



# 4302401 – Mecânica Estatística

## Sistemas Interagentes: Sólido de Debye – II

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

– Densidade de modos vibracionais no sólido de Einstein ( $N=3N_{\text{at}}$ ):

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

– 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:

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

– O modelo de Debye descreve os *fônons* (modos vibracionais do sólido), como deformações elásticas do material:

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

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

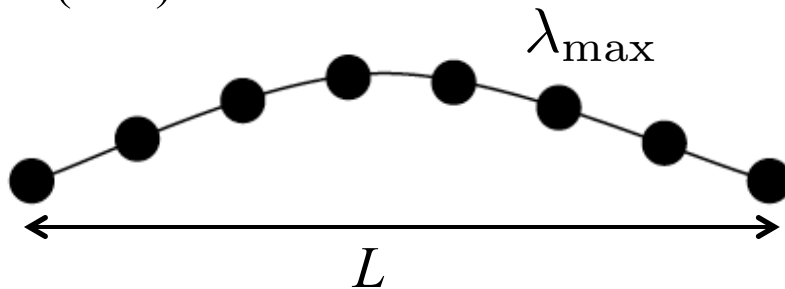
$$k_n = \frac{2\pi}{\lambda_n} = \frac{n\pi}{L}$$

$n = 1$ :

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

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

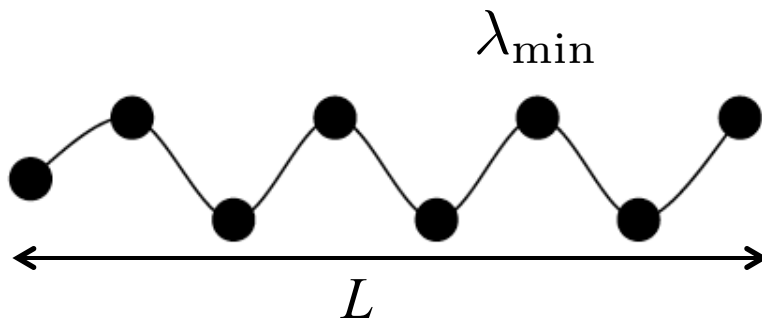
$$L = (N-1)d \approx Nd$$



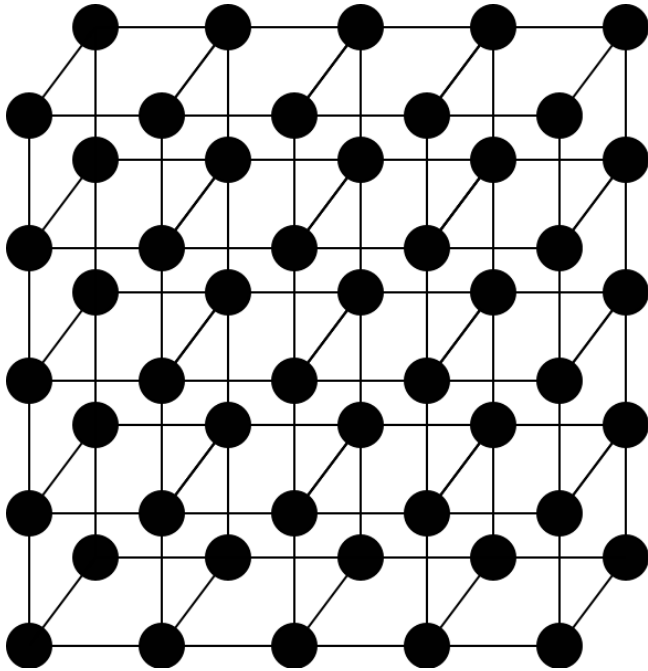
$n = N$ :

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

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



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



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

$$\begin{aligned}\mathbf{k} &= k_x \hat{\mathbf{i}} + k_y \hat{\mathbf{j}} + k_z \hat{\mathbf{k}} \\ &= \left( \frac{n_x \pi}{L} \right) \hat{\mathbf{i}} + \left( \frac{n_y \pi}{L} \right) \hat{\mathbf{j}} + \left( \frac{n_z \pi}{L} \right) \hat{\mathbf{k}} \\ &= \left( \frac{\pi}{L} \right) (n_x \hat{\mathbf{i}} + n_y \hat{\mathbf{j}} + n_z) \hat{\mathbf{k}}\end{aligned}$$

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

– Tomando o limite de distribuição contínua:

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

– O número de estados (módulos  $k$ ) contidos no volume definido por  $k$ :

