou seja,

$$\begin{aligned}
e^{iNaq} &= e^{i2\pi m} \\
\implies Nqa &= 2\pi m \\
\implies q &= \frac{2\pi m}{a N}
\end{aligned} \tag{30}$$

onde m é um número inteiro. O que significa essa condição? Em primeiro lugar, limitando $1 \leq m \leq N$, temos N valores possíveis para o vetor de onda q . Da mesma forma que a rede cristalina *reduz* o espaço contínuo euclidiano em um espaço discreto, o espaço recíproco também é discreto, podendo apenas assumir um conjunto finito de valores (mesmo que muito grande). Vamos olhar em mais detalhe o que essa condição nos diz. Vamos acrescentar $2\pi/a$ ao vetor q :

$$s_n(q + 2\pi/a) = e^{i(2naq - \omega t) + ina(2\pi/a)} = e^{i(naq - \omega t)} e^{i2\pi n} = e^{i(naq - \omega t)}$$

ou seja, q deve situar-se entre 0 e $2\pi/a$, ou $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$. Em outras palavras, acrescentando $2\pi/a$ o que estamos fazendo é um deslocamento para a outra célula unitária do espaço recíproco. Da mesma forma que adicionando uma constante de rede a um átomo não acrescenta nenhuma informação nova, somar um vetor de onda $2\pi/a$ não trás nenhuma informação nova no espaço recíproco.

- Podemos olhar para esse resultado sob um ponto de vista mais físico, observando o comprimento de onda das vibrações. Consideremos duas oscilações, representadas na fig. 6, com as amplitudes coincidindo nos pontos onde há átomos (pontos da rede de Bravais). A onda representada pela curva sólida não apresenta nenhuma informação nova que já não é dada pela curva tracejada. Apenas comprimentos de onda maior

que $2a$ são necessários para representar o movimento, ou seja, q deve estar limitado aos valores $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$.

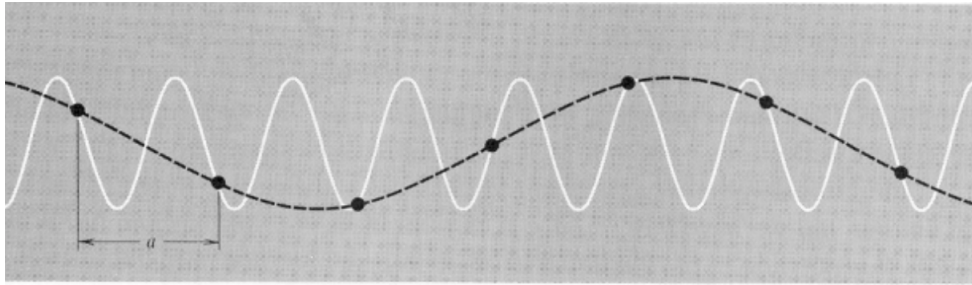


Figure 6: Representação de duas ondas com diferentes comprimentos de onda mas mesmas oscilações nos pontos da rede de Bravais.

- Ainda, outra forma de mostrarmos esse resultado é observarmos o que acontece com dois átomos adjacentes. Do ponto de vista ondulatório, não faz sentido dizermos que as ondas estão fora de fase por mais do que um valor de π . Elas podem estar completamente em fase (vibrações simétricas) ou completamente fora de fase (anti-simétricas), ou alguma coisa entre esses dois extremos, mas qualquer valor maior que π não trás nenhuma informação nova. Com esses dois limites, sabemos que para átomos adjacentes, $-\pi \leq qa \leq \pi$, ou, $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$.

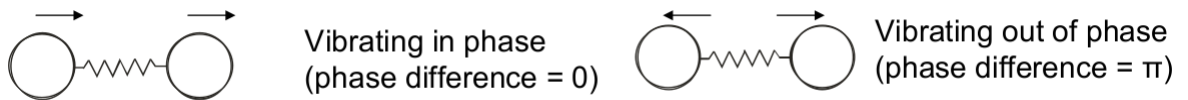


Figure 7: Átomos adjacentes vibrando completamente em fase ou completamente fora de fase.

