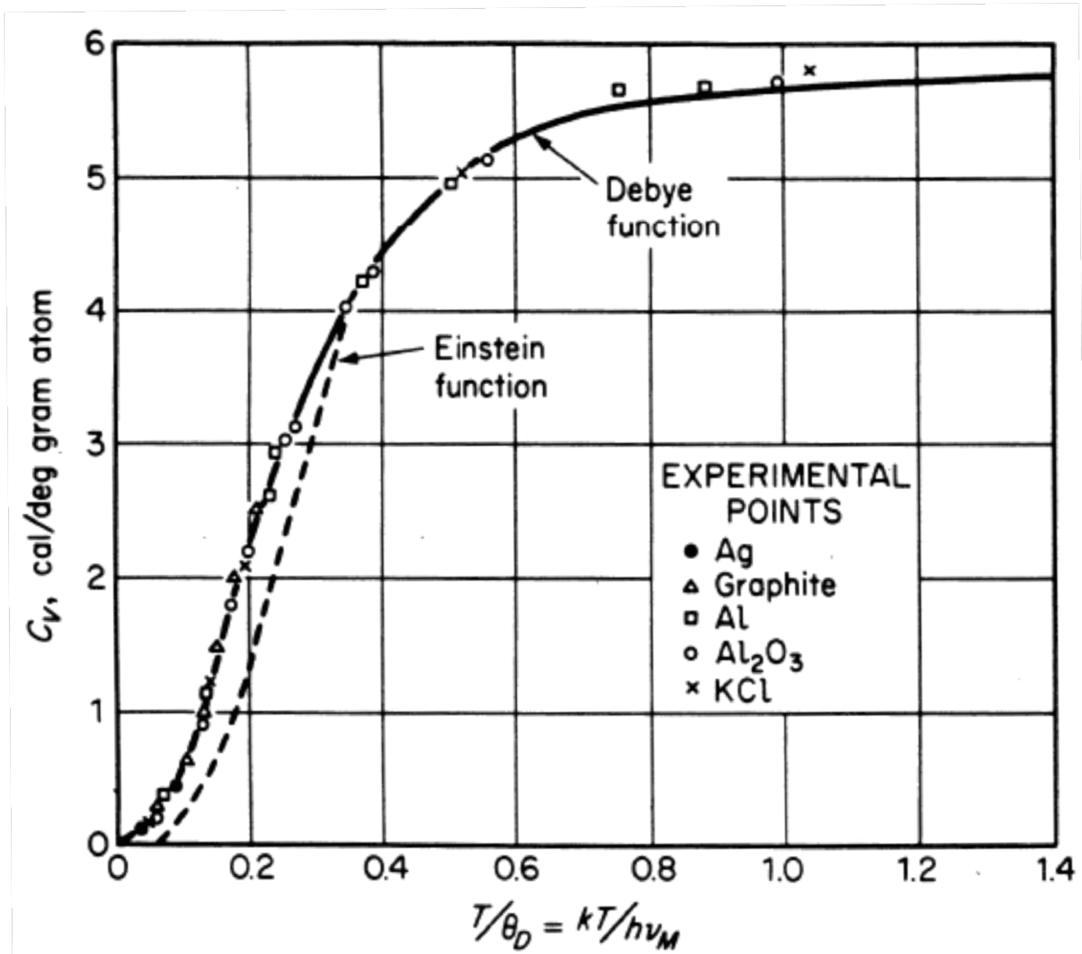
4302401 – Mecânica Estatística

Sistemas Interagentes:

Sólido de Debye

Referências: Reif, Sec. 10.2
Salinas: 11.1.(C)
McQuarrie 11.3

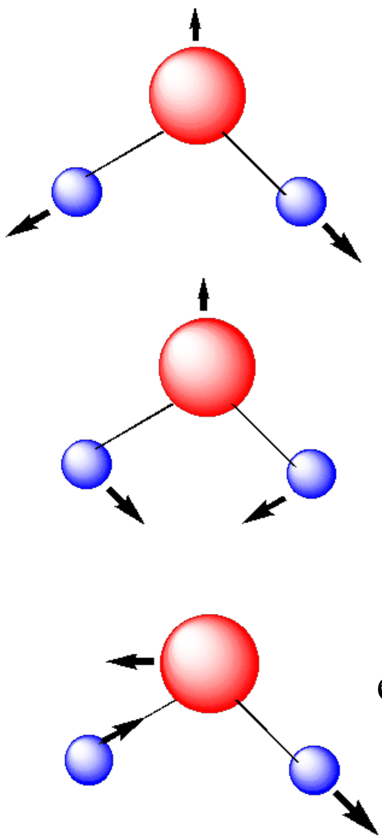
Modelo de Einstein: Impreciso em Baixas Temperaturas



– Em baixas temperaturas, os dados experimentais indicam a dependência $C_V \propto T^3$, não prevista pelo modelo de Einstein. Cabe lembrar, a teoria admite átomos *fracamente interagentes*, descritos por osciladores independentes com frequências (quanta) iguais.

Modelo de Debye (1912): Deformações Elásticas do Sólido

– Em geral, os átomos são objetos interagentes (primordialmente pela interação de Coulomb), e seu movimento vibracional não é bem descrito pelo modelo de osciladores independentes. Os *modos de vibração* de moléculas ou materiais envolvem *deslocamentos coletivos* dos átomos:



estiramento simétrico
$\hbar\omega = 0.45$ eV

deformação angular
$\hbar\omega = 0.20$ eV

estiramento assimétrico
$\hbar\omega = 0.47$ eV

A figura ilustra modos de vibração da molécula de água (H_2O, oxigênio em vermelho e hidrogênios em azul). Os três modos envolvem diferentes deslocamentos coletivos dos átomos (em contraste com o modelo de vibrações atômicas independentes), apresentando também frequências distintas (ou quanta, $\hbar\omega$, distintos).

– Admitindo que o sólido apresente uma distribuição de modos vibracionais, é razoável considerar que o número de modos, dN, com frequências no intervalo $(\omega, \omega + d\omega)$ seja dado por:

$$dN = \rho(\omega)\, d\omega$$

– Acima, $\rho(\omega)$ representa a densidade de frequências (ou de modos). No modelo de Einstein, todos os $N = 3N_{at}$ modos têm a mesma frequência, $\omega = \omega_0$, de forma que $\rho(\omega) = N\,\delta(\omega - \omega_0)$, pois:

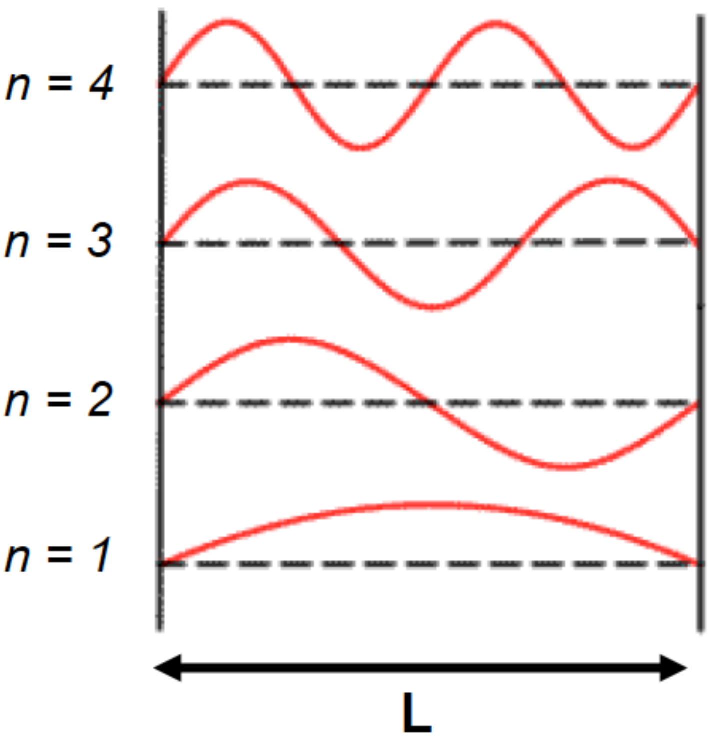
$$\int_0^\infty \underbrace{\rho(\omega)\, d\omega}_{dN} = N \int_0^\infty \delta(\omega - \omega_0)\, d\omega = N$$

