

Modelo de Einstein

crystal - conjunto de $3N$ osciladores de Planck idênticos, independentes e localizados.

$$Z_{\text{crystal}} = Z^{3N} \quad \left\{ \begin{array}{l} z = \sum_n e^{-\beta E_n} \\ E_n = n\hbar\omega_E \quad (n=0,1,2,\dots) \quad \omega_E \rightarrow \text{freq. atômica} \end{array} \right.$$

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega_E})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}} \Rightarrow \ln z = -\ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_E})$$

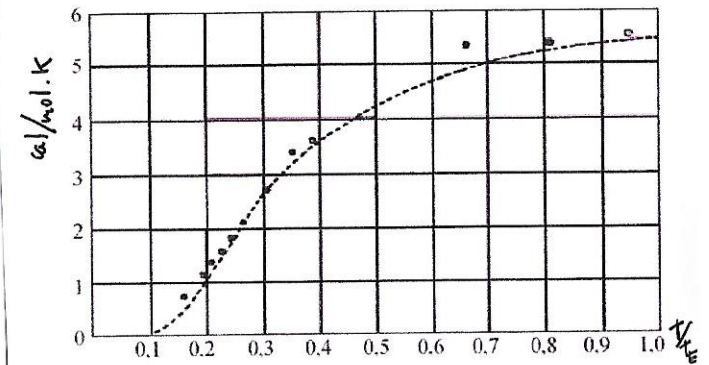
temperatura de Einstein

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z_{\text{crystal}}}{\partial \beta} = -3N \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{3N \hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1}$$

$$T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k}$$

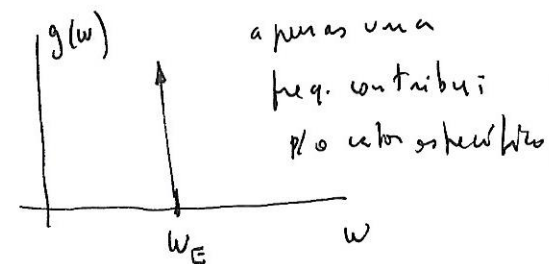
$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 3Nk \left(\frac{T_E/2T}{\sinh T_E/2T} \right)^2 \begin{cases} 0 \quad (T \rightarrow 0) \quad (3^{\text{a lei}}) \\ 3Nk \quad (T \gg T_E) \\ \text{(Dulong-Petit)} \end{cases}$$



A temperatura de Einstein permite ajustar a expressão do calor específico a diversos tipos de sólidos.

comparação com dados do diamante.
($T_E = 1325 \text{ K}$)

$$\left\{ \begin{array}{l} U = \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} g(\omega) d\omega \\ g(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E) \end{array} \right. \quad \int g(\omega) d\omega = 3N \quad \begin{array}{l} \text{no de osciladores ou} \\ \text{no de estados} \end{array}$$



Sólidos cristalinos não-metálicos

- Constituem uma rede (cristalina) formada pela repetição de uma unidade básica de padrão geométrico regular, na qual os átomos executam pequenas vibrações em torno de posições relativas mais ou menos fixas.
- Devido às interações entre os átomos, essas vibrações se transmitem de um átomo a outro do sólido, estabelecendo na rede cristalina um movimento coletivo (onda elástica) que envolve todos os átomos do cristal.

- $E = \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{2m} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(x_1, x_2, \dots, x_{3N})$ → energia total de um sólido constituído de átomos idênticos de massa m .

Pl sistemas estáveis $\left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \Big|_0 = 0 \right)$ e pequenas vibrações $\Rightarrow E = \sum_i^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Omega_{ij} x_i x_j$

- Como a matriz $\Omega = \begin{pmatrix} \Omega_{11} & \Omega_{12} & \dots & \Omega_{1,3N} \\ \Omega_{12} & \Omega_{22} & \dots & \Omega_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Omega_{3N,1} & \Omega_{3N,2} & \dots & \Omega_{3N,3N} \end{pmatrix}$ pode ser diagonalizada, a energia do sólido pode ser expressa pela soma das energias de $3N$ osciladores independentes,