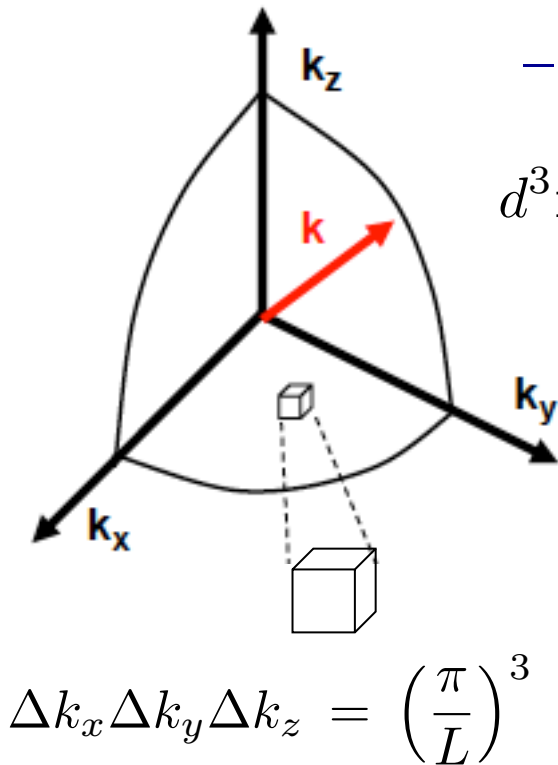
$$\eta(k) = \int d^3 \mathbf{n} = \left( \frac{L}{\pi} \right)^3 \int d^3 \mathbf{k} = \frac{V}{2\pi^2} k^3$$

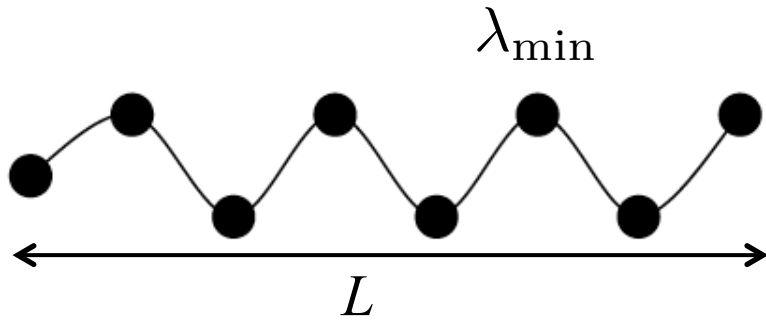
– Densidade de estados:

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

– Densidade de modos:

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





– Ilustrando em 1D, para facilitar a visualização, a existência de um comprimento de onda mínimo ( $\lambda_{\min}$ ) implica frequência angular máxima,  $\omega_{\max}$ :

$$v_s = \frac{\omega}{k} = \frac{\omega \lambda}{2\pi} \implies \omega_{\max} = \frac{2\pi v_s}{\lambda_{\min}}$$

– Além disso, em um sólido com  $N_{\text{at}}$  átomos, o número de modos de vibração é  $N = 3N_{\text{at}}$  de forma que:

$$N = 3N_{\text{at}} = \int_0^{\omega_{\max}} \rho(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 d\omega \implies$$

$$\implies \omega_{\max} \equiv \omega_D = v_s \left( 6\pi^2 \frac{N_{\text{at}}}{V} \right)^{\frac{1}{3}} = v_s \left( \frac{6\pi^2}{v} \right)^{\frac{1}{3}}$$

– A frequência máxima é denominada *Frequência de Debye*, e denotada por  $\omega_D$ .

– Cada modo de vibração constitui um oscilador harmônico quântico com frequência angular  $\omega$ . Os resultados obtidos anteriormente são imediatamente aplicáveis:

$$\bar{\epsilon} = -\frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = \hbar\omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right] = \hbar\omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right]$$

– A energia interna do sólido de Debye será:

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} \bar{\epsilon}(\omega) \rho(\omega) d\omega = \hbar \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \omega^3 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) d\omega$$

$$c_V = \frac{1}{N_{\text{at}}} \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{N_{\text{at}} k_B T^2} \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_V \quad (\text{calor específico por átomo a volume constante})$$

$$= \frac{3V}{2\pi^2 N_{\text{at}}} \frac{k_B}{(v_s \hbar \beta)^3} \int_0^{\hbar\beta\omega_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{mudança de variável: } x = \beta\hbar\omega)$$

– O volume do sólido pode ser expresso em termos da frequência de Debye ( $\omega_D = \omega_{\max}$ ):

$$\omega_D = v_s \left( 6\pi^2 \frac{N_{\text{at}}}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \implies V = 6\pi^2 N_{\text{at}} \left( \frac{v_s}{\omega_D} \right)^3$$