– O modelo de Debye introduz uma densidade simplificada, porém aprimorada em relação ao modelo de Einstein. Note que a energia interna média do sólido deve ser escrita na forma:

$$\bar{E} = \int_0^\infty \underbrace{\bar{\epsilon}(\omega)}_{\text{(energia média por modo)}}\ \underbrace{\rho(\omega)\, d\omega}_{\text{(no. de modos no intervalo } d\omega)}$$

– Em sólidos, os modos de vibração são denominados *fônons*.

– O modelo de Debye se baseia em descrição simplificada dos fônons, entendidos como deformações elásticas do material, análogas aos modos de uma corda vibrante.



Condição de existência de modos estacionários em uma corda com duas extremidades fixas:

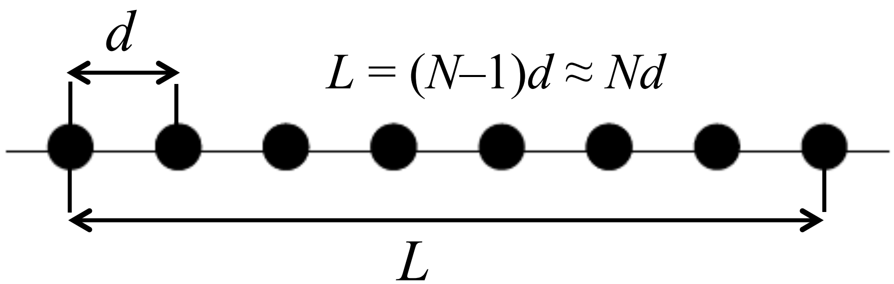
$$n\frac{\lambda}{2} = L \implies \lambda_n = \frac{2L}{n}$$

$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{n\pi}{L}$$

$$v_s = \frac{\omega}{k} \implies \omega_n = \frac{\pi n}{L} v_s$$

v_s = velocidade do som na corda.

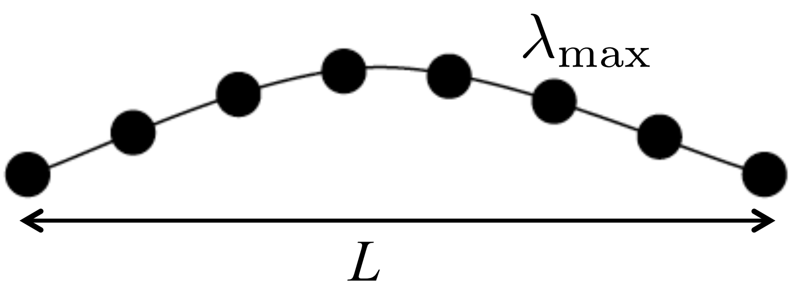
– **Modelo de cristal 1D:** vamos considerar as deformações de um arranjo regular de átomos, separados pela distância *d*. O movimento (transversal) de cada átomo é descrito por uma coordenada. Havendo $N >> 1$ átomos, haverá N combinações linearmente independentes dos deslocamentos (modos de vibração):

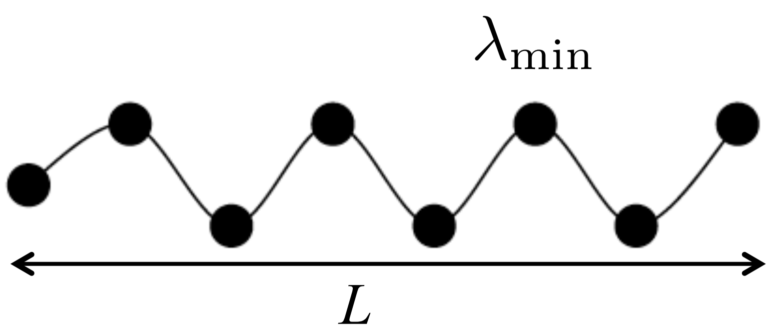


$n = 1$:

$$\lambda_1 = \lambda_{\max} = 2L = 2Nd$$

$$k_1 = k_{\min} = \frac{\pi}{L} = \frac{\pi}{Nd}$$



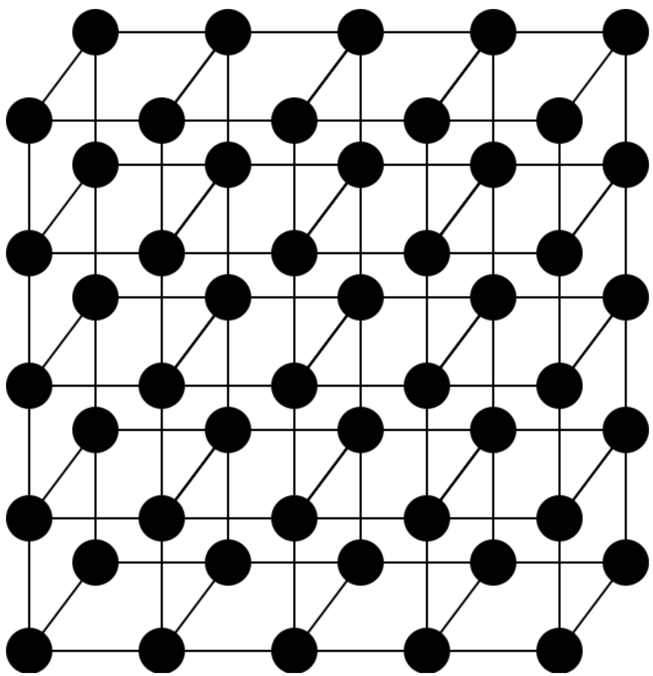


$n = N$:

$$\lambda_N = \lambda_{\min} = \frac{2L}{N} = 2d$$

$$k_N = k_{\max} = \frac{N\pi}{L} = \frac{\pi}{d}$$

– **Modelo de cristal 3D:** no caso de um cristal 3D contendo N átomos, haverá $3N$ modos.



– Vetores de onda dos modos estacionários ($L_x = L_y = L_z = L$):

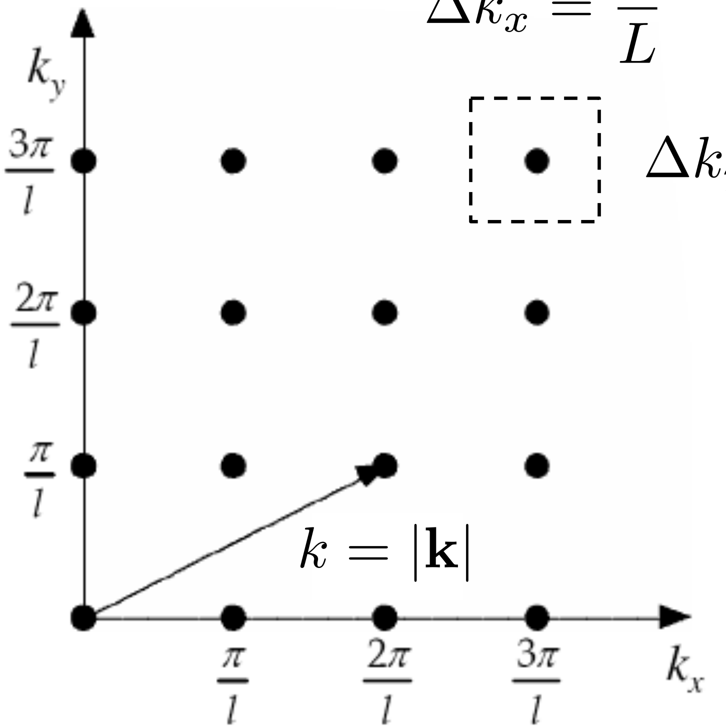
$$\mathbf{k} = k_x\hat{\mathbf{i}} + k_y\hat{\mathbf{j}} + k_z\hat{\mathbf{k}}$$

