17.91

SBI-IFUSP

305M810T0091

MODOS LOCALIZADOS EM SÓLIDOS NÃO CRISTALINOS

NORMANDO CELSO FERNANDES

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE
FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PARA
CONCURSO DE LIVRE-DOCÊNCIA À CA-
DEIRA DE FÍSICA TEÓRICA E MATE-
MÁTICA

SÃO PAULO

MARÇO DE 1969

A g r a d e c i m e n t o s .

Agradeço ao Prof. Bernard Dreyfus, Diretor do "Centre de Recherches sur les très basses temperatures" de Grenoble, pela acolhida que me dispensou no seu laboratório durante o meu estágio na França, pois foi durante êsse período que as idéias centrais dêste trabalho foram desenvolvidas. Nessa oportunidade o autor aproveitou de inúmeras discussões e sugestões do Prof. Roger Maynard. Que êle também encontre aqui o meu mais sincero reconhecimento.

Agradeço também ao Prof. Shigueo Watanabe, Regente da Cátedra de Física Teórica e Matemática da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo pelo incentivo e pelo apôio prestados durante tódo o período de elaboração dêste trabalho.

O Conselho Nacional de Pesquisas, concedendo-me uma bolsa de estudos, possibilitou a concretização desta monografia. Agradeço reconhecido êsse auxílio.

Por fim, desejo externar meu reconhecimento à Srta. Wilma Cánovas Pereira, Secretária do Departamento de Física, pela proficiência e diligência com que realizou o trabalho de datilografia desta tese.

S U M Á R I O

Neste trabalho nós vamos tentar explicar uma série de anomalias presentes no estudo das propriedades térmicas de sólidos não cristalinos em base a um modelo que supõe a existência de uma banda de modos de vibração localizados. A localização aqui é entendida no sentido da atenuação espacial da vibração quando nos afastamos de determinada região do sólido. As três propriedades térmicas de sólidos amorfos que apresentam comportamento não usual são a condutibilidade térmica, o calor específico e o coeficiente de dilatação térmica a baixas temperaturas. Existe na literatura um número muito grande de resultados que podem servir de guia a elaborações teóricas; todavia, devido ao fato de um número maior de experiências ter-se efetuado sobre o quartzo, tanto na fase cristalina como na fase amorfa, nós vamos durante todo o trabalho usar esse sólido como referência. Entretanto, quando uma comparação com dados experimentais de outras substâncias puder esclarecer melhor um certo ponto, não hesitaremos em exibir os dados correspondentes. No primeiro capítulo, iremos fazer uma análise pormenorizada do excesso do calor específico do quartzo vítreo SiO_2 , excesso êsse tomado em relação ao quartzo cristalino. Convém notar que, como os dados de calor específico são mais numerosos, podemos fazer um estudo mais geral e nos referir também a excessos no calor específico de outros sólidos como o germânio vítreo GeO_2 e a anomalias do calor específico de certos polímeros como o plexiglass (PMMA), o polistireno (PSTY) e o polyvinil acetato (PVAc). Vamos utilizar como ponto de partida de uma teoria explicativa desses fenômenos, a análise desenvolvida por Tarasov baseada num espectro de frequências de modos unidimensionais, combinada com a teoria de Rosenstock que assume desordem intrínseca da estrutura do sólido amorfo. No caso do SiO_2 fazemos um cálculo pormenorizado das constantes envolvidas e comparamos os resultados com as diversas hipóteses explicativas existentes. Assumindo a existência de modos de vibração localizados, tentaremos algumas formas possíveis para a função de distribuição desses modos. Chegamos a um bom acordo com os dados experimentais usando algumas bandas permitidas. Como os dados referentes ao calor específico não podem isoladamente fornecer toda a estrutura do espectro, deixamos uma análise mais pormenorizada para o 2º Capítulo, onde tratamos o comportamento em função da temperatura

da condutibilidade térmica $K(T)$.

A característica mais marcante da curva de condutibilidade térmica $K(T)$ em função da temperatura é a existência de um "plateau" no entorno de 10°K , para todos os sólidos não cristalinos estudados aqui. Essa depressão indica que está havendo um fenômeno de ressonância dos fonons que constituem o fluxo de calor. A teoria existente, de Klemens, que leva em conta duas contribuições distintas à condutibilidade, contém entretanto algumas falhas e deixa alguns pontos obscuros, sobretudo no que diz respeito ao comportamento do calor específico. Nós, com o intuito de sanar essas falhas e apresentar uma teoria que estivesse fora do alcance de críticas provenientes de um estudo mais detalhado, sugerimos vários modelos possíveis para as ressonâncias e para cada modelo apresentamos todos os argumentos favoráveis e contrários, fundamentando assim uma análise mais profunda da situação. Assim é que consideramos inicialmente uma teoria com uma ressonância lorentziana. Um argumento bastante simples desenvolvido nos convence imediatamente que com tal hipótese, não podemos explicar a existência do "plateau". O modelo seguinte é o de banda de modos localizados que acarreta para o caminho livre médio fonônico três leis distintas de variação em função da frequência. É o que nós chamamos de teoria a 2 parâmetros. O ajuste à curva experimental $K(T)$ é relativamente bom, mas a justificativa do ponto de vista físico é difícil de ser encontrada, pois tal hipótese acarreta um processo ressonante exageradamente forte, com quase todos os fonons incidentes sendo absorvidos, o que é inaceitável, pois a condutibilidade térmica apresenta ainda um valor considerável. A nossa única possibilidade de chegar a resultados aceitáveis, ainda dentro de uma teoria ressonante, é a adoção de uma teoria a um só parâmetro, correspondendo a somente duas leis de variação do caminho livre médio fonônico como função da frequência. O acordo é excelente e os valores das constantes envolvidas são agora compatíveis com os resultados experimentais, o que vem dar mais um reforço à hipótese da desordem intrínseca.

No Capítulo III, que pode ser considerado como o mais importante da monografia, nós apresentamos algumas considerações sobre os efeitos da irradiação neutrônica sobre o quartzo, considerações essas que nos levam a acreditar numa diferença essencial entre cristais danificados pelo efeito dos neutrons e sólidos amorfos. Além desses resultados, apresentamos também uma análise do comportamento

III

do coeficiente de dilatação térmica do Si O_2 e tentamos reunir todas as informações obtidas e as hipóteses levantadas, no sentido de estabelecer algo de definitivo sobre a natureza das excitações elementares nesses sólidos não-cristalinos, pois as anomalias presentes nas propriedades térmicas devem refletir de alguma maneira, a natureza das vibrações presentes. É no espectro das vibrações e nas suas relações de dispersão que devemos encontrar as soluções para os problemas. Neste ponto, uma analogia parece ajudar bastante a compreensão da situação. Se examinarmos cuidadosamente o comportamento térmico do He II superfluido abaixo da temperatura de transição T_λ , vamos verificar que existe uma semelhança impressionante entre as curvas do calor específico, da condutibilidade térmica e do coeficiente de dilatação térmica, tanto para o He II como para o Si O_2 amorfo. Isso nos leva a crer que as excitações elementares presentes no Si O_2 devem ter uma relação de dispersão energia-momento análoga à proposta por Landau para o He II. Nesse sentido, damos uma série de argumentos qualitativos que parecem justificar essa afirmação; entretanto somente poderíamos tirar conclusões mais precisas se houvesse dados experimentais sobre difração inelástica de neutrons a baixas temperaturas.

Finalmente, no Capítulo IV, apresentamos uma versão da teoria de Borland-Dean sobre a localização de modos vibracionais em cadeias lineares desordenadas. Os resultados dessa análise parecem indicar que a dimensionalidade não é um fator muito importante e que pelo contrário, sempre haverá localização desde que as funções de distribuição das constantes elásticas satisfaçam a certas condições gerais. Este argumento é o último da série que apresentamos para justificar o modelo da banda ou bandas de modos localizados (velocidade de grupo nula) acarretando as anomalias observadas.

CAPÍTULO I

ANOMALIAS DO CALOR ESPECÍFICO DE SÓLIDOS NÃO CRISTALINOS

a) Considerações Gerais

Medidas experimentais recentes tanto do calor específico como da condutibilidade térmica de sólidos na fase amorfa apresentam resultados que não são condizentes com as teorias clássicas estabelecidas. Assim é que Reese⁽¹⁾, efetuando medidas de calor específico a baixas temperaturas de polímeros amorfos como o polymethylmethacrylate (PMMA) encontra valores para a temperatura de Debye θ_D extrapolada para $T = 0^\circ\text{K}$ que não estão de acordo com medidas acústicas efetuadas por Mc Skimin e Chambers⁽²⁾. A mesma anomalia foi também notada mais recentemente por Choy et al⁽³⁾ tanto para o PMMA como para o polystyrene (PSTY) e para o polyvinil acetate (PVAc). Como as medidas de calor específico são efetuadas em intervalos de temperatura $0,3^\circ\text{K} \rightarrow 4,5^\circ\text{K}$ onde a aproximação contínua deveria ser bastante razoável, deveríamos então ter um bom acordo com a lei em T^3 de Debye. Mas não é isso que acontece. Na realidade a lei de variação de C_p em função de T é outra e podemos mesmo falar num excesso de calor específico em relação à lei de Debye. Neste ponto convém notar que outras experiências do mesmo gênero efetuadas com outros sólidos amorfos como o quartzo vítreo SiO_2 ⁽⁴⁾, o selênio no estado amorfo⁽⁵⁾ e o germânio vítreo GeO_2 ⁽⁶⁾ também confirmam a presença desse excesso no calor específico. No caso do SiO_2 a comparação é mesmo mais evidente pois a curva do calor específico em função da temperatura é conhecida para o quartzo cristalino. A hipótese mais natural que se propõe é evidentemente a existência de alguns modos óticos de baixas frequências. Nesse sentido, Rosens-toek⁽⁷⁾ avançou a idéia que, devido à desordem da estrutura, podemos ter dentro do sólido amorfo alguns átomos, ou mesmo grupos de átomos cujas forças de ligação com a rede sejam muito fracas e por conseguinte esses grupos de átomos atuariam como verdadeiros personagens dentro de cavidades do sólido.

Figura (I-1) - Modelos de sólidos ordenados e desordenados segundo Rosenstoek (7)

FIG. 2. Ordered lattice.

FIG. 3. Disordered lattice, showing atom "A" weakly bound by one bond only.

Dentro de um polímero, onde as forças são altamente anisotrópicas é de se esperar que mesmo os terminais de cadeias lineares fiquem um pouco soltos, podendo dar origem às vibrações extra. No modelo do novelo estatístico⁽¹⁶⁾, a presença desses modos não fonônicos é ainda mais favorecida. Obviamente, a verdadeira origem e o número exato desses modos óticos não serão determinados por uma análise de capacidade calorífica, mas sim por um estudo mais pormenorizado de vários efeitos conjuntos, como a condutibilidade térmica, a difusão neutrônica e eventualmente o espectro ótico. O espectro Raman obtido por Flubacher et al.⁽⁴⁾ sobre o Si O_2 mostra apenas como característica marcante, um contínuo intenso que se estende de 560cm^{-1} a 8cm^{-1} , não permitindo, por conseguinte, que se tire conclusões precisas do espectro de excitações; não obstante, uma comparação com a análise Raman feita por Krishnan⁽⁸⁾ mostra evidência para a existência de modos óticos de baixa frequência que explicariam a capacidade calorífica anômala do Si O_2 . Na figura (I-2) damos os resulta

dos experimentais de C_p para o Si O_2 amorfo, os valores para baixas temperaturas sendo os de Flubacher et al⁽⁴⁾ e os de altas temperaturas, os de Tudarkin⁽⁹⁾. Para podermos comparar o excesso, traçamos também a curva de Debye com $\theta_D = 495^\circ$ conforme recomendações de Anderson⁽¹⁰⁾. Aliás, a determinação exata da temperatura de Debye para o quartzo vítreo apresenta alguns problemas inerentes aos corpos amorfos. Assim, a unidade vibrante considerada pode alterar sensivelmente θ_D .

No caso do PMMA a comparação com uma curva de Debye é ainda mais difícil pois para as medidas elásticas temos valores discordantes.

O fato de podermos incluir na mesma análise tanto o Si O_2 como os polímeros amorfos provém dos resultados do trabalho de Tarassov⁽⁹⁾⁽¹¹⁾ sobre o heterodinamismo de sólidos com ligações por correlência. Mesmo no caso do diamante e do Ge podemos falar numa parte unidimensional do espectro. Tarassov mostra ainda que o número de modos unidimensionais (que têm velocidades de propagação com direções preferenciais) é bastante mais elevado que o de modos tridimensionais. Esses fatos reunidos fazem com que a curva da capacidade térmica total = contribuição acústica + contribuição ótica não se ajuste de modo nenhum com a teoria de Debye. O acordo com a fórmula unidimensional-tridimensional de Tarassov⁽¹²⁾ por outro lado, é excelente.

b) O modelo de Tarassov⁽¹²⁾⁽¹³⁾

Em essência, a teoria proposta em 1945 por Tarassov para explicar o comportamento da curva do calor específico de macromoléculas em função da temperatura é uma especialização da teoria de Debye para o caso unidimensional pois a distribuição de frequência é a de um contínuo uni-dimensional de forma:

$$g(w)dw = \frac{2L}{c} dw \quad (\text{I-1})$$

onde L é o comprimento da cadeia. A equivalência com a teoria de Debye é feita, introduzindo-se uma frequência máxima w_1 e limitando-se o número de modos de oscilação a $3N$. Então, por (I-1), $g(w)$ se torna

$$g(w) = \frac{3N}{w_1} \quad (\text{I-2})$$

FIG (I-2)
CALOR ESPECÍFICO DO SiO_2

Figura (I-3)
Distribuição de frequências dada por (I-2)

Por outro lado, se w' e w'' são duas frequências de oscilação bem próximas uma da outra, a condição

$$h(w' - w'') \ll kT$$

nos dá o direito de calcular o calor específico como a integral usual das funções de Einstein com a função de distribuição de frequências unidimensional descrita acima.

