



Teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



Instituto de Física Universidade de São Paulo



Aula 22 – 13/06

1º Semestre/2023



linhas pontilhadas \implies planos de átomos nas posições de equilíbrio linhas sólidas \implies planos de átomos quando deslocados u's \implies deslocamentos dos planos

onda transversal





Vibrações da Rede



<u>Cristais Tridimensionais</u>: Se existirem p átomos por célula primitiva, ocorrerão 3p ramos na relação de dispersão: 3 ramos acústicos e 3p - 3 ramos óticos. Se a dimensão do cristal for d, o número total de ramos é dp, o número de ramos acústicos é d e o número de ramos óticos é pd - d.



Curvas de dispersão ao longo de uma direção qualquer do espaço k para uma rede tridimensional com uma base de dois átomos por célula primitiva. As três curvas vermelhas (ramos acústicos) são lineares para valores de k muito pequenos. As três curvas verdes (ramos ópticos) são quase horizontais, indicando que a interação intra-celular é muito mais forte que a entre as células.



Quantização das Vibrações da Rede ou das Ondas Elásticas: Fônons



Para especificar a energia de um cristal harmônico composto por *N* íons, deve-se considerá-lo como 3*N* osciladores independentes. Cada modo de vibração, caracterizado por uma frequência, apresenta uma energia de vibração da rede que é quantizada. Um quantum de energia é chamado fônon, em analogia com o fóton para as ondas eletromagnéticas.

- > Ondas elásticas em um cristal \Rightarrow compostas por fônons
- \succ Vibrações térmicas da rede \Rightarrow fônons excitados termicamente
- > A energia de um modo elástico de frequência $\omega_{\vec{k},s}$ é $\mathcal{E}_{\vec{k},s} = \left(n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{\vec{k},s}$ (OH quântico)

 $n_{\vec{k},s} \Rightarrow$ número de excitação do modo normal com vetor de onda \vec{k} no ramo s e é restrito aos valores 0,1,2,...

Modo normal do ramo *s* com vetor de onda \vec{k} está em seu $n_{\vec{k},s}$ 'ésimo estado excitado \Rightarrow diz-se que existem $n_{\vec{k},s}$ fônons do tipo *s*, com vetor de onda \vec{k} , presentes no cristal, ou que o modo está ocupado por $n_{\vec{k},s}$ fônons.

Termo $(1/2)\hbar\omega_{\vec{k},s} \Rightarrow \acute{e}$ a energia de ponto zero do modo e cada modo de vibração \acute{e} um oscilador que estará excitado a um nível de energia $n_{\vec{k},s}\hbar\omega_{\vec{k},s}(\vec{k})$, ou seja, cada modo contém *n* fônos de energia $\hbar\omega$.

Estado do cristal inteiro \implies é especificado fornecendo os números de excitação para cada um dos 3N modos normais e a energia total é apenas a soma das energias dos modos normais individuais:

$$U = \sum_{\vec{k},s} \left(n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k},s}$$



Quantização das Vibrações da Rede ou das Ondas Elásticas: Fônons



Para especificar a energia de um cristal harmônico composto por *N* íons, deve-se considerá-lo como 3*N* osciladores independentes. Cada modo de vibração, caracterizado por uma frequência, apresenta uma energia de vibração da rede que é quantizada. Um quantum de energia é chamado fônon, em analogia com o fóton para as ondas eletromagnéticas.



Estado do cristal inteiro \implies é especificado fornecendo os números de excitação para cada um dos 3N modos normais e a energia total é apenas a soma das energias dos modos normais individuais:

$$U = \sum_{\vec{k},s} \left(n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k},s}$$







Lucy V.C. Assali

Supondo que o sólido é composto por *N* osciladores harmônicos idênticos e em equilíbrio térmico, a probabilidade de excitação de um modo de vibração que contém *n* fônons é proporcional ao fator de Boltzman

$$e^{-\beta n\hbar\omega}$$
 ($\beta = \frac{1}{k_B T}$ e k_B = constante de Boltzman)

Utilizando a distribuição de Planck, podemos encontrar a fração do número total de osciladores no estado quântico *n* através da expressão da probabilidade do modo de frequência ω conter *n* fônons:

$$P = \frac{n e^{-\beta n \hbar \omega}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega}}$$

Com isso, o valor médio do número de fônons no modo de frequência ω é







Seja $x = \beta \hbar \omega$, então





número médio de ocupação de fônons no modo normal com frequência ω

 $\Rightarrow \langle \mathcal{E}_n \rangle = \langle n \rangle \hbar \omega_{\vec{k},s} = \frac{\hbar \omega_{\vec{k},s}}{e^{\beta \hbar \omega_{\vec{k},s}} - 1} \implies \begin{cases} \text{energia média do modo normal com frequência} & \omega_{\vec{k},s} \\ (\text{com vetor de onda } \vec{k} \text{ no ramo } s), \text{ no equilíbrio térmico} \end{cases}$