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m \omega_i^2 x_i^2$$

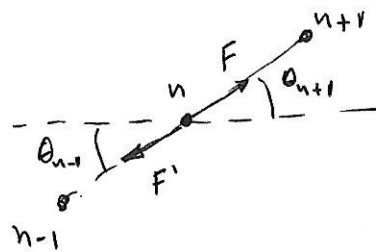
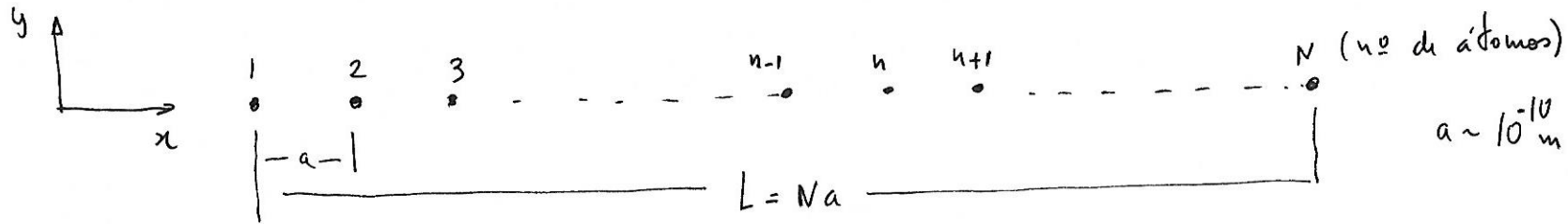
Onde $\Omega_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_0$ são quantidades positivas, componentes de uma matriz $(3N \times 3N)$ Ω (simétrica e positiva). As coord. espaciais se referem aos deslocamentos em relação às posições de equilíbrio ($x_i=0$) e $V(0)=0$ (arbitrário).

• $E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 x_i^2 \right)$ onde os autovalores de Ω determinam as frequências de vibração do sistema.

- Essas frequências, denominadas frequências próprias caracterizam os modos coletivos de vibração do cristal, quando todos os átomos do sólido vibram com a mesma frequência.
- Os modos coletivos de vibração do sistema são chamados de modos normais, e as frequências próprias de frequências dos modos normais.
- Nesse sentido, um sólido cristalino com N átomos ^{idênticos e localizados} é equivalente a um sistema de $3N$ modos normais independentes e distintos e não localizados, ou seja, o problema de determinar a energia média (interna) de um sólido cristalino é reduzido ao problema de se calcular a energia média de $3N$ osciladores (modos normais) independentes.

Como se determinar as frequências dos modos normais?

Frequências dos modos normais e relação de dispersão em uma rede unidimensional



pequenas oscilações : $\sin \theta \approx \tan \theta \Rightarrow \cos \theta \approx 1$

$$\begin{cases} F' \cos \theta_{n-1} = F \cos \theta_{n+1} \Rightarrow F' = F \\ R = F \sin \theta_{n+1} - F' \sin \theta_{n-1} = F (\tan \theta_{n+1} - \tan \theta_{n-1}) \quad (\text{resultante}) \end{cases}$$

eq. de movimento $\begin{cases} m \frac{\partial^2 y_n}{\partial t^2} = \frac{F}{a} [(y_{n+1} - y_n) - (y_n - y_{n-1})] \quad \text{amplitude} \\ y_n = \chi_n(x, t) = A_n(x) \cos(\omega t + \varphi) = A_n(x) \cos\left(\frac{2\pi}{T} t + \varphi\right) \quad (\text{modos normais}) \end{cases}$

$\Downarrow$

$$\begin{cases} -m \omega^2 A_n = \frac{F}{a} (A_{n+1} - 2A_n + A_{n-1}) \Rightarrow A_{n+1} + A_{n-1} = A_n \left(2 - \frac{m a \omega^2}{F}\right) \\ A_n(x) = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) \quad (\text{satisfaz a eq. de mov. se}) \end{cases}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} = k$$

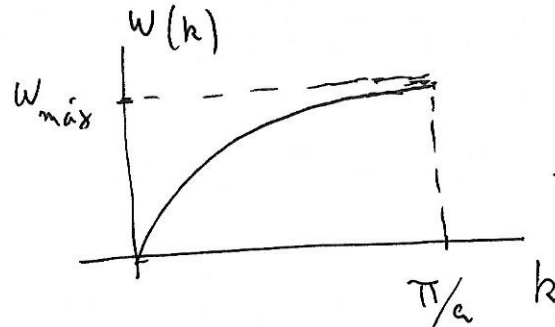
$\sin(n+1)ka + \sin(n-1)ka = \sin nka \left(2 - \frac{m a \omega^2}{F}\right)$

