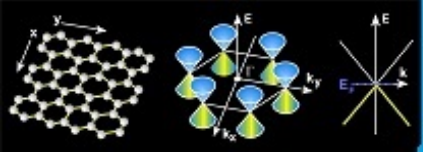


## 06 - VIBRAÇÕES DA REDE CRISTALINA: FÔNONS

PROF. CÉSAR AUGUSTO DARTORA - UFPR

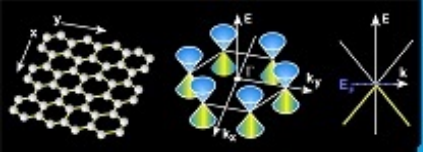
E-MAIL: CADARTORA@ELETRICA.UFPR.BR

CURITIBA-PR



## Roteiro do Capítulo:

- Vibrações da Rede Cristalina
- Modelo Clássico das Vibrações
- Quantização dos Modos de Vibração: Fônons
- Calor Específico do Gás de Fônons

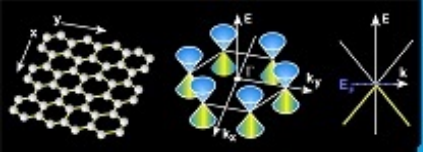


## Vibrações da Rede Cristalina

⇒ Ao descrever o sólido cristalino como uma rede de Bravais, assumimos que os íons estão fixos nas posições definidas pela rede de Bravais.

⇒ É uma boa aproximação porque os íons tem massa muito maior do que os elétrons, pelo menos 3 ordens de grandeza maior e a energia cinética e velocidade de movimento iônico é de fato baixa.

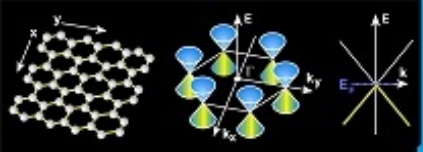
⇒ No entanto, ativação térmica e colisões elétron-íon cedem energia aos íons, fazendo-os sair de sua posição exata na rede de Bravais.



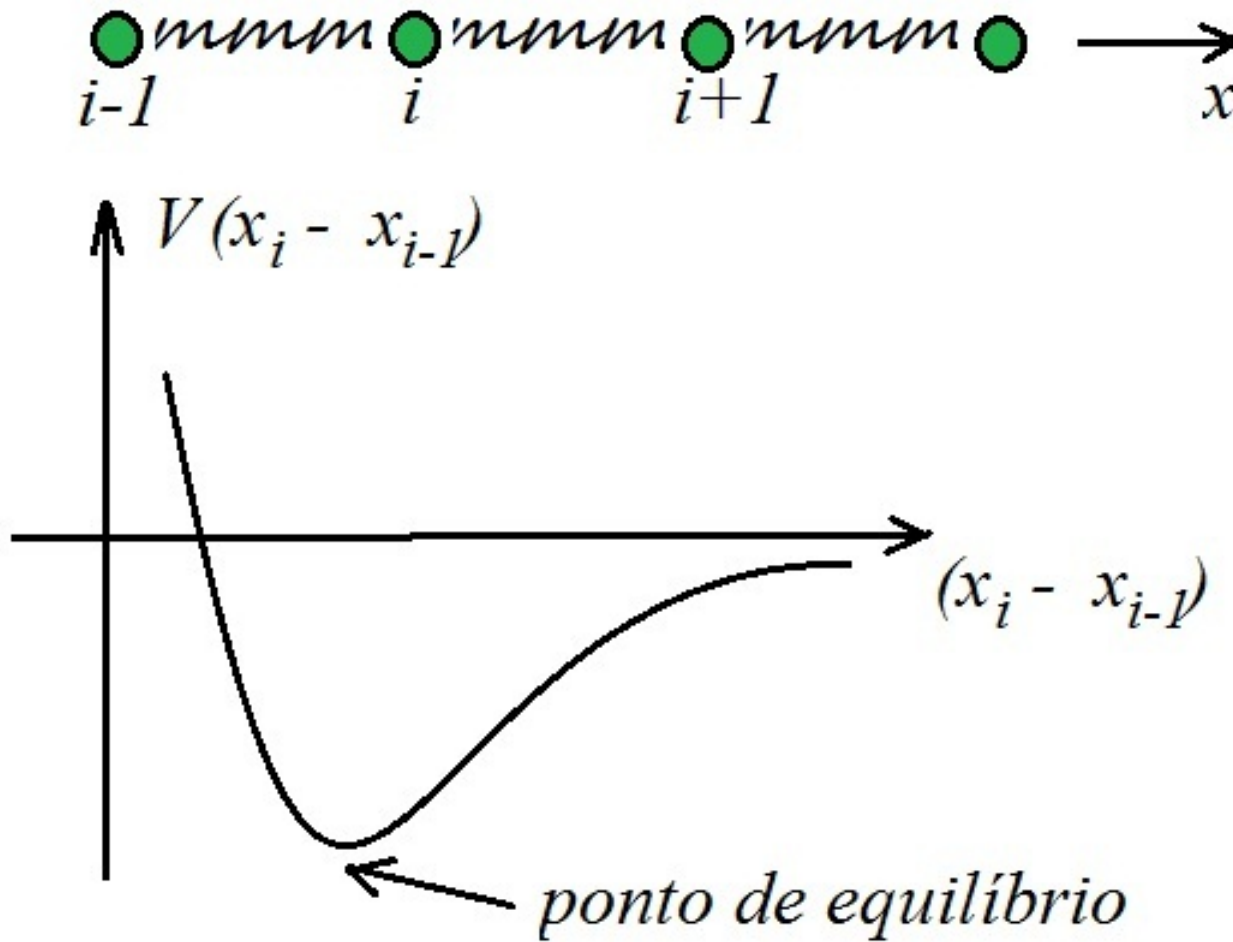
⇒ Contanto que esse deslocamento seja pequeno comparativamente aos parâmetros da rede de Bravais, podemos tratar as vibrações como pequena perturbação da posição do íon em torno de sua posição de equilíbrio dentro da rede de Bravais.

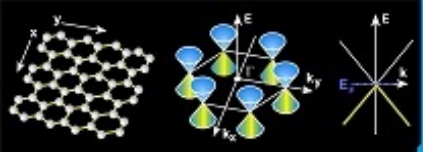
⇒ Essa aproximação é válida em baixas temperaturas e/ou longe das transições de fase, em que ocorre mudança de estado físico e efeitos não-lineares dominam completamente o cenário.

⇒ Esses efeitos adicionais são denominados anarmônicos.



⇒ Observe a figura de uma rede de Bravais unidimensional:





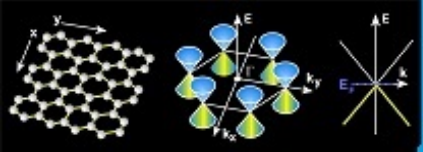
⇒ O interação entre dois íons da rede, nas posições  $x_i$  e  $x_{i-1}$  é descrita por um potencial efetivo da forma  $V(x_i - x_{i-1})$ .

⇒ Na condição de equilíbrio repulsão eletrostática entre dois íons é compensada pela interação de natureza atrativa com a nuvem eletrônica que fica distribuída entre os dois íons.

⇒ Na situação ligante, o potencial  $V$  terá um mínimo, que é a posição de equilíbrio do íon na rede de Bravais.