🗩 J energia total do sistema no equilíbrio térmico







Limite de altas temperaturas \implies o número médio de fônons ocupando o modo com frequência ω é grande o suficiente para que sua energia média seja ~ k_BT

Limite de baixas temperaturas \Rightarrow o número médio de fônons ocupando o modo com frequência ω é praticamente nulo, sendo que sua energia média é $\ll k_B T$

Podemos dizer que, de certa maneira, os modos com $\hbar\omega \le k_B T$ estão com energia $\approx k_B T$ e <u>ocupados</u>, enquanto que aqueles com $\hbar\omega > k_B T$ estão <u>vazios</u>.







É possível extrair de forma detalhada as relações de dispersão $\omega(\vec{k})$ dos modos normais através de experimentos nos quais as vibrações da rede trocam energia com uma sonda externa.

Vimos que a energia de nêutrons, que são obtidos em reatores, com $\lambda \sim 1 \text{ Å} \text{ é } E \approx 0,08 \text{ eV}$ interagem principalmente com os núcleos dos átomos dos cristais \implies feixe de nêutrons é a mais informativa das sondas para estudar fônons

A energia perdida (ganha) por um nêutron ao interagir com um cristal é interpretada como sendo devida à emissão (absorção) de fônons. Medindo os ângulos emergentes e as energias dos nêutrons espalhados pode-se extrair informações diretas sobre o espectro de fônons.

Informações semelhantes podem ser obtidas quando a sonda é uma radiação eletromagnética, sendo os casos mais importantes os raios-X e a luz visível. Os princípios gerais a esses experimentos são os mesmos, sejam as partículas incidentes nêutrons ou fótons, mas as informações extraídas de sondas eletromagnéticas são geralmente mais limitadas ou mais difíceis de interpretar.









Curvas de dispersão do KBr a 90K obtidas por espectrometria de nêutrons*. A extrapolação para $k \rightarrow 0$ dos ramos LA (longitudinal acústico) e TA (transversal acústico) apresenta relação de dispersão linear e a extrapolação para k = 0 dos ramos TO (transversal ótico) e LO (longitudinal óptico) são valores constantes e são chamados de $\omega_{\rm T}$ e $\omega_{\rm L}$

*A. D. B. Woods, B. N. Brockhouse, R. A. Cowley e W. Cochran Phys. Rev. **131**, 1025 (1963).

影







Típica curva de dispersão para as frequências normais de vibração de uma rede de Bravais CFC monoatômica (Brockhouse *et al.* Phys. Rev. **128**, 1099 (1962))











Calor específico do sólido à volume constante

Experimentalmente, observa-se que o calor específico dos sólidos, à volume constante, C_V , tende à zero a medida que a temperatura se aproxima do zero absoluto.

Este fato não é explicado usando-se a mecânica estatística clássica, que utiliza o teorema de equipartição de energia. Supondo que o cristal possua N átomos e que cada átomo do cristal execute um MHS em torno da posição de equilíbrio, a energia média, por oscilador, é k_BT . Portanto, para um sólido tridimensional, com N átomos e volume V, a energia interna média seria $3Nk_BT$ e $C_V = 3Nk_B$ (Lei de Dulong-Petit)







> Calor específico da rede à volume constante no modelo de Einstein

A ideia de quantizar os osciladores harmônicos foi de Einstein que, em 1907, utilizando os resultados da teoria de ondas elásticas em sólidos, propôs que a energia térmica de um oscilador com frequência ω deveria ser $\langle n \rangle \hbar \omega$. A partir dessa ideia, ele supôs que todos os osciladores teriam a mesma frequência ω_E , ou seja, supôs que a relação de dispersão para os modos normais de vibração fosse $\omega(\vec{k}) = \omega_E$ e definiu a temperatura de Einstein:

$$\theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B} \longrightarrow Parâmetro dependente do material \Rightarrow
a ser ajustado com a experiência$$

A energia térmica média será

$$\langle \varepsilon_n
angle = \langle n
angle \hbar \omega_E = rac{\hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E} - 1}$$

e como existem N osciladores e três graus de liberdade para cada um deles, então a energia térmica média total é:

$$J = \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1}$$

e capacidade calorífica a volume constante será:

$$: C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{dU}{d\beta}\right) \left(\frac{d\beta}{dT}\right) = \frac{3N\hbar^2\omega_E^2}{k_BT} \left[\frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_E}}{(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_E}-1)^2}\right]$$

