

Introdução à Física do Estado Sólido

Lucy V. C. Assali

Quantização das Vibrações da Rede ou das Ondas Elásticas: Fônons

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
- Vibrações térmicas da rede \Rightarrow fônons excitados termicamente
- A energia de um modo elástico de frequência ω é

$$\epsilon = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad \text{e} \quad \omega = \omega_{\vec{k},s}$$

quando o modo está excitado para o número quântico n , isto é, quando o modo está ocupado por n fônons. O termo $\frac{1}{2}\hbar\omega$ é a energia de ponto zero do modo (direção s) e cada modo de vibração é um oscilador que estará excitado a um nível de energia $n\hbar\omega$, ou seja, cada modo contém n fônons de energia $\hbar\omega$

Fônon: quanta do campo de deslocamento iônico que, para um intervalo apropriado de frequência, descreve o som clássico

Fônons

Supondo que o sistema 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

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

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

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

soma de uma P.G. infinita = $\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$

vamos avaliar esta soma no numerador, sabendo o resultado do denominador

Fônons

Se $x = \beta\hbar\omega$, então

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1 - e^{-x}} \quad \text{e} \quad \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} = -\frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \quad \therefore$$

$$\langle n \rangle = \frac{-\frac{d}{dx} \left[\frac{1}{1 - e^{-x}} \right]}{\left[\frac{1}{1 - e^{-x}} \right]} = - \left[\frac{-e^{-x} [1 - e^{-x}]}{(1 - e^{-x})^2} \right] = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} \rightarrow \langle n \rangle = \frac{1}{e^x - 1}$$

$$\Rightarrow \langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{número médio de ocupação de fônons} \\ \text{no modo com frequência } \omega \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \langle \epsilon_n \rangle = \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{\hbar\omega_{\vec{k},s}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{energia média do modo com frequência } \omega, \\ \text{no equilíbrio térmico} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow U = \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar\omega_{\vec{k},s}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{energia total do sistema,} \\ \text{no equilíbrio térmico} \end{array} \right.$$

Fônons

$\Rightarrow \beta \hbar \omega \ll 1 \rightarrow \hbar \omega \ll k_B T$ (temperaturas altas ou baixas frequências)

Limite onde $\frac{k_B T}{\hbar} \gg$ que todas as frequências $\omega_{\vec{k},s}$ dos fônons (todos altamente excitados)

$$\Rightarrow e^{\beta \hbar \omega} = 1 + \beta \hbar \omega + \frac{(\beta \hbar \omega)^2}{2} + \dots \simeq 1 + \beta \hbar \omega$$

$$\Rightarrow \langle \epsilon_n \rangle = \frac{\hbar \omega_{\vec{k},s}}{1 + \beta \hbar \omega - 1} = k_B T \quad \text{e} \quad \langle n \rangle = \frac{k_B T}{\hbar \omega} \rightarrow \infty$$

No limite de altas temperaturas, o número médio de fônons ocupando o modo com frequência ω é grande o suficiente para que sua energia média seja $\sim k_B T$

Fônons

$\Rightarrow \beta \hbar \omega \gg 1 \rightarrow \hbar \omega \gg k_B T$ (temperaturas baixas ou altas frequências)

$$\Rightarrow \langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \simeq e^{-\beta \hbar \omega} \ll 1 \quad \therefore \langle n \rangle \ll 1$$

$$\Rightarrow \langle \epsilon_n \rangle = \langle n \rangle \hbar \omega = e^{-\beta \hbar \omega} \hbar \omega \left[\frac{k_B T}{k_B T} \right] = \underbrace{e^{-\beta \hbar \omega} \beta \hbar \omega}_{\ll 1} k_B T \quad \therefore \langle \epsilon_n \rangle \ll k_B T$$

No limite de baixas temperaturas 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 $\hbar \omega \leq k_B T$ estão com energia $\approx k_B T$ e ocupados, enquanto que aqueles com $\hbar \omega > k_B T$ estão vazios

Fônons

➤ Calor específico do sólido à volume constante

Uma quantidade física, obtida experimentalmente, que está intimamente ligada com fônons é a condução de calor ou a capacidade térmica ou, ainda, o calor específico do sólido a volume constante, por unidade de volume, C_V , definido como

$$C_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, s} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1} \right]$$

Obs.: os fônons não são as únicas excitações que contribuem para C_V . Por exemplo, em um metal os elétrons de condução têm sua contribuição e em materiais magnéticos as excitações magnéticas também contribuem para C_V . Em um isolante, não magnético, a grande contribuição para C_V provém dos fônons. Vamos iniciar estudando este último caso para depois introduzir a contribuição dos elétrons de condução em um metal.

Fônons

➤ 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 $k_B T$. Portanto, para um sólido tridimensional, com N átomos e volume V , a energia interna média seria $3Nk_B T$ e

$$C_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3 \frac{N}{V} k_B = 3nk_B \left. \vphantom{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V} \right\} \begin{array}{l} \text{Independente de } T \text{ e em acordo} \\ \text{com a lei de Dulong-Petit} \end{array}$$

Este valor é observado para sólidos monoatômicos e para temperaturas elevadas ($T \sim 300\text{K}$)