⇒ O Hamiltoniano da rede de íons é dado por:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i V(x_i - x_{i-1}) \quad (1)$$



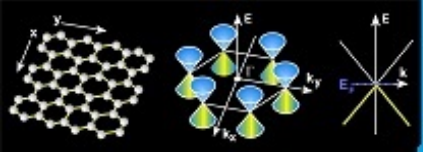
⇒ Para vibrações de amplitude pequena em comparação com o parâmetro de rede  $a$ , podemos expandir  $V$  em séries de Taylor em torno do equilíbrio dos íons:

$$V(\delta x_i) = V(\delta x_i^0) + (\delta x_i - \delta x_i^0) \left. \frac{dV}{d\delta x_i} \right|_{\delta x_i = \delta x_i^0} + \frac{1}{2} (\delta x_i - \delta x_i^0)^2 \left. \frac{d^2V}{d\delta x_i^2} \right|_{\delta x_i = \delta x_i^0} + \dots$$

onde  $\delta x_i = x_i - x_{i-1}$  e  $\delta x_i^0 = x_i^0 - x_{i-1}^0$  é a condição de equilíbrio.

⇒ Uma vez que o ponto de equilíbrio é um mínimo da energia potencial  $V$ , a primeira derivada anula-se e temos então o seguinte Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i \left( V(\delta x_i^0) + \frac{1}{2} (\delta x_i - \delta x_i^0)^2 \left. \frac{d^2V}{d\delta x_i^2} \right|_{\delta x_i = \delta x_i^0} + \dots \right) \quad (2)$$



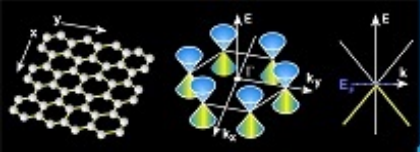
⇒ Observando que:

$$\begin{aligned}\delta x_i - \delta x_i^0 &= (x_i - x_i^0) - (x_{i-1} - x_{i-1}^0) , \\ P_i &= M \frac{dx_i}{dt} = M \frac{d(x_i - x_i^0)}{dt} ,\end{aligned}$$

onde introduzimos a derivada  $dx_i^0/dt$  na definição de momento, pois a derivada de uma constante é nula, podemos definir a variável  $\xi$ :

$$\xi = x_i - x_i^0 , \quad (3)$$





Fazendo a seguinte definição:

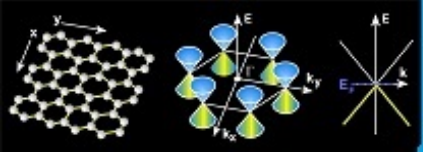
$$M\omega_0^2 = \left. \frac{d^2V}{d\delta x_i^2} \right|_{\delta x_i = \delta x_i^0}$$

podemos colocar o hamiltoniano na forma final:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i \frac{1}{2} M\omega_0^2 (\xi_i - \xi_{i-1})^2 \quad (4)$$

$\Rightarrow$  O termo  $\sum_i V(\delta x_i^0)$  foi eliminado do hamiltoniano pois é apenas uma constante.

$\Rightarrow$  O hamiltoniano obtido corresponde à associação de  $N$  sistemas massa-mola, com massa  $M$  e constante de mola  $\kappa = M\omega_0^2$ , onde  $N$  é o número de sítios da rede. No caso de uma rede de Bravais verdadeira  $N \rightarrow \infty$ .



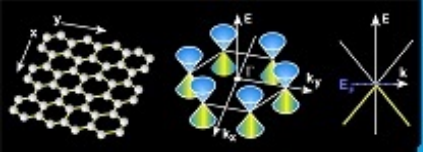
⇒ Podemos generalizar esse sistema para três dimensões facilmente, incluindo anisotropias:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \sum_i \frac{1}{2} (\vec{\xi}_i - \vec{\xi}_{i-1})_\alpha \mathbf{K}_{\alpha\beta} (\vec{\xi}_i - \vec{\xi}_{i-1})_\beta , \quad (5)$$

→ Os índices  $\alpha$  e  $\beta$  se referem às componentes cartesianas dos vetores  $(\vec{\xi}_i - \vec{\xi}_{i-1})$  e devem ser somadas sobre todas as direções: utiliza-se a convenção de Einstein de soma sobre índices repetidos.

⇒ Para um sistema finito de  $N$  sítios temos  $2N$  soluções distintas em uma dimensão. Todavia se cada sítio tem 6 graus de liberdade de movimento (3 de posição e 3 de momento) e teremos um total de  $6N$  soluções distintas.

⇒ Vamos nos restringir por um momento, à solução do problema unidimensional.



## Solução do modelo Clássico

⇒ Utilizando as equações de Hamilton:

$$\dot{\xi}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial \xi_i}$$

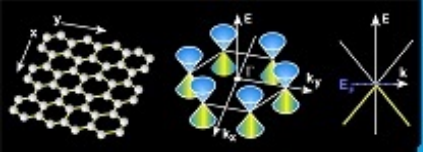
onde  $\dot{A} = dA/dt$ , a função hamiltoniana é dada por:

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i \frac{1}{2} M \omega_0^2 (\xi_i - \xi_{i-1})^2$$

obtemos o seguinte conjunto de equações:

$$\dot{\xi}_i = \frac{P_i}{M}, \tag{6}$$

$$\dot{P}_i = -M\omega_0^2 [(\xi_i - \xi_{i-1}) - (\xi_{i+1} - \xi_i)], \tag{7}$$



⇒ Utilizando as duas últimas equações e mudando o índice  $i$  para  $n$  obtemos:

$$\ddot{\xi}_n = -\omega_0^2(2\xi_n - \xi_{n-1} - \xi_{n+1}) \quad (8)$$

⇒ Uma vez que a rede está regularmente espaçada, com parâmetro  $A$  supomos soluções do tipo  $\xi_n = Ae^{i(kna - \omega t)}$ , com a condição de contorno periódica  $e^{ikaN} = 1$  o que implica

$$k = \frac{2\pi m}{aN}, \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

para obter:

$$\omega^2 = \omega_0^2[2 - 2\cos(ka)] = 4\omega_0^2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right), \quad (9)$$

e finalmente:

$$\omega(k) = 2\omega_0 \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|. \quad (10)$$