- A região $-\pi/a \leq q \leq \pi/a$ nada mais é do que a primeira zona de Brillouin da cadeia monoatômica unidimensional (ver fig. 8). Os val-

ores de q que interessam, portanto, situam-se nessa região. Se tivermos um valor de q fora dessa região, sempre podemos transladá-lo para a primeira zona de Brillouin subtraindo (somando) por um vetor da rede recíproca ($2\pi/a$).

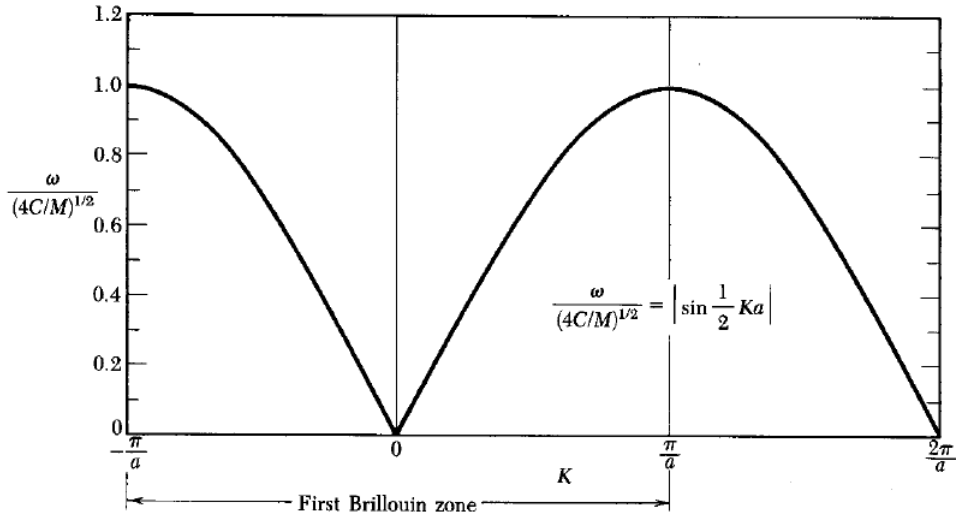


Figure 8: Relação de dispersão para a cadeia monoatômica unidimensional e primeira zona de Brillouin.

- A maior parte das ondas descritas pelo vetor de onda q são *ondas propagativas* (ondas que se propagam pela rede). No entanto, no limite da zona de Brillouin, onde $q = \pm\pi/a$, a onda torna-se uma *onda estacionária*, com os átomos adjacentes vibrando completamente fora de fase.
- O que acontece no centro da zona de Brillouin, quando $q = 0$, ou seja, o comprimento de onda é infinito? Em primeiro lugar, a onda também é uma onda estacionária. A medida que $q \rightarrow 0$, os comprimentos de onda crescem e atingimos a região das *ondas sonoras*. A velocidade de deslocamento da onda é a velocidade de grupo, $v_g = d\omega/dq$. Para a

cadeia monoatômica unidimensional, temos,

$$v_g = \sqrt{Ka^2/M} \cos(qa/2) \quad (31)$$

que atinge o valor máximo $v_g = \sqrt{Ka^2/M}$ para $q = 0$, que é a velocidade do som. Para $q = \pm\pi/a$ a velocidade de grupo se anula.

- Ainda, a medida que $q \rightarrow 0$, podemos aproximar a relação de dispersão:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{2K}{M} [1 - \cos(qa)] \\ &= \frac{2K}{M} \left[1 - \left(1 - \frac{1}{2}(qa)^2 \right) \right] \\ &= \frac{K}{M} q^2 a^2 \end{aligned}$$

a dispersão é linear e a velocidade de grupo, para $q \rightarrow 0$ atinge um valor constante, $v_g = \sqrt{K/M}a$. Ou seja, $v_g = \omega/K$, que é o resultado encontrado para a luz em meios contínuos. A velocidade de grupo e a velocidade de fase possuem o mesmo valor. Este resultado é conhecido das propriedades de ondas elásticas em um meio contínuo (p.ex., ondas sonoras). Isto era esperado uma vez que estamos na situação de comprimentos de onda grandes, quando a discreticidade da rede não aparece. Esta região é a região de propagação do som. O modos vibracional encontrado é, por isso, denominado de *modo acústico*. A medida que o comprimento de onda diminui, o caráter discreto da rede se faz sentir e a velocidade não é mais constante, apresentando uma dispersão.