Para temperaturas próximas de zero o que se observa é:

$$C_V \propto T^3 \Rightarrow \text{isolantes}$$

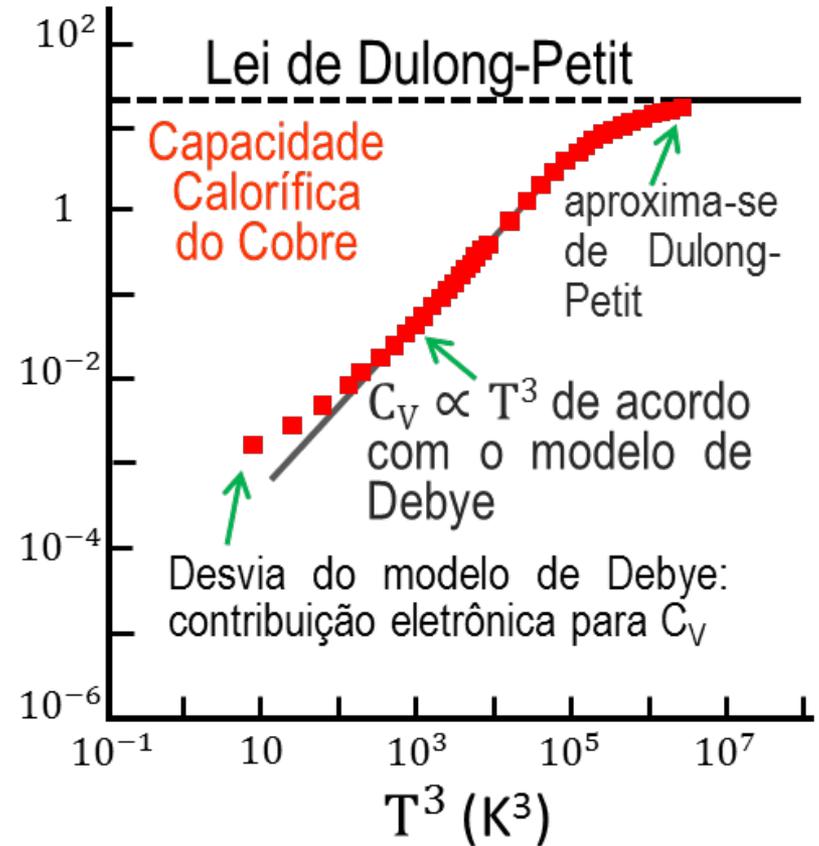
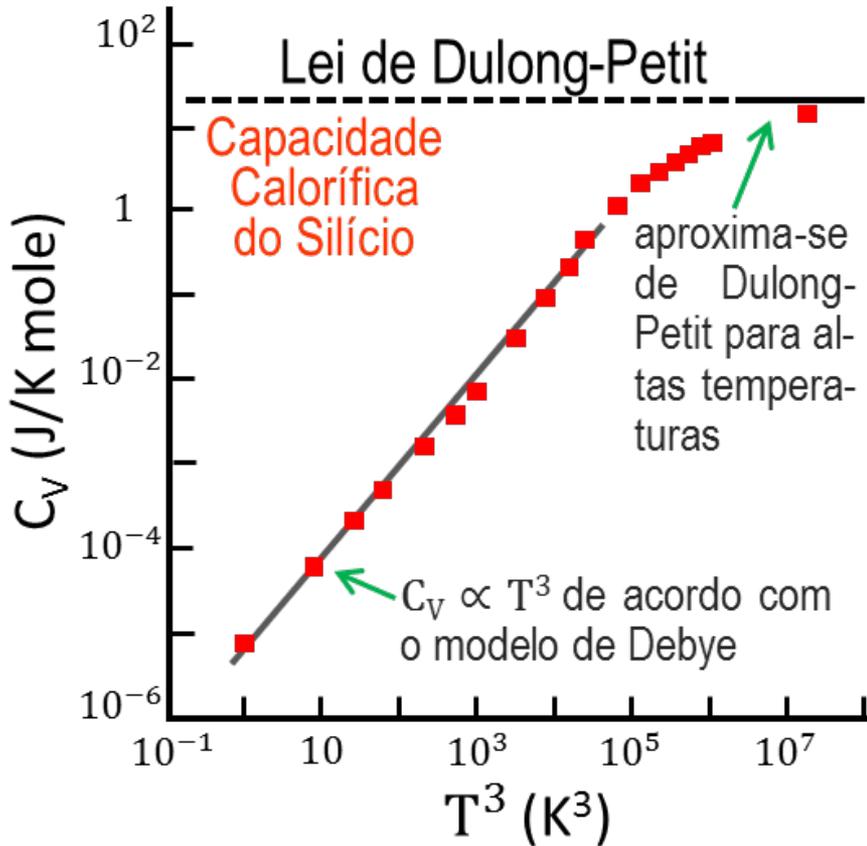
↑
fônons

$$C_V = AT + BT^3 \Rightarrow \text{metais}$$

↑ ↑
elétrons fônons

Fônons

➤ Calor específico do sólido à volume constante



Fônons

➤ Calor específico da rede 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 é $\langle n \rangle \hbar \omega$. 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 $\omega(k) = \omega_E$ e definiu a temperatura de Einstein:

$$\theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B} \Rightarrow \text{Parâmetro dependente do material e é ajustado com a experiência}$$

Com isso, a energia térmica média é

$$\langle \varepsilon_n \rangle = \langle n \rangle \hbar \omega_E = \frac{\hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E} - 1}$$

Fônons

➤ Calor específico da rede no modelo de Einstein

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

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

e, desse modo, a capacidade calorífica a volume constante será:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{dU}{d\beta} \right) \left(\frac{d\beta}{dT} \right)$$

$$\frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2}$$

$$\frac{dU}{d\beta} = \frac{d}{d\beta} \left[\frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1} \right] = -3N\hbar\omega_E \left[\frac{\hbar\omega_E e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2} \right]$$

Fônons

➤ Calor específico da rede no modelo de Einstein

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

Como $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$ e $\beta\hbar\omega_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B T}$, então $\beta\hbar\omega_E = \frac{\theta_E}{T}$ e

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

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

$$\frac{\theta_E}{T} \ll 1 \implies e^{\theta_E/T} = 1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^3 + \dots e$$