– Também é usual definir a *temperatura de Debye*,  $\theta_D$ , e a *função de Debye*,  $f_D(T/\theta_D)$ , que corresponde à integral sobre a variável adimensional  $x = \beta\hbar\omega$ :

$$\beta\hbar\omega_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta_D}{T} \quad f_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \equiv 3 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

– Calor específico a volume constante (por átomo/mol):

$$c_V = 3k_B f_D(\theta_D/T) \quad C_V = N_A c_V = 3R f_D(\theta_D/T)$$



– A temperatura de Debye pode ser obtida da velocidade do som ( $v_s$ ) dos materiais ou do ajuste do  $c_V$  em baixas temperaturas:

Solid	$\theta_D$ from low temp.	$\theta_D$ from sound speed	
Na Cl	308	320	
K Cl	230	246	
Ag	225	216	
Zn	308	305	

Fonte: Fitzpatrick,  
Thermodynamics &  
Statistical Mechanics

– Em baixas temperaturas,  $(\theta_D/T) \gg 1$ :

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

(resultado disponível em tabelas de integrais; obtido da função Zeta de Riemann)

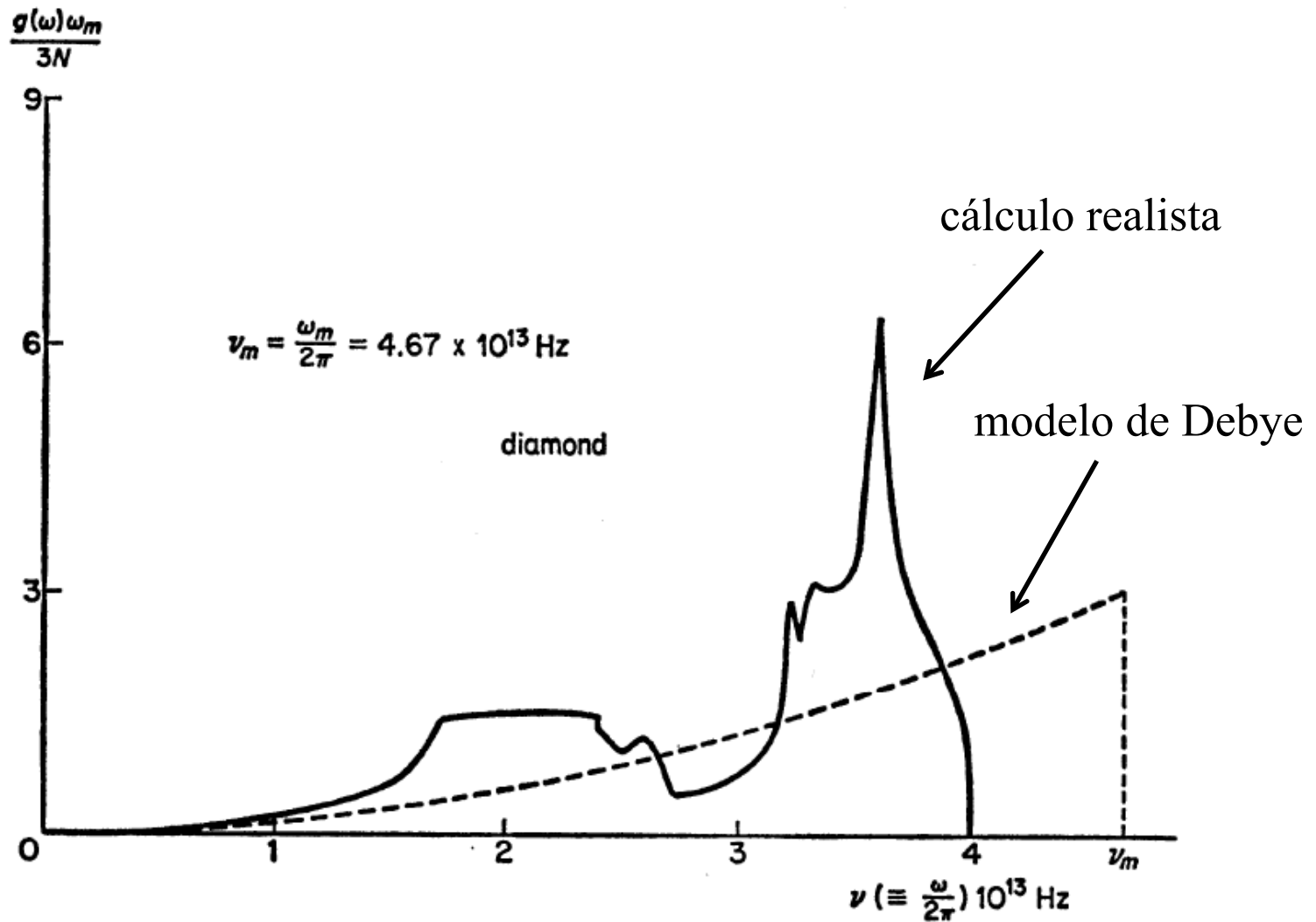
$$c_V \approx \frac{12\pi^4}{5} k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