Então:

$$C_V = \frac{3Nk}{w_1} \int_0^{w_1} dw E(x) = 3Nk \left(\frac{T}{\theta_1} \right) D_2 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) \quad (I-3)$$

onde $\theta_1 = \frac{h w_1}{k}$ e

$$D_2 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) = \int_0^{\frac{\theta_1}{T}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

A fórmula (I-3) para o calor específico é conveniente para temperaturas acima de $50^\circ K$ pois nessa região pode-se verificar que θ_1 é aproximadamente constante. Além do mais, para essas temperaturas o calor específico é mais ou menos insensível ao verdadeiro espectro de frequências pois ele é proporcional à distribuição integral. A distinção entre os modelos contínuos uni e tridimensionais se faz sentir a baixas temperaturas onde a forma exata da distribuição de frequências é importante. Isso quer dizer que a baixas temperaturas, onde as altas frequências excitadas se tornam mais raras e onde os comprimentos de onda se tornam gradativamente maiores, as ondas que se propagam praticamente não sentem a presença de

átomos individuais da rede e o modelo isotrópico do contínuo tridimensional se torna o mais correto. Baseado nessas considerações, Tarassov⁽¹²⁾ em 1950 introduziu o chamado "modelo de interações" no qual ele leva em conta a possibilidade de interações laterais das cadeias, que darão lugar a oscilações de caráter tridimensional. O espectro de frequências é modificado mas o número de modos por átomo grama ainda é mantido como $3N$, somente com a distinção de que nem todos esses modos serão unidimensionais. Isso quer dizer que teremos $3N_1$ modos unidimensionais e $3N_3$ modos tridimensionais.

$$3N = 3N_1 + 3N_3 \quad (\text{I-4})$$

Introduz-se também uma frequência de corte w_3 para os modos do contínuo tridimensional e a distribuição $g(w)$ dos modos fica:

$$g(w) = \frac{9N_3}{w_3^3} w^2 \quad \text{para } 0 < w < w_3$$

$$g(w) = \frac{3N_1}{w_1 - w_3} \quad \text{para } w_3 < w < w_1 \quad (\text{I-5})$$

Figura (I-4)

Distribuição de frequências do "modelo de interação" de Tarassov

A crítica que cabe fazer neste ponto, é a manutenção da mesma frequência w_1 do caso sem interação. Mas a verdade é que essa teoria simples, a dois parâmetros apenas, mostra resultados notáveis para importantes intervalos de temperaturas. Convém notar que o autor em trabalho anterior⁽¹⁵⁾ dá uma justificação mais rigorosa, a partir da teoria dinâmica da rede cristalina, desses espectros aproximados. Para estabelecer uma relação entre w_1 e w_3 , Tarassov considera o número de modos N_3 como sendo o mesmo obtido sem frequência de corte, isto é, um certo número de modos unidimensionais

se transformando em modos tridimensionais, mantendo-se a mesma frequência máxima w_1 . Então:

$$3N_3 = \frac{3N_1}{(w_1 - w_3)} w_3 \quad (I-6)$$

Donde

$$3N_1 = 3N(1 - w_3/w_1) \quad (I-7)$$

e

$$3N_3 = 3N w_3/w_1 \quad (I-8)$$

Como as frequências w_1 e w_3 são proporcionais às temperaturas θ_1 e θ_3 , teremos

$$3N_1 = 3N(1 - \theta_3/\theta_1) \quad e \quad (I-9)$$

$$3N_3 = 3N \theta_3/\theta_1 \quad (I-10)$$

Substituindo as expressões (I-5) na fórmula do calor específico, teremos:

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{9N_3 k}{w_3} \int_0^{w_3} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} w^2 dw + \frac{3N_1 k}{(w_1 - w_3)} \int_{w_3}^{w_1} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dw \quad (I-11) \\ &= 9N_3 k \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_3}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \frac{3N_1 k}{(\theta_1 - \theta_3)} \left[\theta_1 \left(\frac{T}{\theta_1} \right) \int_0^{\frac{\theta_1}{T}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right. \\ &\quad \left. - \theta_3 \left(\frac{T}{\theta_3} \right) \int_0^{\frac{\theta_3}{T}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right] \quad (I-12) \end{aligned}$$

Finalmente, usando as relações (I-9) e (I-10) chegamos a

$$C_v = 3R \left\{ D_2 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) - \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[D_2 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - D_4 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \right\} \quad (I-13)$$

onde

$$D_2 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) = \left(\frac{T}{\theta_1} \right) \int_0^{\frac{\theta_1}{T}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$e \quad D_4 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_3}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

A fórmula (I-13) é o resultado principal da teoria de Tarassov e explica bastante bem o comportamento do calor específico de sólidos que obedecem à aproximação catenogênica. O aspecto um tanto artificial de introdução do espectro de frequências se justifica quando se tem em conta o bom acôrdo com os dados experimentais.

c) Aplicação ao Si O₂ :

Vamos tratar o caso específico do quartzo vítreo Si O₂. Como estamos interessados em realçar o excesso de calor específico a baixas temperaturas é necessário que a curva de Tarassov concorde com a curva correspondente de Debye na região na qual a aproximação do contínuo elástico é boa. Para isso, notemos que a forma limite da curva de Tarassov para baixas temperaturas é:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v(\text{mol}) = \frac{12}{5} \pi^4 R \frac{T^3}{\theta_1 \theta_3^2} \text{ cal/mol} \quad (\text{I-14})$$

enquanto que a fórmula tridimensional de Debye dá:

$$\begin{aligned} C_v (\text{Debye}) &= \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \text{ cal/mol} \\ &= 464,3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \text{ cal/mol} \end{aligned} \quad (\text{I-15})$$

Para poder comparar as duas fórmulas é necessária uma fixação da temperatura θ_D de Debye para o Si O₂. Para isso, devemos estabelecer qual é a unidade vibrante. Seguindo a análise de Anderson⁽¹⁰⁾, usamos o valor limite $3R$ (parte acústica) para o calor específico e deduzimos a temperatura de Debye $\theta_D = 343^\circ\text{K}$. Isso equivale a considerar a unidade vibrante como sendo a molécula Si O₂. O mesmo resultado é obtido⁽⁴⁾ por uma extrapolação da curva do calor específico a 0°K .

Figura (I-5)

Valores experimentais
do calor específico
do SiO_2 conforme
Flubacher et al (4)

FIG. 1. A graph of C/T^3 versus T^2 for vitreous silica.

Na curva C/T^3 como função de T medimos o valor da intersecção para $T = 0^\circ\text{K}$ e temos

$$C/T^3 = 1,155 \times 10^{-5} \text{ cal/mol (grau)}^4$$

Comparando com a fórmula assintótica de Debye também chegamos a $\theta_D = 343^\circ\text{K}$.

Como no momento não estamos interessados em discutir os valores de C_V a altas temperaturas, nós mantemos para θ_1 o valor dado por Tarassov (11) que ajusta bem a curva unidimensional até $T = 1000^\circ\text{K}$. Assim, tomamos $\theta_1 = 1550^\circ\text{K}$ e igualamos

$$\begin{array}{lcl} C_{\text{Debye}} & = & C_{\text{Tarassov}} \\ T \rightarrow 0 & & T \rightarrow 0 \end{array}$$

Temos então

$$\theta_1 \theta_3^2 = \theta_D^3$$

Donde tiramos

$$\theta_3 = 161,5^\circ\text{K}$$

Vemos então que para baixas temperaturas essa escolha de parâmetros vai permitir uma coincidência das curvas de Debye e de Tarassov. O problema que se coloca agora é o de temperaturas mais elevadas. Aquí teremos de levar em conta os modos óticos excitados. Um exame atento das curvas da figura (I-2) à luz das ponderações de Anderson (10) nos indica que considerando tão somente a curva de Tarassov com os parâmetros determinados acima não iremos extrair corretamente os modos óticos. Para corrigir isso, devemos levar na fórmula

la de Debye o valor de θ_D que inclui os modos óticos. Então

$$C_V = 464,3 \left(\frac{T}{\theta_{01}} \right)^3 \times 3 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$$

Neste caso, ainda com $\theta_1 = 1550^\circ\text{K}$ e tomando $\theta_D = 495^\circ$, temos:

$$\theta_3 = \frac{\theta_{\text{elástico}}^{3/2}}{\theta_1^{1/2}} \quad (\text{I-16})$$

Donde

$$\theta_3 = 279^\circ\text{K} \quad (\text{I-17})$$

Com esses valores dos parâmetros, especialmente o de θ_3 , temos um excelente acôrdo com a curva de Debye e um realçamento do excesso experimental em relação a essa curva.

A determinação dos parâmetros da teoria de Tarassov permite então a extração direta do excesso a partir da curva ótica. Para isso, consideramos em cada ponto a diferença entre os valores e fazemos a tabela de $\Delta C = C_{\text{exp}} - C_{\text{TAR}}$ em função da temperatura.

T A B E L A I

$C_{\text{exp}} - C_{\text{TAR}}$

T	ΔC
2,344	0,000187
2,465	0,000216
2,79	0,000336
3,018	0,000437
3,278	0,000599
3,522	0,000813
3,784	0,001087
4,031	0,001416
4,267	0,001831
4,565	0,002432
4,719	0,002788
5,017	0,003640
5,225	0,004342
5,504	0,005403
5,724	0,006301

(Continuação da TABELA I)

5,989	0,007517
6,226	0,008777
6,488	0,010252
6,769	0,012080
7,129	0,014667
7,293	0,016123
7,976	0,022020
8,982	0,033035
10T	0,052511
10,039	0,049920
11,015	0,062056
11,991	0,078950
12,993	0,097784
14,006	0,118528
15,048	0,140133
16,062	0,162051
17,051	0,183648
18,015	0,205573
18,980	0,226540
20	0,25808
30	0,436537
40	0,410862
50	0,19518
60	-

Com os valores dessa tabela construímos a curva da figura (I-6). O aspecto mais interessante dessa curva é o fato dela crescer bastante depressa a partir de baixas temperaturas e perto de 30°K atingir a saturação. A forma geral dessa curva confirma a idéia de uma banda de modos de Einstein localizados a baixas frequências. É interessante notar que a parte da curva entre 2°K e 10°K pode mesmo ser aproximadamente ajustada para uma única frequência de Einstein centrada em $38,15^{\circ}\text{K}$.

Figura (I-6) - Excesso do calor específico do Si O₂

$$\Delta C = C_{\text{EXP}} - C_{\text{DEBYE}}$$

Seguindo ainda a idéia geral de uma banda, o passo seguinte é a consideração de uma banda com distribuição constante entre duas frequências w_1 e w_2

Figura (I-7)

Função de distribuição de modos de Einstein. As curvas tracejadas correspondem à hipótese de Flubacher et al⁽⁴⁾ e a curva contínua à teoria de uma banda.

Em termos de contribuições individuais de modos de Einstein, podemos deduzir uma fórmula para o excesso de calor específico. A contribuição de um modo localizado ao calor específico é:

$$C_1 = 3k n_1 \frac{x_1^2 e^{x_1}}{(e^{x_1} - 1)^2} \quad (I-18)$$

onde o índice 1 quer dizer que temos uma frequência 1 e n₁ osciladores presentes com essa frequência. Se temos uma distribuição de frequências num dado intervalo, dizemos que

$$n_1 = \left(\frac{dn}{dw} \right) dw \quad (I-18)$$

Esta fórmula permite passar de somas a integrais e será bastante útil no cálculo da contribuição dos modos localizados. Então se o excesso se deve a êsses modos,

$$\Delta C = \sum_i C_1 = 3k \sum_i n_i \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \quad (I-19)$$

Passando (I-19) à forma integral:

$$\Delta C = 3k \int \left(\frac{dn}{dw} \right) dw \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (I-20)$$

Supondo a nossa distribuição constante [figura (I-7)] com

$$\left(\frac{dn}{dw} \right) = n P(w)$$

$$e \int_0^{\infty} P(w) dw = 1$$

Tiramos que

$$\left(\frac{dn}{dw}\right) = n \frac{1}{w_2 - w_1} \quad (\text{I-21})$$

Substituindo a distribuição (I-21) na integral (I-20), temos

$$\Delta C = 3nk \frac{1}{(w_2 - w_1)} \int_{w_1}^{w_2} dw \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (\text{I-22})$$

onde $x = \frac{h}{kT} w$

Usando ainda as definições

$$x_1 = \frac{h}{kT} w_1/kT = T_1/T$$

$$\text{e } x_2 = \frac{h}{kT} w_2/kT = T_2/T \quad (\text{I-23})$$

chegamos a

$$\begin{aligned} \Delta C &= 3nk \frac{1}{(w_2 - w_1)} \left(\frac{kT}{h} \right) \int_{\frac{T_1}{T}}^{\frac{T_2}{T}} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \\ &= 3nk \frac{T}{T_2 - T_1} \int_{\frac{T_1}{T}}^{\frac{T_2}{T}} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \end{aligned} \quad (\text{I-24})$$

É fácil de ver que quando temos $w_2 \rightarrow w_1$, a fórmula (I-24) recai no caso de uma contribuição de Einstein:

$$\lim_{w_2 \rightarrow w_1} \Delta C = 3nk \frac{T}{T_2 - T_1} \lim_{w_2 \rightarrow w_1} \int_{\frac{T_1}{T}}^{\frac{T_2}{T}} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Aplicando o teorema da média, chegamos a

$$\lim_{w_2 \rightarrow w_1} \Delta C = 3nk E(\bar{x})$$

que é o resultado esperado.

Para as aplicações às vezes é interessante ter os resultados escritos em termos das funções D de Debye. Assim, (I-24) se torna

$$C = 3nk \frac{1}{T_2 - T_1} \left\{ \frac{T_2}{x_2} D_2 \left(\frac{T_2}{T} \right) + \frac{T_1}{x_1} D_2 \left(\frac{T_1}{T} \right) \right\} \quad (I-25)$$

Infelizmente, no caso do Si O_2 , essa aproximação de uma banda constante entre w_1 e w_2 só permite o ajuste para uma dada região, não sendo suficiente para comparar com a curva completa.

A maneira mais correta de solucionar a questão ainda dentro da hipótese das bandas de modos localizados seria considerar a existência de uma outra banda de frequências ainda mais baixas e que seria responsável pelo excesso a temperaturas mais baixas.

Figura (I-8)
Função de distribuição
com duas bandas

A hipótese de considerar duas bandas viria introduzir mais parâmetros independentes que permitiriam um ajuste perfeito, mas que mereceria o mesmo criticismo do ajuste proposto por Flubacher et al⁽⁴⁾ que se serve de 3 frequências de Einstein a 13°K , 32°K e 58°K além de considerar a expansão para a harmônica da densidade de estados a baixas temperaturas⁽¹⁴⁾.

d) Conclusões

O comportamento anômalo da capacidade calorífica do Si O_2 foi objeto de um tratamento teórico por Clark e Strakna⁽¹⁷⁾ que a nosso vêr é bastante insatisfatório. Esses autores pretendem atribuir o excesso de calor específico à presença de ligações torcidas de átomos de oxigênio. Assim, haveria, devido ao fato do oxigênio se mover num duplo poço de potencial, uma densidade muito cerrada de estados energéticos que seriam pré-enchidos e dariam a contribuição extra ao calor específico. Se bem que o acôrdo com a experiência seja razoável no caso do quartzo vítreo, êsse argumento não po-

de ser generalizado pois a existência de um excesso de calor específico é comprovada também para substâncias monoatômicas que não contêm oxigênio, como o selênio amorfo⁽¹⁸⁾. Conclue-se então que é bastante mais razoável aceitar a teoria de Rosenstock baseada em defeitos intrínsecos que levam à estrutura aberta dos vidros pois esta última, além de ter sido verificada em parte pela análise de Flubacher et al⁽⁴⁾, ainda encontra um suporte mais forte no estudo da atenuação ultrasonora⁽¹⁹⁾.