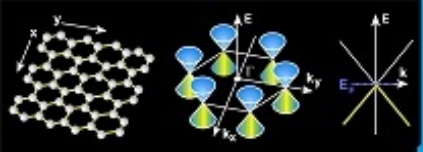
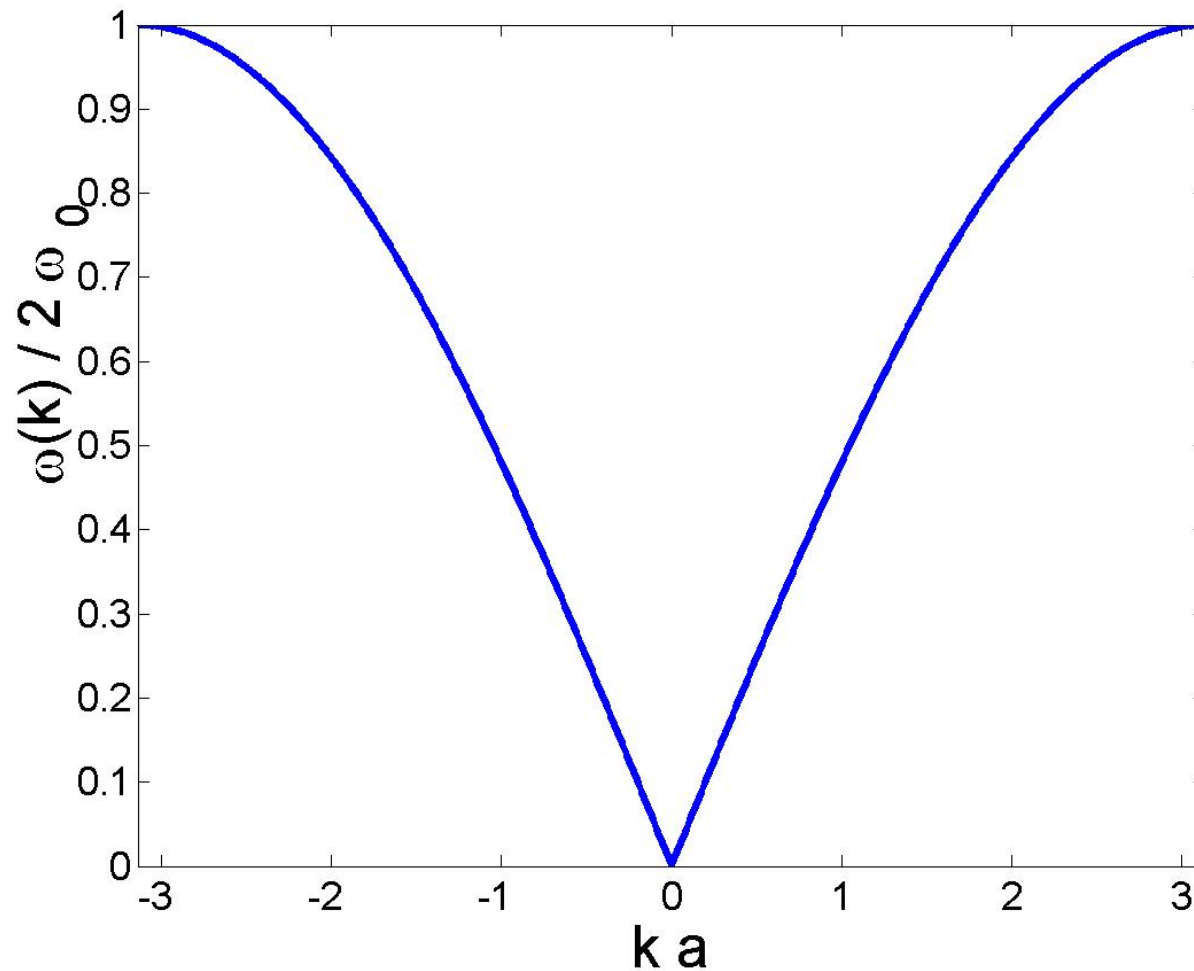
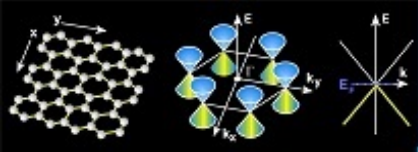


Gráfico da relação de dispersão dos fônons em 1D na primeira zona de Brillouin:





⇒ A região linear corresponde a fazer  $ka \ll \pi$  (longe do limite da primeira zona de Brillouin), de tal modo que  $\sin(ka/2) \approx ka/2$  e temos:

$$\omega(k) = c_s k, \quad (11)$$

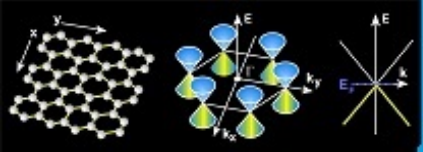
onde  $\omega_0 a = c_s$  é a velocidade do som no material.

⇒ Corresponde às vibrações da rede cristalina de comprimento de onda longos. Se escrevemos  $k = 2\pi/\lambda$  veja que  $ka \ll \pi \rightarrow \lambda \gg a$ .

Verifica-se claramente que  $\xi_n - \xi_{n-1} \ll \lambda$  e podemos nesse caso voltar ao hamiltoniano

$$H = \sum_n \frac{P_n^2}{2M} + \sum_n \frac{1}{2} M \omega_0^2 (\xi_n - \xi_{n-1})^2$$

para obter uma teoria de campo clássica.



⇒ Numa situação em que a distância relevante é da ordem do comprimento de onda  $\lambda \gg a$  podemos fazer a substituição:

$$\sum_n = \frac{1}{Na} \int dx$$

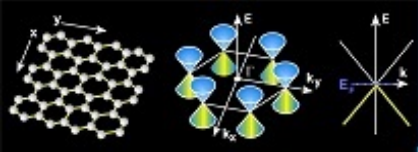
e considerar no lugar da variável discreta  $\xi_n$  uma função contínua  $\psi$ , com as seguintes definições

$$\xi_n(t) = \psi(x, t) , \quad \xi_{n-1}(t) = \psi(x - a, t)$$

$$\rho = \frac{M}{Na} , \quad c_s = \omega_0 a , \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\xi_n - \xi_{n-1}}{a} .$$

para obter finalmente:

$$H = \int dx \frac{\rho}{2} \left[ \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + c_s^2 \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 \right] . \quad (12)$$



⇒ A versão contínua das equações de movimento pode ser obtida diretamente tomando o limite contínuo da equação (8) e o resultado é a equação de ondas para  $\psi(x, t)$ :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{1}{c_s^2} \frac{\partial \psi}{\partial t^2} = 0 . \quad (13)$$

Para soluções da forma

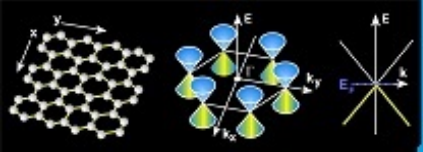
$$\psi(x, t) = A e^{i(kx - \omega t)}$$

recuperamos a relação de dispersão linear para a região  $ka \ll \pi$ :

$$\omega(k) = c_s k .$$

⇒ Os modos de vibração discutidos até aqui são denominados **ramo acústico**.





## Vibrações em Redes de Bravais com uma Base

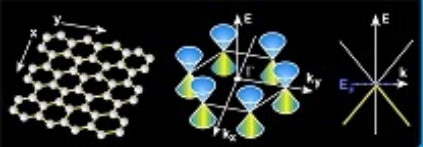
⇒ Aqui a situação é mais complicada, porque adicionalmente à vibração dos pontos da rede de Bravais em torno do equilíbrio há o grau de liberdade interno da própria base.

⇒ Em outras palavras, além da vibração da base com relação à sua localização na rede de Bravais, os elementos da base podem se mover uns em relação aos outros dentro da própria base.