– Altas temperaturas ( $\theta_D/T \ll 1$ ):

$$\int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2(1 + x) dx \approx \frac{1}{3} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^3$$

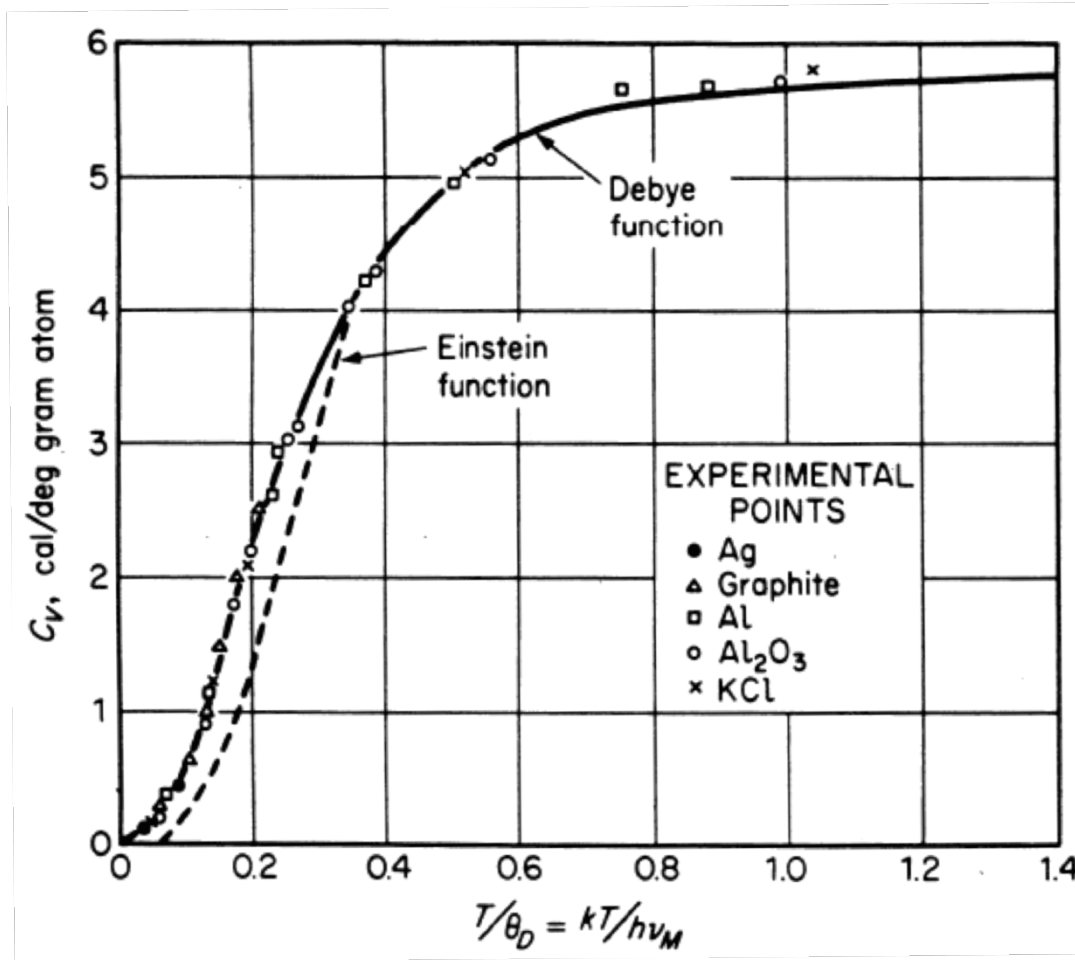
$$c_V \approx 3k_B$$

– O modelo de Debye descreve razoavelmente bem a densidade dos modos (fônons) de baixa frequência. Para aprimorar o modelo, seria necessário levar em consideração uma densidade de fônons (modos),  $\rho(\omega)$ , mais realista (ver próximo slide). Além disso, deveria ser levada em consideração a contribuição eletrônica para o calor específico, embora seja tipicamente pequena.



From C.B. Walker, *Phys. Rev.* **103**, 547 (1956).

# 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.