

6 Propriedades Térmicas dos Sólidos

Até agora examinamos a dinâmica da rede, baseado na hipótese de pequenos deslocamentos em torno da origem. Embora nossos cálculos não tenham sido quantitativos, resultados experimentais demonstram que as energias associadas às vibrações da rede são pequenas, da ordem de algumas dezenas de meV . Em particular, isso quer dizer que nossa hipótese inicial era razoável: *as energias associadas à dinâmica da rede são significativamente inferiores às energias associadas a formação do sólido - ligações químicas, justificando a aproximação de pequenas oscilações.*

Os resultados que obtivemos nos permite ter conhecimento dos ramos de dispersão das vibrações de rede. Sem ter formalmente resolvido o problema, associamos essas dispersões às soluções quantizadas da dinâmica de rede. Para um sólido cristalino com r átomos na base e N átomos no cristal, temos $3rN$ modos de vibração da rede, independentes e desacoplados, separados em $3r$ ramos de dispersão. Indexando esses ramos por λ , cada ramo é caracterizado por uma relação de dispersão $\omega_\lambda(\vec{q})$. A energia interna do sólido é expressa pela ocupação dos modos de vibração, $n_\lambda(\vec{q})$. O sistema pode trocar de energia internamente, ou com o banho no qual está inserido, modificando a ocupação dos modos, lembrando sempre que essa troca de energia é quantizada: $E_n = (n_\lambda(\vec{q}) + 1/2)\hbar\omega_\lambda(\vec{q})$.

Classicamente, o número quântico n está associado a amplitude de vibração. Para verificar isso, basta lembrarmos que para um oscilador harmônico a energia é igualmente dividida em energia cinética e energia térmica. Temos, portanto,

$$\bar{K} (= \text{energia cinética média}) = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (1)$$

mas, da solução para as vibrações de rede,

$$v = \dot{s}_\lambda(t) = i\omega s_0 e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)} = i\omega s(t) \quad (2)$$

e, substituindo em 1,

$$m\omega^2 \langle s(t)^2 \rangle_t = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (3)$$

onde $\langle \dots \rangle_t$ refere-se a média temporal.

Para calcularmos as propriedades térmicas do sólido, em primeiro lugar precisamos conhecer as soluções possíveis para as relações de dispersão do sólido, o que pode ser obtido baseado no nosso estudo realizado até agora. A seguir, precisamos conhecer a ocupação desse espectro de frequências. Isto é, qual é a ocupação dos modos de vibração que o sólido possui, uma vez em equilíbrio térmico com o ambiente no qual se encontra. Finalmente, se queremos interferir no sólido, precisamos aprender como ocorre a redistribuição da energia no sólido, isto é, como a ocupação dos modos de vibração é alterada pela perturbação e como ela *termaliza* após a perturbação ter cessado. Não esquecendo que até agora estamos nos concentrando apenas na dinâmica da rede e tudo que se refere

a seguir estará limitado a essa parte do problema, sabendo que posteriormente teremos que levar em consideração a contribuição eletrônica.

6.1 Densidade de Estados

Para compreendermos as dificuldades que encontraremos e buscarmos uma metodologia adequada, vamos considerar o cálculo da energia total do sólido. Para isso, temos que calcular,

$$E_{sólido} = \sum_{\lambda} \sum_{\vec{q}} U_{\lambda, \vec{q}} P_{\lambda}(\vec{q}) \quad (4)$$

onde $P_{\lambda}(\vec{q})$ é a probabilidade de ocupação do modo λ, \vec{q} , que poderíamos ter escrito também na forma $n_{\lambda}(\vec{q})$, mas optamos por distinguir a probabilidade de ocupação do número de ocupação do modo. A dificuldade em equações do tipo 4 está no cálculo das somatórias $\sum_{\vec{q}}$, que envolvem um grande número de estados. Para lidarmos com esse tipo de soma, a primeira estratégia que somos tentados a realizarmos é transformá-la em uma integral. Isso é possível, mas deve ser feito com cuidado. Já verificamos que o espaço recíproco é discreto, consequência da simetria de translação e da dimensão finita do cristal. Vamos relembrar esses resultados, sempre considerando a condição de contorno periódica de Born-von Karman, cientes que para um tratamento de sólidos de dimensões reduzidas (nanométricos, por exemplo), a interface precisa ser tratada explicitamente. O que buscamos é transformar a somatória em uma integral, eventualmente, em uma integral na energia (ou frequência),

$$E_{sólido} \longrightarrow \sum_{\lambda} \int d\omega \dots U_{\lambda}(\omega) P_{\lambda}(\omega) \quad (5)$$

O que nos falta na eq. 5 é uma expressão que nos dá o número de estados existentes com uma certa energia (frequência) ω . Essa grandeza escreve-se em geral por $D(\omega)$ e é a *densidade de estados*. Essa grandeza pode ser definida na forma,

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} \quad (6)$$

onde N é o número de modos existentes. Essencialmente, queremos olhar para o sistema conhecendo o número de estados por unidade de energia no lugar do número de estados por vetor de onda.

Vamos iniciar nossa análise em uma dimensão, onde os vetores de onda do espaço recíproco estão limitados aos valores,

$$q = \frac{m}{N} \frac{2\pi}{a} \quad \text{onde } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{ com } q \text{ limitado a } \pm \frac{\pi}{a} \quad (7)$$

ou seja, temos um estado para cada intervalo $2\pi/L = 2\pi/aN$ do espaço recíproco. O volume da zona de Brillouin é $2\pi/a$ e a densidade no espaço recíproco é $\frac{1}{N} \frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{L}$. Temos N valores possíveis para o vetor de onda, onde

N é o número de células primitivas do espaço real. Vamos prosseguir com nossa análise em uma dimensão e depois estendê-la para três dimensões. Inicialmente, sabendo que cada ponto do espaço recíproco, \vec{q} está associado a uma unidade de volume $2\pi/L$, onde $L = Na$, podemos transformar a somatória em uma integral em \vec{q} ,

$$\sum_q U_q = \frac{L}{2\pi} \int dq U(q) \quad (8)$$

da mesma forma, muitas vezes temos que lidar com funções delta-Dirac. Nesse caso, mantendo a mesma consistência, temos,

$$\delta_{q,k} \longrightarrow \frac{2\pi}{L} \delta(q - k) \quad (9)$$

O número de estados existentes em um intervalo Δq do espaço recíproco é,

$$\begin{aligned} \text{no. de estados} &= \frac{L}{2\pi} \Delta q = \frac{L}{2\pi} dq = \frac{L}{2\pi} d\omega \left(\frac{dq}{d\omega} \right) \\ &= \frac{L}{2\pi} \frac{d\omega}{(d\omega/dq)} = \frac{L}{2\pi} \frac{d\omega}{v_g} \end{aligned} \quad (10)$$

de onde podemos escrever,

$$D(\omega)d\omega = \frac{dN}{d\omega} d\omega = \frac{L}{2\pi} \frac{d\omega}{(d\omega/dq)} \quad (11)$$

Podemos agora escrever a eq. 5 na forma,

$$E_t = \sum_\lambda \sum_q U_q = \frac{L}{2\pi} \sum_\lambda \int D(\omega) U(\omega) d\omega \quad (12)$$

onde, por simplicidade, deixamos de lado a probabilidade de ocupação. Voltaremos a ela posteriormente.

É interessante analisar a densidade de estados a luz das relações de dispersão. Para a cadeia diatômica unidimensional, vemos que a velocidade de grupo anula-se no extremo da zona de Brillouin para o ramo acústico e na origem e nos extremos da zona de Brillouin para o ramo óptico. Consequentemente, a densidade de estados apresenta uma singularidade nesses pontos. Essas singularidades tem o nome de *singularidades de van Hove* (físico belga, Léon van Hove estudou a densidade de estados de fônons - ref. L. Van Hove, "The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal," Phys. Rev. **89**, 1189–1193 (1953)), e representam regiões importantes porque apresentam uma grande concentração de estados em uma pequena região de energia (frequência). Em sistemas unidimensionais, podemos ter regiões de máximo e mínimo da relação de dispersão, as quais produzem dois tipos de singularidades, representadas na fig. 1. A densidade de estados para a cadeia diatômica unidimensional está representada na fig. .

1 Dimensions

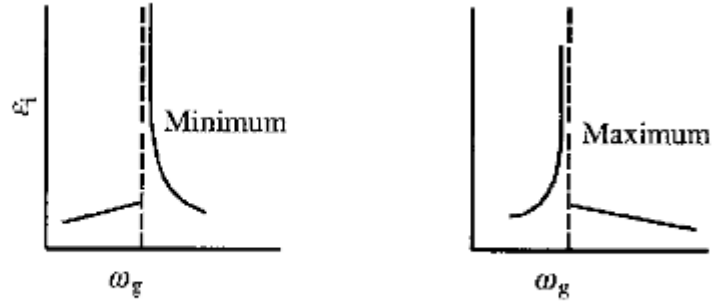


Figure 1: Singularidades de van Hove em uma dimensão.