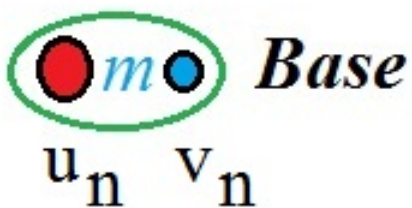
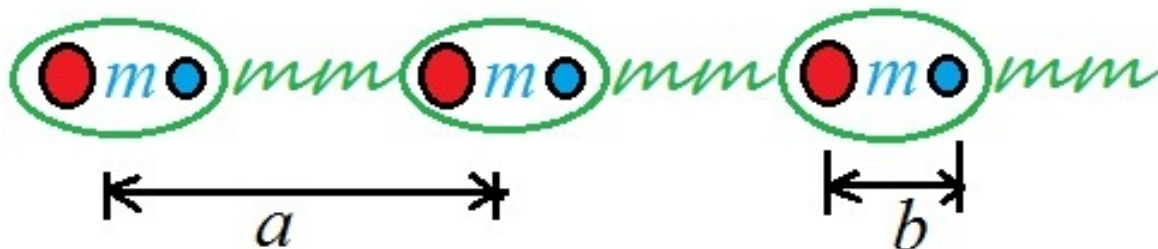
⇒ Surgem dois tipos de modos de vibração:

- Ramo Acústico: em geral para comprimento de onda longo tem dispersão linear.

- Ramo Óptico: apresenta um gap, ou seja, para  $k = 0$  tem-se  $\hbar\omega(0) = \Delta$ .



Vibrações em uma rede de Bravais com base:

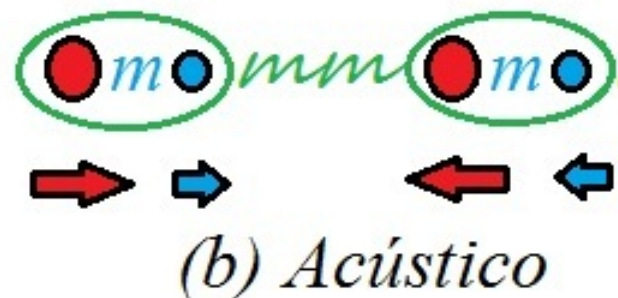
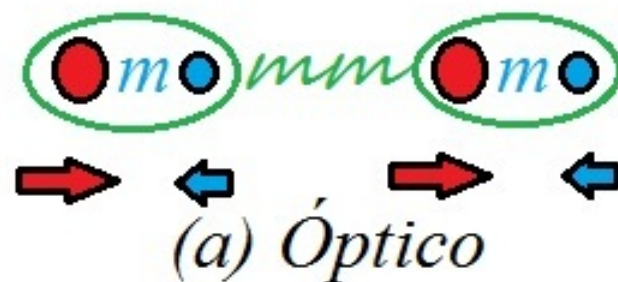


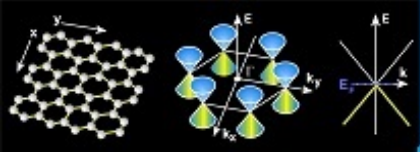
$u_n$   $v_n$

$m$  *Vínculo Interno*

$mm$  *Constante de mola entre dois pontos da rede de Bravais*

*Modos*

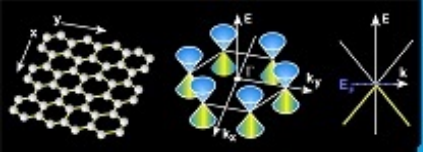




⇒ O Hamiltoniano da rede de Bravais com base é dada por:

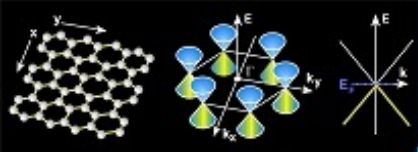
$$H = \sum_n \left( \frac{P_n^2}{2M_1} + \frac{p_n^2}{2M_2} \right) + \sum_n \frac{1}{2} \gamma [(u_n - v_n)^2 + (u_n - v_{n-1})^2] \quad (14)$$

onde  $u_n$  descreve a posição dos íons de massa  $M_1$  e  $v_n$  a posição dos íons de massa  $M_2$  na base e  $\gamma$  é uma constante de acoplamento.  $P_n$  e  $p_n$  são os momentos dos íons em  $u_n$  e  $v_n$ , respectivamente. O índice  $n$  varia de 1 a  $N$  pontos da rede de Bravais, e assume-se condições de contorno periódicas.



⇒ Das equações de Hamilton obtemos as equações de movimento:

$$\begin{aligned} \dot{u}_n &= \frac{P_n}{M_1} \\ \dot{v}_n &= \frac{P_n}{M_2} \\ \dot{P}_n &= -\gamma[2u_n - v_n - v_{n-1}] = M_1 \ddot{u}_n \\ \dot{P}_n &= -\gamma[2v_n - u_n - u_{n+1}] = M_2 \ddot{v}_n \end{aligned} \quad (15)$$



- Supondo soluções da forma:

$$u_n = Ae^{i(kna - \omega t)}, \quad (16)$$

$$v_n = Be^{i(kna - \omega t)}, \quad (17)$$

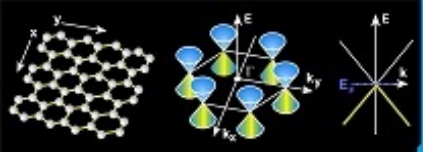
obtemos o seguinte sistema:

$$\begin{bmatrix} 2\gamma - \omega^2 M_1 & -\gamma(1 + e^{ika}) \\ -\gamma(1 + e^{-ika}) & 2\gamma - \omega^2 M_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0 \quad (18)$$

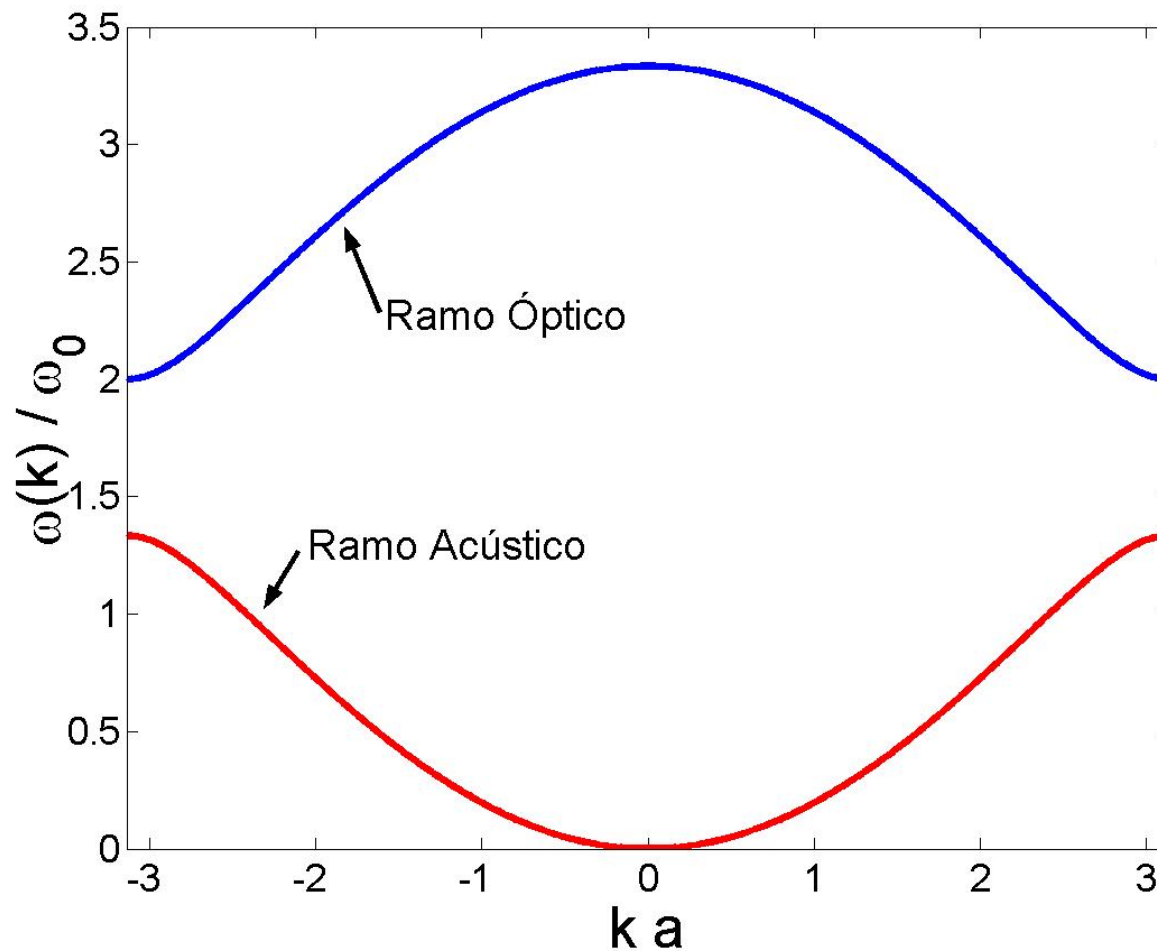
⇒ O sistema somente pode ser resolvido se o determinante da matriz for nulo, o que nos dá:

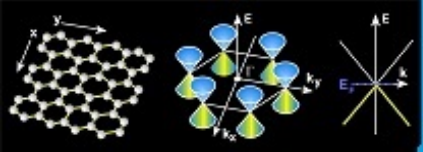
$$\omega(k) = \gamma \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \pm \gamma \sqrt{\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}\right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \quad (19)$$

⇒ Para cada valor de  $k$  há duas soluções para  $\omega$ , uma correspondendo ao modo óptico e outra ao modo acústico!

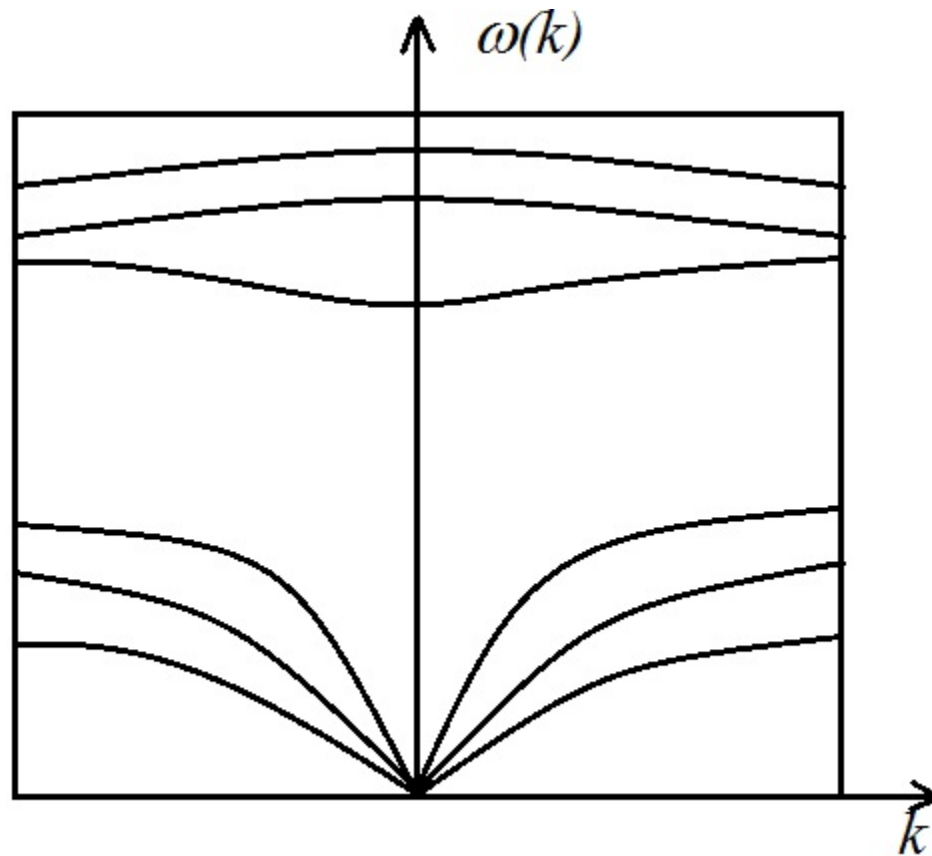


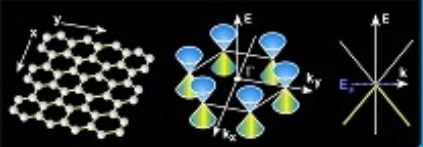
Espectro das vibrações em uma rede de Bravais com base ( $\omega(k)$  está normalizada):



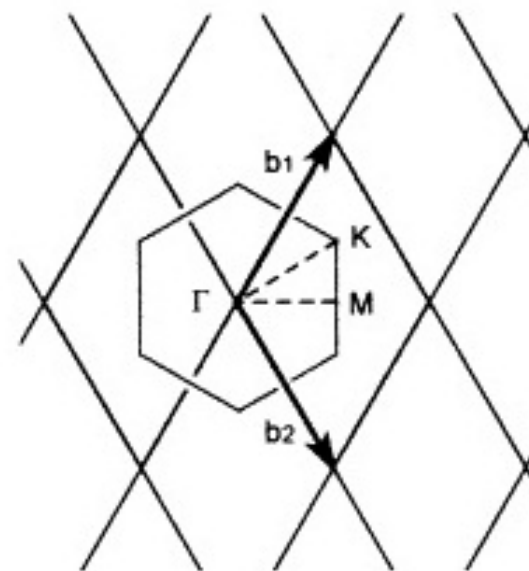
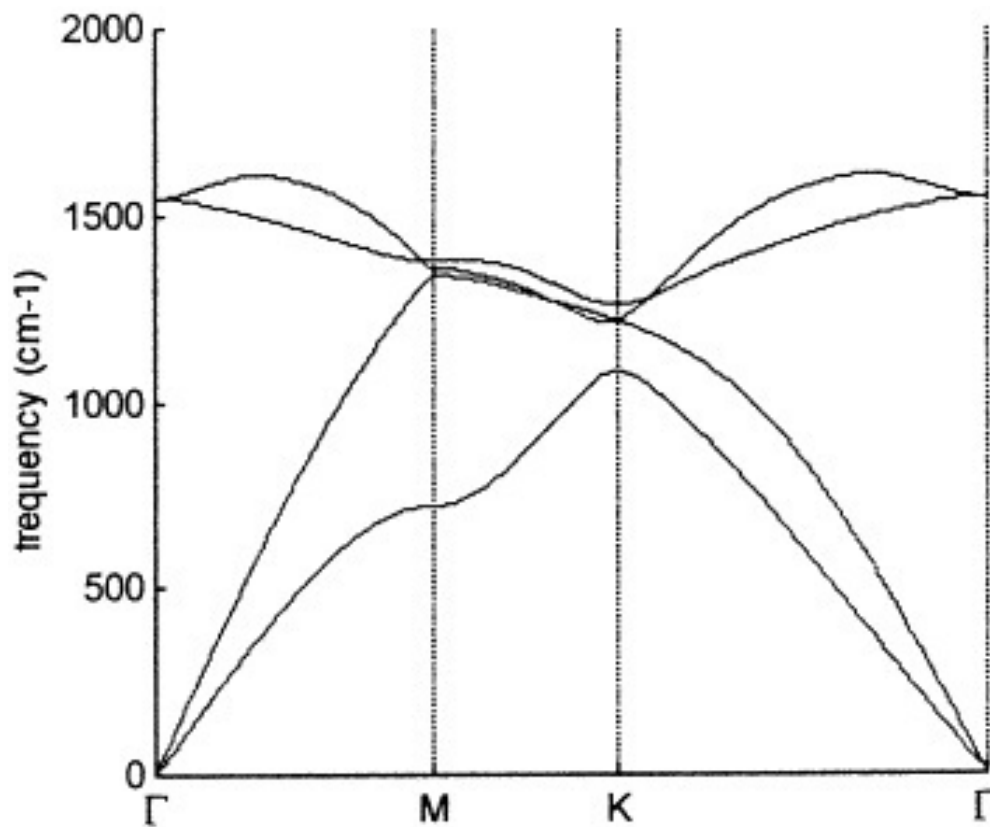