Antes de avançarmos para sistemas mais complexos, é interessante estendermos a discussão da condição de contorno periódica de Born-Von Karman para três dimensões. Consideremos um cristal com translações primitivas

dadas por $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ e composto por $N_1 N_2 N_3$ células primitivas (N_i células na direção \vec{a}_i). Observe-se que o cristal de dimensões $L_i = N_i |\vec{a}_i|$ não é necessariamente um paralelepípedo retangular (se os \vec{a}_i não forem perpendiculares).

As condições periódicas do cristal - condição de Born-Von Karman - consiste em dizer que os pontos \vec{r} e $\vec{r} + N_1 \vec{a}_1$; $\vec{r} + N_2 \vec{a}_2$; $\vec{r} + N_3 \vec{a}_3$ são idênticos. O que fazemos é um *dobramento* periódico macroscópico (os N_i são números muito grandes, da ordem do número de Avogadro). Esse dobramento assegura a periodicidade microscópica de translação do cristal finito sem que tenhamos que nos preocupar com os efeitos de superfície: **toda translação da rede de Bravais deixa a estrutura do cristal invariante**. Essa invariância não existiria para um cristal finito se considerássemos a interface. Naturalmente, os efeitos de interface terão que ser tratados de outra forma e não aparecerão nesse tratamento.

Com essa condição de contorno, o conjunto infinito de translações da rede de Bravais torna-se um conjunto finito ($N_1 N_2 N_3$ elementos). As translações $\vec{T} = N_i \vec{a}_i$ devem ser identificadas com a translação de um vetor nulo, uma vez que \vec{r} e $\vec{r} + N_i \vec{a}_i$ são idênticos. Da mesma forma, os operadores quânticos associados às translações $N_i \vec{a}_i$ coincidem com o operador identidade. A extensão para três dimensões nos leva a escrever (esse resultado pode ser obtido formalmente resolvendo o problema de autovalores do operador de translação)

$$\vec{q} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad (32)$$

onde n_1, n_2, n_3 são inteiros e limitados em $1 \leq n_i \leq N_i$.

O resultado importante é que *as componentes de \vec{q} são discretizadas*. Os valores discretizados de \vec{q} indicam uma rede contendo $N_1 N_2 N_3$ estados distintos. No espaço recíproco, a extremidade do vetor \vec{q} encontra-se em um dos pontos de uma rede regular, correspondendo a uma rede muito mais fina que a rede recíproca (i.e., o passo é \vec{b}_i / N_i em vez de \vec{b}_i).

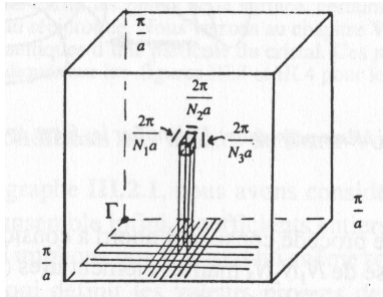


Figure 9: Primeira zona de Brillouin mostrando a discretização do espaço recíproco introduzida pelas condições de Born-Von Karman.

A figura 9 mostra esquematicamente o campo de valores discretos que podem assumir o conjunto de números quânticos \vec{q} para o caso de um cristal de uma rede cúbica simples. Finalmente, devemos ressaltar que os valores permitidos para \vec{q} estão distribuídos *uniformemente* no espaço recíproco. O número em uma rede elementar da rede recíproca é igual ao número de redes do cristal, $N = N_1 N_2 N_3$. O volume da célula elementar da rede recíproca é $8\pi^3/v$ onde v é o volume da célula elementar da rede direta. Portanto, a densidade $\rho(\vec{q})$ no espaço recíproco é

$$\rho(\vec{q}) = \frac{Nv}{8\pi^3} = \frac{\Omega}{8\pi^3} \quad (33)$$

onde ω é o volume da célula elementar direta do cristal e Ω o volume do cristal.