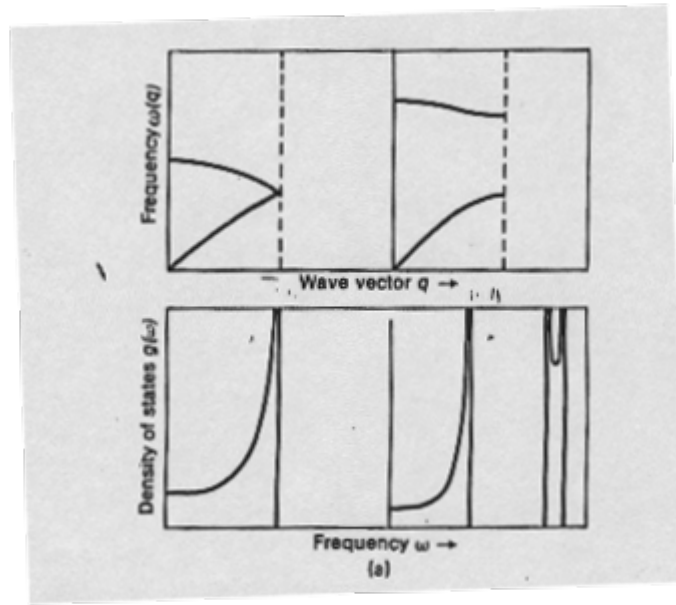


Figure 2: Densidade de estados dos fônons para uma cadeia diatômica unidimensional.

Vamos agora estender para o caso de três dimensões. Inicialmente, vamos relembrar os resultados para a condição de contorno de Born-von Karman. Para simplificar, consideraremos uma rede cúbica, sabendo que a extensão para uma rede qualquer é imediata. Os vetores de onda se escrevem na forma discretizada,

$$\vec{q} = \frac{m_1}{N_1} \frac{2\pi}{a_1} + \frac{m_2}{N_2} \frac{2\pi}{a_2} + \frac{m_3}{N_3} \frac{2\pi}{a_3} \quad \text{onde } m_i = 0, 1, 2, \dots, N_i \quad (13)$$

onde $N = N_1 N_2 N_3$ é o número de vetores do espaço recíproco na primeira zona de Brillouin e é o número de células unitárias no espaço real que compõe o sólido. O volume associado a um vetor do espaço recíproco é $(2\pi)^3/V$, onde V é o volume do cristal. A passagem de uma somatória em \vec{q} para uma integral em \vec{q} , em três dimensões, fica,

$$\sum_{\vec{q}} U(\vec{q}) \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} U(\vec{q}) \quad (14)$$

Nosso interesse agora é integrarmos na frequência (ou energia). Para isso, vamos calcular o número de estados em certo intervalo de frequências $d\omega$,

$$\text{no. de estados com frequência entre } \omega \text{ e } \omega+d\omega = D(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\omega}^{\omega+d\omega} d\vec{q} \quad (15)$$

Vamos reescrever essa integral utilizando a superfície de frequência constante - a qual, obviamente, depende da relação de dispersão do sólido. Para isso, com o auxílio da fig. 3 (em duas dimensões, para simplificar) para visualização, escrevemos o elemento de volume $d\vec{q}$ em um elemento da superfície de frequência constante, $d\vec{S}_\omega$, e um elemento de comprimento perpendicular a essa superfície, $d\vec{q}_\perp$:

$$d\vec{q} = d\vec{S}_\omega d\vec{q}_\perp \quad (16)$$

Mas,

$$d\omega = \vec{\nabla}_{\vec{q}}\omega(\vec{q}) \cdot d\vec{q} = \left| \vec{\nabla}_{\vec{q}}\omega(\vec{q}) \right| d\vec{q}_\perp \quad (17)$$

e podemos escrever a densidade de estados na forma,

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} d\omega \int_{\omega=const} \frac{d\vec{S}_\omega}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{q}}\omega \right|} \quad (18)$$

Novamente, encontramos o resultado do caso unidimensional, com a densidade de estados relacionada com o inverso da velocidade de grupo. As regiões onde a dispersão é plana apresentam singularidades de van Hove. Para dimensões maiores que um, no entanto, em geral, essas singularidades são integráveis. A figura 4 mostra as singularidades de van Hove para duas e três dimensões.

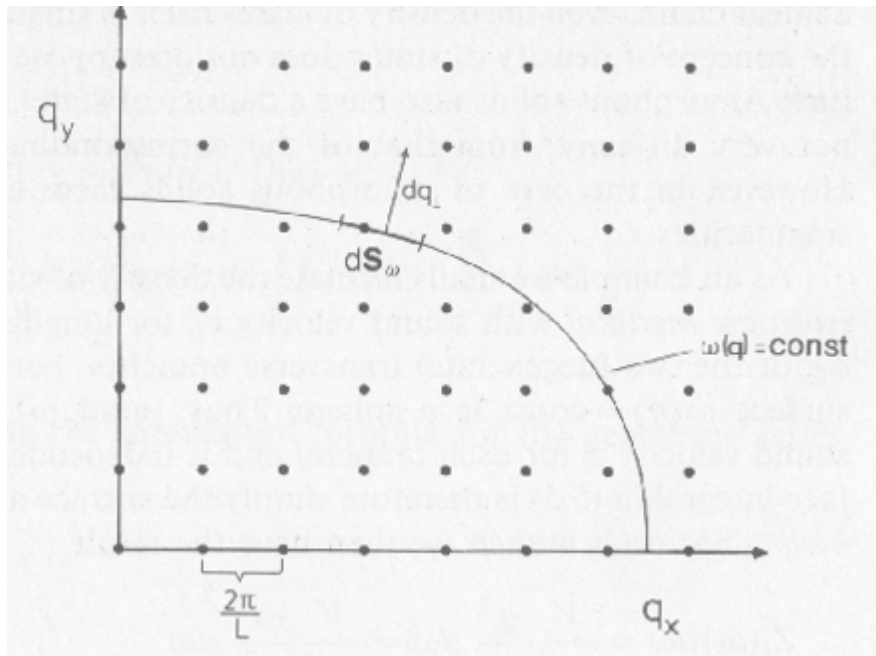


Figure 3: Valores permitidos do vetor de onda \vec{q} no espaço recíproco para uma rede cúbica (apenas duas dimensões são mostradas). L é a periodicidade no espaço real. (Extraído da ref. 2)

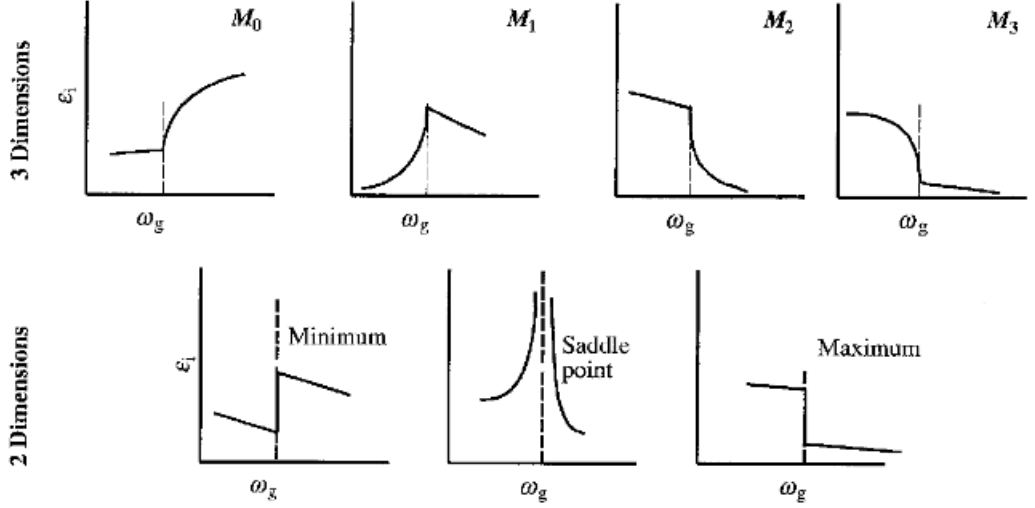


Figure 4: Singularidades de van Hove em duas e três dimensões. Para duas dimensões, além dos pontos de mínimo e máximo, já presentes em uma dimensão (fig. 1), temos também um ponto de sela. Em três dimensões as singularidades são classificadas pelo número de segundas derivadas negativas (M_0 não tem segunda derivada negativa e, portanto, é um ponto de mínimo, e assim por diante). Nesse caso, são possíveis dois pontos de sela, M_1 e M_2 . Finalmente, M_3 possui três segundas derivadas negativas e é um ponto de máximo.