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

Fônons

➤ Calor específico da rede no modelo de Einstein

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

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

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

$$C_V = 3Nk_B \left[\frac{\theta_E}{T} \right]^2 \left[\frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T})^2} \right] = 3Nk_B \left[\frac{\theta_E}{T} \right]^2 e^{-\theta_E/T} \implies \text{exponencial predomina!!}$$

$C_V \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$

» 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 $T \rightarrow 0$

Fônons

➤ Modelo de Debye

» Este modelo surgiu para tentar explicar a variação de C_V com T

Primeiro: Introdução do conceito de **densidade de modos** $\mathcal{D}(\omega)$ e de **densidade de estados** $g(\mathbf{k})$

A energia total, no equilíbrio térmico, para uma coleção de osciladores harmônicos independentes, com diferentes frequências é:

$$U = \sum_s \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k},s} \hbar \omega_{\vec{k},s}$$

Número médio de ocupação de fônons no modo com frequência $\omega_{\vec{k},s}$

nº de ramos = dimensão + base

Fônons

❖ Densidade de modos $\mathcal{D}(\omega)$ e densidade de estados $g(k)$

Como visto, o conjunto de vetores de onda \vec{k} é discreto e, portanto, a energia total do sistema depende da somatória sobre todos os possíveis valores de \vec{k} , na primeira ZB. Entretanto, como os valores permitidos de k são

$$k_j = \frac{2\pi}{L_j} m \quad \text{com } m = n^{\circ} \text{ inteiro e } j = x, y, z$$

então, os valores de k são igualmente espaçados. Como os L_j são números muito grandes, a malha dos valores de k é tão densa que podemos substituir a somatória por uma integral. Para isso temos que definir a quantidade $\mathcal{D}_s(\omega)d\omega$, que é o número de modos normais de vibração no intervalo de frequência entre ω e $\omega + d\omega$ para o ramo s , para escrever a energia total, no equilíbrio térmico, como

$$U = \sum_s \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \mathcal{D}_s(\omega) n(\omega, T) \hbar \omega d\omega$$

Fônons

❖ Densidade de modos $\mathcal{D}(\omega)$ e densidade de estados $g(k)$

$\mathcal{D}_s(\omega) \Rightarrow$ número de modos normais por intervalo unitário de frequência, ou densidade de modos

Como ω é função de k , podemos também definir uma densidade de modos $g(k)$, que é o número de estados por intervalo unitário de k e assim $g(k)dk$ é o número de estados no intervalo entre k e $k + dk$.

$$\mathcal{D}_s(\omega)d\omega = g(k)dk \Rightarrow \mathcal{D}_s(\omega) = g(k) \frac{dk}{d\omega} = g(k) \frac{1}{\frac{d\omega}{dk}} = g(k) \frac{1}{v_g}$$

Assim, para se obter $\mathcal{D}_s(\omega)$ precisamos saber a expressão da relação de dispersão, pois ela depende de $\frac{d\omega}{dk}$.

Fônons

❖ Densidade de modos $\mathcal{D}(\omega)$ e densidade de estados $g(k)$

$\mathcal{D}_s(\omega) \Rightarrow$ número de modos normais por intervalo unitário de frequência, ou densidade de modos

Como ω é função de k , podemos também definir uma densidade de modos $g(k)$, que é o número de estados por intervalo unitário de k e assim $g(k)dk$ é o número de estados no intervalo entre k e $k + dk$.

$$\mathcal{D}_s(\omega)d\omega = g(k)dk \Rightarrow \mathcal{D}_s(\omega) = g(k) \frac{dk}{d\omega} = g(k) \frac{1}{\frac{d\omega}{dk}} = g(k) \frac{1}{v_g}$$

Assim, para se obter $\mathcal{D}_s(\omega)$ precisamos saber a expressão da relação de dispersão, pois as densidades de modos e de estados depende de $\frac{d\omega}{dk}$.

Fônons

❖ Densidade de modos $\mathcal{D}(\omega)$ e densidade de estados $g(k)$

1 Dimensão: $g(k)dk = \frac{L}{\pi} dk \Rightarrow g(k) = \frac{L}{\pi}$ ⇒ Obs.: só lado positivo da 1ª ZB

Devemos sempre ter que $\int_{ZB} g(k)dk = N$. Verificação:

$$\int_{ZB} g(k)dk = \int_0^{\frac{\pi}{a}} \frac{L}{\pi} dk = \frac{L}{\pi} \frac{\pi}{a} = \frac{L}{a} = N$$

Em duas e três dimensões vamos utilizar aproximações:

2D ⇒ substituímos a primeira ZB (coordenadas k_x e k_y) por um círculo (coordenadas θ e k) de mesma área, impondo que o valor máximo do raio do círculo, $k_{máx}$, seja tal que a integral da densidade de estados tenha como resultado o número total de estados N ($N_x N_y$).

3D ⇒ substituímos a primeira ZB (coordenadas k_x, k_y e k_z) por uma esfera (coordenadas θ, φ e k) de mesmo volume, impondo que o valor máximo do raio da esfera, $k_{máx}$, seja tal que a integral da densidade de estados tenha como resultado o número total de estados N ($N_x N_y N_z$).