5.4 Rede de Bravais com dois átomos na base e unidimensional

Vamos avançar um pouco na complexidade do sistema e considerar uma rede de Bravais com base - dois átomos diferentes - unidimensional. A rede está esquematizada na fig. 10 onde consideramos os átomos com massa M_1 e M_2 e constantes de mola K e G .

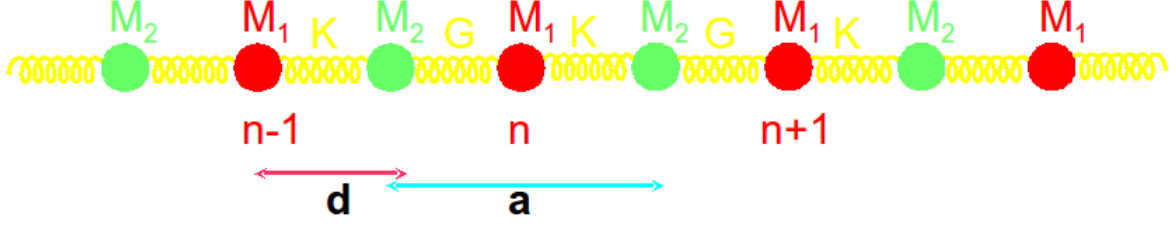


Figure 10: Esquema da rede de Bravais com base de dois átomos diferentes, unidimensional. A célula unitária é composta pelos átomos com massa M_1 e M_2 , separados pela distância d . O parâmetro de rede é a . As constantes de mola entre átomos distintos em células unitárias distintas é G e entre átomos distintos na mesma célula unitária é K .

Assumimos novamente apenas as interações entre os primeiros vizinhos. Vamos assumir também que a força entre átomos em células unitárias diferentes (separados por a) é menor que a entre átomos na mesma célula unitária (separados por d), $K > G$. A energia potencial do sistema é,

$$U^{harm} = \frac{K}{2} \sum_n [s_1(na) - s_2(na)]^2 + \frac{G}{2} \sum_n [s_2(na) - s_1((n+1)a)]^2 \quad (34)$$

onde os argumentos em s_i referem-se à posição da célula unitária e não necessariamente a posição do átomo, ou seja, $s_1(na)$ é o deslocamento do átomo M_1 em torno de na e $s_2(na)$ é o deslocamento do átomo M_2 em torno de $na + d$. As equações dinâmicas se escrevem na forma,

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{s}_1(na) &= -\frac{\partial U^{harm}}{\partial s_1(na)} = -K [s_1(na) - s_2(na)] - G [s_1(na) - s_2((n-1)a)] \\ M_2 \ddot{s}_2(na) &= -\frac{\partial U^{harm}}{\partial s_2(na)} = -K [s_2(na) - s_1(na)] - G [s_2(na) - s_1((n+1)a)] \end{aligned}$$

Escrevendo as soluções sob a forma,

$$\begin{aligned} s_1(na) &= \epsilon_1 e^{i(qna - \omega t)} \\ s_2(na) &= \epsilon_2 e^{i(qna - \omega t)} \end{aligned} \quad (36)$$

e substituindo 36 em 35, obtemos,

$$\begin{aligned} [M_1 \omega^2 - (K + G)] \epsilon_1 + [K + G e^{-iqa}] \epsilon_2 &= 0 \\ [K + G e^{iqa}] \epsilon_1 + [M_2 \omega^2 - (K + G)] \epsilon_2 &= 0 \end{aligned} \quad (37)$$

e teremos uma solução sempre que o determinantes for zero:

$$\omega^2 = \frac{1}{2}(K+G) \frac{(M_1 + M_2)}{M_1 M_2} \pm \frac{1}{2\sqrt{M_1 M_2}} \left[(K + G)^2 \frac{(M_1 + M_2)^2}{M_1 M_2} - 8KG + 8KG \cos(qa) \right]^{1/2} \quad (38)$$

Para simplificar a análise, faremos $M_1 = M_2$ (como exercício, faça o caso $M_1 \neq M_2$ e $K = G$). Nesse caso, temos,

$$\omega^2 = \frac{K + G}{M} \pm \frac{1}{M} [K^2 + G^2 + 2KG \cos(qa)]^{1/2} \quad (39)$$

e,

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \mp \frac{K + G e^{iqa}}{|K + G e^{iqa}|} \quad (40)$$

As relações de dispersão (eq. 39) estão esquematizadas na fig. 11. O ramo de mais baixa energia é muito similar ao ramo único encontrado na cadeia monoatômica unidimensional e é o ramo acústico, com as mesmas características já discutidas.