Podemos escrever a densidade de estados, $D(\omega)$, de outra forma. Para isso, basta fazermos,

$$\begin{aligned}
 E_t &= \sum_{\lambda} \sum_{\vec{q}} U_{\lambda}(\vec{q}) = \sum_{\lambda} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} U_{\lambda}(\vec{q}) \\
 &= \sum_{\lambda} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\omega \int d\vec{q} \delta(\omega - \omega_{\lambda}(\vec{q})) U_{\lambda}(\omega) \\
 &= \sum_{\lambda} \int d\omega D_{\lambda}(\omega) U_{\lambda}(\omega)
 \end{aligned} \tag{19}$$

de onde escrevemos,

$$D_{\lambda}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \delta(\omega - \omega_{\lambda}(\vec{q})) \tag{20}$$

onde optamos por separar a densidade de estados de cada ramo, embora isso não seja necessário, podendo simplesmente incluir a soma na densidade de estados total. Note também que não fomos consistentes na posição do fator

$V/(2\pi)^3$. De fato, podemos incluí-lo na definição da densidade de estados ou deixá-lo explícito no cálculo. O importante é que utilizemos o mesmo de forma consistente, sob o risco de “esquecê-lo”. A densidade de estados desempenha um papel fundamental na descrição dos sólidos. Ela será importante também na descrição dos estados eletrônicos. Ela pode ser definida também em sólidos não-cristalinos, desempenhando um papel importante na descrição dos sistemas amorfos. Devemos lembrar ainda que, para simplificar as expressões, deixamos de lado a somatória sobre os ramos, a qual deve ser introduzida no cálculo final.

Vamos analisar um exemplo para ilustrar a densidade de estados. Consideremos um *meio isotrópico elástico*, com velocidade do som c_L para as ondas longitudinais e c_T para as (duas) ondas transversais. Como o meio é isotrópico, para cada ramo, a superfície de frequência constante é uma esfera. Nesse caso,

$$|\vec{\nabla}_{\vec{q}}\omega_\lambda(\vec{q})| = c_\lambda$$

e a integral sobre a superfície constante nada mais é que a superfície da esfera de frequência constante, ou seja, $4\pi q^2$, onde $q = \omega/c_\lambda$, de onde temos,

$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega &= \frac{V}{(2\pi)^3}d\omega \sum_\lambda 4\pi q^2 \frac{1}{c_\lambda} = \frac{V}{2\pi^2}d\omega \sum_\lambda \frac{\omega^2}{c_\lambda^3} \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \omega^2 d\omega \end{aligned} \quad (21)$$

Podemos exemplificar a equivalência entre as expressões 18 e 20 nesse exemplo, calculando a densidade de estados utilizando a expressão 20 e com $\omega_\lambda = c_\lambda q$, temos,

$$\begin{aligned} D(\omega) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_\lambda \int d\vec{q} \delta(\omega - c_\lambda q) \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_\lambda 4\pi \int dq q^2 \delta(\omega - c_\lambda q) \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \sum_\lambda \frac{1}{c_\lambda^3} \int dx x^2 \delta(\omega - x) \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \omega^2 \end{aligned} \quad (22)$$

Essa densidade de estados aplica-se para as ondas acústicas próximas do centro de zona de Brillouin. Em princípio, ela cresce indefinidamente com a frequência. No entanto, sabemos que há uma frequência máxima, que limita o valor da densidade de estados. A frequência máxima existe também para o caso de sólidos não-cristalinos.

Vamos examinar alguns exemplos de sistemas mais complexos da densidade de estados para adquirirmos familiaridade. A figura 5 mostra a dispersão dos

fônons e a densidade de estados calculada para o *Al* (estrutura fcc), separando as contribuições dos fônons transversais e longitudinais para melhor comparação. Os dados experimentais foram obtidos por experimentos de espalhamento difusivo de raios X, onde a intensidade dos picos de espalhamento é afetada pelos fônons. Podemos observar nessa figura a existência de várias singularidades de van Hove, que podem ser associadas a dispersão dos fônons nessa rede.

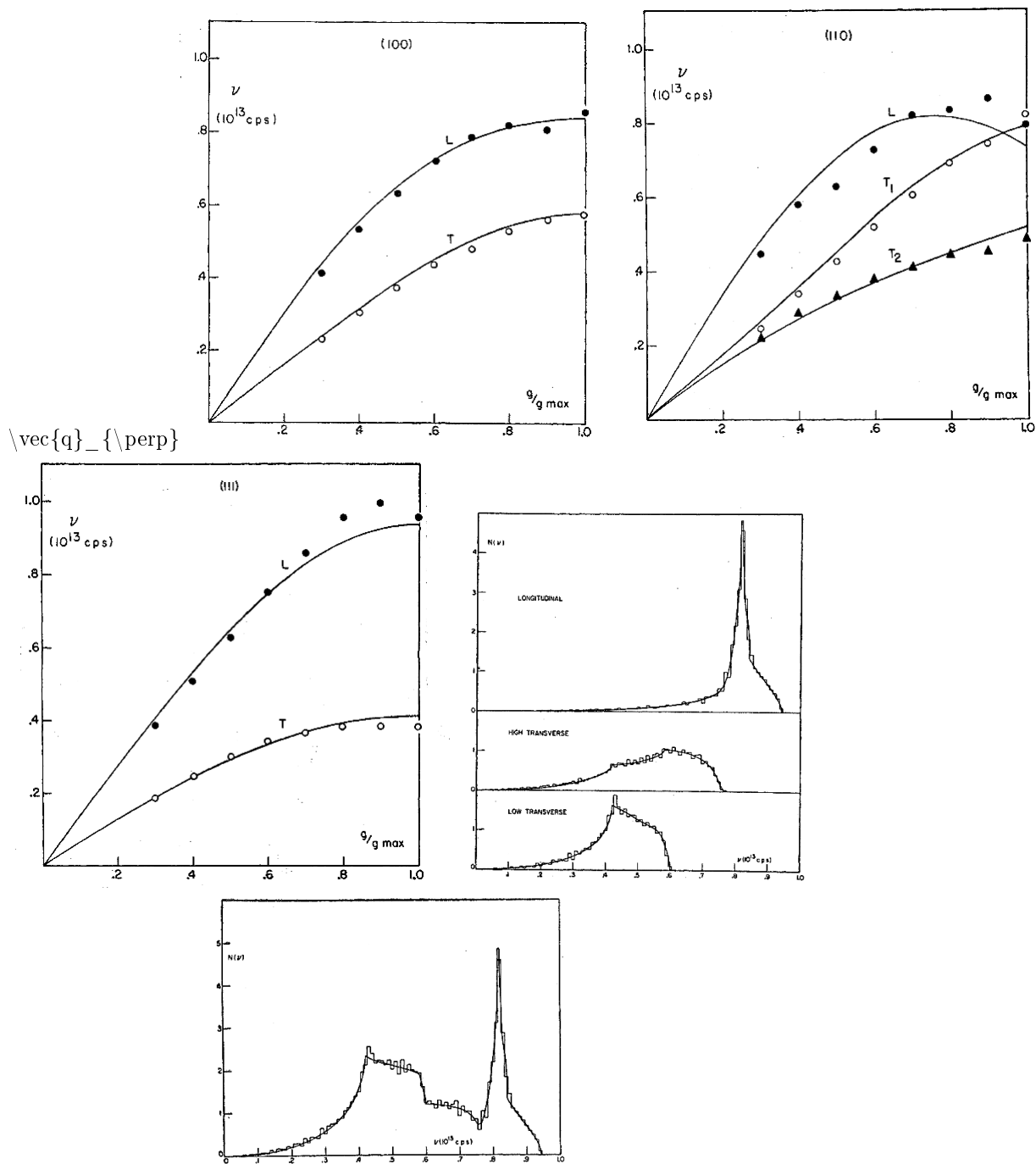


Figure 5: Dispersão dos fônons e densidade de estados do Al (estrutura fcc) separando a contribuição dos fônons longitudinais e transversais na densidade de estados para melhor comparação. Os círculos cheios e vazados representam dados experimentais e as curvas cheias resultados teóricos. Extraído de C.B. Walker, *X-Ray Study of Lattice Vibrations in Aluminium*, Phys. Rev. **103**, 547 (1956).