$\sin nka \cos ka + \cos nka \sin ka = \sin nka \cos ka - \cos nka \sin ka$

$$2 \cos ka = 2 - \frac{m a \omega^2}{F}$$

$$2 \cos ka = 2 - \frac{ma}{F} \omega^2 \Rightarrow \omega^2 = \frac{2F}{ma} (1 - \cos ka) = \frac{4F}{ma} \sin^2 \frac{ka}{2}$$

$$\boxed{\omega = 2 \sqrt{\frac{F}{ma}} \sin \frac{ka}{2}}$$

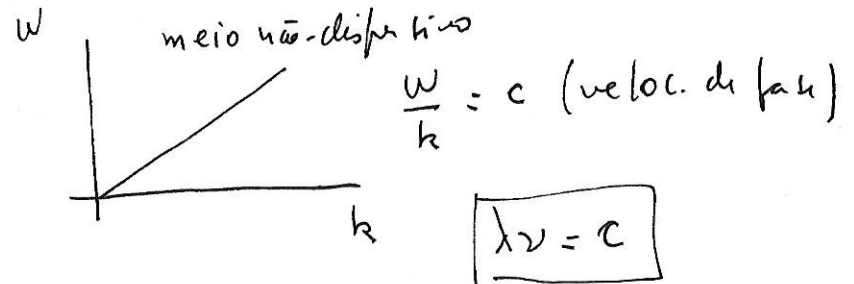


relação de dispersão

• No limite do contínuo ($a \rightarrow 0$) $\Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{aF}{m}} k$ (linear) $a = \Delta x \Rightarrow m = \rho \Delta x$

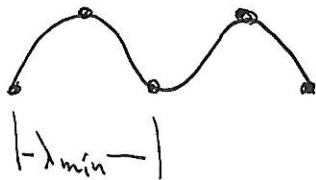
eq. de movimento $\left\{ \rho \Delta x \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = F \left[\frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_x \right] \right.$

$$\omega = \sqrt{\frac{F}{\rho}} k$$



$$\Downarrow$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{F}{\rho} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \Rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (\text{onda elástica})$$



$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_{\min} = 2a \Rightarrow \nu_{\max} = \frac{3 \times 10^3}{2 \times 10^{-10}} \sim 10^{13} \sim 10^{14} \text{ Hz} \quad \begin{array}{l} \text{veloc. do som em um cristal} \\ \text{(frequência máxima de oscilação)} \end{array} \\ \lambda_{\max} = 2L = 2Na \gg 1 \Rightarrow \nu_{\min} = 0 \end{array} \right.$$

- Os modos normais correspondem a ondas elásticas estacionárias, em que as frequências dos modos são determinadas pelas condições de contorno.

Por exemplo, p/ extremos fixos: $\psi(0, t) = \psi(L, t) = 0$

$$\psi(x, t) = A \sin kx \cos(\omega t + \varphi) \quad k = \frac{\omega}{c}$$

$$\sin kL = 0 \Rightarrow k_L = l \frac{\pi}{L} \quad (l = 1, 2, \dots, N)$$

$\Downarrow$

$$\boxed{\omega_l = l \frac{\pi}{L} c = l \frac{\pi}{Na} c}$$

freq. dos modos depende de parâmetros da rede (a).

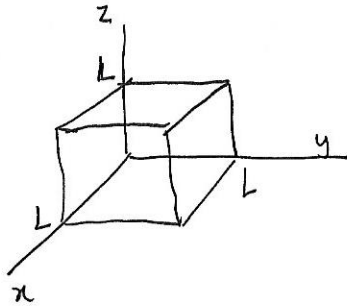
$$\left\{ \begin{array}{l} k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{l\pi}{L} \rightarrow Na \\ \lambda_{\max} = 2L \Rightarrow \lambda_{\min} = L \\ \lambda_{\min} = 2a \Rightarrow \lambda_{\max} = N \end{array} \right.$$

Vibrações da rede

- frequência máxima de vibração ($\nu_{\max}$)
- conjunto discreto de frequências próprias $\{\nu_i\}$ — modos normais de vibração
- ondas elásticas estacionárias em um meio não-dispersivo ($\lambda \nu = c$)

Densidade de estados

densidade de modos normais $\leftrightarrow$ densidade de estados de vibrações de um cristal
(peso de cada modo)



onda acústica estacionária em uma cavidade de lado L.

$$\underbrace{A (\sin k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)}_{\psi(x,y,z)} \cos(\omega t + \varphi)$$

$$\begin{cases} k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \\ k = \omega/c \end{cases}$$

condições de contorno: $\psi(0,0,0) = \psi(L,L,L) = 0$

$$\begin{cases} k_x = l\pi/L & k_y = m\pi/L & k_z = n\pi/L & (l, m, n = 1, 2, \dots) \\ k^2 = \underbrace{l^2 + m^2 + n^2}_{\alpha} \pi^2/L^2 \end{cases}$$

no de estados ou de modos de vibração $\rightarrow$ ~~radio~~ volume de um octante de esfera de raio α .