- Espectro das vibrações uma rede de Bravais 3D com base de 2 átomos: há 3 ramos ópticos e 3 acústicos. Em geral haverá  $3p$  soluções, onde  $p$  é o número de átomos na base: três modos serão acústicos e  $3(p - 1)$  ópticos.

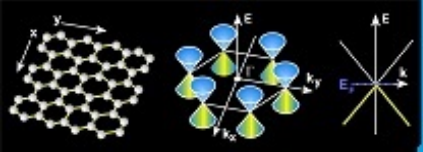




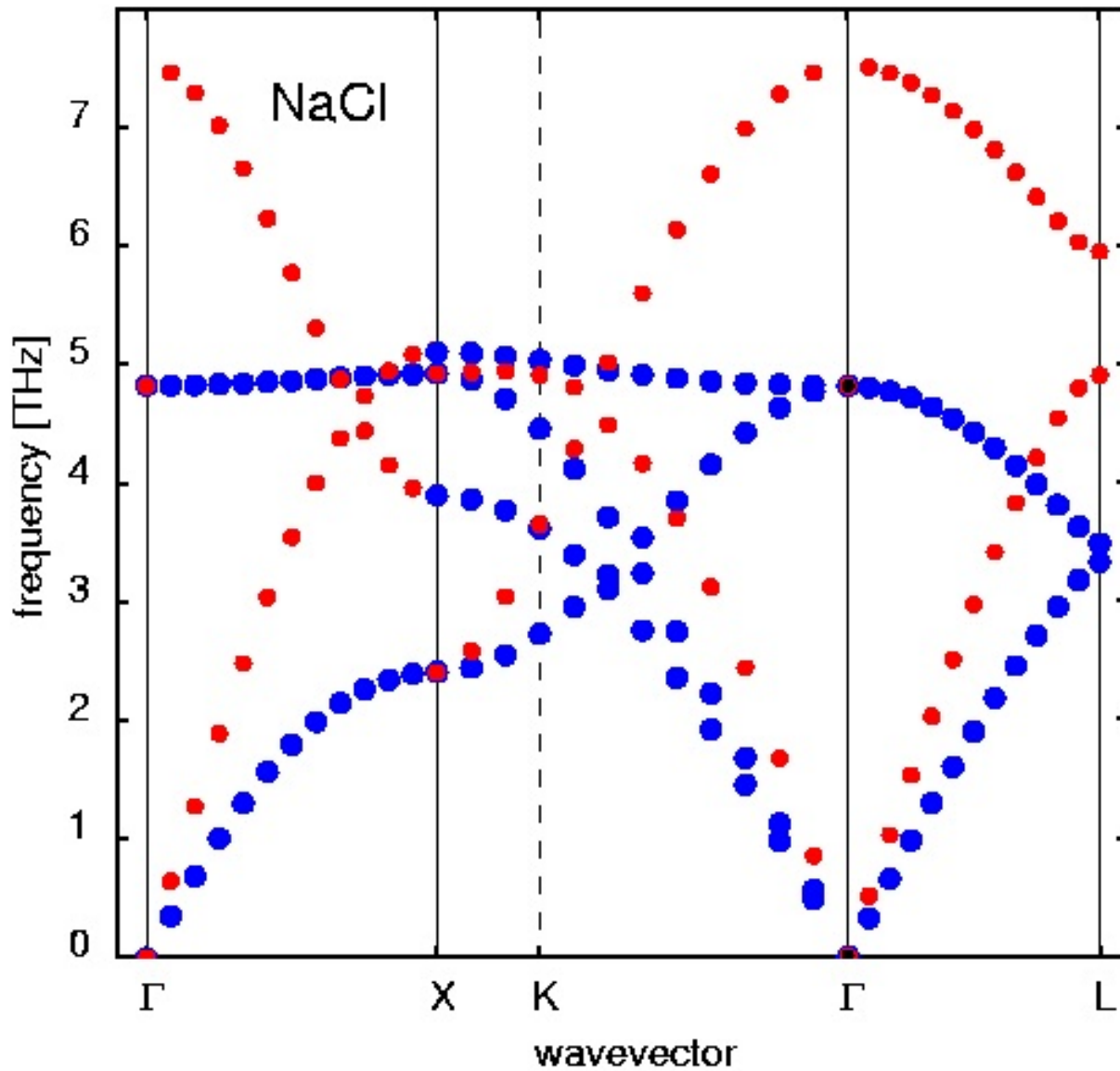
Espectro das vibrações do grafite:

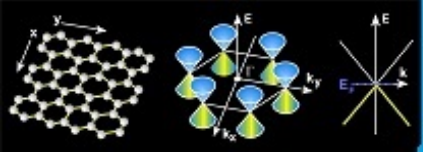




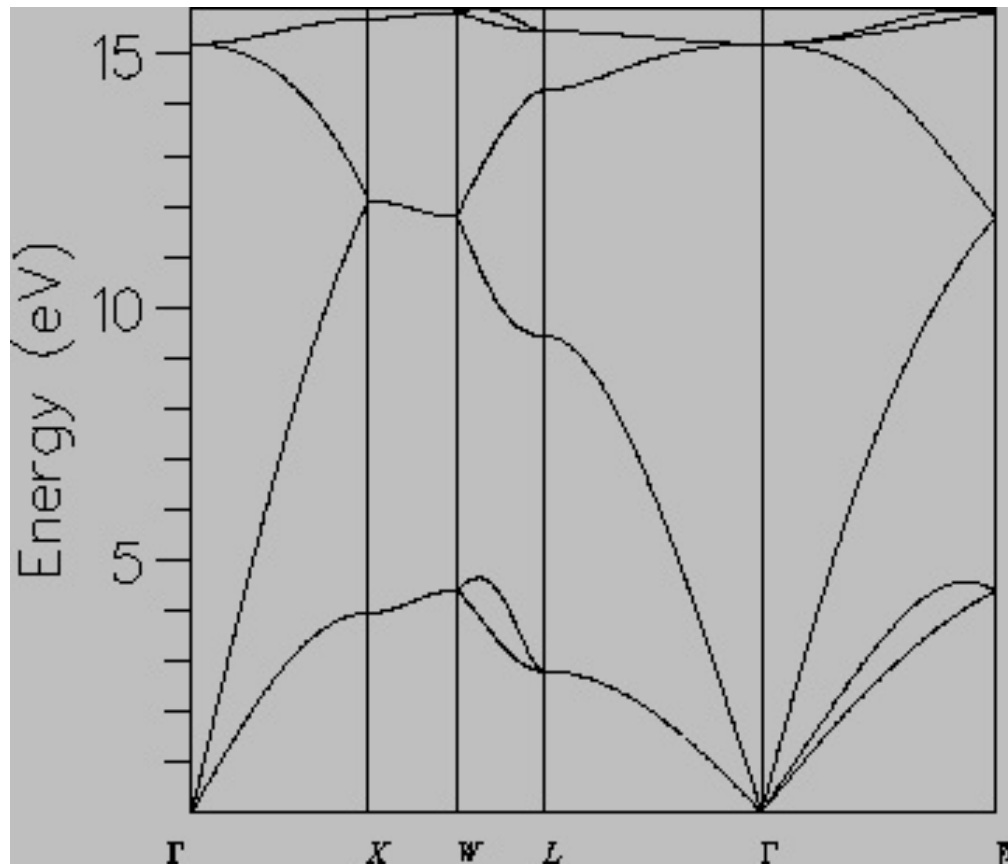


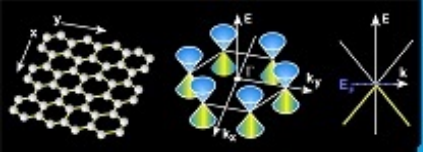
## Espectro das vibrações do NaCl:





Espectro das vibrações do diamante:





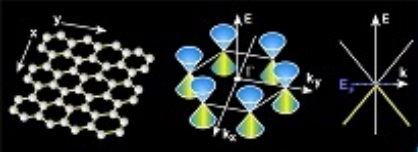
## Quantização das Vibrações da Rede Cristalina: Fônons

⇒ Em analogia com as ondas eletromagnéticas que devem ser quantizadas, ou seja, para cada modo de oscilação ou frequência há um pacote mínimo de energia ou quantum  $\hbar\omega$ , que denominamos fóton, devemos quantizar as vibrações elásticas de um sólido.

⇒ Para cada modo de vibração da rede cristalina de frequência  $\omega$  associa-se um quantum de energia  $\hbar\omega$ . Este quantum é denominado **fônon**.

⇒ Considerando novamente o exemplo de uma dimensão, vamos quantizar o Hamiltoniano abaixo:

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i \frac{1}{2} M \omega_0^2 (X_i - X_{i-1})^2$$



⇒ Procedimento canônico de quantização: transformar as funções  $P_i$  e  $X_i$  em operadores satisfazendo relações canônicas:

$$[\hat{X}_i, \hat{X}_j] = 0, \quad [\hat{P}_i, \hat{P}_j] = 0, \quad [\hat{X}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \quad (20)$$

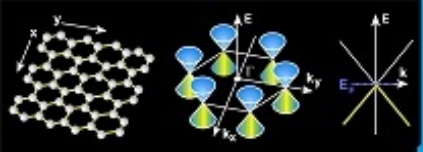
⇒ Podemos utilizar agora a representação com operadores de criação e aniquilação, na forma:

$$\hat{X}_i = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_0}} (\hat{a}_i + \hat{a}_i^\dagger) \quad (21)$$

$$\hat{P}_i = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar M\omega_0}{2}} (\hat{a}_i - \hat{a}_i^\dagger) \quad (22)$$

onde os operadores  $\hat{a}_i$  (aniquilação) e  $\hat{a}_i^\dagger$  (criação) satisfazem:

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j] = 0, \quad [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0, \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}$$



⇒ Expressando  $\hat{a}_i$  em termos dos modos normais (transformação de Fourier):

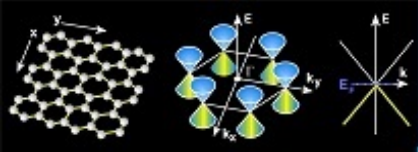
$$\hat{a}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \hat{a}_k e^{ikx_i} \quad , \quad \hat{a}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \hat{a}_i e^{-ikx_i} \quad (23)$$

e fazendo uso das relações acima chega-se ao seguinte resultado:

$$\hat{H} = \sum_k \hbar\omega(k) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \frac{1}{2} \sum_k \hbar\omega(k) \quad . \quad (24)$$

⇒ O 2º termo na eq. acima é a energia do ponto zero (ou de vácuo dos fônons), que descartamos. A relação de dispersão é dada por:

$$\omega(k) = 2\omega_0 \left| \sin \left( \frac{ka}{2} \right) \right| \quad .$$



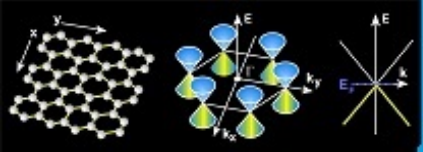
⇒ Em regime linear assume-se que  $\omega(k) = c_s k$ . e uma vez que os fônons comportam-se como bósons, podemos determinar a energia média:

$$\langle \hat{H} \rangle = \left\langle \sum_k \hbar \omega(k) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \right\rangle$$

⇒ Generalizando para três dimensões espaciais tem-se:

$$\langle \hat{H} \rangle = \left\langle \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega(\mathbf{k}) \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \right\rangle = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1} . \quad (25)$$

com  $\omega(\mathbf{k}) = c_s |\mathbf{k}| = c_s k$  para o ramo acústico e  $\beta = 1/(k_B T)$  é a temperatura recíproca.



⇒ Pode-se demonstrar que:

- Em altas temperaturas o resultado de Dulong e Petit para um cristal clássico é obtido, onde o calor específico a volume constante

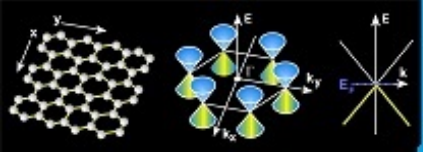
$$c_v = \frac{1}{vol} \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial T} = 3nk_B$$

onde  $n$  é a densidade de íons do cristal. No caso clássico há uma energia  $3k_B T/2$  por grau de liberdade de cada partícula.