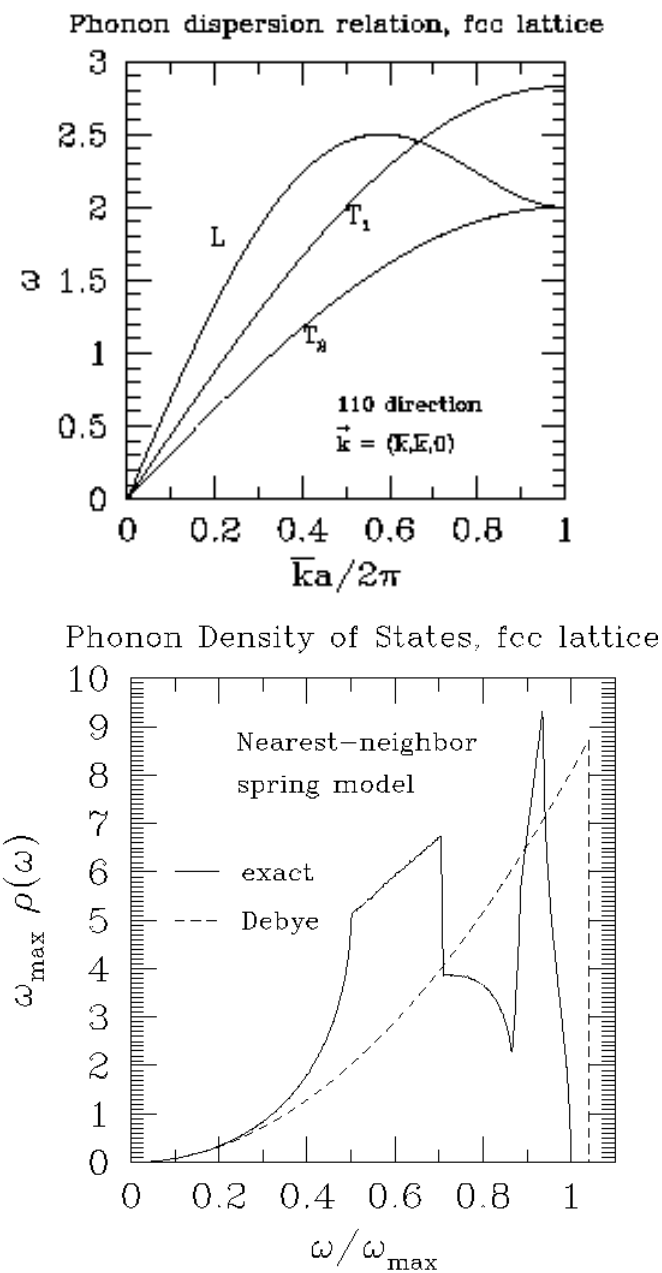


Figure 6: Dispersão dos fônons (superior) e densidade de estados (inferior) para uma rede fcc calculada com um modelo de interação harmônica entre primeiros vizinhos comparada com a aproximação de Debye. A frequência de corte no modelo de Debye é escolhida de forma que a integral sobre a curva seja igual a 3 e a frequência de Debye é escolhida para reproduzir a dispersão na região próxima do centro de zona de Brillouin. (extraído de http://physics.ucsc.edu/~peter/231/fcc_T1_phonon_DOS.html).

6.2 Distribuição dos fônons

Vamos agora examinar o estado do cristal quando este está em equilíbrio com o ambiente e, portanto, a uma certa temperatura T . A temperatura, como sabemos, reflete a energia interna do cristal e, portanto, o estado de movimento dos seus átomos. Em outras palavras, vibrações da rede existem e uma ocupação média dos modos de vibração possíveis deve ser encontrada para descrever o estado do cristal. Vamos considerar o sistema quantizado, isso é, com a energia do estado quântico expressa por,

$$E_{n_\lambda(\vec{q})} = \left(n_\lambda(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_\lambda(\vec{q}) \quad (23)$$

Para simplificar as expressões, vamos desprezar os índices e dependências funcionais em $n_\lambda(\vec{q}) \rightarrow n$. O sistema pode ser descrito por um *ensemble canônico*, e a probabilidade de ocupação de um estado é descrita pela *distribuição de Boltzmann*,

$$P_n \propto e^{-E_n/k_B T} \quad (24)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. A constante de proporcionalidade é encontrada com a condição de que o oscilador deve estar em um dos estados, ou seja,

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} P_n &= 1 \\ \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T} &= e^{-\hbar\omega/2k_B T} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\hbar\omega/2k_B T} \right)^2 \\ &= e^{-\hbar\omega/2k_B T} \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \end{aligned} \quad (25)$$

onde utilizamos o resultado da série geométrica,

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (26)$$

o que nos dá a probabilidade do *ensemble canônico*,

$$P_n = e^{-n\hbar\omega/k_B T} \left(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} \right) \quad (27)$$

Para conhecermos a ocupação média, $\langle n \rangle$, de cada modo de fônon, temos que calcular,

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n = \left(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T} \right) \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\hbar\omega/k_B T} \quad (28)$$

Para resolvermos a eq. 28, utilizamos,

$$\sum_{n=0}^{\infty} nx^n = \frac{\partial}{\partial x} \sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{1-x} = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (29)$$

de onde temos,

$$\langle n \rangle_T = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (30)$$

que é o valor médio de ocupação do modo ω , para o sistema em equilíbrio a uma temperatura T . Vamos analisar os casos extremos:

$$\begin{aligned} \text{para } T \rightarrow \infty, \langle n \rangle &= \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \approx \frac{1}{1 + \hbar\omega/k_B T + \dots - 1} = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \\ \text{para } T \rightarrow 0, \langle n \rangle &\approx e^{-\hbar\omega/k_B T} \approx 0 \end{aligned} \quad (31)$$

O resultado que obtivemos parte de uma distribuição em um *ensemble canônico*, para partículas *não-interagentes*, e onde não fizemos nenhuma restrição quanto ao número de partículas possíveis em cada estado. O resultado obtido é que os fônons obedecem a *estatística de Bose* e podemos dizer que os fônons são quase-partículas *bosônicas*, ou *bosons*.

Vamos ainda enfatizar a diferença entre a distribuição de probabilidade P_n e o valor médio $\langle n \rangle$. O primeiro, distribuição de Boltzmann, mede a probabilidade de uma única (quase-)partícula ocupar o estado particular, enquanto que o segundo, estatística de Bose, mede a ocupação média de (quase-)partículas não-interagentes em um certo estado que pode ser ocupado por qualquer número de partículas.

Podemos agora prosseguir no cálculo das propriedades térmicas do cristal. Sabemos como se procede a ocupação dos estados (densidade de estados) e como estes se distribuem quando em equilíbrio térmico (estatística de Bose).

6.3 Calor específico dos sólidos cristalinos

Resultado clássico. Vamos iniciar o cálculo do calor específico relembando o resultado clássico. Pelo teorema de equipartição de energia, cada grau de liberdade fornece em média uma energia de $\frac{1}{2}k_B T$. O modelo clássico, do final do século XIX para os sólidos, era de átomos presos entre si por molas. Dessa forma, cada átomo possui três graus de liberdade de energia cinética e três de energia potencial, e a energia do sistema era $3Nk_B T$. Consequentemente, o calor específico era simplesmente,

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} 3Nk_B T = 3Nk_B = 3nR \quad (32)$$

onde aqui n é o número de moles e R a constante universal dos gases. Esse é o resultado clássico de Dulong e Petit.

No que se segue, assumiremos sempre a aproximação quadrática para os potenciais. Consequentemente, o volume permanece constante. Logo, não há diferença entre os calores específicos a pressão constante e a volume constante.

Modelo de Einstein Embora não houvessem muitos dados sobre os calores específicos dos sólidos, já havia medidas para o diamante em temperaturas até 50 K, em 1907, que mostravam uma diminuição rápida do valor de c_v a medida que a temperatura baixava. A primeira tentativa para interpretar esses resultados foi feita por Einstein, seguindo a hipótese de Planck, utilizada para a lei de radiações. Einstein assume uma única frequência de oscilação para os osciladores que compõe o sólido, ω_0 . Dessa forma, a energia do sólido composto por N osciladores, é,

$$E_t = 3N \langle n \rangle \hbar\omega_0 = \frac{3N\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} \quad (33)$$

e o calor específico é,

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3N\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1)^2} \quad (34)$$

Podemos chegar ao mesmo resultado utilizando a densidade de estados. Para o modelo de Einstein, temos,

$$D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_0) \quad (35)$$

e, utilizando 19, temos,

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{\partial}{\partial T} \int d\omega D(\omega) \langle n \rangle E(\omega) = \frac{\partial}{\partial T} \int d\omega 3N\delta(\omega - \omega_0) \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \\ &= \frac{\partial}{\partial T} 3N \frac{\hbar\omega_0}{e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1} = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_0/k_B T}}{(e^{\hbar\omega_0/k_B T} - 1)^2} \end{aligned} \quad (36)$$

Vamos analisar o resultado do modelo de Einstein para os casos extremos. Para altas temperaturas, temos,

$$\begin{aligned} c_v(T \rightarrow \infty) &= 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{1 + \hbar\omega_0/k_B T}{(1 + \hbar\omega_0/k_B T - 1)^2} \right) \\ &= 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{1}{(\hbar\omega_0/k_B T)^2} \right) = 3Nk_B = 3nR \end{aligned} \quad (37)$$

que recupera o valor clássico, como era esperado. Para baixas temperaturas, temos,

$$c_v(T \rightarrow 0) = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 e^{-\hbar\omega_0/k_B T} \quad (38)$$

Esse resultado vai para zero muito rapidamente (a exponencial domina sobre o termo $1/T^2$), não satisfazendo os dados experimentais.