CAPÍTULO II

CONDUTIBILIDADE TÉRMICA A BAIXAS TEMPERATURAS.

a) Condutibilidade térmica do quartzo vítreo

Um dos aspectos mais marcantes das curvas de condutibilidade térmica $K(T)$ em função da temperatura para sólidos não cristalinos, é o aparecimento, a baixas temperaturas, de um "plateau". Esse fenômeno foi observado para vários sólidos poliméricos amorfos, como o PMMA⁽³⁾⁽²⁰⁾, o PSTY⁽³⁾, o PVAc⁽³⁾ e o já comentado quartzo vítreo⁽²¹⁾.

Para explicar a depressão da curva no caso do SiO_2 , Klemens⁽²²⁾ postulou a existência de um mecanismo um tanto complicado, no qual os fonons longitudinais e transversais desempenhariam papéis totalmente distintos na condutibilidade térmica. Assim é que devemos supor que o caminho livre médio l (w) é muito maior para ondas longitudinais que para ondas transversais, de modo que a temperaturas da ordem da do He líquido, o transporte de calor é efetuado pelos fonons longitudinais. Quando aumentamos a temperatura, os processos normais anarmônicos transferem momento das ondas longitudinais às ondas transversais, o que acarreta um máximo na condutibilidade térmica das ondas longitudinais. Em seguida, adicionamos uma componente proveniente das ondas transversais, proporcional ao calor específico e temos um acôrdo razoável com os dados experimentais. Klemens ainda argumenta, que sendo a velocidade do som anisotrópica para o quartzo, os caminhos livres médios, devem de fato ser distintos.

Conforme já foi notado pelo autor em trabalho anterior⁽²³⁾, essa teoria apresenta alguns pontos inconsistentes e despreza mesmo alguns outros aspectos do problema que são essenciais:

1) A explicação proposta por Klemens não leva em conta o outro resultado experimental correlato⁽⁴⁾ que é o excesso no calor específico. Conforme discutido no capítulo anterior, não podemos atribuir à curva do calor específico do SiO_2 um comportamento normal. Mesmo às mais baixas temperaturas, a anomalia é aparente. Somente uma diferença nas velocidades de propagação do som não explica essa discrepância. Além do mais, para ajustar a curva da condutibilidade K_T Klemens fala em proporcionalidade ao calor específico. Mas o calor

Figura (II-1)

Condutibilidade térmica do quartzo vítreo de acordo com Klemens⁽²²⁾. Curva I é a contribuição longitudinal K_I , curva II é a contribuição transversal K_{II} e a curva III é a curva total $K_{III} = K_I + K_{II}$. Os círculos são os pontos experimentais de Berman⁽²¹⁾.

específico ao qual ele se refere, é o total, isto é, contando contribuições acústicas, óticas e eventualmente de modos localizados. Sem uma análise rigorosa desses dados e a subtração conveniente das contribuições indevidas, não há o menor sentido em falar de proporcionalidade ao calor específico.

2) Por meio de um ajuste conveniente dos parâmetros independentes que caracterizam as contribuições K_I e K_{II} podemos chegar a um mínimo na curva de condutibilidade $K(T)$. Essa circunstância jamais foi verificada para corpos inteiramente amorfos, não obstante, para sólidos em processo de cristalização, o mínimo tenha sido verificado⁽²⁴⁾.

Como é bem sabido, a introdução de defeitos num cristal perturba as vibrações atômicas e por conseguinte acarreta uma modificação em todas as propriedades que dependem das vibrações. No caso de um sólido amorfo, a situação é ainda agravada pela existência de diferenças acentuadas tanto das forças como das unidades vibrantes e o efeito seria bem maior. Partindo dessa idéia, nós podemos chegar a uma explicação bastante consistente, tanto para o excesso de calor específico, como para a depressão da condutibilidade térmica. A pre-

sença de modos localizados e modos ressonantes deve ser responsável por essas duas anomalias. Como estaremos realmente interessados em ressonâncias nas frequências, não faremos uma distinção exata entre esses dois tipos de modos.

A evidência experimental acumulada indica a existência de um máximo na densidade de estados vibracionais a frequências bem mais baixas do que na maioria dos casos cristalinos. Como num vidro do tipo do Si O₂ amorfo não temos a periodicidade da rede, obviamente não podemos definir uma zona de Brillouin e a condutibilidade térmica é qualitativamente diferente do caso cristalino. Entretanto, a baixas temperaturas, as ondas excitadas devem ter comprimentos de onda elevados e por conseguinte, o sólido, do ponto de vista da propagação dessas ondas térmicas é um contínuo elástico e, sendo assim, podemos chegar a algumas conclusões importantes, usando o modelo restrito de Debye da condutibilidade térmica.⁽²⁵⁾ O ponto de partida para a discussão da condutibilidade térmica é a expressão ⁽¹⁵⁾:

$$K(T) = \frac{k}{8 \pi^3} \sum_{\lambda} \iiint dq_1 dq_2 dq_3 S(x) \tau(q) v^2 \quad (II-1)$$

onde k é a constante de Boltzmann, $\vec{q}$ é o vetor de onda da excitação, v é a velocidade de grupo, $\tau(q)$ é o tempo de relaxação correspondente e $S(x)$ é a contribuição do modo x ao calor específico.

A expressão (II-1) com as hipóteses restritivas de Debye⁽²⁶⁾

- i) Densidade de estados em w^2
- ii) Ausência de distinção para os diferentes ramos fonônicos
- iii) constância da velocidade do som
- iv) Aditividade de tempos de relaxação

nos conduz a

$$K(T) = \frac{k}{2 \pi^2 v} \int_0^{w_D} dw \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} w^2 \tau(w) \quad (II-2)$$

onde, da passagem de (II-1) a (II-2) usamos as relações

$$S(x) = \frac{k x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad x = \hbar w / kT$$

$$w = vq$$

$$d^3 \vec{q} = \frac{dw}{v} ds$$

$$\sum_{\text{polarizações } \lambda} \rightarrow \times 3$$

A relação entre o tempo de relaxação $\tau(w)$ e o caminho livre médio sendo

$$l(w) = v \tau(w) \quad (\text{II-3})$$

podemos também escrever (II-2) como

$$K(T) = \frac{k}{2 \pi^2 v^2} \int_0^{w_D} dw \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} w^2 l(w) \quad (\text{II-4})$$

b) Aproximação do fonon majoritário:

Como já vimos, quando temos um aumento no número de defeitos da rede, vamos ter um termo adicional na resistividade térmica devido à difusão das ondas térmicas pelas imperfeições. A baixas temperaturas, quando a densidade de modos é proporcional a w^2 , um raciocínio qualitativo bastante útil pode ser empregado na consideração da distribuição dos fonons no cristal. Assim, fixada uma certa temperatura, como a energia das ondas elásticas é quantizada, o número de fonons, ou o número de ocupação numa dessas ondas, é dado pela distribuição de Einstein

$$n = \frac{1}{e^{\hbar w/kT} - 1} \quad (\text{II-5})$$

A energia de cada modo será:

$$\mathcal{E}_n = n \hbar w \quad (\text{II-6})$$

O número de fonons com frequências entre w e $w + dw$ (densidade de fonons) será:

$$dn = (\text{número de fonons num modo}) \times (\text{número de modos com frequências entre } w \text{ e } w + dw) \quad (\text{II-7})$$

Se assumirmos a distribuição de Debye para os modos

$$D(w)dw = \propto w^2 dw \quad (\text{II-8})$$

A expressão (II-7) se torna

$$dn = n \propto w^2 \quad (\text{II-9})$$

Combinando com (II-5), temos

$$\left(\frac{dn}{dw}\right) = \propto \frac{w^2}{e^{\hbar w/kT} - 1} \quad (\text{II-10})$$

que é a expressão do número de fonons por intervalo unitário de frequência. O aspecto geral da função (II-10) está esquematizado na figura (II-2). Então, a área que se encontra sob a curva será igual ao número de fonons presentes para uma dada temperatura

Figura (II-2)

Distribuição de modos para uma dada temperatura

É fácil vêr que o valor da frequência que corresponde ao máximo w_{MAJ} , dado pela raiz de

$$\frac{d}{dw} \left(\frac{dn}{dw}\right) = 0$$

equivale a

$$\hbar w_{MAJ} = 1,6 k T \quad (\text{II-11})$$

Podemos então pensar que uma boa aproximação seria considerar o calor como sendo transportado principalmente por êsses fonons. Esta é uma hipótese razoável, pois em termos dessa aproximação podemos explicar, pelo menos qualitativamente, certas absorções na condução. Assim, no caso de impurezas moleculares, como o íon CN^- em soluções sólidas⁽²⁷⁾, os fonons dominantes a 0,6°K e 6°K são os mais fortemente difundidos dando lugar a depressões de certo tipo. Aplicando-se a equação (II-11), vê-se que êsses valores da temperatura correspondem exatamente a certos modos próprios do íon CN^- . Entretanto, se

neste exemplo a aproximação é aceitável, no caso geral devemos ter uma certa cautela ao empregá-la e dos resultados obtidos fazer sem pre um uso qualitativo.

c) Depressões de K(T) para sólidos amorfos e tempos de relaxação

Tentados pela análise frutífera levada a efeito para impurezas moleculares⁽²⁷⁾, poderíamos tentar interpretar a depressão e o consequente "plateau" de K(T) para os sólidos não cristalinos em termos de uma ressonância Lorentziana do tipo

$$\frac{1}{\tau(w)} = \frac{Bw^2}{(w^2 - w_0^2)^2} \quad (\text{II-12})$$

para o tempo de relaxação $\tau(w)$

Figura (II-3)

Tempo de relaxação ressonante do tipo Lorentziano.

A forma (II-12) sendo simétrica em w a largura τw^6 que seria introduzida no denominador passa a não ter maior importância.

Com a escolha (II-12) para o tempo de relaxação, a expressão (II-4) da condutibilidade se escreve:

$$K(T) = \frac{k}{2\pi^2 vB} \left\{ \int_0^{w_D} dw w^4 S(x) + w_0^4 \int_0^{w_D} dw S(x) - 2w_0^2 \int_0^{w_D} dw w^2 S(x) \right\} \quad (\text{II-13})$$

Escrevendo as expressões explícitas para $S(x)$ e empregando as integrais de Debye D_n ,⁽²⁸⁾ a expressão (II-13) fica:

$$K(T) = \frac{k}{2 \pi^2 v_B} w_0^5 \left\{ \frac{k}{h} \frac{T}{w_0} D_2 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - 2 \left(\frac{kT}{h} \right)^3 \frac{1}{w_0^3} D_4 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) + \right. \\ \left. + \left(\frac{kT}{h} \right)^5 \frac{1}{w_0^5} D_6 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right\} \quad (\text{II-14})$$

Definindo $T_0 = h w_0 / k$ e englobando as constantes sob a designação genérica de α , podemos escrever (II-14) como

$$K(T) = \alpha \left[\left(\frac{T}{T_0} \right) D_2 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - 2 \left(\frac{T}{T_0} \right)^3 D_4 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) + \left(\frac{T}{T_0} \right)^5 D_6 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (\text{II-15})$$

Considerando a região de temperaturas bem baixas, com $T \ll \theta_D$, como no caso do "plateau" de $K(T)$ para o Si O_2 , onde $\theta_D = 343^\circ K$ e $T \approx 10^\circ K$, podemos utilizar as formas assintóticas das integrais de Debye,

Então, se

$$T \ll \theta_D$$

teremos

$$D_n \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \rightarrow D_n (\infty) = \text{constante} \quad (\text{II-16})$$

Como resultado, substituindo-se (II-16) em (II-15) teremos nas vizinhanças da depressão

$$K(T) = A \left(\frac{T}{T_0} \right) - 2B \left(\frac{T}{T_0} \right)^3 + C \left(\frac{T}{T_0} \right)^5 \quad (\text{II-17})$$

com A, B e C constantes determinadas.

Um dos fatos mais representativos da curva de condutibilidade térmica $K(T)$ para sólidos amorfos é a presença do "plateau" e o consequente anulamento da tangente à curva num dado ponto $T = T_0$. Isso quer dizer que

$$\left. \frac{dK(T)}{dT} \right|_{T=T_0} = 0 \quad (\text{II-18})$$

Se na expressão (II-17) escrevermos $T/T_0 = y$, teremos

$$K(y) = Ay - 2By^3 + Cy^5 \quad (\text{II-19})$$

Com

$$\left. \frac{d K(y)}{dy} \right|_{y=1} = 0 \quad (\text{II-20})$$

Efetuada a derivação (II-20) e igualando a zero, teremos as raízes:

$$y = \frac{6B \pm \sqrt{36B^2 - 20AC}}{10}$$

A condição para que tenhamos raízes reais, isto é, realmente uma tangente nula no ponto $T = T_0$, será

$$36 B^2 - 20 AC \geq 0 \quad (\text{II-21})$$

Mas como

$$B = D_4 \left(\frac{\theta}{T} \right), \quad C = D_6 \left(\frac{\theta}{T} \right) \quad \text{e} \quad A = D_2 \left(\frac{\theta}{T} \right)$$

com $\frac{\theta}{T} \rightarrow \infty$, vemos facilmente⁽²⁹⁾ que a igualdade (II-21) não se satisfaz pois os valores assintóticos das integrais de Debye dão justamente o contrário:

$$36 B^2 - 20 AC < 0 \quad \text{p/ } T = T_0$$

Concluimos então que a hipótese de considerar uma ressonância Lorentziana centrada numa frequência w_0 não descreve o fato experimental da tangente nula da curva $K(T)$ num ponto $T = T_0$. Esse é um resultado previsível, pois para estruturas tão desordenadas como o quartzo vítreo, não podemos esperar encontrar uma única frequência central com o consequente enfraquecimento para frequências mais afastadas da central. Empregando-se aqui a aproximação do fonon majoritário, considerando a frequência isolada como um ressonador de frequência w_0 que entra em vibração quando da passagem da onda elástica de frequência w , é fácil de imaginar que há uma forte absorção perto da ressonância. Então, o máximo da resistividade vai se dar a uma temperatura

$$T_0 = \frac{\hbar w_0}{1,6k}$$

o que pode produzir uma depressão da curva $K(T)$. Mas essa depressão nunca chega a ser tão pronunciada como no caso dos sólidos não cristalinos considerados aqui. Naturalmente, no caso de impurezas moleculares em cristais esse mecanismo de ressonância deve dar melhores resultados pois é sempre possível associar o espalhamento a novos

estados de energia relacionados com os íons impuros nas lacunas e há mesmo sentido em se falar da origem desses estados e o consequente acoplamento dessas excitações com os fonons. Estudos do espectro infrá vermelho permitem identificar certos modos com os modos característicos das moléculas isoladas e um espectro aproximado dos modos das impurezas pode ser traçado. No caso de corpos amorfos as mesmas deduções não podem ser aplicadas e é mais lícito pensar em toda uma série de excitações com toda a gama de frequências correspondente.