Fônons



Calor específico da rede à volume constante no modelo de Einstein

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3N\hbar^2\omega_E^2}{k_BT} \left[\frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_E}}{(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega_E}-1)^2}\right]$$

$$Como \quad \theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B} \quad e \quad \beta\hbar\omega_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_BT} \Longrightarrow \beta\hbar\omega_E = \frac{\theta_E}{T} \Longrightarrow$$
$$Como \quad \left[C_V = \frac{3N\theta_E^2 k_B}{T^2} \left[\frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \right] = 3Nk_B \left[\frac{\theta_E}{T} \right]^2 \left[\frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \right]$$

 \Rightarrow Para temperaturas altas: $T \gg \theta_E$

$$\frac{\theta_E}{T} \ll 1 \implies e^{\frac{\theta_E}{T}} = 1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^3 + \cdots$$
$$\implies C_V = 3Nk_B \left[\frac{\theta_E}{T}\right]^2 \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{\theta_E}{T} - 1\right)^2}\right] \implies C_V = 3Nk_B \implies \text{Lei de Dulong-Petit !!! OK}$$



Calor específico da rede à volume constante no modelo de Einstein

$$C_V = \frac{3N\theta_E^2 k_B}{T^2} \left[\frac{\mathrm{e}^{\theta_E/T}}{(\mathrm{e}^{\theta_E/T} - 1)^2} \right] = 3Nk_B \left[\frac{\theta_E}{T} \right]^2 \left[\frac{\mathrm{e}^{\theta_E/T}}{(\mathrm{e}^{\theta_E/T} - 1)^2} \right]$$

 \Rightarrow Para temperaturas baixas: $T \ll \theta_E$

$$\frac{\theta_E}{T} \gg 1 \implies e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \approx e^{\frac{\theta_E}{T}}$$

$$\Rightarrow C_V = 3Nk_B \left[\frac{\theta_E}{T}\right]^2 \left[\frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}}\right)^2}\right] \Rightarrow C_V = 3Nk_B \left[\frac{\theta_E}{T}\right]^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \implies Exponencial predomina$$
$$C_V \to 0 \text{ para } T \to 0$$

» Descreve corretamente o valor de C_V para temperaturas altas e prevê que $C_V \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$, apesar de a variação de C_V com T não ser a observada experimentalmente ($C_V \propto T^3 \Rightarrow$ isolantes)

Limitação: supor que as ondas elásticas em um sólido têm todas a mesma frequência, o que não é verdade

Sucesso: supor que as oscilações são quantizadas (fônons), mostrando que é possível ter $C_V \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$







> Calor específico da rede à volume constante no modelo de Debye

Em um sólido, o espectro de frequências próprias da rede se estende desde baixas frequências (oscilações acústicas) até altas frequências (infra-vermelho). Para temperaturas altas ($\hbar\omega \ll k_{\rm B}T \Longrightarrow \langle n \rangle \cong \frac{k_{\rm B}T}{\hbar\omega}$), o número de fônons excitados é proporcional à temperatura. Para temperaturas baixas ($\hbar\omega \gg k_{\rm B}T \Longrightarrow \langle n \rangle \ll 1$), a probabilidade de excitação de um fônon é muito pequena.

Para temperaturas baixas (10K) só os modos acústicos são térmicamente excitados, contribuindo para a energia da rede. Essas excitações têm comprimento de onda $\lambda \gg a$ (*a* sendo da ordem do espaçamento entre átomos) e, nessas condições, o sólido apresenta uma relação de dispersão como no modelo do contínuo elástico. Essa é a aproximação de Debye: $\omega = v_{som}k$

O modelo de Debye troca todos os ramos do espectro vibracional por 3 ramos acústicos com a mesma relação de dispersão. Assim, como o espectro é extrapolado dessa maneira, deve-se introduzir uma frequência de corte ω_D^s para garantir que o número total de modos seja igual a *N* para cada ramo. O ramo com a maior velocidade v_{som} terá a maior frequência de corte.