A frequência do modelo de Einstein podia ser obtida comparando com os valores experimentais do calor específico. No entanto, levando o modelo mais adiante, se os átomos vibrassem a uma única frequência, era de se esperar que houvesse uma radiação emitida com essa frequência. Esse era o caso do diamante, que possuía uma linha espectral em $11 \mu m$ ($\implies \omega_0 = 1,71 \times 10^{14} s^{-1}$). A figura 7 mostra o calor específico do diamante calculado pelos modelos de Einstein e Debye e os resultados experimentais obtidos por Touloukian e Buyco em 1970. Interessante é observar os dados experimentais destacados e que refletem o conhecimento experimental existente na época que Einstein introduziu seu modelo. Como vemos, os resultados são bastante bons, só vindo a falhar quando se obtém resultados experimentais a temperaturas mais baixas.

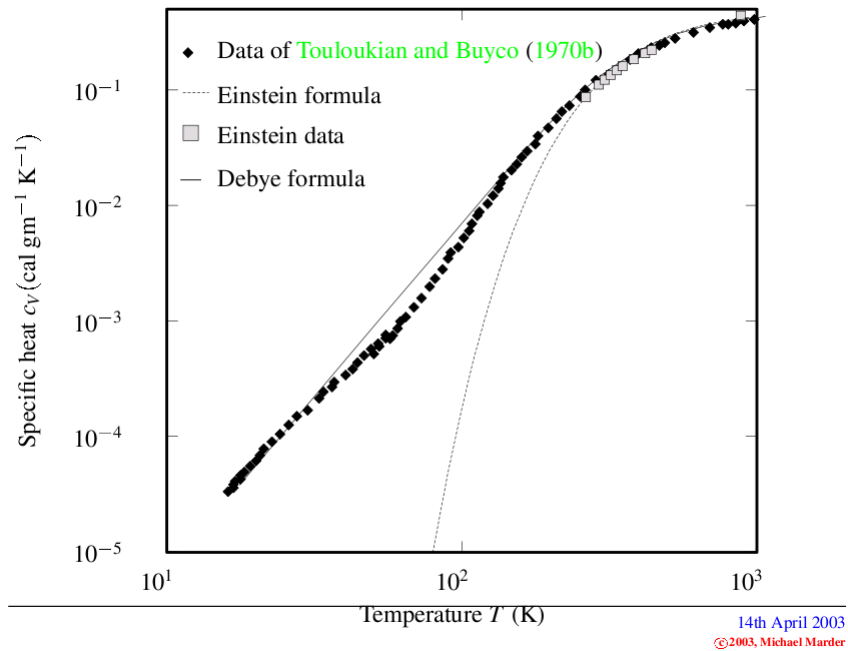


Figure 7: Calor específico do diamante conforme calculado pelos modelos de Einstein e Debye comparado com dados experimentais obtidos na época de Einstein (1907) e por Touloukian e Buyco em 1970. Extraído de Marder, ref. 1.

Modelo de Debye O modelo de (Peter) Debye procura avançar em relação ao modelo de Einstein. Debye faz a suposição que a dispersão dos fônons no cristal é proporcional ao vetor de onda, sendo que a constante de proporcionalidade é a velocidade do som. Essa hipótese, como sabemos, é válida para frequências próximas do zero (grandes comprimentos de onda). A segunda hipótese de Debye é que há uma frequência de corte, ω_D . A origem dessa frequência é que para N átomos devem existir N modos de vibração, ou seja, uma vez que todos os modos foram percorridos, não há mais valores possíveis de \vec{q} . Podemos

encontrar a frequência de corte de Debye, portanto, calculando o número total de modos, a partir da relação de dispersão $\omega = cq$:

$$\begin{aligned}
3rN &= \int d\omega D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \\
&= \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega_D^3}{3} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \\
\Rightarrow \omega_D^3 &= 18\pi^2 \frac{N}{V} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right)^{-1}
\end{aligned} \tag{39}$$

onde consideramos que todos os ramos possuem a mesma frequência de corte. Embora essa hipótese não pareça razoável, devido às diferentes dispersões, ela mostra ser mais precisa quando comparada com os resultados experimentais. Conhecendo ω_D , podemos agora calcular o calor específico. Para isso, calculamos inicialmente a energia térmica,

$$\begin{aligned}
E_t &= \int d\omega D(\omega) \langle n(\omega) \rangle \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \omega^2 \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \\
&= 9N \frac{1}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}
\end{aligned} \tag{40}$$

O calor específico é,

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} E_t = 9N \frac{1}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{(\hbar\omega^4/k_B T^2) e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \tag{41}$$

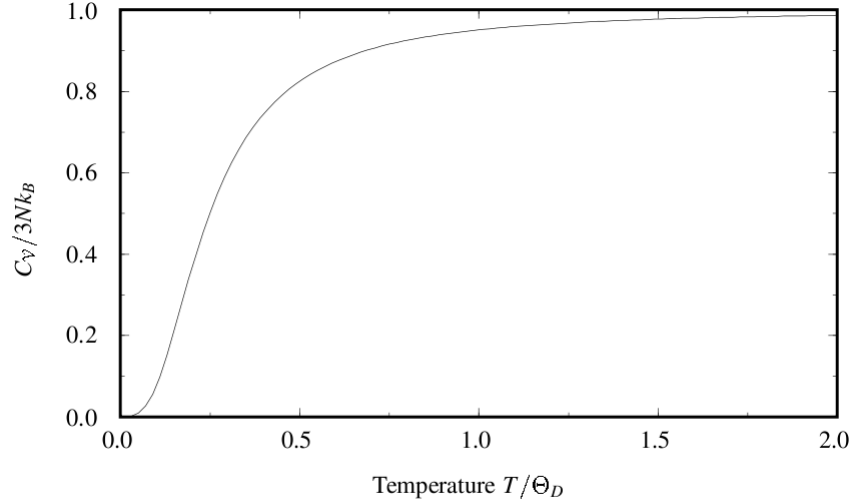
e introduzindo a temperatura de Debye,

$$\hbar\omega_D = k_B \Theta_D \tag{42}$$

e escrevendo $y = \hbar\omega/k_B T$ (e $y_D = \hbar\omega_D/k_B T = \Theta_D/T$),

$$c_v = 9N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{y_D} dy \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} \tag{43}$$

que é o calor específico de Debye. O resultado está representado na fig. 8. Uma comparação com resultados experimentais foi mostrada na fig. 7 para o diamante, onde vemos a boa concordância. Um dos sucessos do modelo de Debye é que a característica dos materiais está expressa na temperatura de Debye, tendo o mesmo comportamento para todos os sólidos cristalinos. A temperatura de Debye está associada a rigidez do sólido, por meio de suas ligações químicas (que determina $\hbar\omega$), a velocidade do som no material e a densidade do material (isso pode ser verificado escrevendo explicitamente a expressão para Θ_D).



[Data, Dolling and Cowley (1966)]

Figure 8: Calor específico no modelo de Debye. Extraído do Marder (ref. 1).

Vamos agora examinar os casos extremos para o modelo de Debye. Para altas temperaturas, $k_B T \gg \hbar \omega_D$, e $T \gg \Theta_D$ (ou seja, $y_D = \Theta_D/T \ll 1$), e temos,

$$\begin{aligned}
 c_v(T \rightarrow \infty) &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{y_D} dy \frac{y^4}{(1+y-1)^2} \\
 &= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 = 3Nk_B
 \end{aligned} \tag{44}$$

e recuperamos a aproximação clássica, independente do material (isto é, independente de Θ_D). Para baixas temperaturas, podemos escrever $y_D \rightarrow \infty$. Temos então,

$$c_v(T \rightarrow 0) = 9N \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty dy \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} \tag{45}$$

onde a integral tem que ser calculada numericamente. Para isso, escrevemos,

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty dy \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} &= \int_0^\infty dy y^3 \frac{\partial}{\partial s} \frac{(-1)}{e^{sy} - 1} = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{-1}{s^4} \right) \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\
 &= 4 \int_0^\infty dx x^3 \sum_{p=1}^\infty e^{-px} = 4 \sum_{p=1}^\infty \int_0^\infty dx x^3 e^{-px}
 \end{aligned}$$

$$= 4 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{6}{p^4} = 24 \left(\frac{\pi^4}{90} \right) = \frac{4\pi^4}{15} \quad (46)$$

de onde temos,

$$c_v(T \rightarrow 0) = 3Nk_B \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (47)$$

que nos dá a dependência correta em T^3 para o calor específico. Devíamos esperar uma boa concordância para o modelo de Debye para baixas temperaturas. Isso porque nesses casos a ocupação dos modos ópticos, quando existentes, deve ser baixa e os modos acústicos com maior ocupação são os de mais baixa energia, quando a dispersão é linear em boa aproximação. O intervalo de temperatura para o qual essa aproximação é válida é baixo, no entanto. Se extrairmos o valor da temperatura de Debye comparando com os dados experimentais a baixas temperaturas, o calor específico a altas temperaturas não dá o valor correto.

A figura 9 mostra a comparação do modelo de Debye para baixas temperaturas para o sódio e a prata. Na tabela 1 a temperatura de Debye para alguns elementos é apresentada. A temperatura de Debye é da ordem de 30%-50% da temperatura de fusão dos elementos. Ou seja, quando nos aproximamos do limite clássico, a aproximação harmônica começa a falhar e é necessário levar em consideração termos anarmônicos para uma descrição mais precisa do calor específico.