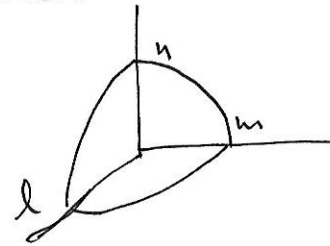
$$G = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \alpha^3 = \frac{L^3}{6\pi^2} k^3 = \frac{V}{6\pi^2} \frac{\omega^3}{c^3}$$

— volume da cavidade



$$g(\omega) = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 c^3}$$

densidade de estados de Rayleigh



Modelo de Debye

- Dificuldades nas previsões de Einstein, levam Debye a considerar que a densidade dos modos normais de um cristal é similar à densidade de estados associada a uma onda acústica em um meio não-dispersivo (densidade de estados de Rayleigh).
- As frequências mais altas têm maior peso na determinação da energia interna de um cristal, até um valor máximo (ω_D) que depende das propriedades da rede cristalina.

$$g(\omega) = \begin{cases} A\omega^2 & (\omega \leq \omega_D) \\ 0 & (\omega > \omega_D) \end{cases} \text{ freq. de Debye} \quad \omega_D \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

- Para um cristal c/ $3N$ modos normais,

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \implies A \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N \implies A = \frac{9N}{\omega_D^3}$$

obtem-se

$$\boxed{g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^3} \omega^2}$$

densidade de estados de Debye
($\omega \leq \omega_D$)

• Uma vez que para um conjunto de $3N$ osciladores independentes e distintos, cada qual c/freqüências ω_i ,

$$z_i = e^{-\beta \frac{\hbar \omega_i}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \Rightarrow Z_{\text{total}} = \prod_{i=1}^{3N} z_i \Rightarrow \ln Z_{\text{total}} = \sum_{i=1}^{3N} \left[-\frac{\beta \hbar \omega_i}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}) \right]$$

a energia interna do cristal é dada por

$$U = -\frac{\partial \ln Z_{\text{total}}}{\partial \beta} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar \omega_i}{2} + \frac{\hbar \omega_i e^{-\beta \hbar \omega_i}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}} \right) = \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{\hbar \omega}{2} d\omega + \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega$$

$$= \frac{gN}{\omega_D^3} \left[\frac{1}{2} \int_0^{\omega_D} \omega^3 d\omega + \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} d\omega \right] \quad \left\{ \alpha = \frac{\hbar \omega}{kT} < \frac{\hbar \omega_D}{kT} = \frac{T_D}{T} \right. \quad T_D - \text{temperatura de Debye } (\sim 300K)$$

$$= \frac{gN}{(kT_D)^3} \left(\frac{kT}{\cancel{\hbar}} \right)^4 \left[\frac{1}{2} \int_0^{T_D/T} x^3 dx + \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right] = \frac{g}{8} N k T_D + g N k T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

- altas temperaturas ($T \gg T_D$) $\Rightarrow \alpha \ll 1 \Rightarrow \frac{x}{e^x - 1} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{x^2}{12}$

$$U = \frac{g}{8} N k T_D + g N k T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \left(x^2 - \frac{x^3}{2} + \frac{x^4}{12} \right) dx$$

$$\quad \quad \quad \frac{1}{2} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \quad -\frac{1}{8} \left(\frac{T_D}{T} \right)^4 \quad \frac{1}{60} \left(\frac{T_D}{T} \right)^5$$

$$U = 3NkT \left[1 + \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 \right]$$

$$C = 3Nk \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 \right] \quad (T > T_D)$$