Fônons

❖ Densidade de modos $\mathcal{D}(\omega)$ e densidade de estados $g(k)$

2 Dimensões:

$$g(k)dk = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} d^2k \xRightarrow{dk_x dk_y \Rightarrow 2\pi k dk} g(k)dk = \frac{A}{(2\pi)^2} 2\pi k dk \Rightarrow g(k) = \frac{Ak}{2\pi}$$

$$\int_0^{k_{\text{máx}}} g(k)dk = N \Rightarrow \int_0^{k_{\text{máx}}} \frac{Ak}{2\pi} dk = \frac{A}{4\pi} k_{\text{máx}}^2$$

$$k_{\text{máx}}^2 = \frac{4\pi N}{A} \Rightarrow k_{\text{máx}} = (4\pi n)^{1/2}$$

Fônons

❖ Densidade de modos $\mathcal{D}(\omega)$ e densidade de estados $g(k)$

3 Dimensões:

$$g(k)dk = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} d^3 k \Rightarrow g(k)dk = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \Rightarrow g(k) = \frac{V k^2}{2\pi^2}$$

Note: A red arrow points from $d^3 k$ to $4\pi k^2 dk$ with the label $dk_x dk_y dk_z \Rightarrow 4\pi k^2 dk$.

$$\int_0^{k_{\text{máx}}} g(k)dk = N \Rightarrow \int_0^{k_{\text{máx}}} \frac{V k^2}{2\pi^2} dk = \frac{V}{6\pi^2} k_{\text{máx}}^3$$

$$k_{\text{máx}}^3 = \frac{6\pi^2 N}{V} \Rightarrow k_{\text{máx}} = (6\pi^2 n)^{1/3}$$

Fônons

❖ Densidade de modos $\mathcal{D}(\omega)$ e densidade de estados $g(k)$

Exemplo: Vamos obter a densidade de modos para a cadeia linear monoatômica, massa M e constante de mola C , de parâmetro de rede a , utilizando a relação de dispersão exata, e não na aproximação de Debye:

$$\omega(k) = 2 \sqrt{\frac{C}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| = \omega_m \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \Rightarrow \omega^2 = \omega_m^2 \text{sen}^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{L}{\pi v_g} \quad \text{com} \quad v_g = \frac{d\omega}{dk} = \omega_m \frac{a}{2} \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \Rightarrow \frac{1}{v_g} = \frac{2}{a\omega_m \cos\left(\frac{ka}{2}\right)}$$

$$\left(\frac{1}{v_g}\right)^2 = \frac{4}{a^2 \omega_m^2 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} = \frac{4}{a^2 \omega_m^2 \left[1 - \text{sen}^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right]} = \frac{4}{a^2 (\omega_m^2 - \omega^2)} \Rightarrow \frac{1}{v_g} = \frac{2}{a(\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}}$$

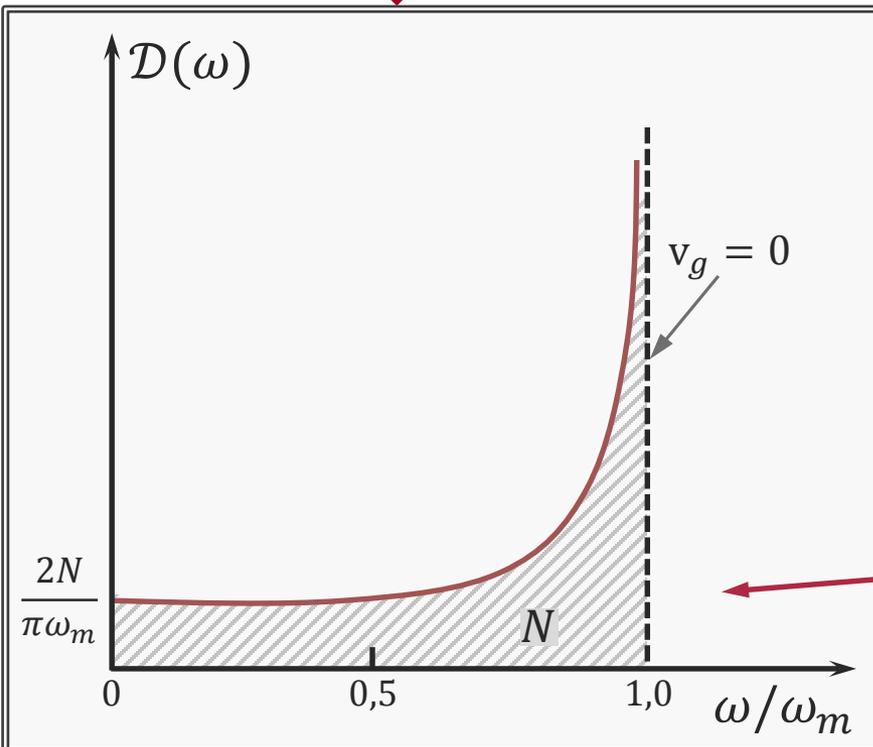
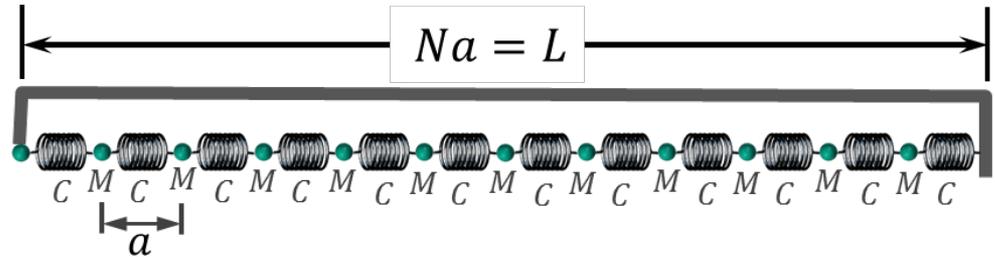
$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{L}{\pi a (\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}} \Rightarrow \mathcal{D}(\omega) = \frac{2N}{\pi (\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}}$$

Fônons

❖ Densidade de modos $\mathcal{D}(\omega)$ e densidade de estados $g(k)$

Densidade de modos para a cadeia linear monoatômica, massa M e constante de mola C , de parâmetro de rede a :

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{2N}{\pi(\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}}$$



$$\int_0^{\omega_m} \mathcal{D}(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_m} \frac{2N}{\pi(\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}} d\omega$$