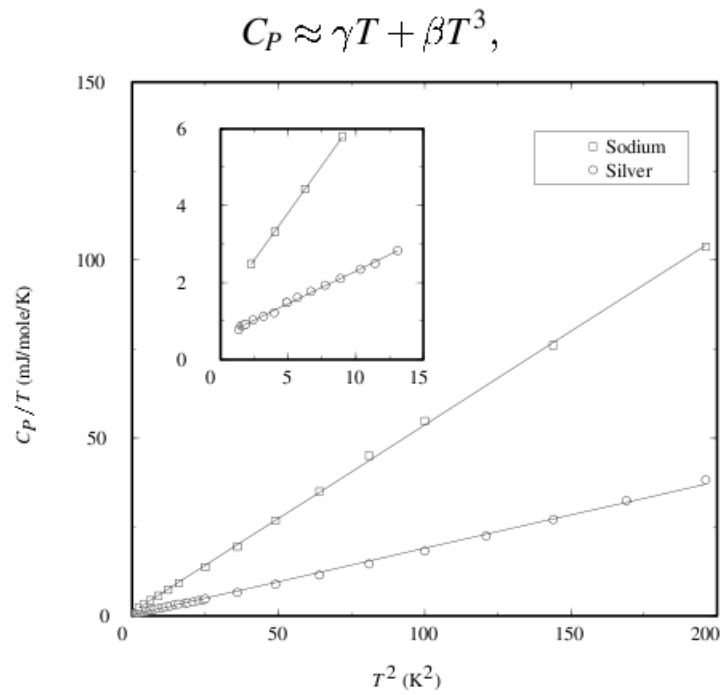


Figure 9: Calor específico do sódio e da prata comparado com o modelo de Debye para temperaturas da ordem de $T \approx \Theta_D \sqrt{\Theta_D/T_F}$, $10K$. A contribuição eletrônica também está incluída. Extraído de Marder (ref. 1).

El.	Θ_D	El.	Θ_D	El.	Θ_D	El.	Θ_D
Am	121	Eu	118	Na	157	Sm	169
Ar	92	Fe	477	Nb	276	Sn	199
Ag	227	Ga	325	Nd	163	Sr	147
Al	433	Ge	373	Ne	74.6	Ta	245
As	282	Gd	182	Ni	477	Tb	176
Au	162	H	122	Np	259	Te	152
Ba	111	He	34-108	Os	467	Th	160
Be	1481	Hf	252	Pa	185	Ti	420
Bi	120	Hg	72	Pb	105	Tl	78.5
B	1480	Ho	190	Pd	271	Tm	200
C(gr)	412	I	109	Pr	152	U	248
C(dia)	2250	In	112	Pt	237	V	399
Ca	229	Ir	420	Pu	206	W	383
Cd	210	K	91.1	Rb	56.5	Xe	64.0
Ce	179	Kr	71.9	Re	416	Y	248
Co	460	La	150	Rh	512	Yb	118
Cr	606	Li	344	Ru	555	Zn	329
Cs	40.5	Lu	183	Sb	220	Zr	290
Cu	347	Mg	403	Sc	346		
Dy	183	Mn	409	Se	153		
Er	188	Mo	423	Si	645		

Table 1: Temperaturas de Debye para alguns elementos. Extraído de Marder (ref.1).

Muitas vezes, para situações complexas, é usual utilizar o modelo de Einstein para os modos ópticos e o modelo de Debye para os modos acústicos. As frequências de Einstein e de Debye são utilizadas para melhor simular os dados experimentais. Esses modelos, embora possam falhar quando comparados mais detalhadamente com o experimento, têm a vantagem de serem simples, permitindo cálculos de situações mais complexas.

6.4 Efeitos Anarmônicos

Até aqui, estudamos a dinâmica da rede limitando a interação entre os átomos à aproximação de segunda ordem. Os resultados obtidos permitiram determinar as relações de dispersão das vibrações da rede, identificados com os fônons, quase-partículas úteis na descrição quando quantizamos o problema. Com essas foi possível estudar o calor específico dos materiais bem como obter uma informação importante no conhecimento dos materiais que é a densidade de estados da dinâmica da rede. O sucesso nesses resultados e as energias envolvidas mostram que a aproximação harmônica é justificável. No entanto, muitos efeitos não podem ser descritos nessa aproximação, sendo necessário levar em consideração termos de ordem superior. O primeiro desses termos é o termo de terceira ordem, que domina os efeitos anarmônicos em materiais onde esse termo não se

anula (devido às propriedades de simetria), ou termos de quarta ordem, quando esse for o primeiro termo de ordem superior não-nulo. Alguns dos problemas que exigem ir além da aproximação quadrática são:

- o calor específico a alta temperatura satura a um valor acima do valor experimental. A correção para esse resultado vem dos termos anarmônicos;
- a largura dos picos de espalhamento de neutrons é uma medida dos termos anarmônicos nos processos de interação de um fônon;
- efeitos difusivos no espalhamento de raios X tem contribuição anarmônica;
- as forças entre os átomos do cristal não dependem da temperatura ou da pressão e, conseqüentemente, um cristal harmônico tem seu tamanho, em equilíbrio, independente da temperatura; a dilatação só pode ser explicada com a inclusão dos efeitos anarmônicos;
- as ondas de vibração não se alteram com o tempo, sendo soluções estacionárias o cristal permanece indefinidamente em um determinado estado;
- a condutividade térmica de um sólido isolante harmônico é infinita; os termos anarmônicos limitam-na promovendo a colisão entre fônons;
- elétrons relaxam mais rapidamente interagindo com os fônons ópticos (quando existentes); esses conduzem mal o calor, por possuírem baixa velocidade de grupo; a interação entre os fônons faz com que os fônons acústicos conduzam a energia para a superfície onde ela é transferida para o banho térmico.

A introdução dos termos de ordem superior não nos impede de buscarmos soluções estacionárias. No entanto, a inclusão desses termos pode mostrar-se instável, impedindo uma solução estacionária estável. Em alguns casos, essas soluções existem, são os *sólitons*, oscilações não-lineares de sólidos não-homogêneos. Em termos de descrição da dinâmica pelos fônons, os termos de ordem superior correspondem às colisões entre os fônons. Esses termos decrescem monotonicamente, em geral, o que é de se esperar em colisões múltiplas. As interações - colisões - entre os fônons dependem das propriedades de simetria do cristal e, muitas vezes, os termos de ordem superior podem ter valores da mesma ordem do termo quadrático. Vamos analisar alguns desses efeitos: *a expansão térmica e a condução de calor por fônons*.

6.4.1 Expansão Térmica

A importância de entendermos a expansão térmica é enorme. Do ponto de vista prático, a variação de tamanho e forma dos objetos quando há um resfriamento ou aquecimento do sistema coloca problemas consideráveis para engenheiros. O problema da expansão das seções de pavimentação das estradas nos países do hemisfério norte, onde é utilizado cimento, e a variação de temperatura pode ser considerável devido o forte inverno, exige preparações adequadas. A variação

com a temperatura de partes dos motores coloca problemas significativos para o bom funcionamento dos mesmos. Em aplicações mais específicas, muitos dos instrumentos científicos de ponta exigem grande estabilidade, principalmente quando queremos observar pequenas estruturas, como sistemas nanométricos. Um dos requisitos das novas fontes de luz (síncrotron, por exemplo) ou microscopias de alta resolução, é a alta estabilidade mecânica (no caso dos síncrotrons), o que só pode ser alcançado, entre outros, com a estabilidade térmica, exigência necessária para as microscopias eletrônicas de alta resolução. Essas exigências chegam ao nível de se exigir estabilidade térmica de 1 °C por longos períodos (horas).

Vamos inicialmente mostrarmos que a expansão térmica tem origem nos termos anarmônicos. Para isso, vamos considerar o caso mais simples, de dois átomos ligados por uma mola, com um termo quadrático e um termo cúbico

$$U(x) = \frac{1}{2}kx^2 - gx^3$$

Utilizando a distribuição de Boltzmann, temos,

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-(K+U)/k_B T}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(K+U)/k_B T}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-(K+\frac{1}{2}kx^2-gx^3)/k_B T}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(K+\frac{1}{2}kx^2-gx^3)/k_B T}} \quad (48)$$

e, considerando pequenas oscilações e lembrando que o termo de energia cinética é quadrático, e que estamos na aproximação de pequenas oscilações,

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &\propto \int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-(K+\frac{1}{2}kx^2)} e^{gx^3} \approx \int_{-\infty}^{\infty} dx x (1 + gx^3) e^{-(K+\frac{1}{2}kx^2)} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-(K+\frac{1}{2}kx^2)} + \int_{-\infty}^{\infty} dx g x^4 e^{-(K+\frac{1}{2}kx^2)} \end{aligned} \quad (49)$$

o primeiro termo é nulo - o argumento da exponencial é simétrico, como era de se esperar. Já o segundo termo não se anula e é responsável por um deslocamento em relação ao valor médio quadrático.