d) Banda de modos localizados

Para tratar o problema do espalhamento ressonante dos fonons pela estrutura amorfa, a aproximação mais simples consiste em subtrair da condutibilidade térmica a contribuição de uma banda de modos localizados, com frequências compreendidas entre w_1 e w_2 . Convém notar que em conexão com esse modelo podemos explicar o excesso de calor específico, somando as funções de Einstein centradas em cada um dos tais modos. Consideremos então os três intervalos de frequências esquematizados nas figuras (II-4) e (II-5)

Figura (II-4)

Tempo de relaxação correspondente a uma banda de modos localizados

Figura (II-5)

Caminho livre médio das excitações no modelo da banda dos modos localizados

O comportamento do tempo de relaxação em função da frequência deve então ser estudado em três intervalos de frequências:

i) $\omega < \omega_1$. Nesse intervalo de frequências a lei de relaxação será $\tau^{-1}(\omega) = A\omega^2$ e essa forma é devida ao espalhamento dos fonons pela desordem intrínseca da estrutura como discutido por Klemens⁽²²⁾ ou então pela "cauda" da ressonância como no caso das impurezas moleculares de CN^- em KCl ⁽²⁶⁾. Obviamente, a distribuição de frequências sendo proporcional a ω^2 , a condutibilidade térmica resultante deve ser uma função linear de T .

ii) $\omega_1 < \omega < \omega_2$. É o intervalo de ressonância. Nesse intervalo supomos simplesmente que o caminho livre médio é nulo, o que corresponde a subtrair da condutibilidade todos os modos com frequências compreendidas entre ω_1 e ω_2 .

iii) $\omega_2 < \omega$. Nesta região de altas frequências, onde o próprio conceito de fonons em interação é discutível, nós podemos ainda tentar interpretar a condutibilidade térmica em termos de ondas térmicas que se propagam com um determinado caminho livre médio. Supondo ainda⁽³⁰⁾ que as interações anarmônicas são responsáveis pelo estabelecimento do equilíbrio térmico entre os fonons e supondo também que o caminho livre médio $l(\omega)$ é delimitado pelos efeitos geométricos associados com a natureza desordenada da estrutura, no caso da extrema desordem do sólido amorfo, teremos um caminho livre médio constante, da ordem das distâncias interatômicas, menor que o fator de desordem da estrutura. O argumento qualitativo que leva a êsse resultado é o fato dos modos normais do sólido não serem mais ondas planas e as distorções fazerem com que durante a propagação a onda original seja vista como uma soma de um certo número de modos normais com várias frequências admissíveis. Essas considerações estão bem de acordo com os resultados de atenuação ultra-sonora obtidos por Mason e Mc Skimin⁽³¹⁾. Tomando-se o caminho livre médio constante, a condutibilidade térmica $K(T)$ se torna proporcional ao calor específico C_v . Entretanto, para êsse intervalo de temperaturas o calor específico não segue a lei usual de Debye e uma aproximação melhor é dada pela teoria de Tarassov⁽³²⁾ discutida no capítulo anterior. De fato, é bastante razoável considerar-se as vibrações de alta frequência como unidimensionais.

Levando-se em conta todas essas considerações na expressão da

condutibilidade, teremos

$$K(T) = K_I(T) + K_{II}(T) = \frac{k}{2} \frac{1}{v\Lambda} \int_0^{w_1} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \alpha' \int_{w_2}^{w_M} x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (II-22)$$

onde w_M é a frequência máxima para os modos acústicos.

Se usamos a expressão (II-22) para tentar ajustar dados experimentais vemos que o acôrdo é muito bom. Tomando como exemplos, o quartzo vítreo e o PMMA, chegamos aos seguintes valores para as frequências limite das bandas

	$\hbar w_1/k$	$\hbar w_2/k$
Si O ₂	13°K	85°K
PMMA	9,2°K	130°K

Uma rápida análise nos mostra que as bandas devem ser exageradamente largas. Podemos ir mais longe ainda, dizendo que a condutibilidade térmica sozinha não pode mesmo nos fornecer o valor da frequência mais alta da banda a ser retirada. Os valores 85°K e 130°K não são razoáveis dentro do modelo da banda ressonante. Para uma certa temperatura, toda uma faixa ao redor da frequência majoritária deve ser retirada. Pode-se então perguntar qual o mecanismo responsável pela condução térmica, ou por contra, qual o caminho livre médio que seria lícito esperar para os fonons responsáveis pelo transporte do calor. É claro que em base aos valores das frequências retiradas, devemos esperar um caminho livre médio extremamente longo uma vez que retiramos um número enorme de excitações e ainda assim a condutibilidade térmica apresenta um valor significativo.

e) Ajuste experimental

Para ajustar os parâmetros e poder comparar com os dados experimentais, podemos então supor:

Ressonâncias

tempos de relaxação

$$\begin{aligned}
 1) \quad w_1 &> w & \frac{1}{G(w)} &= A w^2 \\
 2) \quad w_1 &< w < w_2 & \frac{1}{G(w)} &= \infty \\
 3) \quad w_2 &< w < w_M & \frac{1}{G(w)} &= B
 \end{aligned} \tag{II-23}$$

Os parâmetros a fixar são então 4: A, B, w_1 e w_2 . Partimos da expressão (II-2) e substituímos os tempos de relaxação (II-23) para chegar a:

$$K(T) = K_I(T) + K_{II}(T) \tag{II-22}$$

onde:

$$K_I(T) = \frac{k}{2 \pi^2 v} \frac{1}{A} \int_0^{w_1} S(x) dw \tag{II-24}$$

e

$$K_{II}(T) = \frac{k}{2 \pi^2 v} \frac{1}{B} \int_{w_2}^{w_D} w^2 S(x) dw \tag{II-25}$$

1) Análise de $K_I(T)$. Lembrando a definição das integrais de Debye, podemos escrever (II-24) como

$$K_I(T) = \frac{k}{2 \pi^2 v} \frac{1}{A} \frac{k}{h} T D_2 \left(\frac{T_1}{T} \right) \tag{II-26}$$

Uma análise dimensional das grandezas envolvidas mostra que

$$[K] = \frac{[k]}{[L][T]}$$

Donde

$$[A] = [T]$$

Se $T \ll T_1$, podemos usar o valor assintótico da integral de Debye D_2 que é

$$D_2(\infty) = 3,29$$

Então (II-26) se torna

$$K_I(T) = \propto T D_2(\infty) \tag{II-27}$$

Está explícita em (II-27) a dependência linear da condutibilidade térmica com a temperatura para baixas temperaturas⁽²¹⁾. Ainda usando os resultados experimentais de Berman⁽²¹⁾, chegamos ao seguinte valor para a constante α , usando $T_1 = 13^\circ\text{K}$

$$\alpha = 9,1 \times 10^{-2} \text{ m W}$$

ii) Análise de $K_{II}(T)$. Lembrando que

$$\frac{1}{\ell(w)} = \frac{1}{v} \frac{1}{\tau(w)} = \frac{B}{v}$$

Podemos determinar o valor do livre caminho médio fonônico $\ell(w)$ para um valor elevado da temperatura, usando os valores da condutibilidade térmica de Berman⁽²¹⁾ e os dados de calor específico de Tudarkin⁽⁹⁾⁽¹¹⁾ para o SiO_2 . A expressão (II-25), em termos das integrais de Debye pode ser escrita:

$$K_{II}(T) = \beta \ell T^3 \left[D_4\left(\frac{T_D}{T}\right) - D_4\left(\frac{T_2}{T}\right) \right] \quad (\text{II-28})$$

Assumindo uma temperatura de Debye $T_D = 495^\circ\text{K}$, chegamos a

$$\beta = 0,93 \times 10^5$$

$$\text{pois } v = 4,11 \times 10^5 \text{ cm/sec} \quad (10)$$

Tomando os pontos experimentais para $T = 100^\circ\text{K}$ das referências (9)(11) e (21) chegamos a

$$\beta \ell = 7,85 \times 10^{-7} \text{ m W}$$

Donde, temos para o caminho livre médio:

$$\ell = 8,44 \times 10^{-12} \text{ cm} \quad (\text{II-29})$$

Como se vê, esse resultado é inaceitável do ponto de vista físico pois teríamos um caminho livre médio da ordem das dimensões nucleares e não haveria sentido em se falar em propagação de excitações.

Como já havíamos notado anteriormente, para obter um bom ajuste da curva $K(T)$ a temperaturas mais elevadas ($\sim 100^\circ\text{K}$), deveríamos extrair a contribuição de uma banda exageradamente larga de modos. A esse fato adicione-se o caminho livre médio associado ao modelo e

então se chega à conclusão que no caso dos corpos vítreos o modelo de banda dessa forma não é o mais conveniente. Isso se deve ao fato de que na realidade estamos comparando uma distância nula (caminho livre médio dentro da zona de ressonância) com uma distância muito pequena (caminho livre médio para frequências mais elevadas). Pode ser que tivéssemos um acordo melhor se supuzéssemos uma dependência do tempo de relaxação com a temperatura também, $\tau = \tau(w, T)$ mas esta hipótese complicaria o modelo em demasia. Para poder resolver esse impasse fomos obrigados a estender o antigo modelo de Kittel⁽³⁰⁾ e então, introduzindo um tempo de relaxação para modos ressonantes de uma nova forma, chegamos a um modelo fisicamente aceitável.

f) Teoria ressonante com uma frequência de corte

Nesse modelo assumimos um tempo de relaxação da forma descrita nas figuras (II-6) e (II-7)

Figura (II-6)

Tempo de relaxação do modelo
a uma frequência

Figura (II-7)

Caminho livre médio do modelo
a uma frequência

Essa escolha equivale a manter os mesmos três intervalos de frequências considerados no modelo anterior e igualar os tempos de relaxação para os dois últimos intervalos. Evidentemente, do ponto de vista da determinação das frequências de ressonância a teoria se

simplicifica pois agora só temos a determinar a frequência w_1 , que é a mais baixa das ressonantes. O maior problema é o do ajuste correto da parte acústica do calor específico. As contribuições à condutibilidade térmica dos intervalos, serão respectivamente:

- 1) $w < w_1$ - A lei de relaxação é ainda $\tau^{-1}(w) = \Lambda w^2$

Como no modelo anterior, pelas mesmas razões, o que dá então a contribuição

$$K_1(T) = \frac{k}{2\pi^2 v A} \int_0^{w_1} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dw = \frac{k}{2\pi^2 v A} \left(\frac{kT}{h}\right) \int_0^{\frac{T_1}{T}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{II-30})$$

- 2) $w_1 < w < w_2$ - É o intervalo de ressonância no qual o caminho livre médio é muito curto, da ordem das distâncias interatômicas

- 3) $w_2 < w$ - Conforme já discutido no terceiro intervalo do caso anterior, para altas frequências o caminho livre médio das excitações é constante e da ordem das distâncias interatômicas. Sendo assim, é bastante razoável tomarmos para esses dois últimos intervalos o mesmo caminho livre médio l e então a contribuição desses dois intervalos à condutibilidade térmica será⁽²⁵⁾

$$K_2(T) = \frac{1}{3} v l \int_{w_1}^{w_M} g(w) x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{II-31})$$

onde $g(w)$ é a densidade espectral de modos acústicos, que usualmente não é proporcional a w^2 para os sólidos amorfos e w_M é a frequência maximal da distribuição.

A integral na fórmula (II-31) é a contribuição do calor específico acústico para as temperaturas correspondentes, ou seja, do calor específico experimental devemos deduzir os modos de baixas frequências ($w < w_1$), a banda de modos localizados e os modos óticos, pois esses últimos, tendo velocidades de grupo nulas, não devem contribuir à condutibilidade.

- i) Aplicação ao Si O₂. Cálculo de $K_1(T)$. Podemos reescrever (II-30) como

$$K_1(T) = \frac{k}{2\pi^2 v A} \frac{k}{h} T D_2\left(\frac{T_1}{T}\right) = \propto T D_2\left(\frac{T_1}{T}\right) \quad (\text{II-30'})$$

Temos nessa fórmula dois parâmetros a ajustar, α e T_1 .
Tomamos dois pontos experimentais de Berman⁽²¹⁾ para baixas temperaturas, correspondentes a T' e T'' e escrevemos:

$$K_1(T') = \alpha T' D_2 \left(\frac{T_1}{T'} \right) \quad (\text{II-32})$$

e

$$K_1(T'') = \alpha T'' D_2 \left(\frac{T_1}{T''} \right) \quad (\text{II-33})$$

Dividimos (II-33) por (II-32) e obtemos

$$K_1(T') T'' D_2 \left(\frac{T_1}{T''} \right) = K_1(T'') T' D_2 \left(\frac{T_1}{T'} \right)$$

Esta relação numérica tem uma raiz exata para T_1 . Pelo método de aproximações encontramos

$$T_1 = 13^\circ\text{K}$$

Para determinar α , basta substituir êsse valor de T_1 tanto em (II-32) como em (II-33) para obter

$$\alpha = 0,105$$

Com esses valores de α e T_1 em mãos, podemos substituir em (II-30') para obter:

$$A = 2,13 \times 10^{-15} \text{ sec}$$

Com êsse valor de A podemos calcular $\bar{\epsilon}(w)$ para $w = 13^\circ\text{K}$ (ressonância)

$$\frac{1}{\bar{\epsilon}(13^\circ)} = A w^2 = 2,13 \times 10^{-15} \times (1,7)^2 \times 10^{24} = 6,15 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$$

O caminho livre médio se calcula facilmente pois

$$l(w) = \bar{\epsilon}(w) v = \frac{v}{A w^2}$$

No ponto $w = w_1 = 13^\circ\text{K}$

$$l(w_1) = 0,67 \mu\text{m} = 6700 \text{ \AA} \quad (\text{II-34})$$

Vemos então que até atingir a ressonância w_1 , o caminho livre médio dos fonons tem um valor bastante elevado (33)

ii) Cálculo de $K_2(T)$.