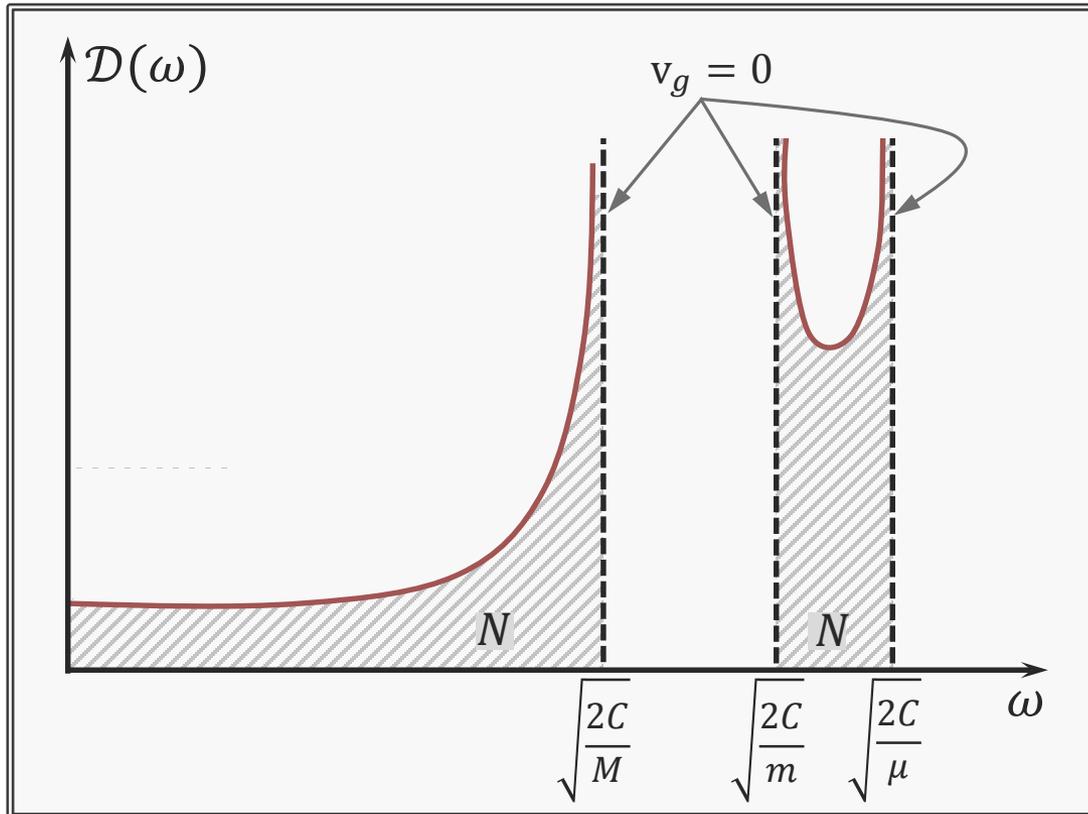
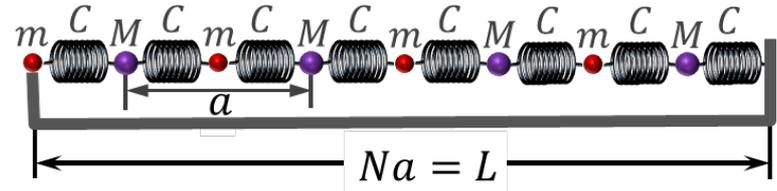
$$\omega/\omega_m = \text{sen}\theta \quad (0 \leq \theta \leq \pi/2) \Rightarrow \omega_m \cos\theta d\theta = d\omega$$

$$\int_0^{\pi/2} \frac{2N}{\pi\omega_m} \omega_m \cos\theta d\theta = N$$

Fônons

❖ Densidade de modos $\mathcal{D}(\omega)$ e densidade de estados $g(k)$

Densidade de modos para a cadeia linear diatômica, de parâmetro de rede a , massas M e m e constante de mola C .



$$\mathcal{D}(\omega) = \mathcal{D}_{\text{acústico}}(\omega) + \mathcal{D}_{\text{óptico}}(\omega)$$

Fônons

➤ Calor específico da rede 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 ($\hbar\omega \ll k_B T \Rightarrow \langle n \rangle \cong \frac{k_B T}{\hbar\omega}$), o número de fônons excitados é proporcional à temperatura. Para temperaturas baixas ($\hbar\omega \gg k_B T \Rightarrow \langle n \rangle \ll 1$), a probabilidade de excitação de um fônon é muito pequena.

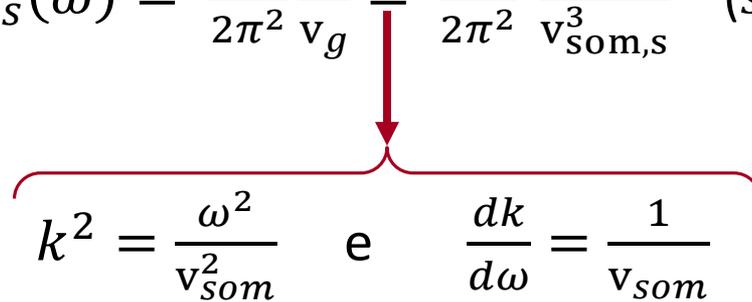
Para temperaturas baixas (10K) só os modos acústicos são termicamente excitados, contribuindo para a energia da rede. Essas excitações têm comprimento de onda $\lambda \gg a$ (a sendo da ordem do espaçamento entre átomos) e, nessas condições, o sólido apresenta uma relação de dispersão como no modelo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

Fônons

➤ Calor específico da rede no modelo de Debye

Para um sólido tridimensional, a densidade de modos, para cada um dos ramos acústicos, na aproximação de Debye, é

$$\mathcal{D}_s(\omega) = \frac{Vk^2}{2\pi^2} \frac{1}{v_g} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_{som,s}^3} \quad (s = 1,2,3)$$


$$k^2 = \frac{\omega^2}{v_{som}^2} \quad \text{e} \quad \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{v_{som}}$$

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.