Vamos agora analisar alguns casos para entendermos melhor as soluções.

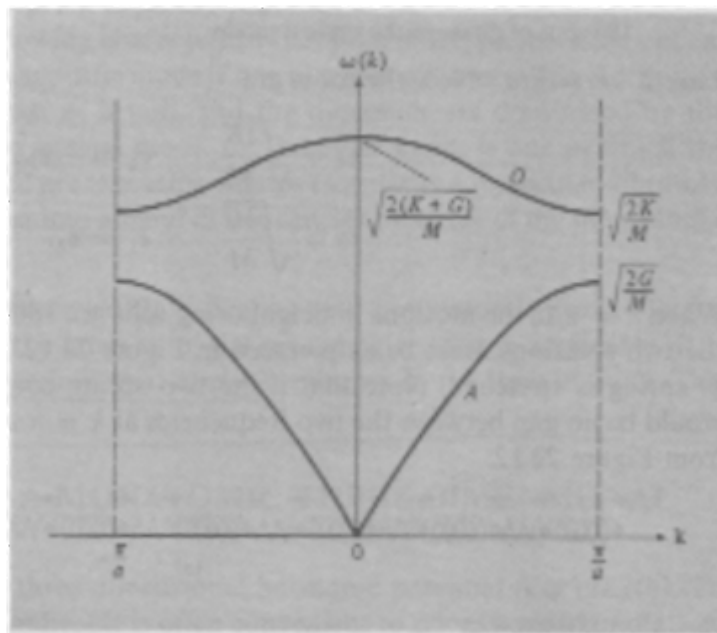


Figure 11: Relação de dispersão da cadeia diatômica unidimensional, com $M_1 = M_2$. (extraído de 4)

1. $q \ll \pi/a$

nesse caso, podemos escrever $\cos(qa) \sim 1 - (qa)^2/2$, e as relações de dispersão ficam,

$$\begin{aligned}\omega_A &= \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}}(qa) \\ \omega_O &= \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} - 0((qa)^2)\end{aligned}\tag{41}$$

e as amplitudes de dispersão são,

$$\epsilon_2 = \pm\epsilon_1\tag{42}$$

O modo de menor frequência, e que já identificamos como *modo acústico*, apresenta um deslocamento em fase dos dois átomos da célula unitária. Eles se referem ao modo vibracional propagativo das ondas sonoras. Já o modo de maior frequência apresenta uma diferença de fase de π no deslocamento dos dois átomos da célula unitária. Se temos um sistema iônico, com os dois átomos apresentando cargas opostas, temos um dipolo oscilante. Esse dipolo interage com o campo eletromagnético e pode absorver luz (na região do infravermelho), de onde origina-se sua denominação, *modo óptico* (índice “O” na solução na eq. 41). É importante observar-se que essa *atividade óptica* aplica-se apenas no caso de haver ionicidade no sistema. Em outras palavras, sistemas como o diamante (ou Si, Ge), onde temos dois átomos por célula unitária, mas os dois átomos são idênticos, não há atividade óptica.

2. $q = \pi/a$

nesse caso, temos,

$$\begin{aligned}\omega_O &= \sqrt{\frac{2K}{M}}, \quad \epsilon_1 = -\epsilon_2 \\ \omega_A &= \sqrt{\frac{2G}{M}}, \quad \epsilon_1 = \epsilon_2\end{aligned}\tag{43}$$

No caso em que $G = K$, temos uma degenerescência na dispersão.