Vamos agora analisar o problema sob o ponto de vista termodinâmico. Para isso, vamos primeiro considerar a equação de estado para o sólido. Partindo da 1a. lei da termodinâmica,

$$dQ = dU + PdV \quad (50)$$

e, para processos reversíveis,

$$\begin{aligned} dQ &= TdS \\ \Rightarrow dU &= TdS - PdV \end{aligned} \quad (51)$$

A energia livre do sistema se escreve,

$$F = U - TS \quad (52)$$

Para processos reversíveis, temos,

$$\begin{aligned} dF &= dU - SdT - TdS \\ \Rightarrow dF &= -SdT - PdV \end{aligned} \quad (53)$$

de onde extraímos que, para volume constante,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (54)$$

Mas,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - S - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \quad (55)$$

e, da equação 53, à temperatura constante, temos,

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (56)$$

Integrando a equação 55, temos,

$$S = \mathbb{C} + \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \quad (57)$$

como $S \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$ (3a. lei da termodinâmica), então, $\mathbb{C} = 0$, e temos a equação para a pressão,

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left[U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \right] \quad (58)$$

Assumindo que a aproximação harmônica (ou quase-harmônica, isto é, assumindo que os termos anarmônicos apenas alteram as frequências mas mantêm a mesma *forma* para a solução) é válida, temos,

$$U = U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda \vec{q}} \hbar \omega_{\lambda}(\vec{q}) + \sum_{\lambda \vec{q}} \frac{\hbar \omega_{\lambda}(\vec{q})}{e^{\hbar \omega_{\lambda}(\vec{q})/k_B T} - 1} \quad (59)$$

Substituindo na equação 58, pode-se mostrar que,

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left[U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda \vec{q}} \hbar \omega_{\lambda}(\vec{q}) \right] + \sum_{\lambda \vec{q}} \left[- \frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_{\lambda}(\vec{q}) \right] \frac{1}{e^{\hbar \omega_{\lambda}(\vec{q})/k_B T} - 1} \quad (60)$$

que é a equação de estado do cristal.

Pode-se mostrar que, para um cristal rigorosamente harmônico, as frequências de modo normal não dependem de uma mudança de volume (ver cap. 25 do Ashcroft-Mermin, ref. 3). Isto é uma generalização do resultado que mostramos anteriormente, que para um oscilador harmônico, as frequências de oscilação não dependem do volume e somente termos anarmônicos podem alterar a posição de equilíbrio. A pressão de equilíbrio a um certo volume não depende da temperatura.

Das propriedades das equações diferenciais parciais, podemos escrever,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T} \quad (61)$$

e, portanto, no cristal harmônico, o volume de equilíbrio não varia com a temperatura a uma pressão fixa.

Assumindo um cristal cúbico, para simplificar (equivalente no caso a um sistema isotrópico), o coeficiente de expansão térmica, α , é definido na forma,

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{3V} \frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T} = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (62)$$

onde escrevemos,

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \equiv \text{módulo de volume} \quad (63)$$

Portanto, para o cristal harmônico, α anula-se. Podemos determinar α para um cristal quase-harmônico utilizando a def. 62 e lembrarmos que para determinarmos α o cristal deve estar livre de tensões, ou seja,

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (64)$$

o que nos permite encontrar α em termos microscópicos. Para essa dedução, ver cap. 4 do Ibach&Luth (ref. 2).

Parâmetro de Grüneisen No cristal real, as frequências dos fônons dependem do volume devido aos termos anarmônicos, o que pode ser feito na aproximação quase-harmônica, onde assumimos que as frequências se alteram com esses termos mas mantêm a mesma forma para a energia total. Substituindo então a eq. 60 na eq. 62, temos,

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{\lambda \vec{q}} \left[-\frac{\partial}{\partial V} \hbar \omega_{\lambda}(\vec{q}) \right] \frac{\partial}{\partial T} n_{\lambda}(\vec{q}) \quad (65)$$

onde,

$$n_{\lambda}(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\hbar \omega_{\lambda}(\vec{q})/k_B T} - 1} \quad (66)$$

Retomando a expressão para o calor específico,

$$c_v = \frac{1}{V} \sum_{\lambda\vec{q}} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_\lambda(\vec{q})}{e^{\hbar\omega_\lambda(\vec{q})/k_B T} - 1} = \sum_{\lambda\vec{q}} \frac{\hbar\omega_\lambda(\vec{q})}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_\lambda(\vec{q}) \quad (67)$$

e definindo,

$$c_{v\lambda}(\vec{q}) = \frac{\hbar\omega_\lambda(\vec{q})}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_\lambda(\vec{q}) \quad (68)$$

e o *parâmetro de Grüneisen* para o modo $(\lambda\vec{q})$,

$$\gamma_{\lambda\vec{q}} = -\frac{V}{\omega_\lambda(\vec{q})} \frac{\partial \omega_\lambda(\vec{q})}{\partial V} = -\frac{\partial \log \omega_\lambda(\vec{q})}{\partial \log V} \quad (69)$$

e definindo o *parâmetro de Grüneisen*,

$$\gamma = \frac{\sum_{\lambda\vec{q}} \gamma_{\lambda\vec{q}} c_{v\lambda}(\vec{q})}{\sum_{\lambda\vec{q}} c_{v\lambda}(\vec{q})} \quad (70)$$

então,

$$\alpha = \frac{\gamma c_v}{3B} \quad (71)$$

Usando o modelo de Debye, que foi utilizado originalmente,

$$\begin{aligned} \gamma_{\lambda\vec{q}} &= \frac{\partial \log \omega_D}{\partial \log V} \\ \Rightarrow \gamma &= \gamma_{\lambda\vec{q}} = \frac{\partial \log \omega_D}{\partial \log V} \end{aligned} \quad (72)$$

O parâmetro de Grüneisen depende pouco da temperatura, tendendo a uma constante para $T \rightarrow 0$, e também para uma constante (diferente) para $T \gg T_D$. Nesses casos, a dependência de α com a temperatura é a mesma que a do calor específico:

$$\begin{aligned} \alpha &\sim T^3, \text{ para } T \rightarrow 0 \\ \alpha &\sim \text{constante para } T \gg T_D \end{aligned} \quad (73)$$

γ assume valores próximos de 1 nesses casos.

A proporcionalidade entre o calor específico e o coeficiente de expansão podem ser verificado na figura 10 para o *Al*. No entanto, para muitos materiais, essa situação não se aplica, podendo o coeficiente de Grüneisen mudar de sinal. Por exemplo, para estruturas não-cúbicas o coeficiente de expansão é diferente para direções paralelas e perpendiculares ao eixo *c*. Para estruturas com coordenação tetraédrica ele pode trocar de sinal, como mostra a fig. 11 (superior) para o *Si*. Ligas metálicas podem também apresentar resultados interessantes. O *Invar* (Fe-64% Ni-36%) além de apresentar mudança de sinal, apresenta uma

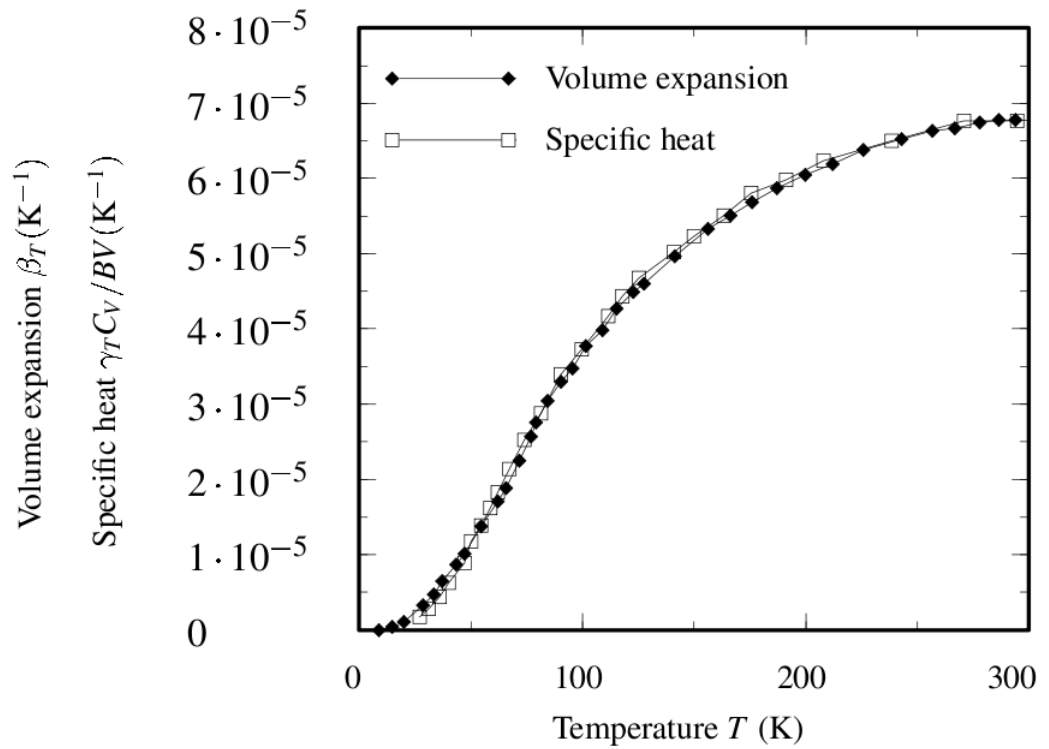


Figure 10: Comparação entre o calor específico c_v e o coeficiente de expansão cúbica β_T (para sistemas cúbicos, $\beta = 3\alpha$) para o alumínio. Para a comparação foi utilizado o valor do módulo de volume B igual a 77 Gpa e o parâmetro de Grüneisen γ_T de 2,2, obtido comparando o calor específico e o coeficiente de expansão a 300 K.

saturação a altas temperaturas, resultado da redução da ordem magnética com o aumento da temperatura, que contrapõe-se a tendência de aumentar o calor específico.