Fônons

➤ Calor específico da rede no modelo de Debye

Para um sólido tridimensional, a frequência de corte ω_D^S é:

$$\int_0^{\omega_D^S} \mathcal{D}_s(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D^S} \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_{\text{som},s}^3} d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{v_{\text{som},s}^3} \frac{(\omega_D^S)^3}{3} = N$$

$$(\omega_D^S)^3 = \frac{3N}{V} 2\pi^2 v_{\text{som},s}^3 \Rightarrow \omega_D^S = v_{\text{som},s} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

Para um sólido bidimensional, a frequência de corte ω_D^S é:

$$\int_0^{\omega_D^S} \mathcal{D}_s(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D^S} \frac{A}{2\pi} \frac{\omega}{v_{\text{som},s}^2} d\omega = \frac{A}{2\pi} \frac{1}{v_{\text{som},s}^2} \frac{(\omega_D^S)^2}{2} = N$$

$$(\omega_D^S)^2 = \frac{2N}{A} 2\pi v_{\text{som},s}^2 \Rightarrow \omega_D^S = v_{\text{som},s} \left(\frac{4\pi N}{A} \right)^{1/2}$$

Fônons

➤ Calor específico da rede no modelo de Debye

O modelo de Debye aplicado à cadeia linear monoatômica fica:

$$k \rightarrow 0 \Rightarrow \omega(k) = a \sqrt{\frac{C}{M}} k = \frac{a}{2} \omega_m k \quad \text{e} \quad \frac{d\omega}{dk} = \frac{a}{2} \omega_m = v_{som}$$

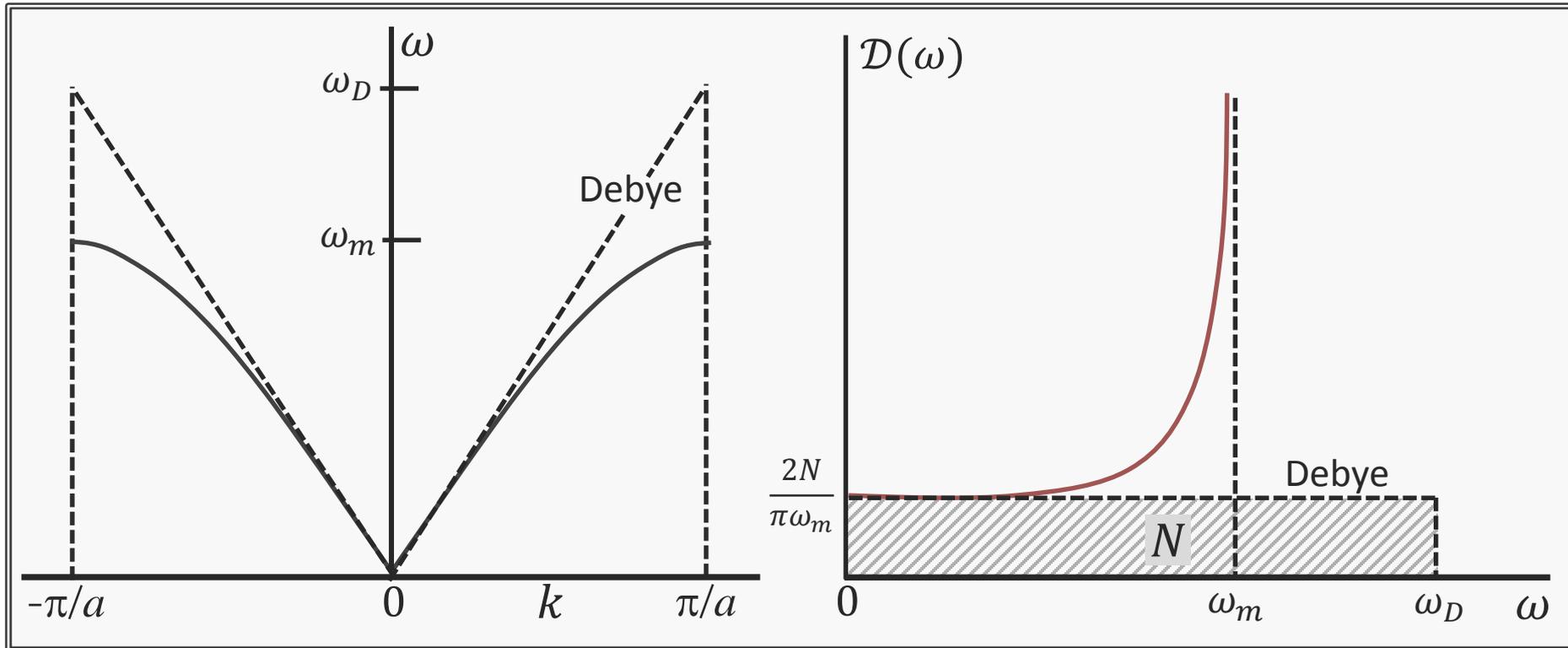
$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{L}{\pi v_{som}} \frac{1}{\omega} = \frac{2L}{\pi a \omega_m} = \frac{2N}{\pi \omega_m}$$

$$\Rightarrow \int_0^{\omega_D} \frac{2N}{\pi \omega_m} d\omega = N \Rightarrow \omega_D = \frac{\pi \omega_m}{2N} N \Rightarrow \boxed{\omega_D = \frac{\pi}{2} \omega_m}$$

Fônons

➤ Calor específico da rede no modelo de Debye

Para a cadeia linear monoatômica, massa M e constante de mola C , de parâmetro de rede a , a frequência de corte é ω_m enquanto que no modelo de Debye é $\omega_D = \frac{\pi}{2} \omega_m$.