Nos casos em que discutimos até agora, os deslocamentos dos átomos sempre foram na direção da cadeia, ou seja, na direção da propagação dos modos. Nem poderia ser de outra forma, uma vez que trabalhamos em um sistema unidimensional. Esses modos são os *modos longitudinais*. Em um sistema tridimensional (ou bidimensional), aparecem dois outros modos para cada ramo de dispersão. Esses modos apresentam deslocamentos atômicos nas direções perpendiculares ao deslocamento da vibração e são denominados de *modos transversais*. Essa separação entre longitudinal e transversal, no entanto, só é rigorosa para alguns pontos ou direções de alta simetria da zona de Brillouin. Em casos mais gerais, eles apresentam características misturadas.

Para cada átomo adicional da célula unitária acrescentamos três novos modos ópticos. Ou seja, se temos p átomos na célula unitária, teremos $3p$ modos, sendo que 3 modos acústicos e $3p-3$ modos ópticos. Aqui temos uma ressalva importante: **a contagem dos átomos refere-se a menor célula unitária possível**. Por exemplo, a estrutura fcc tem uma célula unitária convencional com quatro átomos, mas a menor célula unitária possível possui apenas um átomo (romboédrica) (ver fig. 12). Esses cristais, portanto, possuem apenas modos acústicos. O mesmo aplica-se para a estrutura bcc.

Problema:

Como fica o cálculo do fator de estrutura da célula unitária nesse caso

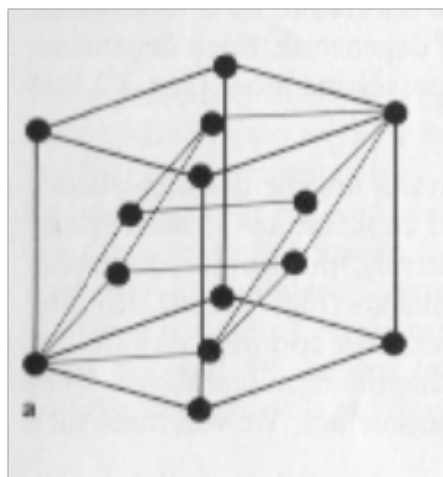


Figure 12: Estrutura fcc apresentando a célula unitária primitiva romboédrica.

(fcc)? Nos exemplos que consideramos, utilizamos a célula unitária convencional com quatro átomos, onde apareciam algumas extinções. Se utilizássemos a célula unitária primitiva, romboédrica, temos apenas um átomo e, portanto, nenhuma extinção. Obviamente, se não fizemos nada errado, os resultados devem ser idênticos!

Em muitas situações, os modos transversais podem ser degenerados. Em estruturas cúbicas, por exemplo, os modos transversais são degenerados nas direções $[001]$ e $[111]$. Esse é o caso da estrutura do diamante, a qual possui dois átomos na célula unitária primitiva (de menor tamanho possível), possuindo modos acústicos e modos ópticos. A figura 13 ilustra esse caso, para o Si . Na coordenada do vetor q foi utilizado uma forma reduzida, $\vec{\zeta} = \vec{q}(2\pi/a)$. As distâncias relativas na abscissa correspondem à separação real da zona de Brillouin. Os modos utilizam a nomenclatura convencional: TA (acústico transversal), LA (acústico longitudinal), TO (óptico transversal), LO (óptico longitudinal). Nas direções $[001]$ e $[111]$ os modos transversais são degenerados. O esquema das duas zonas de Brillouin mostra que movendo-se na direção $[1\bar{1}0]$, de Γ para K , chegamos até X se continuarmos pela zona de

Brillouin vizinha. O ponto X pode, portanto, ser descrito pelo vetor de onda $\vec{q} = 2\pi/a[001]$ ou pelo vetor de onda $\vec{q} = 2\pi/a[1\bar{1}0]$.