Esta é realmente a parte mais difícil do trabalho, pois não temos uma expressão explícita de $g(w)$ que nos permita ajustar diretamente a curva do calor específico. Conforme já dissemos, somente vão contribuir à condutibilidade os modos acústicos presentes no sólido. Da curva experimental de Flubacher⁽⁴⁾ e de Turdakin,⁽⁹⁾⁽¹¹⁾ temos de retirar três contribuições:

- 1) Modos acústicos de frequência inferior a w_1
- 2) Modos localizados de baixas e altas frequências
- 3) Contribuição ótica

Como já discutimos no capítulo anterior, o modelo mais adequado para $g(w)$ é o empregado na teoria de Tarassov⁽³²⁾. A curva do calor específico total de Tarassov se ajusta muito bem aos dados experimentais e para o nosso estudo será a teoria mais conveniente.

Como já vimos no capítulo anterior, a fórmula de Tarassov para 1 mol de SiO_2 , ou seja, para $3N$ graus de liberdade é:

$$C = D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right) - \frac{\theta_3}{\theta_1} \left[D_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_4\left(\frac{\theta_3}{T}\right) \right] \quad (II-35)$$

Para obter o resultado para $9N$ graus de liberdade é suficiente multiplicá-la por 3.

Na fórmula (II-35) o parâmetro que vai reger a distribuição de modos acústicos tridimensionais é θ_3 . Como na região $0 < w < \theta_3$ a lei de densidade de estados é parabólica, $g(w) \propto w^2$, e como para esses baixos valores das frequências queremos que a curva de Tarassov coincida com a curva de Debye correspondente (as duas parábolas devem ter a mesma curvatura) então devemos impor a igualdade das duas fórmulas assintóticas

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{TARASSOV} = \lim_{T \rightarrow 0} C_{DEBYE} \quad (II-36)$$

Como estamos usando o limite $9R$ para a saturação do calor específico, devemos utilizar $\theta'_D = 495^\circ K$ ⁽¹⁰⁾ e o valor $\theta_1 = 1550^\circ K$ que corresponde à contribuição total dos modos óticos e acústicos de Tarassov. Assim sendo

$$\theta_3 = \frac{(\theta_{\text{elástico}})^{3/2}}{\theta_1^{1/2}} = 279^\circ\text{K}$$

Usando êsses dois valores $\theta_1 = 1550^\circ\text{K}$ e $\theta_3 = 279^\circ\text{K}$ na expressão de Tarassov, já temos de forma manifesta a exclusão dos modos localizados de baixas frequências, mas continuamos a ter ainda a contribuição ótica a temperaturas mais elevadas. Essas diferenças estão bem assinaladas na figura (I-2). O excesso de calor específico está contido na figura (I-6).

Para completar o nosso programa, devemos agora poder eliminar a contribuição ótica. Para isso, vamos manter a mesma temperatura $\theta_3 = 279^\circ\text{K}$ que já dá a boa curvatura de C_v a baixas temperaturas e vamos variar θ_D , θ_1 e o número de mols. Ainda seguindo Anderson⁽¹⁰⁾ se temos só $3N$ graus de liberdade, devemos usar o θ_D puramente acústico, isto é, $\theta_D = 343^\circ\text{K}$. As formas assintóticas passam a ser, para $3R$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{\text{Debye}} = 464,3 \left(\frac{T}{\theta_D(\text{acústico})} \right)^3$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{\text{Tarassov}} = 464,3 \frac{T^3}{\theta_1 \times (279)^2}$$

Comparando, temos

$$\theta_1 = 516,6^\circ\text{K}$$

Vemos então que temos uma grande redução em θ_1 , o que é bastante natural pois é de se esperar que na parte constante de $g(w)$ a porção correspondente a frequências entre 516°K e 1550°K deve ser de frequências óticas.

iii) Eliminação dos modos acústicos de baixa frequência ($w < w_1$)

Como já vimos, o calor específico que entra no cálculo da condutibilidade térmica é

$$\int_{w_1}^{w_M} g(w) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \int_0^{w_M} g(w) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx - \int_0^{w_1} g(w) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{II-37})$$

Chamemos de C_0 a contribuição de baixas frequências. Obviamente, para frequências inferiores a w_3 , a densidade espectral é em w^2

$$g(w) = \alpha w^2 \quad w < w_3$$

Mas, por outro lado

$$\alpha = 9N/\theta_1 \theta_3^2$$

Então

$$C_0 = \frac{9N}{\theta_1 \theta_3^2} k \left(\frac{k}{h}\right)^3 T^3 D_4 \left(\frac{\theta_3}{T}\right) \quad (\text{II-38})$$

Mas por hipótese

$$w_D = w_1 \times w_3^2$$

Substituindo em (II-38)

$$C_0 = 9R \left(\frac{\theta_3}{\theta_D}\right)^3 \left(\frac{T}{\theta_3}\right)^3 D_4 \left(\frac{\theta_3}{T}\right)$$

Por outro lado, o nosso interesse maior será para temperaturas superiores a 13°K , então, como

$$\lim_{T > 13^\circ\text{K}} 3 \left(\frac{T}{\theta_3}\right)^3 D_4 \left(\frac{\theta_3}{T}\right) = 1$$

(fórmula assintótica de Debye para altas temperaturas). Temos

$$\begin{aligned} \lim_{T > 13^\circ\text{K}} C_0 &= 3R \times \left(\frac{\theta_3}{\theta_D}\right)^3 \\ &= 3R \times 5,45 \times 10^{-5} \\ &= 3,25 \times 10^{-4} \text{ cal/mol } ^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Esse é o valor que deve ser subtraído do calor específico acústico para obtermos o verdadeiro valor que intervém na condutibilidade térmica a temperaturas superiores à do "plateau". É um valor verdadeiramente desprezível comparado com os dados experimentais a essas temperaturas.

iv) Cálculo do caminho livre médio no intervalo de ressonância.

A partir da expressão (II-31)

$$K_2(T) = \frac{1}{3} v \ell C_v$$

podemos deduzir o caminho livre médio ℓ . Para poder comparar os dados experimentais homogeneizamos a fórmula (II-31) de sorte que

$$10^{-3} K \left(\frac{\text{m W}}{\text{cm } ^\circ\text{K}} \right) = \frac{1}{3} \frac{\rho}{M} \times 4.18 \times \ell \text{ (}\overset{\circ}{\text{A}}\text{)} \times v \times 10^{-8} \times C_v \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \right)$$

Substituindo os valores⁽¹⁰⁾

$$(\rho/M) = 3,66 \times 10^{-2}$$

$$v = 4,11 \times 10^5 \text{ cm/sec}$$

Chegamos à expressão

$$\ell \text{ (}\overset{\circ}{\text{A}}\text{)} = 4,76 \times \frac{K \left(\frac{\text{m W}}{\text{cm } ^\circ\text{K}} \right)}{C_v \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \right)} \quad (\text{II-39})$$

Alguns valores representativos são

$$\text{Para } T = 21^\circ\text{K} \quad \ell = 11,9 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\text{Para } T = 60^\circ\text{K} \quad \ell = 8 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\text{Para } T = 90^\circ\text{K} \quad \ell = 8,2 \overset{\circ}{\text{A}}$$

Vemos então refletido na redução abrupta do caminho livre médio (de 6700 $\overset{\circ}{\text{A}}$ para alguns $\overset{\circ}{\text{A}}$) o efeito da ressonância.

Figura (II-8)

Redução do livre caminho médio em função da frequência

Na figura (II-8) fica bem acentuada a razão porque a aproximação da banda de ressonâncias não deve ser muito boa para sólidos amorfos. Na verdade, o próprio mecanismo de ressonância é diferente do caso cristalino. Com um caminho livre médio da ordem de 10^8 Å, ou seja, da ordem das dimensões da célula cristalográfica unitária na fase cristalina desses sólidos. Uma interpretação mais precisa desses resultados não pode evidentemente ser dada em termos de modos planos.

MODOS LOCALIZADOS EM SÓLIDOS NÃO CRISTALINOSa) Considerações Gerais

Neste capítulo, vamos estudar o caráter dos modos de oscilação dos sólidos não cristalinos, dando ênfase especial à possibilidade de existência de modos localizados.

É um fato bem estabelecido ⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾ que as propriedades térmicas de determinados cristais, em especial o quartzo, sofrem variações bruscas quando da irradiação neutrônica. Por outro lado, se irradiamos corpos amorfos, também iremos notar sensíveis modificações nas diversas propriedades térmicas. Vamos tomar o caso específico do quartzo (SiO_2) pois para esse corpo dispomos de documentação experimental mais forte que para outros sólidos não cristalinos. As primeiras experiências conclusivas foram feitas por Berman ⁽²¹⁾ há longo tempo, sobre a condutibilidade térmica a baixas temperaturas. Seguiram-se os trabalhos de Cohen ⁽³⁶⁾ ainda sobre a condução térmica, as medidas de calor específico feitas por Flubacher et al ⁽⁴⁾ e as medidas de expansão térmica por White e Birch ⁽³⁵⁾. Para tornar a discussão mais clara, vamos começar considerando os efeitos da irradiação neutrônica sobre os cristais.

1) Quartzo cristalino - Como um efeito da irradiação neutrônica, vamos ter um aumento do calor específico, ou seja, um excesso ΔC em relação ao cristal não irradiado. A densidade ρ do cristal diminui com a irradiação. Essas duas variações estão esquematizadas nas figuras (III-1) e (III-2).

A condutibilidade térmica apresenta diversos aspectos interessantes, sendo que os mais notáveis são a diminuição global como efeito de irradiação e a possível aproximação de uma fase saturada. Examinando-se cuidadosamente as curvas de Berman ⁽²¹⁾ e Cohen ⁽³⁶⁾, verifica-se que a seguinte questão é pertinente: será que aumentando-se fortemente a dose de irradiação vamos chegar à situação extrema de um "plateau" na curva $K(T)$ ou será que podemos sempre ajustar a curva utilizando tempos de relaxação correspondentes a defeitos pontuais? Essa questão é respondida por de Goer ⁽³⁷⁾ que tenta utilizar somente tempos de relaxação da forma $\tau^{-1}(w) = Aw^4$ não chega a um bom ajuste. Entretanto, o mesmo autor salienta que se levamos em conta a formação de precipitados ⁽³⁸⁾ o ajuste é perfeito. Aqui aparece um ponto crucial na análise. Como sabemos ⁽³⁸⁾, o problema do ajuste de curvas de condutibilidade apresenta dificuldades

Figura (III-1)

Comportamento do excesso de calor específico do cristal em função da dose de irradiação (esquemático)

Figura (III-2)

Variação da densidade do cristal em função da dose (esquemática)

Figura (III-3)

Condutibilidade térmica do quartzo SiO_2 (21)(36)

Curva 1 - quartzo cristalino

Curva 2 - cristal irradiado com dose 0,03*

Curva 3 - cristal irradiado com dose 1

Curva 4 - cristal irradiado com dose 2,4

Curva 5 - cristal irradiado com dose 19

Curva 6 - quartzo vítreo (Berman)

Curva 7 - quartzo vítreo (Cohen)

* 1 unidade de irradiação = $1,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$

quando o efeito de duas perturbações da propagação fonônica se apresentam com o mesmo tempo de relaxação, pois apesar de diferenças teóricas essenciais na interpretação das curvas, o resultado prático é o mesmo. Em particular isso acontece quando temos difusão por precipitados a baixas frequências e quando temos efeitos de difusão ressonante. O que deve guiar a nossa decisão é a presença de uma outra característica discernente de um dos processos envolvidos. No caso do quartzo cristalino, a presença de um máximo persistente em $K(T)$ nos leva a crer que vamos ter ainda uma certa memória da estrutura cristalina, isso acarretando a existência dos vestígios de uma zona de Brillouin e os correspondentes processos U , delimitando a condutibilidade. Em outras palavras, por mais forte que seja a dose de irradiação, a ordem a longa distância ainda é mantida em parte. Esses fatos reunidos nos levam a preferir uma interpretação das curvas de Berman⁽²¹⁾ em termos de ordem cristalina, defeitos pontuais, um termo importante de precipitados e a contribuição de ressonâncias. Ainda assim, cremos haver uma diferença essencial entre êsse cristal irradiado e uma eventual fase amorfa, especialmente se levamos em conta a análise aos raios X de Wittels e Sherril⁽³⁹⁾ onde vemos que as reflexões de Bragg não são observadas para ângulos maiores que um certo ângulo crítico, fato que caracteriza seja cristalização, seja deformação.

2) Quartzo vítreo - Os efeitos de irradiação neutrônica sobre os sólidos amorfos apresentam características inversas ao do caso cristalino. Assim é que, irradiando o quartzo vítreo, vamos notar uma redução do excesso ΔC do calor específico⁽⁴⁰⁾, excesso êsse tomado em relação ao corpo cristalino. Quanto maior a dose de irradiação, menor será ΔC . Concomitantemente, vamos ter um aumento sensível da densidade de ρ ($\sim 2\%$), se bem que a diferença entre as densidades do sólido amorfo irradiado e o cristal irradiado ainda seja grande ($\sim 8\%$). O aumento da densidade acarreta naturalmente uma forte diminuição da atenuação ultrasonora.

Como foi verificado por Cohen⁽³⁶⁾ a irradiação neutrônica acarreta um aumento substancial da condutibilidade térmica do quartzo vítreo. Entretanto, não há uma correlação óbvia com a variação de densidade, pois o aumento de densidade se satura com uma dose de 6×10^{19} part./cm², enquanto que a variação na condutibilidade térmica não se encontra ainda saturada, não obstante possamos atingir a saturação de $K(T)$ para doses mais elevadas. Wittels⁽³⁹⁾ faz a es

Figura (III-4)

Variação do excesso do calor específico do SiO_2 amorfo como função da dose I .