Fônons: Calor específico da rede no modelo de Debye

Energia térmica de um sólido tridimensional

$$U = \sum_s \int_0^{\omega_D} \mathcal{D}_s(\omega) n_s(\omega) \hbar \omega d\omega$$

onde

$$n_s(\omega) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad e \quad \mathcal{D}_s(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_{\text{som},s}^3}$$

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

$$\sum_s \mathcal{D}_s(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_0^3} \quad \Rightarrow \quad U = \int_0^{\omega_D} \frac{3V}{2\pi^2} \frac{1}{v_0^3} \frac{\hbar \omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$$

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

Fônons: Calor específico da rede no modelo de Debye

- ✓ Definindo a temperatura de Debye: $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$
- ✓ Lembrando que: $\omega_D = v_0 \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \Rightarrow v_0^3 = \frac{\omega_D^3 V}{6\pi^2 N}$
- ✓ Temos que: $\theta_D = \frac{\hbar v_0}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \Rightarrow v_0^3 = \frac{\theta_D^3 k_B^3}{\hbar^3} \frac{V}{6\pi^2 N}$

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

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

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

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Energia térmica de um sólido tridimensional no modelo de Debye

Fônons: Calor específico da rede no modelo de Debye

Calor específico de um sólido tridimensional

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

$$C_V = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{3V}{2\pi^2} \left[\frac{6\pi^2 N}{V} \frac{\hbar^3}{\theta_D^3 k_B^3} \right] \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3 (\hbar \omega) e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} d\omega$$

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

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Calor específico de um sólido tridimensional no modelo de Debye

Fônons: Calor específico da rede no modelo de Debye

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

✓ Nesse caso $\frac{\theta_D}{T} \rightarrow \infty$ e

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx}$$

Contribui com um valor constante

$$I_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n}{e^x - 1} dx = \begin{cases} I_1 = \frac{\pi^2}{6} \\ I_2 = 2,404 \\ I_3 = \frac{\pi^4}{15} \end{cases}$$

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \frac{\pi^4}{15}$$

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

$$\Rightarrow C_V \propto T^3$$

$$\Rightarrow C_V \rightarrow 0 \text{ para } T \rightarrow 0$$

Em acordo com dados experimentais

Fônons: Calor específico da rede no modelo de Debye

⇒ Energia térmica no limite de altas temperaturas: $T \gg \theta_D$

✓ Nesse caso $\hbar\omega \ll k_B T \Rightarrow x \ll 1$ e $e^x \cong 1 + x$

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \cong 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx$$

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

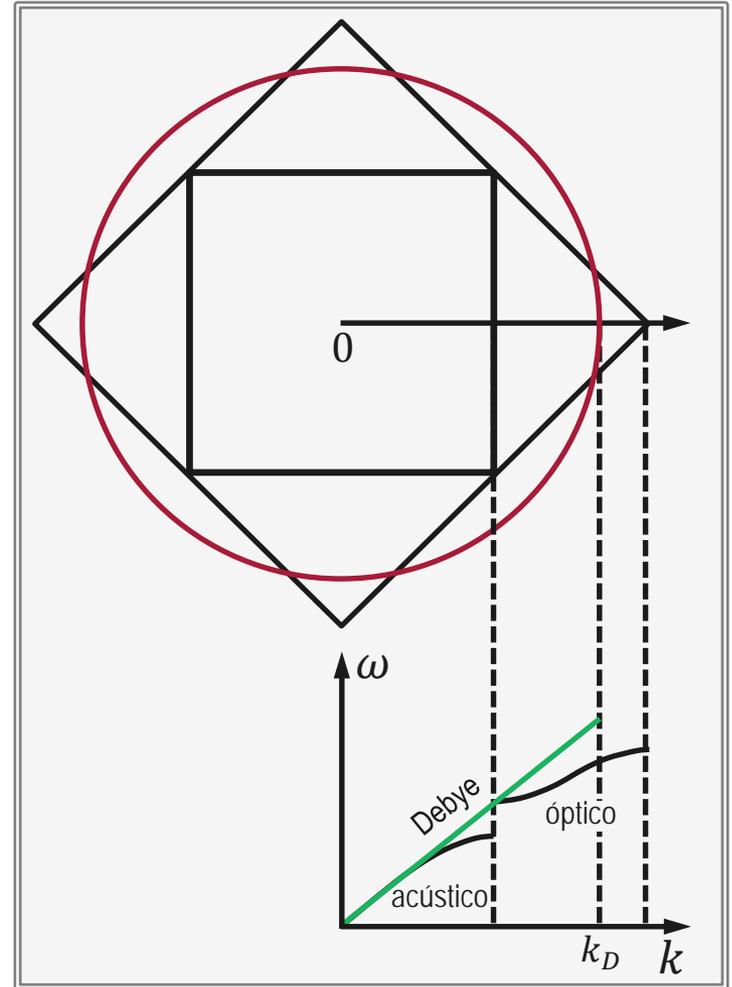
$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3Nk_B$$