- baixas temperaturas ($T \ll T_D$) $\Rightarrow x \rightarrow \infty$

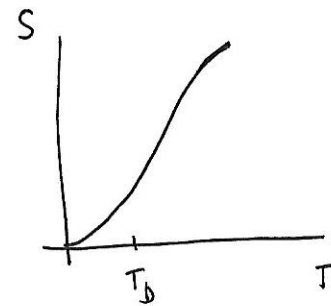
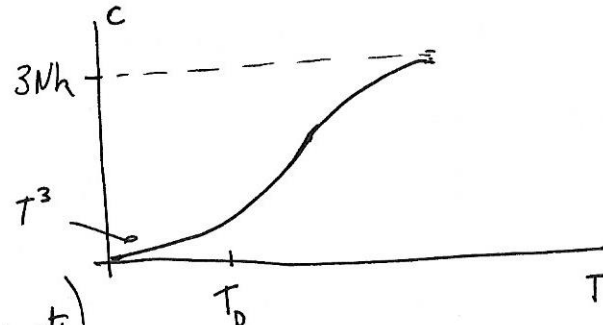
$$U = \frac{9}{8} NkT_D + 9NkT \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \xrightarrow{\frac{\pi^4}{15}} \boxed{U_0 + \frac{3}{5} \pi^4 Nk \frac{T^4}{T_D^3}} \quad (T \ll T_D)$$

$$\boxed{C = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3} = 3Nk (77.9) \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (\text{lei de Debye}) - \text{regime de gerado}$$

- Entropia: $S = \int \frac{C}{T} dT$

$$S \begin{cases} 3Nk \left[\int_{T_D}^T \frac{dT}{T} + c_1 \right] = 3Nk \left(\ln \frac{T}{T_D} + c_1 \right) \quad (T \gg T_D) \end{cases}$$

$$S \begin{cases} \frac{12\pi^4}{5} \frac{Nk}{T_D^3} \int_0^T T^2 dT = \frac{4\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \quad (T \ll T_D) \end{cases}$$



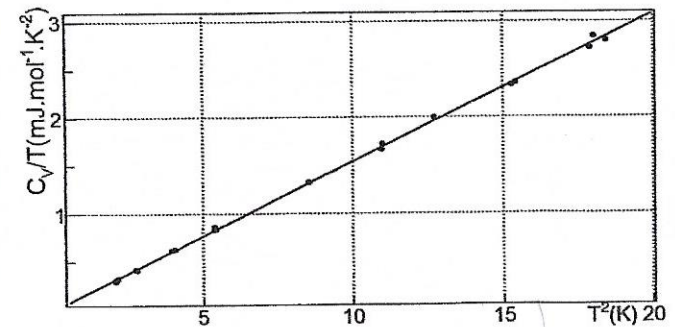
$$T_D \sim \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \Rightarrow S \begin{cases} Nk \left(3 \ln T + \ln \frac{V}{N} + c_2 \right) \end{cases}$$

$\sim VT^3$ (regime de gerado) - como a entropia em baixas temperaturas não depende do nº de partículas, o potencial químico é nulo.

- à época de Debye, os dados experimentais correspondiam a temperaturas da ordem de 40K.
- O comportamento previsto por Debye, em baixíssimas temperaturas, foi observado por Keesom e Pearlman (1955) em temperaturas abaixo de 4K.

- Assim como a temperatura de Einstein, a temperatura de Debye permite ajustar o calor específico, ou a densidade de estados, a diversos tipos de sólidos cristalinos.

- Nesse sentido, a expressão de Debye para o calor específico é uma fórmula de interpolação.



- Segundo Debye, a relação entre a temperatura de Debye e as propriedades elásticas de um cristal pode ser estabelecida considerando que em um sólido as ondas elásticas podem ter duas componentes transversais e uma longitudinal independentes, com velocidades de fase distintas, as quais dependem das propriedades elásticas do cristal. assim, o n.º de estados deve ser expresso como

$$G(\omega) = \frac{V}{6\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \omega^3$$

em que v_l corresponde a uma onda longitudinal e v_t a duas ondas transversais.

- Definindo uma velocidade média por $\frac{3}{c^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}$, a densidade de estados pode ser escrita como

$$g(\omega) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{c^3} \omega^2$$

densidade de estados de Debye

$$g(\omega) = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 c^3} \quad (\text{Rayleigh})$$

- Comparando com a expressão de Rayleigh, o fator 3 pode ser atribuído aos três modos independentes de propagação.
- Comparando as duas expressões de Debye,

$$\frac{gN}{\omega_D^3} = gN \left(\frac{k}{k_{T_D}} \right)^3 = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{c^3} \implies T_D^3 = 6\pi^2 \left(\frac{c\hbar}{k} \right)^3 \frac{N}{V} \implies$$

$$T_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \left(\frac{c\hbar}{k} \right)$$

- Em termos da temperatura de Debye, a densidade de estados p/ um cristal pode ser escrita como

$$g(\omega) = \frac{gN}{(k_{T_D})^3} k^3 \omega^2$$

densidade de estados de Debye

- Uma vez que os sólidos são pouco compressíveis, a temperatura de Debye depende pouco da temperatura (como a densidade).