- Para baixas temperaturas tem-se o resultado de Debye para o calor específico

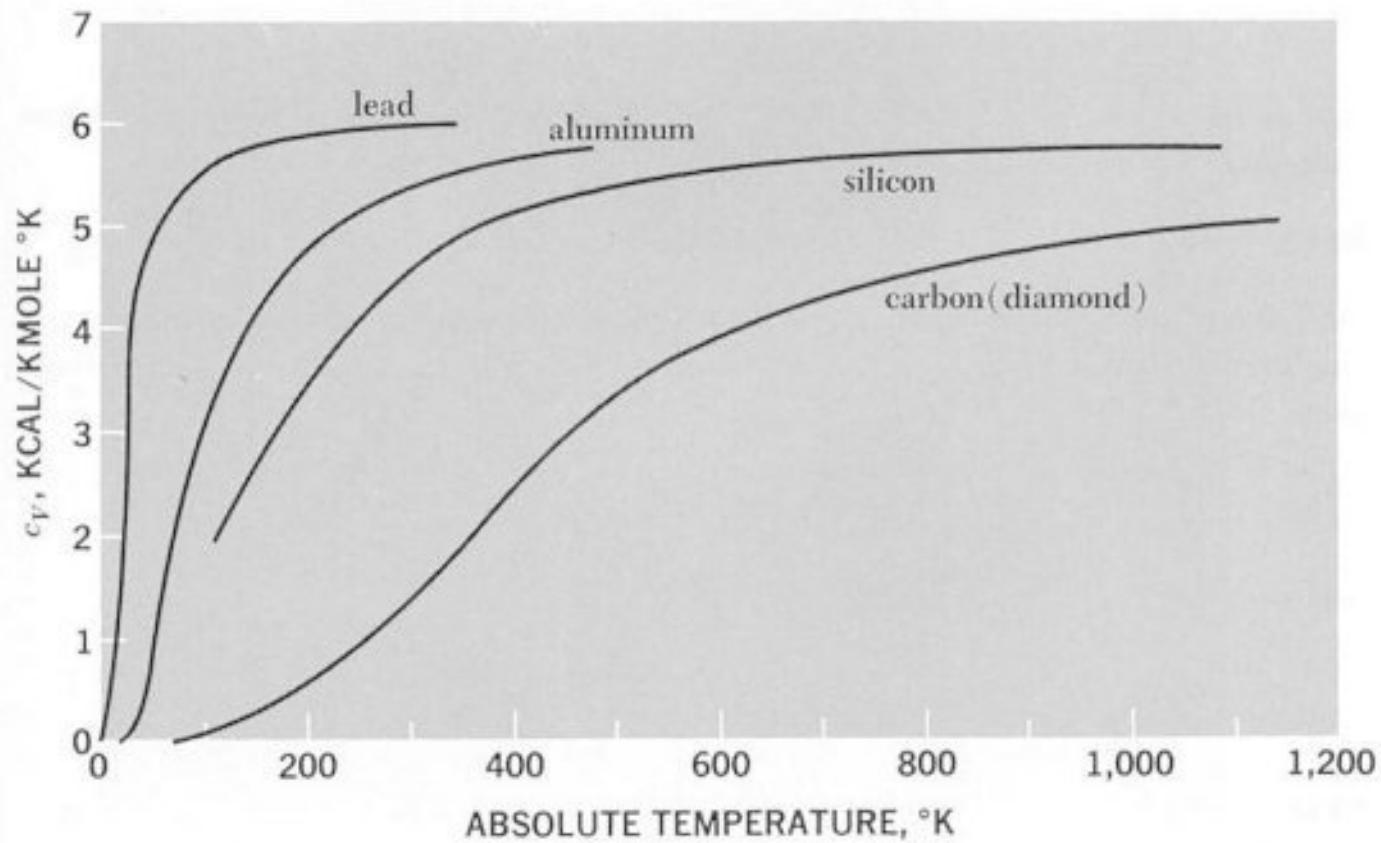
$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} nk_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 .$$

onde  $T_D = \hbar\omega_D/k_B$  é denominada temperatura de Debye e  $\omega_D = c_s k_D$  relaciona-se com  $n$  na forma  $n = k_D^3/(6\pi^2)$ .

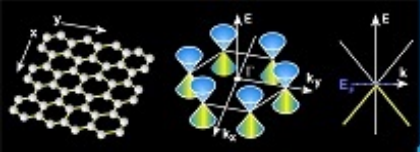


## Calor Específico de alguns materiais:

The variation of the molar specific heat at constant volume with temperature for several elements







## Medição do Espectro de Fônons

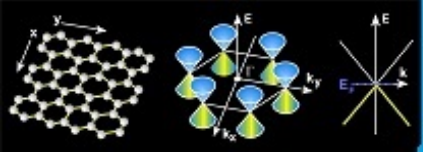
Existem várias técnicas possíveis e recorre-se ao espalhamento de algum tipo de radiação pela rede cristalina:

⇒ Espalhamento de Nêutrons.

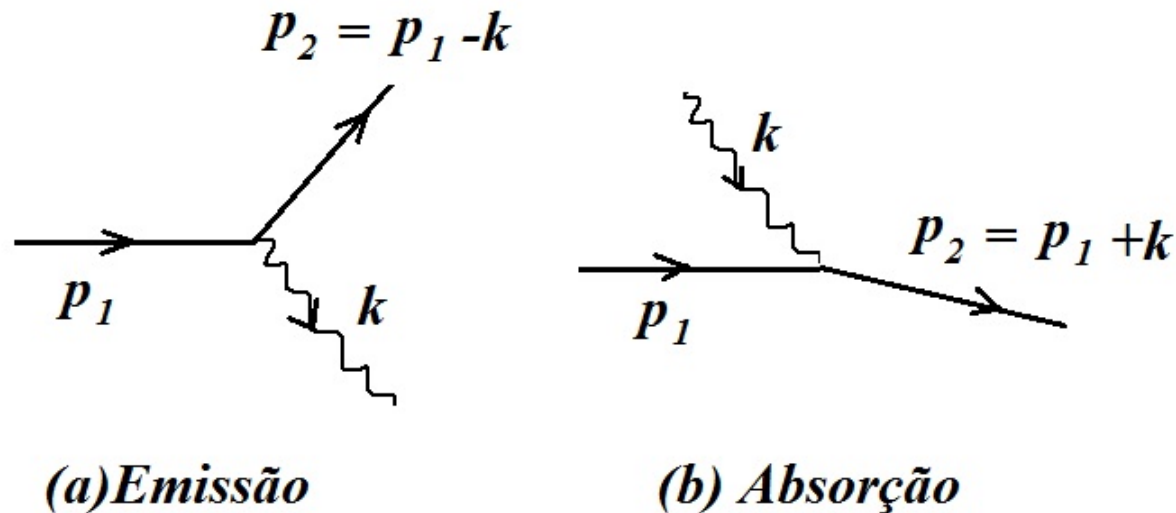
⇒ Espalhamento Ondas Eletromagnéticas, que pode ser feito utilizando:

- Medidas com Raio X
- Medidas no Espectro Óptico.

⇒ Os métodos são distintos no sentido de que nêutrons lentos tem relação energia-momento da forma  $E = p^2/2m_n$  enquanto que fótons tem relação linear  $E = cp$ .



⇒ Possíveis interações de uma radiação com fônons ( $\mathbf{p}_1$  e  $\mathbf{p}_2$  referem-se a neutrons ou fótons, e  $\mathbf{k}$  aos fônons):

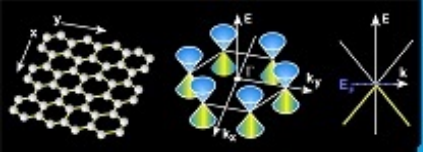


Leis de Conservação:

$$E(\mathbf{p}_2) = E(\mathbf{p}_1) \pm \hbar\omega_{\mathbf{k}} , \quad (26)$$

$$\mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1 + \hbar\mathbf{k} . \quad (27)$$

⇒ Existem ainda processod de múltiplos fônons.



## Referências deste Capítulo

- [1] Ashcroft/Mermin, **Solid State Physics**
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Theory*.
- [3] C. Kittel, *The Quantum Theory of Solids*.
- [4] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*.