$$= \left(\frac{n_x\pi}{L}\right)\hat{\mathbf{i}} + \left(\frac{n_y\pi}{L}\right)\hat{\mathbf{j}} + \left(\frac{n_z\pi}{L}\right)\hat{\mathbf{k}}$$

$$= \left(\frac{\pi}{L}\right)(n_x\hat{\mathbf{i}} + n_y\hat{\mathbf{j}} + n_z\hat{\mathbf{k}})$$

$$k_{n_x n_y n_z} \equiv k = \frac{\pi}{L}\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

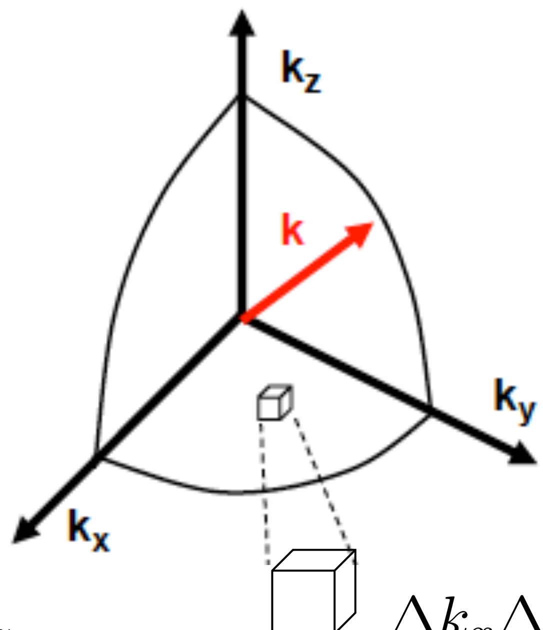
$$\Delta k_x = \frac{\pi}{L}$$



$$\Delta k_y = \frac{\pi}{L}$$

– Tomando um exemplo 2D, por simplicidade, percebemos que cada modo define um ponto no plano k_x-k_y, e que cada célula de volume $\Delta k_x \Delta k_y$ =(π/L^2) contém 1 modo.

– Em 3D, todos os modos estão contidos em 1/8 do volume de uma esfera de raio $k_{\max} = (N\pi/L)$ no espaço k_x-k_y-k_z.



$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$$

$$\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \left(\frac{\pi}{L}\right)^3$$

– As relações $k_i = (\pi/L)n_i$, onde $i = x,y,z$, permitem relacionar os volumes $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$ e $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$ (que contém 1 modo):

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$$

– Tomando o limite de distribuição contínua:

$$d^3\mathbf{n} = dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 dk_x dk_y dk_z = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 d^3\mathbf{k}$$

– Definimos que um *estado* corresponde ao módulo do vetor de onda, k. O número de estados, $\eta(k)$, contidos no volume definido por k, corresponderá ao volume de (1/8) da esfera de raio k (ver slide anterior):

$$\eta(k) = \int d^3\mathbf{n} = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int d^3\mathbf{k} = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}k^3$$
$$= \frac{V}{6\pi^2}k^3$$

$$\eta(k) = \frac{V}{6\pi^2} k^3$$

– O número de estados no intervalo (k, k+dk) será:

$$d\eta(k) \equiv \sigma(k)dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk$$

– A densidade de estados, $\sigma(k)$, pode ser expressa em termos da frequência angular ω:

$$\sigma(k)dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{\omega}{v_s}\right)^2 \underbrace{\frac{dk}{d\omega}}_{v_s^{-1}} d\omega = \underbrace{\frac{V}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2}_{\sigma(\omega)} d\omega$$

$$\sigma(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2$$

– Para cada módulo de k (ou frequência ω), há três polarizações das ondas sonoras (deformações nas três direções cartesianas), de forma que a *densidade de modos*, $\rho(\omega)$, é dada por:

$$\rho(\omega) = 3\sigma(\omega) = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2$$