Figura (III-5)

Variação da densidade do SiO_2 como função da dose. Note-se a saturação para $I = 6 \times 10^{19}$ part/cm².

peculação de dizer que existem indicações que quando quartzo vítreo e quartzo cristalinos são irradiados a forte dose com neutrons, ambos se aproximam de um estado intermediário, às vezes chamado estado metamítico. Neste estado, tanto as densidades como as condutibilidades térmicas das duas fases se aproximam umas das outras. Se a dose de irradiação não é muito grande, as duas fases devem voltar ao estado original, por recozimento. Mas se a dose é suficientemente grande, as duas fases vão para a nova fase estável que é mais densa que a amorfa. Contudo, Primak⁽⁴¹⁾ verifica que, quando o quartzo cristalino irradiado é recozido, a relaxação é complicada, sugerindo que quando a dose é pequena, parte do material se "lembra" do estado original, enquanto que com o aumento de dose, uma porção crescente e afinal a amostra toda não vai se "lembrar" e por conseguinte se identificar com a fase amorfa. Então, conclui-se que não existe estado metamítico homogêneo para quaisquer valores das doses. Dessas considerações se depreende já a dificuldade de uma explicação teórica completa da condutibilidade térmica como já foi dito no capítulo anterior. Os dados experimentais de Berman⁽²¹⁾ e Cohen⁽³⁶⁾, podem ser reunidos esquematicamente num gráfico como o da figura (III-6)

Figura (III-6)

Variação esquemática da condutibilidade térmica do quartzo amorfo e cristalino em função da dose de irradiação neutrônica

Outra evidência da existência da zona achuriada da Figura (III-6), na qual, simbolicamente representamos a impossibilidade de passar da fase cristalina à amorfa (e vice-versa), quando a propriedade indicadora da transição é a condutibilidade térmica, é o fato de não podermos eliminar o "plateau" existente em $K(T)$ amorfo por irradiação neutrônica⁽²³⁾.

Como uma última propriedade térmica de sólidos não cristalinos que apresenta comportamentos completamente distintos quando estudada nas duas fases, temos a expansão térmica. White e Birch⁽³⁵⁾ mostram que a temperaturas inferiores a 20°K o coeficiente de expansão térmica do quartzo cristalino tem o comportamento usual

$$\alpha = \frac{\gamma}{3BV} C_v \doteq C_v \quad (\text{III-1})$$

onde a constante de proporcionalidade ao calor específico é a constante de Grüneisen⁽⁴²⁾, enquanto que a expansão térmica do quartzo vítreo é negativa e a sua magnitude é reduzida por um fator compreendido entre 2 e 4 quando de irradiação neutrônica da ordem de 5×10^{19} nvt.

Os autores tentam explicar essa anomalia em termos da presença de modos óticos de vibração de baixa frequência, mas se deparam com a dificuldade da persistência do valor negativo do coeficiente de expansão térmica até valores tão baixos de T como 2°K

Figura (III-7)

Comportamento anômalo do coeficiente de dilatação térmica do quartzo vítreo em função da temperatura.

Figure 1. Linear thermal expansion per unit length of silica

- Spectrosil (1000°C)
- ⊗ Spectrosil (1050°C)
- Vitreosil (1000°C)
- △ Spectrosil (1400°C)
- ▲ Vitreosil (1400°C)
- × Spectrosil, neutron-irradiated
- Quartz (L)
- - - Quartz (L), neutron-irradiated

O ensinamento que se pode tirar de todos êsses fatos experimentais é que o espectro de vibração dos sólidos amorfos deve diferir essencialmente do correspondente dos sólidos cristalinos e as propriedades térmicas anômalas dos corpos amorfos devem refletir de alguma forma o caráter peculiar tanto do espectro como das relações de dispersão energia-momento $w(\vec{q})$. Antes porém de discutir essas propriedades em pormenor, nós vamos estudar o comportamento do He II superfluido a baixas temperaturas e vêr o que podemos apreender nessa análise.

b) Termodinâmica do He II

Como é bem sabido^{(43) (44)} o He II é uma substância excepcional quando comparada com qualquer outra. Devido à pequena massa de seus átomos e à natureza do potencial interatômico, ele permanece líquido, sob pressão de vapor, até o zero absoluto, às expensas da energia do ponto zero. Associada a essa notável propriedade quântica, exibida de forma macroscópica, temos ainda outras características peculiares, como a condensação Bose-Einstein, que fazem do He II um corpo ideal para um estudo a partir de primeiros princípios. Neste trabalho, a nossa finalidade não é fazer um estudo específico de todas as propriedades do ${}^4\text{He}$, mas sim realçar alguns aspectos teóricos e experimentais que possam nos servir de exemplo para estudo de outros corpos. Vamos nos restringir à análise das medidas de calor específico e do coeficiente de expansão térmica, abaixo da temperatura de transição λ , $T_\lambda = 2.14^\circ\text{K}$.

O calor específico do ${}^4\text{He}$ a partir de $T = 0^\circ\text{K}$ apresenta proporcionalidade a T^3 e para baixas temperaturas mantém esse comportamento, o que indica a contribuição fonônica usual. A partir de $0,6^\circ\text{K}$ o crescimento é muito mais rápido que T^3 e chega à forma exponencial. Esse comportamento anormal indica que alguma contribuição suplementar começa a se tornar importante a partir de $0,6^\circ\text{K}$, alterando completamente o esquema fonônico considerado.

A expansão térmica^{(45) (46)} também apresenta um comportamento interessante. A partir de 0°K , o coeficiente de expansão térmico é proporcional ao calor específico (proporcional a T^3) e nas vizinhanças de $0,6^\circ\text{K}$ a curva muda de concavidade e o coeficiente α diminui, passando a ser negativo. Essa é uma outra indicação de que os fonons sozinhos não podem explicar o comportamento térmico do líquido.

Fazendo uma análise desses dados experimentais, Landau⁽⁴⁷⁾ ensaia o estudo de uma hidrodinâmica dos líquidos quânticos, admitindo que o líquido vai servir como um "background" onde as excitações podem se mover e já em 1941 ele postula a existência de dois tipos de excitações elementares, fonons e rotons, o que corresponde a con

Figura (III-8)

Coefficiente de expansão térmica do He II em função da temperatura.

FIG. 3. The coefficient of expansion near 1°K. O Chamber 1, Capillary 3. x Chamber 2, Capillary 3. ● Results obtained previously above 1.2°K. --- Phonon contribution. — Derived from straight line in Fig. 5.

siderar uma relação de dispersão para as excitações, do tipo de curva da figura (III-9)

Figura (III-9)

Relação energia-momento das excitações presentes no He II superfluido⁽⁴⁷⁾

Efetivamente, essa relação de dispersão corresponde à existência de dois tipos distintos de quase-partículas, pois é de se esperar que a baixas temperaturas a parte da curva que se situa acima da reta pontilhada da figura (III-9) não pode ser excitada. Então

teremos:

1) fonons para $q \approx 0$ com a relação de dispersão linear conhecida

$$E(\vec{q}) = c q \quad (\text{III-2})$$

2) rotons que necessitam um mínimo de energia de excitação Δ e que têm a relação

$$E(\vec{q}) = \Delta + \frac{1}{2m^*} (\vec{q} - \vec{q}_0)^2 \quad (\text{III-3})$$

onde m^* é a massa efetiva da excitação.

Todas as quantidades termodinâmicas serão somas de uma parte fonônica e de uma parte rotônica. Uma vez assumidas essas leis de dispersão, podemos calcular as funções termodinâmicas pois a energia livre será

$$F = V T \int \log \left[1 - e^{-\frac{E(\vec{q})}{kT}} \right] \frac{d^3 \vec{q}}{(2\pi)^3} \quad (\text{III-4})$$

Como a energia dos rotons é sempre grande quando comparada com as temperaturas em discussão, podemos substituir a distribuição de Bose pela de Boltzmann, ou seja, podemos no caso $T \ll E_{\text{rot}}$ nos contentar com o primeiro termo na expansão de

$\log \left[1 - \exp \left(-\frac{E(\vec{q})}{kT} \right) \right]$ em potências de pequena quantidade $\exp \left(-E(\vec{q})/kT \right)$ e assim calculamos facilmente

$$F_{\text{rot}} = - VT \int \exp \left(-E_{\text{rot}}/kT \right) \frac{d^3 \vec{q}}{(2\pi)^3} \quad (\text{III-5})$$

Substituindo as relações convenientes para $E(q)$ e usando a definição

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III-6})$$

chegamos facilmente às seguintes expressões para as entropias fonônica e rotônica

$$S_f = \frac{16 \pi^5 k^4}{45 \hbar^3 c^3 \rho} T^3 \quad (\text{III-7})$$

e

$$S_{\text{rot}} = \frac{2 \sqrt{m^*} \sqrt{k} q_0^2 \Delta}{(2\pi)^{3/2} \rho T^{1/2} \hbar^3} \left(1 + \frac{3kT}{2\Delta} \right) \exp \left(-\frac{\Delta}{kT} \right) \quad (\text{III-8})$$

Para o cálculo dos calores específicos partimos da relação termodinâmica

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III-9})$$

onde

$$E = F - TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

No caso da contribuição fonônica temos

$$C_{V_{\text{fonon}}} = \frac{16 \pi^5 k^4}{15 h^3 c^3 \rho} T^3 \quad (\text{III-10})$$

onde se vê a proporcionalidade a T^3 .

No caso da contribuição rotônica, um cálculo análogo nos leva à expressão de C_V . Assim

$$F_{\text{rot}} = - \frac{V k T}{2 \pi^2 h^3} e^{-\frac{\Delta}{kT}} \int_0^{\infty} \exp \left[- \frac{(q-q_0)^2}{2 m^* RT} \right] q^2 dq \quad (\text{III-11})$$

A integral em (III-11) corresponde ao valor médio de q^2 com a distribuição normal dada por

$$f(q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[- \frac{1}{2} \left(\frac{q-q_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (\text{III-12})$$

onde $\sigma^2 = m^* kT$

E, como sabemos,

$$\langle q^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi} m^* kT} \int_0^{\infty} \exp \left[- \frac{(q-q_0)^2}{2 m^* kT} \right] q^2 dq = q_0^2 \quad (\text{III-13})$$

Donde

$$F_{\text{rot}} = \frac{-2 V (kT)^{3/2} m^* 1/2 q_0^2}{(2\pi)^{3/2} h^3} e^{-\frac{\Delta}{kT}}$$

Para o calor específico chegamos a

$$C_{V_{\text{rot}}} = \frac{2 \sqrt{m^*} q_0^2 \Delta^2}{(2\pi)^{3/2} \rho h^3 k^{1/2} T^{3/2}} \left\{ 1 + \frac{kT}{\Delta} + \frac{3}{4} \left(\frac{kT}{\Delta} \right)^2 \right\} e^{-\frac{\Delta}{kT}} \quad (\text{III-14})$$

As constantes Δ , q_0 e m^* podem ser deduzidas das propriedades do He II sem ter que utilizar o método direto da difração inelástica de neutrons. Assim é que comparando os dados do calor específico, Van den Meijdenberg⁽⁴⁸⁾ chega a $\Delta/k = 8,9^\circ\text{K}$. Para as outras constantes, usamos os dados referentes ao segundo som.

A fixação das constantes completa a descrição da curva de calor específico para temperaturas inferiores a temperaturas de transição λ . A justificação teórica da relação de dispersão proposta de uma forma heurística por Landau⁽⁴⁷⁾ só veio ser completada alguns anos mais tarde na famosa série de artigos de Feynman⁽⁴⁹⁾ que partindo de primeiros princípios da mecânica quântica estabelecem a natureza das excitações do He II. Nós não vamos nos deter aqui a examinar os argumentos que levaram Feynman a considerar somente fônons e rotons como excitações do líquido, pois quando estivemos descrevendo as excitações em sólidos amorfos, teremos de voltar ao assunto, seja por analogia, seja por contraste.

c) Variação dos parâmetros

Enquanto que no caso do calor específico, chegamos a interpretar as curvas experimentais de um modo satisfatório do ponto de vista teórico, no caso da anomalia da expansão térmica não teremos a mesma descrição precisa⁽⁵⁰⁾.

Para esclarecer uma situação experimental, os autores⁽⁴⁸⁾ fazem apêlo a um outro resultado experimental, resultado êsse que, embora de significação muito mais profunda, não tem ainda uma interpretação quantitativa adequada. A única análise teórica desenvolvida para explicar a variação do espectro de excitação com a pressão é a de Khalatnikov⁽⁵¹⁾ mas mesmo essa, no ponto essencial da explicação se baseia em dados experimentais, sem comentários posteriores.

A situação que se coloca é a seguinte: o coeficiente de expansão térmica, como já dissemos, no início é positivo, proporcional ao calor específico e então, a partir de uma certa temperatura começa a diminuir até se tornar negativo (Figura (III-8)). Ora, o coeficiente de expansão térmica está relacionado de um modo geral à entropia pela equação:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III-15})$$

Para temperaturas da ordem de $0,9^{\circ}\text{K}$ a maior contribuição à entropia e por conseguinte ao coeficiente α vem dos rotons. Se derivamos a expressão (III-8) em relação à densidade ρ e levamos em conta que experimentalmente⁽⁴³⁾ temos

$$\partial \Delta / \partial \rho < 0 \quad (\text{III-16})$$

o coeficiente $(\frac{\partial S}{\partial P})_T$ será positivo, o que vai acarretar um α negativo na região de temperatura dos rotons. Abaixo de $1,2^{\circ}\text{K}$ a contribuição fonônica é preponderante e aí o coeficiente α é positivo.

Vemos então que a explicação do valor negativo de α para $T > 1,2^{\circ}\text{K}$ decorre diretamente do fato experimental⁽⁴³⁾ que

$$\frac{\rho}{\Delta} \left(\partial \Delta / \partial \rho \right) \sim -0.9 < 0 \quad (\text{III-17})$$

Figura (III-10)
Variação do parâmetro Δ com a densidade ρ .

A forma explícita do coeficiente de dilatação rotônico será:

$$\alpha_{\text{rot}} = - \frac{2 \sqrt{k} \sqrt{m^*} q_0^2 \Delta}{(2\pi)^{3/2} \rho T^{1/2} h^3 c^3} \left(1 + \frac{3kT}{2\Delta} \right) \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \times$$

$$\times \left[\frac{1}{2} \frac{\rho}{m^*} \frac{\partial m^*}{\partial \rho} + \frac{2\rho}{q_0} \frac{\partial q_0}{\partial \rho} + \frac{\rho}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial \rho} - 1 - \frac{\rho}{kT} \frac{\partial \Delta}{\partial \rho} \left\{ 1 + \frac{\frac{3}{2}(kT/\Delta)^2}{1 + 3kT/2\Delta} \right\} \right] \quad (\text{III-18})$$

Como vemos, em (III-18), além da derivada $\partial \Delta / \partial \rho$, notamos também a presença das outras derivadas $\partial m^* / \partial \rho$ e $\partial q_0 / \partial \rho$ o que quer dizer que temos de fazer um estudo completo da variação do espectro das excitações em função da densidade.