Para um sólido <u>tridimensional</u>, a frequência de corte ω_D^s é:

$$\int_{0}^{\omega_{D}^{S}} \mathcal{D}_{s}(\omega) d\omega = \int_{0}^{\omega_{D}^{S}} \frac{V}{2\pi^{2}} \frac{\omega^{2}}{v_{\text{som,s}}^{3}} d\omega = \frac{V}{2\pi^{2}} \frac{1}{v_{\text{som,s}}^{3}} \frac{(\omega_{D}^{S})^{3}}{3} = N$$
$$(\omega_{D}^{S})^{3} = \frac{3N}{V} 2\pi^{2} v_{\text{som,s}}^{3} \Longrightarrow \omega_{D}^{S} = v_{som,s} \left(\frac{6\pi^{2}N}{V}\right)^{1/3}$$

Densidade de modos: nº de modos normais por intervalo unitário de frequência

Lucy V.C. Assali



TSP

Calor específico da rede à volume constante no modelo de Debye

Energia térmica de um sólido tridimensional

$$U = \sum_{s} \int_{0}^{\omega_{D}} \mathcal{D}_{s}(\omega) n_{s}(\omega) \hbar \omega d\omega$$
$$D_{s}(\omega) = \frac{V}{2\pi^{2}} \frac{\omega^{2}}{v_{\text{som,s}}^{3}}$$
$$n_{s}(\omega) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

Supondo o sólido isotrópico, v_{som} (= v_0) é o mesmo para os três ramos acústicos (1 longitudinal e 2 transversais) e

$$\sum_{s} \mathcal{D}_{s}(\omega) = \frac{3V}{2\pi^{2}} \frac{\omega^{2}}{v_{0}^{3}} \implies U = \int_{0}^{\omega_{D}} \frac{3V}{2\pi^{2}} \frac{1}{v_{0}^{3}} \frac{\hbar\omega^{3}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega$$

$$\implies C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\hbar \omega^3}{v_0^3 (e^{\beta \hbar \omega} - 1)} d\omega$$



Calor específico da rede à volume constante no modelo de Debye

Escrevendo
$$x = \frac{\hbar\omega}{k_BT} = \beta\hbar\omega$$
 então

$$\omega^3 = \frac{x^3}{\beta^3\hbar^3}, \quad d\omega = \frac{1}{\beta\hbar}dx, \quad \omega_D = \frac{x_D}{\beta\hbar} \Longrightarrow x_D = \frac{\theta_D}{T}$$

$$U = \int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v_0^3} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v_0^3} \frac{k_B^4T^4}{\hbar^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

$$U = 9Nk_BT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \implies \begin{bmatrix} \text{Energia térmica de um} \\ \text{sólido tridimensional} \\ \text{no modelo de Debye} \end{bmatrix}$$

$$Lucy V.C.Assafi$$



> Calor específico da rede à volume constante nomodelo de Debye

 \Rightarrow Energia térmica no limite de baixas temperaturas: $T \ll \theta_D$

$$\frac{\theta_D}{T} \to \infty \qquad \qquad U = 9Nk_BT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \implies U = 9Nk_BT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{\pi^4}{15}$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{dU}{dT} = 36Nk_B \frac{\pi^4}{15} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \cong 234Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \implies C_V \propto T^3 \qquad \text{e}$$

$$\Rightarrow C_V \to 0 \text{ para } T \to 0 \qquad \text{c}$$

em acordo com dados experimentais



> Calor específico da rede à volume constante no modelo de Debye

 \Rightarrow Energia térmica no limite de baixas temperaturas: $T \gg \theta_D$

$$\checkmark \hbar \omega \ll k_B T \implies \frac{\hbar \omega}{k_B T} \ll 1 \implies x \ll 1 \quad e \quad e^x \cong 1 + x$$

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_{0}^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \cong 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_{0}^{\theta_D/T} x^2 dx$$

$$U = 9Nk_BT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 3Nk_BT$$

$$\implies C_V = \frac{dU}{dT} = 3Nk_B$$

Independente de T e em acordo com a lei de Dulong-Petit







Um modelo alternativo para descrever o espectro de fônons é utilizar a aproximação de Debye para os ramos acústicos e a aproximação de Einstein para os ópticos.

Exemplo: para uma rede quadrada, a primeira zona de Brillouin é substituída por um círculo com a mesma área. O ramo acústico é substituído pela relação de dispersão linear dentro do círculo e o ramo óptico é substituído pelo ramo com frequência constante (ω_E) dentro do círculo.









Comentários





Comentários



Desvios são observados no comportamento de C_V com T por diversas razões. Por exemplo, a grafite e outros materiais que apresentam estruturas "lamelares" mostram, para baixas temperaturas, uma dependência com T^2 . Essa dependência é esperada, no modelo de Debye, para sistemas bidimensionais. Analogamente, cristais formados por longas cadeias de átomos, como o enxofre e alguns cristais de polímeros orgânicos, mostram, para baixas temperaturas, uma dependência com T, como esperado pelo modelo de Debye, para sistemas unidimensionais. Outras causas de desvios são, por exemplo, a presença de elétrons livres, como é o caso de metais, a presença de efeitos anarmônicos e a existência de transições de fase de naturezas as mais diversas.