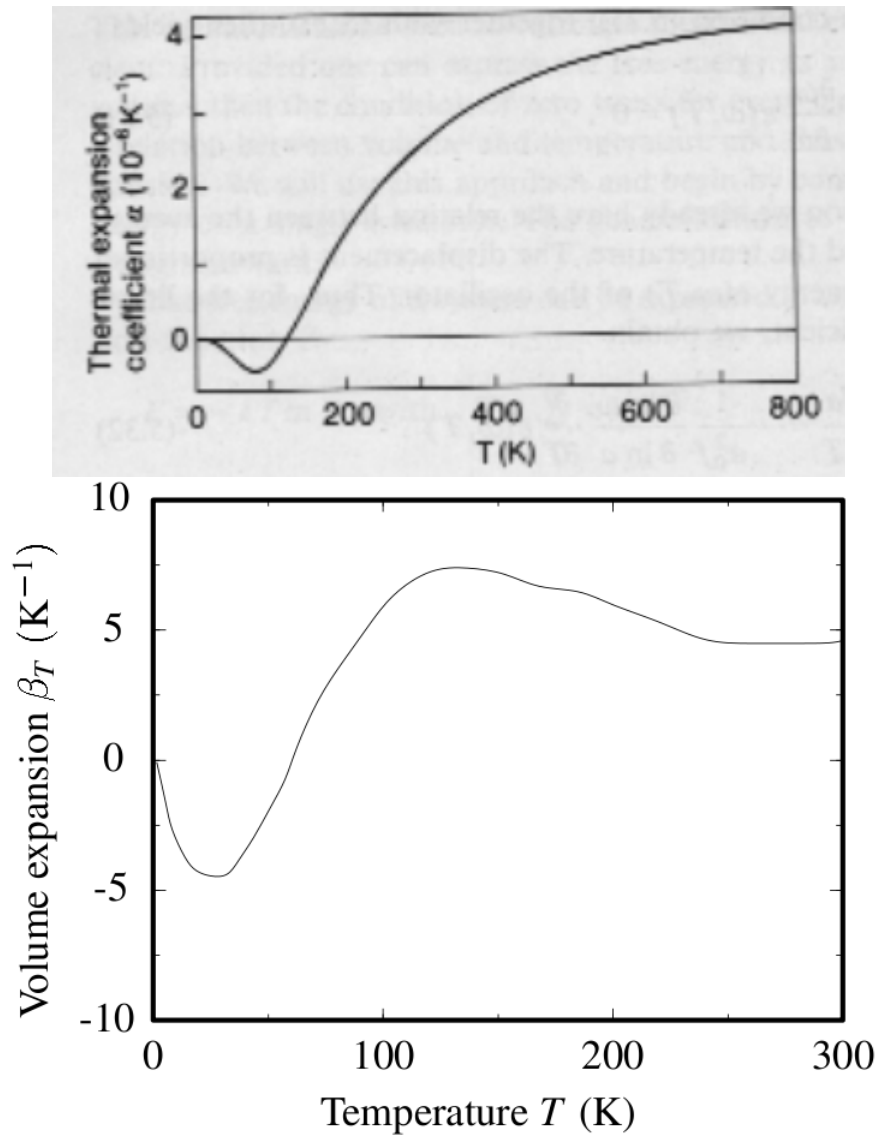


Figure 11: (superior) Coeficiente de expansão térmica para o *Si* (extraído do Ibach&Luth - ref. 2) e para (inferior) o *Invar* (liga de Fe-64% e Ni-36%) (extraído do Marder, ref. 1). Observe que para temperaturas ambientes o Invar mostra uma grande estabilidade com a temperatura, com seu coeficiente de expansão térmica saturando. Charles E. Guillaume recebeu o prêmio Nobel em 1920 pelo desenvolvimento do Invar.

6.4.2 Condutividade Térmica

Não vamos aprofundar a condutividade térmica. Para uma discussão mais detalhada, ver Ibach&Luth (ref. 2). Vamos apenas discutir aspectos qualitativos.

Em primeiro lugar, devemos lembrar que um modo normal com vetor de onda \vec{q} definido envolve o movimento de todos os íons do cristal e não pode descrever um estado localizado. Para isso, precisamos construir um pacote de onda em torno de um vetor de onda \vec{q} . No cristal harmônico os estados de fônons são estados estacionários. Se estabelecermos uma distribuição de fônons que transporta corrente térmica, essa distribuição não se altera com o tempo e a corrente térmica permanece constante. Um cristal harmônico teria condutividade térmica infinita. Na prática, vários fatores a limitam:

- imperfeições, impurezas, etc
- espalhamento na superfície
- distribuição de isótopos
- efeitos anarmônicos, levando ao espalhamento entre fônons

Os efeitos anarmônicos podem ser interpretados como espalhamento entre fônons. Um termo de ordem n no deslocamento iônico induz transições entre dois autoestados do Hamiltoniano harmônico tal que n números de ocupação de fônons são alterados. As leis de conservação nas colisões entre fônons se escrevem na forma,

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda\vec{q}} \hbar\omega_{\lambda}(\vec{q})n_{\lambda}(\vec{q}) &= \sum_{\lambda\vec{q}} \hbar\omega_{\lambda}(\vec{q})n'_{\lambda}(\vec{q}) \\ \sum_{\lambda\vec{q}} \vec{q}n_{\lambda}(\vec{q}) &= \sum_{\lambda\vec{q}} \vec{q}n'_{\lambda}(\vec{q}) + \vec{G} \end{aligned} \quad (74)$$

A condutividade térmica pode ser escrita na forma

$$\kappa = \frac{1}{3}c_v c^2 \tau \quad (75)$$

onde c é a velocidade dos fônons e τ é o tempo de relaxação dos fônons. É comum introduzir-se um único tempo de relaxação de fônons, o qual especifica a probabilidade por unidade de tempo de um fônons sofrer qualquer tipo de colisão.

Podemos analisar dois casos extremos:

$T \gg T_D$ Neste caso, o tempo de relaxação diminui com o aumento de temperatura uma vez que a probabilidade de espalhamento é maior quanto mais fônons estão presentes. Como c_v é aproximadamente constante (regime de Dulong-Petit), então é de se esperar que a condutividade térmica diminua com a temperatura a altas temperaturas (experimentalmente verifica-se que $\kappa \sim \frac{1}{T^x}$ onde $1 < x < 2$).

$T \ll T_D$ Neste caso, os fônons presentes têm $\omega_\lambda(\vec{q}) \ll \omega_D$ e $\vec{q} \ll \vec{q}_D$. A energia resultante da colisão é pequena em relação a $\hbar\omega_D$ e, conseqüentemente, os processos mais prováveis são aqueles envolvendo pequenos valores de \vec{q} e, portanto, $\vec{G} \cong 0$, em geral. Neste caso, o momento total do cristal se conserva.

Processos envolvendo \vec{G} são comumente chamados de *Umklapp* e processos não envolvendo \vec{G} são os processos *Normais*. Podemos dizer que *à temperaturas suficientemente baixas apenas os processos Normais ocorrem com uma frequência significativa enquanto que os processos Umklapp encontram-se bloqueados*.

Se apenas os processos Normais estão envolvidos, então o vetor de onda total dos fônons conserva-se. Se iniciamos com uma distribuição onde o momento do cristal é diferente de zero, então, colisões Normais não o levarão ao equilíbrio termodinâmico completo, mesmo que nenhum gradiente de temperatura esteja presente. Na ausência de processo Umklapp, a condutividade térmica de um cristal isolante é infinita. O que limita, em princípio, a condutividade térmica a baixas temperaturas, são os processos Umklapp que, com pequena probabilidade, ainda podem ocorrer.

Na prática, efeitos da superfície e defeitos dominarão a temperaturas suficientemente baixas, com a condutividade térmica dependendo da qualidade da amostra ou do tamanho da mesma.

References

- [1] M.P. Mader, **Condensed Matter Physics**, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [2] H. Ibach and Hans Lüth, **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**, Springer-Verlag, 2nd Ed., 1995.
- [3] Ashcroft and N. Mermin, **Solid State Physics**