As curvas (III-10), (III-11) e (III-12) resumem a situação experimental para os três parâmetros envolvidos. Das figuras (III-11) e (III-12) deduzimos também que

$$\partial m^* / \partial \rho < 0 \quad (\text{III-19})$$

e

$$\partial q_0 / \partial \rho > 0 \quad (\text{III-20})$$

Nós iremos voltar a insistir sobre esse ponto e a discutir as causas desses comportamentos quando tratarmos do espectro de excitações dos corpos amorfos

Figura (III-11)

Variação do parâmetro q_0 com a densidade

Figura (III-12)

Variação da massa efetiva m^* com a densidade

d) Analogias entre os espectros de excitação

Quando fazemos uma comparação cuidadosa das mesmas propriedades térmicas, tanto para os corpos amorfos como o SiO_2 e o He II notamos uma semelhança extraordinária. Assim é que se o calor específico do He II para temperaturas inferiores a $0,6^\circ\text{K}$ é diretamente proporcional ao cubo do valor da temperatura absoluta e para temperaturas superiores a $0,6^\circ\text{K}$ se afasta sensivelmente desse comportamento puramente fonônico crescendo muito mais rapidamente com a temperatura, algo parecido se dá com o calor específico do SiO_2 , onde a temperaturas baixíssimas devemos ter uma lei $C_V - T$ em T^3 e, gradativamente, vemos, se adicionar um provável termo exponencial em T responsável pelo excesso ΔC_V encontrado por diversos autores⁽⁴⁾. Tomando-se as devidas precauções quanto à diversidade de definições das excitações presentes num sólido e num líquido (especialmente o He II superfluido) podemos dizer que o calor específico do He II abaixo de $0,6^\circ\text{K}$ e o calor específico do SiO_2 abaixo duma temperatura dessa mesma ordem de grandeza podem ser descritos somente em termos de fonons acústicos, longitudinais no caso do líquido e longitudinais e transversais no caso do sólido. Acima dessas temperaturas o calor específico aumenta rapidamente, ultrapassando o valor pre-

visto pela teoria de Debye, o que implica que outros modos vibracionais estão sendo excitados. A natureza desses outros modos bem como a razão porque eles não são excitados a temperaturas mais altas formam os problemas centrais da física dos sólidos não cristalinos e nós neste capítulo apresentamos um modelo compatível com a experiência.

Comparando agora os dados experimentais para o coeficiente de expansão térmica tanto para o He II como para o Si O₂, vemos que a analogia de comportamentos é flagrante.

Finalmente, podemos também dizer que a presença de modos localizados (ou quase) de baixas energias seria também responsável pelo comportamento da condutibilidade térmica dos corpos amorfos.

A comparação de todos esses resultados experimentais nos leva a crer que as anomalias verificadas são o reflexo da natureza do espectro de vibração e que como tal, sugerem a semelhança das relações de dispersão para o caso do He II e dos corpos amorfos. Isso quer dizer que as propriedades anômalas dos sólidos vítreos poderiam ser bem explicadas se se supuzesse uma relação de dispersão para as excitações presentes nos sólidos amorfos, da mesma forma que a postulada por Landau para o He II (Figura III-9). Um diagrama de esquema de níveis energéticos é apresentado na figura (III-13) e na figura (III-14) apresentamos o esquema simplificado de Khalatnikov⁽⁵¹⁾

Com o esquema bastante aproximado da figura (III-14), onde só consideramos um nível fonônico e um nível rotônico, chegamos a explicar as propriedades de absorção ultra-sonora dos corpos amorfos, fato este importante, pois essa análise pode nos dar algumas indicações das direções de propagação e das velocidades⁽⁵⁰⁾.

A sugestão de uma relação de dispersão para os sólidos amorfos da mesma forma que a relação do He II encontra vários suportes tanto teóricos como experimentais⁽⁵³⁾:

1) Como foi demonstrado por de Boer⁽⁴⁵⁾, o comportamento estritamente periódico de $w(q)$ e consequentemente de $E(\vec{q}) = \hbar w(\vec{q})$ é uma consequência direta da periodicidade da rede no caso da cadeia linear e mesmo num sólido cristalino tridimensional a situação é mais complicada pois somente em algumas direções especiais temos ondas longitudinais se propagando e, além do mais, a relação de dispersão vai ser uma função da direção dentro do cristal. Num corpo amorfo, como a desordem é total, é de se esperar que a função $w(\vec{q})$ não seja periódica.

Figura (III-13)

Esquema de níveis energéticos correspondente ao espectro (III-9)

Figura (III-14)

Esquema simplificado de Khalatnikov (51)

2) A curva não periódica é característica de substâncias condensadas nas quais as partículas interagem com um carôco duro repulsivo, como no caso de um sólido onde a probabilidade de "overlapping" é pequena, combinado com uma parte atrativa de longo alcance⁽⁵²⁾. Ao invés da curva ter um mínimo igual a zero (partículas em fase) para $q \approx 2 q_D$, ela tem um mínimo igual a Δ . Vemos então que é verdadeiramente tentador relacionar essa energia mínima Δ com um eventual fator de ordem da estrutura. Assim é que, no caso do He II verifica-se que $\partial \Delta / \partial p < 0$ o que indica que aumentando-se a pressão, aumenta-se a ordem do sistema, pois esse é o método de solidificar o líquido, e concomitantemente, diminui-se Δ . Em outras palavras, diminuindo Δ nos aproximamos mais de uma estrutura periódica (no caso do He II seria a hexagonal compacta).

Uma forma alternativa de interpretação da variação de Δ em termos da linguagem de energia de ativação é a seguinte: quando aumentamos a pressão, a energia de ativação Δ permanece a mesma. O que vai variar é a energia média por partícula, que sofre um acréscimo. Um sistema sob pressão não está mais no estado fundamental correspondente à ausência de pressão. O aumento da energia por partícula favorece a presença de excitações, donde o Δ aparente fica menor.

Um argumento na mesma linha mostra porque $\partial m^*/\partial p < 0$. O parâmetro m^* mede a massa efetiva das excitações o que corresponde a dizer que ele determina a curvatura da curva de dispersão para $q \sim q_0$. Uma diminuição da massa efetiva é compatível com o aumento da ordem (aumento de p), pois isso quer dizer que se a ordem aumenta, torna-se mais fácil a propagação de uma quase-partícula (em termos pouco precisos, podemos considerar uma quase-partícula como um movimento ondulatório e sendo assim, uma quase-partícula se propaga mais facilmente num meio periódico, pois ela arrastaria menos vizinhos na sua passagem)⁽⁵⁰⁾.

A figura (III-15) ilustra bem a variação da relação de dis-

Figura (III-15)
Variação de curvatura
da relação de disper-
são com a pressão.

persão com m^* . A curva inferior corresponde a um aumento de pressão sobre o sistema. Como a curva é mais estreita nos momenta, isto significa que temos menos rotons no entôrno $q \sim q_0$, pois basta variar um q_0 para já termos que subir bastante em energia. Esse argumento parece indicar que o roton⁽⁵⁵⁾ está intimamente ligado à desordem de estrutura.

Finalmente, a variação $\partial q_0/\partial p > 0$ mostra que a pressão aumenta gradativamente a ordem a longa distância (ou a distâncias intermediárias). Para se excitar um roton sob pressão necessitamos de vibrações com comprimentos de onda mais curtos. As vibrações devem se passar em distâncias menores.

e) Modos localizados em sistemas desordenados

Vamos nesta secção enunciar os argumentos físicos que permitem prever que alguns modos de vibração se localizam no sólido de -

sordenado. Para tornar a discussão mais clara vamos considerar o caso da cadeia linear, pois aqui, como vamos estar interessados no comportamento da velocidade de grupo das excitações, o fato de trabalharmos em uma dimensão não deve esconder outras características vibracionais que apareceriam no sólido tridimensional. Os três casos a considerar para a cadeia linear, são o da cadeia contínua, a cadeia ordenada e a desordenada. No caso da cadeia linear contínua, todas as vibrações, com quaisquer comprimentos de onda, podem se propagar e têm sentido físico. Então, a condição a ser verificada pelo comprimento de onda λ da oscilação que se propaga é

$$\lambda \gg 0 \quad (\text{III-21})$$

No caso da rede cristalina ordenada, com espaçamento d entre átomos vizinhos, o comprimento de onda mínimo para uma vibração que se propaga será $\lambda = 2d$, pois não podemos propagar um movimento ondulatório onde não há partículas⁽⁵⁴⁾. A diferença essencial entre o contínuo e a rede discreta ordenada é a introdução do corte no comprimento de onda. A rede discreta ordenada funciona como um filtro de movimentos ondulatórios. O vetor de onda de Debye será

$$k_D = \frac{2\pi}{\lambda_D} = \frac{\pi}{d} \quad (\text{III-22})$$

Passemos agora à cadeia discreta desordenada onde as distâncias entre átomos vizinhos podem ser maiores ou menores que d (conforme veremos no capítulo IV, uma forma alternativa de definir a cadeia desordenada é dizer que as constantes de força entre átomos vizinhos são distintas). A rede não sendo periódica, o comprimento de onda λ pode ser menor que o corte $2d$ cristalino

$$\lambda_{\text{desordenado}} < \lambda_{\text{ordenado}}$$

Em algumas pequenas regiões podemos ter comprimentos de onda menores que o da rede cristalina, se bem que esses movimentos ondulatórios vão ser fortemente atenuados; pois quando passamos a regiões onde as distâncias interatômicas são maiores, as frequências correspondentes não se propagam, essas regiões mais espaçadas funcionando como filtros de frequências. Temos uma atenuação nas amplitudes e a consequente localização das oscilações em pontos bem determinados. Podemos então resumir a situação da seguinte forma:

	Comprimento de onda	vetor de onda k
Contínuo	$\lambda \geq 0$	$0 \rightarrow \infty$
Desordenado	$\lambda \geq \lambda' \geq 0 \quad (2d \geq \lambda')$	$0 \rightarrow k'$
Cristal	$2d \leq \lambda$	$0 \rightarrow \pi/d$

As relações de dispersão correspondentes são as da figura (III-16).

Figura (III-16) - Relações de dispersão para as cadeias lineares contínua, cristalina ordenada e desordenada, respectivamente.

Os argumentos apresentados para a cadeia linear são facilmente adaptáveis ao caso tridimensional, a única dificuldade sendo o cálculo exato das relações de dispersão para cada direção especial do cristal. Entretanto, para nós, o que há de essencial é que flutuações em densidade do sólido podem acarretar localização de modos de vibração. Ora, um sólido amorfo é um exemplo típico de um corpo que apresenta grandes flutuações na sua composição interna. É fácil então de vêr que essa desordem intrínseca da estrutura deve favorecer a existência de um grande número de modos localizados. Pode-se mesmo pensar numa banda contínua de modos localizados e se lembrarmos a análise feita por Flubacher⁽⁴⁾ vemos que temos a base experimental suportando essa hipótese. É claro que outras experiências mais conclusivas devem ser efetuadas, especialmente a difusão inelástica de neutrons a baixas temperaturas, para que então possa-

mos dizer com toda a segurança que o modelo apresentado é realmente o mais próximo da realidade e que os resultados dêle decorrentes são os que verdadeiramente encontram um bom acôrdo com a experiência.

CAPÍTULO IV

LOCALIZAÇÃO EM UMA DIMENSÃO

a) Estágio atual do problema

Alguns anos atrás, Rosenstock e Mc Gill⁽⁵⁶⁾ fizeram um estudo dos modos vibracionais de cadeias lineares desordenadas usando um modelo de cadeias com interações harmônicas entre primeiros vizinhos somente e com massas e constantes de força inteiramente arbitrárias. As conclusões a que êles chegaram, se resumem na afirmação que o comportamento dos deslocamentos atômicos (modos normais) é bastante semelhante ao das cadeias ordenadas e então êles sugeriam que alguns conceitos básicos da dinâmica da rede, como vetor de onda, momento do fonon, etc., teriam ainda validade no caso desordenado. A verdade é que as cadeias desordenadas que serviram para o cálculo numérico desenvolvido por êsses autores para a fixação dos auto-valores eram muito curtas e não obstante os resultados fossem corretos para os casos considerados, não seria lícito tentar fazer uma distinção exata entre modos localizados e não-localizados. Nesse sentido, Dean e Bacon⁽⁵⁷⁾ realizando o que se pode chamar uma "experiência com computador" estenderam o cálculo dos auto-valores e auto-vetores do problema vibracional a cadeias lineares desordenadas extremamente longas e concluíram pela existência de modos fortemente localizados a frequências relativamente altas. Para baixas frequências os modos são ondulatórios em caráter e apresentam o mesmo aspecto do caso ordenado. Convém lembrar, entretanto, que os resultados apresentados por êsses pesquisadores, sendo apenas quantitativos, podem servir somente para sugerir a localização dos modos, uma prova analítica ficando para outro trabalho. Numa publicação posterior, Dean⁽⁵⁸⁾ aplicando os resultados da análise desenvolvida por Borland⁽⁵⁹⁾ para a demonstração da localização dos estados eletrônicos num sistema unidimensional desordenado, chega realmente a demonstrar a localização de modos vibracionais para cadeias lineares com constantes de forças distribuídas segundo certas leis.

b) Teoria de Borland-Dean ⁽⁶⁰⁾

Vamos considerar o caso da cadeia monoatômica com massas m e constantes de força γ_i , como na figura (IV-1)

Figura (IV-1) - Cadeia monoatômica desordenada

A equação de movimento para a massa na posição i , dentro da aproximação harmônica e com a hipótese de interação com primeiros vizinhos apenas será:

$$-m \omega^2 x_i = \gamma_i (x_{i+1} - x_i) + \gamma_{i-1} (x_{i-1} - x_i) \quad (IV-1)$$

onde ω é a frequência angular da vibração e os x_i são os deslocamentos. Podemos também escrever uma equação do tipo (IV-1) para a massa em $i+1$:

$$-m \omega^2 x_{i+1} = \gamma_{i+1} (x_{i+2} - x_{i+1}) + \gamma_i (x_i - x_{i+1}) \quad (IV-2)$$

Subtraindo (IV-2) de (IV-1), temos

$$m \omega^2 (x_{i+1} - x_i) = 2 \gamma_i (x_{i+1} - x_i) + \gamma_{i-1} (x_{i-1} - x_i) - \gamma_{i+1} (x_{i+2} - x_{i+1}) \quad (IV-3)$$

Definimos

$$y_i = x_{i+1} - x_i \quad (IV-4)$$

e então a equação (IV-3) se torna

$$-\gamma_{i-1} y_{i-1} + (2 \gamma_i - m \omega^2) y_i - \gamma_{i+1} y_{i+1} = 0 \quad (IV-5)$$

com $i = 1, 2, \dots, N-1$

$$\gamma_0 = \gamma_N = 0$$

O interesse em escrever as equações dêsse modo está no fato que o sistema de equações (IV-5) pôde ser escrito como uma equação matricial onde os auto-valores serão os $m \omega^2$ que correspondem a cada modo normal de vibração. Vamos tomar um exemplo com $N = 5$. As

equações (IV-5) se escrevem:

$$\begin{aligned}
 &1 \\
 &1 \quad 0 + (2\gamma_1 - mw^2) y_1 - \gamma_2 y_2 = 0 \\
 &2 \quad -\gamma_1 y_1 + (2\gamma_2 - mw^2) y_2 - \gamma_3 y_3 = 0 \\
 &3 \quad -\gamma_2 y_2 + (2\gamma_3 - mw^2) y_3 - \gamma_4 y_4 = 0 \\
 &4 \quad -\gamma_3 y_3 + (2\gamma_4 - mw^2) y_4 - 0 = 0
 \end{aligned} \tag{IV-5a}$$