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

Fônons

➤ Comentários

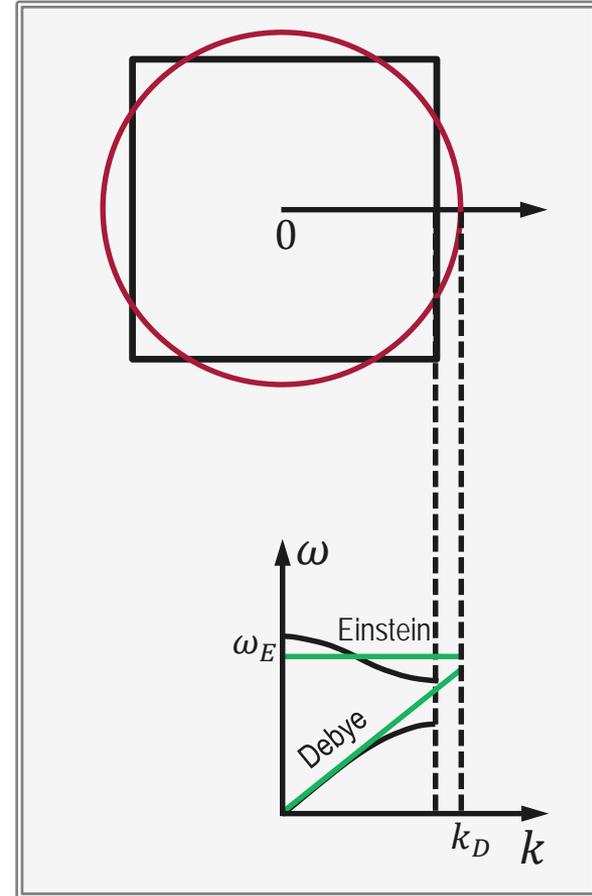
No modelo de Debye de um cristal com uma base poliatômica, os ramos ópticos do espectro são representados pelos valores grandes de k com a mesma expressão linear que no ramo acústico ($\omega = vk$), a qual, para k 's pequenos, dá conta dos ramos acústicos. Para uma rede quadrada com uma base de 2 átomos, as duas primeiras zonas de Brillouin são substituídas por um círculo com a mesma área total e o espectro total é substituído pela relação de dispersão linear dentro do círculo.



Fônons

➤ Comentários

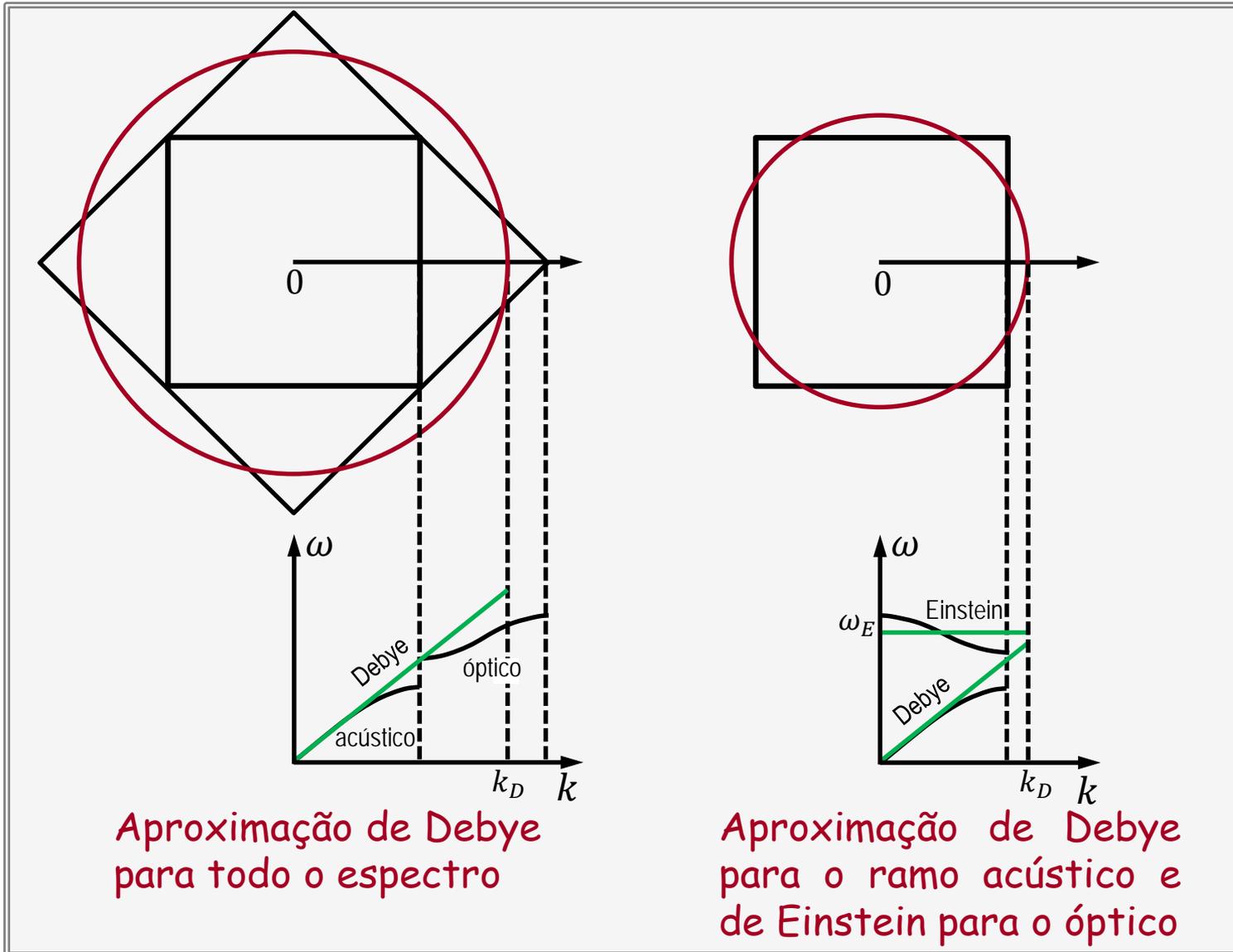
Um modelo alternativo para descrever o espectro de fônons é utilizar a aproximação de Debye para os ramos acústicos e a aproximação de Einstein para os ópticos. Para uma rede quadrada, a primeira zona de Brillouin é substituída por um círculo com a mesma área. O ramo acústico é substituído pela relação de dispersão linear dentro do círculo e o ramo óptico é substituído pelo ramo com frequência constante (ω_E) dentro do círculo.



Fônons

➤ Comentários

Comparação entre os dois esquemas



Aproximação de Debye
para todo o espectro

Aproximação de Debye
para o ramo acústico e
de Einstein para o óptico

Fônons

➤ 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.