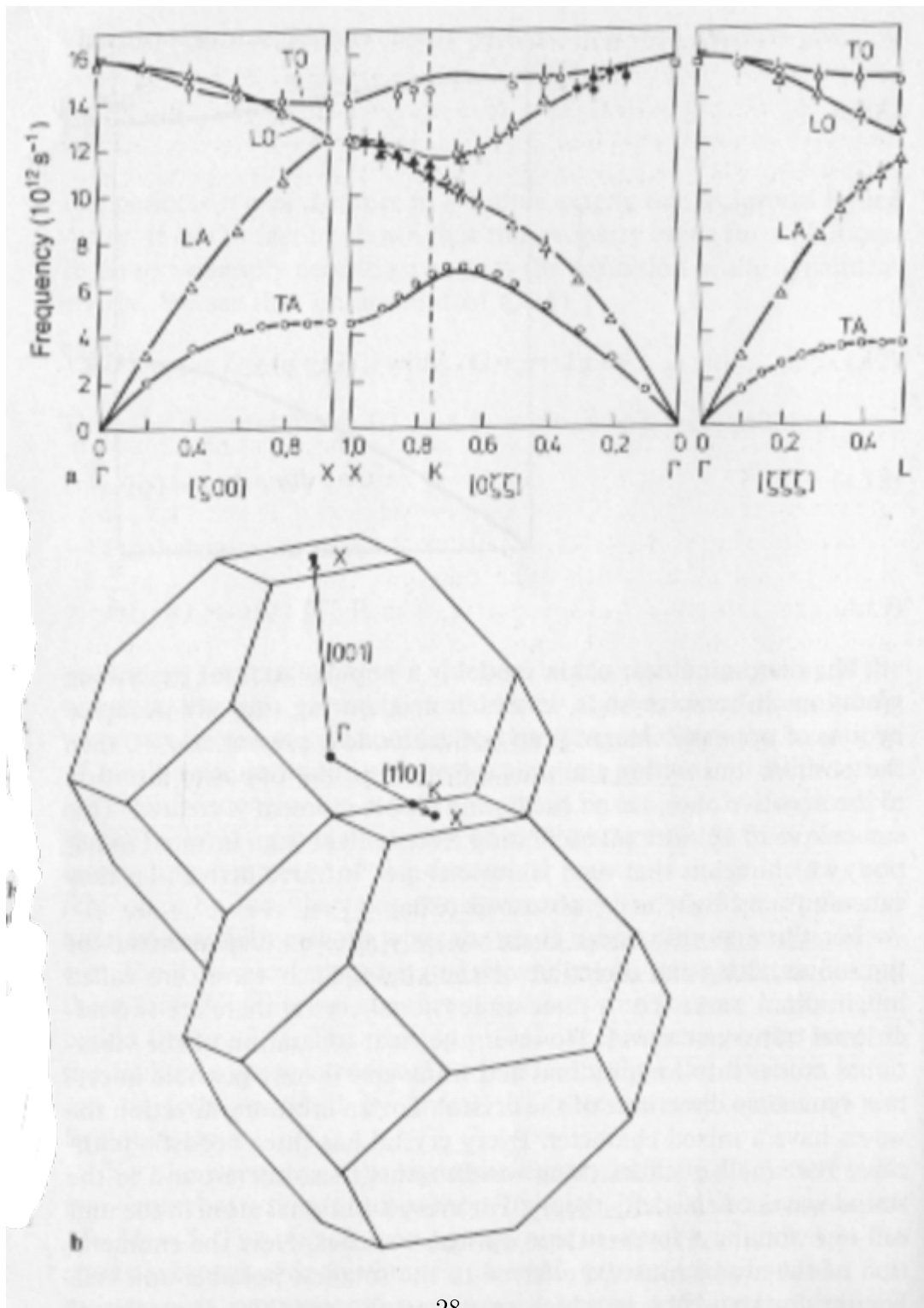


Figure 13: (a) Dispersão dos fonons do *Si*. Círculos e triângulos são resultados experimentais e as linhas cheias são resultados de cálculos teóricos (ref. 5). (b) Esquema de duas zonas de Brillouin vizinhas. (extraído de 7)

References

- [1] W.H. Lien e N.E. Phillips, *Low-Temperature Heat Capacity of Potassium, Rubidium and Cesium*, Phys. Rev. **133**, A1370 (1964).
- [2] A. Haug, **Theoretical Solid State Physics**, vol. 1, Pergamon Press, 1972.
- [3] W. Jones e N.H. March, **Theoretical Solid State Physics**, vol. 1, Dover, 1973.
- [4] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, **Solid State Physics**, Saunders College Publishing International Ed., 1976.
- [5] G. Dolling: In *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, vol. II, p.3, Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, 1963.
- [6] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [7] H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.