Esta série de equações pode ser transformada para:

$$\begin{aligned}
 &1 \\
 &1 \quad 2\gamma_1 y_1 - \gamma_2 y_2 = m w^2 y_1 \\
 &2 \quad -\gamma_1 y_1 + 2\gamma_2 y_2 - \gamma_3 y_3 = m w^2 y_2 \\
 &3 \quad -\gamma_2 y_2 + 2\gamma_3 y_3 - \gamma_4 y_4 = m w^2 y_3 \\
 &4 \quad -\gamma_3 y_3 + 2\gamma_4 y_4 = m w^2 y_4
 \end{aligned}$$

Isto sugere imediatamente a formação da equação matricial

$$\begin{bmatrix} 2\gamma_1 & -\gamma_2 & 0 & 0 \\ -\gamma_1 & 2\gamma_2 & -\gamma_3 & 0 \\ 0 & -\gamma_2 & 2\gamma_3 & -\gamma_4 \\ 0 & 0 & -\gamma_3 & 2\gamma_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} mw^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & mw^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & mw^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & mw^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix} \tag{IV-6}$$

Vemos então por (IV-6) que os modos normais das cadeias correspondem aos valores de $m w^2$ que são auto-valores da matriz tri-diagonal $(N-1) \times (N-1)$ a_{ij} definida por:

$$a_{i,i-1} = -\gamma_{i-1}$$

$$a_{i,i} = 2\gamma_i$$

$$a_{i,i+1} = -\gamma_{i+1}$$

Então,

$$AY = [m w^2] Y$$

ou

$$\left[\Lambda - m w^2 \right] Y = 0 \quad (\text{IV-7})$$

Vamos calcular os menores principais da matriz (IV-7)

ou seja:

$$\begin{vmatrix} 2\gamma_1 - mw^2 & -\gamma_2 & 0 & 0 \\ -\gamma_1 & 2\gamma_2 - mw^2 & -\gamma_3 & 0 \\ 0 & -\gamma_2 & 2\gamma_3 - mw^2 & -\gamma_4 \\ 0 & 0 & -\gamma_3 & 2\gamma_4 - mw^2 \end{vmatrix}$$

os menores de diversas ordens da matriz $a_{ij} = m w^2 \delta_{ij}$. Chame-mos êsses menores de $g_i(w^2)$, definindo

$$g_0 = 1$$

$$g_1 = 2\gamma_1 - m w^2$$

$$\begin{aligned} g_2 &= (2\gamma_1 - m w^2)(2\gamma_2 - m w^2) - \gamma_1 \gamma_2 \\ &= (2\gamma_2 - m w^2) g_1 - \gamma_1 \gamma_2 g_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g_3 &= (2\gamma_1 - m w^2)(2\gamma_2 - m w^2)(2\gamma_3 - m w^2) - \\ &\quad - (2\gamma_3 - m w^2) \gamma_1 \gamma_2 - (2\gamma_1 - m w^2) \gamma_2 \gamma_3 = \\ &= (2\gamma_3 - m w^2) g_2 - \gamma_2 \gamma_3 g_1 \end{aligned}$$

Donde obtemos a fórmula de recorrência

$$g_i = (2\gamma_i - m w^2) g_{i-1} - \gamma_{i-1} \gamma_i g_{i-2} \quad (\text{IV-8})$$

$$i = 2, 3, \dots, N-1$$

Os números $g_i(w^2)$ formam uma sequência de Sturm. Sendo assim, o teorema de Sturm diz que o número de variação de sinais entre membros sucessivos da série $g_i(w^2)$ com $i = 0, 1, 2, \dots, N-1$ é igual ao número de frequências modos normais inferiores a w^2 , isto é, escrevemos para um dado valor de w^2 a série

$$g_0(w^2), g_1(w^2), \dots, g_{N-1}(w^2)$$

e vemos se eles são alternativamente positivos ou negativos

os pontos a, b, ... sobre o eixo Q mostram que houve uma variação de sinal entre g_0 e g_1 , entre g_2 e g_3 , entre g_3 e g_4 , ... Contamos todas essas variações e sabemos que o número delas é igual ao número de w^2 inferiores ao valor w^2 estipulado. É óbvio que a sequência é uma função de w^2 . Como vão existir valores positivos e negativos, as relações (IV-8) podem ser rearranjadas de modo que o número de frequências de modos normais menores que w seja igual ao número dos ω_i negativos, onde

$$S_i = \frac{g_i}{\gamma_i g_{i-1}} \quad (\text{IV-9})$$

Podemos obter também uma fórmula de recorrência para os S_i . Para isso, dividimos (IV-8) por $\gamma_i g_{i-1}$ e teremos

$$\frac{g_i}{\gamma_i g_{i-1}} = 2 - \frac{m w^2}{\gamma_i} - \frac{\gamma_{i-1} g_{i-2}}{g_{i-1}}$$

Mas, pela definição (IV-9)

$$\frac{1}{S_{i-1}} = \frac{\gamma_{i-1} g_{i-2}}{g_{i-1}}$$

então:

$$\frac{g_i}{\gamma_i g_{i-1}} = 2 - \frac{m w^2}{\gamma_i} - \frac{1}{S_{i-1}}$$

o que dá a relação de recorrência

$$S_i = 2 - \frac{m w^2}{\gamma_i} - \frac{1}{S_{i-1}} \quad (\text{IV-10})$$

com $S_1 = 2 - \frac{m w^2}{\gamma_1}$

Estas quantidades S_i estão relacionadas com os deslocamentos das partículas por fórmulas simples, já que partindo das relações (IV-5) vemos que

$$i = 1$$

$$(2 \gamma_1 - m w^2) y_1 = \gamma_2 y_2$$

que pode ser escrito

$$(2 - \frac{m w^2}{\gamma_1}) = S_1 = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{y_2}{y_1} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{(x_3 - x_2)}{(x_2 - x_1)}$$

Pela relação de recorrência (IV-10), temos

$$S_2 = 2 - \frac{m w^2}{\gamma_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \frac{(x_2 - x_1)}{(x_3 - x_2)}$$

Lembremos agora a 2a. das relações (IV-5)

$$i = 2$$

$$2 - \frac{m w^2}{\gamma_2} = \frac{\gamma_3 y_3}{\gamma_2 y_2} + \frac{\gamma_1 y_1}{\gamma_2 y_2}$$

Substituindo na expressão de S_2

$$S_2 = \frac{\gamma_3}{\gamma_2} \frac{(x_4 - x_3)}{(x_3 - x_2)}$$

Donde, podemos escrever genericamente

$$S_1 = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{(x_3 - x_2)}{(x_2 - x_1)}$$

$$S_2 = \frac{\gamma_3}{\gamma_2} \frac{(x_4 - x_3)}{(x_3 - x_2)}$$

(IV-11)

$$S_i = \frac{\gamma_{i+1}}{\gamma_i} \frac{(x_{i+2} - x_{i+1})}{(x_{i+1} - x_i)}$$

que são as relações entre os x 's e os s 's.

Entretanto, a grandeza mais importante do problema é a razão entre deslocamentos sucessivos

$$r_i = \frac{x_{i+1}}{x_i}$$

Vamos vêr como êsses r_i podem se exprimir em função dos S_i .

Inicialmente, tomamos a definição (IV-11). Nesta, substitui

mos diretamente (IV-2), resultando

$$S_i = 1 - \frac{m w^2 x_{i+1}}{\gamma_i (x_{i+1} - x_i)} \quad (\text{IV-12})$$

Comparando os segundos membros de (IV-11) e (IV-12) temos

$$2 - \frac{m w^2}{\gamma_i} - \frac{1}{S_{i-1}} = 1 - \frac{m w^2 x_{i+1}}{\gamma_i (x_{i+1} - x_i)}$$

Depois de um pouco de álgebra, chegamos a

$$V_i = \frac{x_{i+1}}{x_i} = 1 - \frac{m w^2}{\gamma_i} \frac{S_{i-1}}{(S_{i-1} - 1)} \quad (\text{IV-13})$$

que é a expressão a ser usada nos cálculos.

Para estabelecer a prova da localização dos modos é mais conveniente definir uma quantidade θ_i para cada um dos átomos i , pela relação

$$\begin{aligned} \tan \theta_i &= S_i \\ -\frac{\pi}{2} &\leq \theta_i \leq \frac{\pi}{2} \quad (i = 1, 2, \dots, N-1) \end{aligned} \quad (\text{IV-14})$$

θ_i será a fase no átomo i (o termo fase está sendo usado aqui num sentido mais amplo que o usual). Usando a relação (IV-10), vemos que

$$\begin{aligned} \tan \theta_i &= 2 - \frac{m w^2}{\gamma_i} + \tan \left(\theta_{i-1} + \frac{\pi}{2} \right) \\ i &= 2, 3, \dots, N-1 \end{aligned} \quad (\text{IV-15})$$

Vejamos agora como podemos relacionar a fase θ_i com a razão r_i .

Usando a relação (IV-10) chegamos a

$$r_i = \frac{S_i - 1}{1 - \frac{1}{S_{i-1}}}$$

Em termos de θ_i :

$$r_i = \frac{\tan \theta_i - 1}{\tan \left(\theta_{i-1} + \frac{\pi}{2} \right) + 1}$$

Desenvolvendo as funções trigonométricas e elevando ao quadra

do, temos

$$r_i^2 = \frac{\sin^2 \theta_{i-1}}{\cos^2 \theta_i} \left(\frac{1 - \sin^2 \theta_i}{1 - \sin^2 \theta_{i-1}} \right)$$

Usando o fato que

$$\frac{d \theta_{i-1}}{d \theta_i} = \frac{\sin^2 \theta_{i-1}}{\cos^2 \theta_i}$$

Temos então para r_i^2 :

$$r_i^2 = \frac{d \theta_{i-1}}{d \theta_i} \left(\frac{1 - \sin^2 \theta_i}{1 - \sin^2 \theta_{i-1}} \right)$$

A razão entre os quadrados dos deslocamentos das partículas em $n+1$ e em i será:

$$\frac{x_{n+1}^2}{x_i^2} = \prod_{j=1}^n r_j^2 = \frac{d \theta_{i-1}}{d \theta_n} \frac{(1 - \sin^2 \theta_n)}{(1 - \sin^2 \theta_{i-1})}$$

Ou, finalmente,

$$\frac{x_{n+1}^2}{(1 - \sin^2 \theta_n)} \cdot \frac{(1 - \sin^2 \theta_{i-1})}{x_i^2} = \frac{1}{\left(\frac{d \theta_n}{d \theta_{i-1}} \right)} \quad (\text{IV-16})$$

Se, quando aumentamos n (isto é, progredimos ao longo da cadeia), θ_n se torna cada vez mais insensível a variações de θ_{i-1} , ou seja

$$\frac{d \theta_n}{d \theta_{i-1}} \rightarrow 0$$

a função $\frac{x_{n+1}^2}{x_i^2}$ dada por (IV-16) deve divergir para n crescente.

O problema então é vêr se θ_n tem essa propriedade de insensitividade a θ_{i-1} . O que vamos demonstrar é que, sujeita a uma hipótese ergódica, a fase realmente exhibe êsse comportamento.

Consideremos o ensemble infinito de todas as cadeias com N átomos cujas separações entre átomos adjacentes são distribuídas de acôrdo com uma função densidade de probabilidade $p(\gamma)$. Como supor-

mos que não há correlação entre átomos vizinhos, $p(\gamma)$ caracteriza completamente o ensemble. Vamos nos fixar agora sobre os pontos x_0 de tôdas as cadeias do ensemble

A fase θ_0 em x_0 é fixada para cada cadeia do ensemble. Esses valores especificados de θ_0 são distribuídos segundo uma função de distribuição $\rho_0(\theta_0)$. Por exemplo, se o valor de θ_0 para tôdas as cadeias fôsse sempre o mesmo, teríamos:

$$\rho_0(\theta_0) = \delta(\theta_0 - \gamma)$$

Conhecendo-se $\rho_0(\theta_0)$ podemos determinar $\rho_1(\theta_1)$ por meio de um operador integral L

$$\rho_1(\theta_1) = L \rho_0(\theta_0)$$

Explicitamente

$$\rho_1(\theta_1) = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} K(\theta_0, \theta_1) \rho_0(\theta_0) d\theta_0 \quad (\text{IV-17})$$

onde o núcleo K tem a seguinte interpretação: $K(\theta_0, \theta_1)$ d θ_1 é igual à probabilidade que a fase em x_1 esteja no intervalo d θ_1 se a fase em x_0 é θ_0 . Então, a integral teria o significado: como os intervalos não são correlacionados a distribuição $\rho_1(\theta_1)$ deveria ser o produto das duas probabilidades $K(\theta_0, \theta_1)$ e $\rho_0(\theta_0)$ e a integração se deve ao fato que qualquer valor de θ_0 entre $-\pi/2$ e $\pi/2$ é possível, o que justifica a soma. O núcleo K depende da função $p(\gamma)$. Agora, se conhecemos a fase em x_1 podemos repetir o processo anterior e calcular sucessivamente as fases em $x_2, x_3, \dots$. Dêsse modo, a fase à esquerda do átomo n terá uma função de distribuição dada por

$$\rho_n(\theta_n) = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} K_n(\theta_0, \theta_n) \rho_0(\theta_0) d\theta_0$$

Seguindo Fréchet⁽⁵⁹⁾, desde que o núcleo satisfaça a algumas

condições,

$$\rho_n(\theta_n) \rightarrow \rho(\theta)$$

independentemente de $\rho_0(\theta_0)$. Em outras palavras, a função densidade de fase para as cadeias do ensemble converge para uma densidade de fase estacionária independente da função densidade da fase inicial.

Vamos agora considerar uma cadeia especial do ensemble, com N átomos e que possua o tipo de desordem apropriada, isto é, $p(\theta)$ é tal que o núcleo K satisfaz às condições impostas para a aplicabilidade do teorema de Fréchet.

Tomemos qualquer solução real do problema vibracional. Esta solução não será necessariamente uma auto-função. Para essa solução nós calculamos a fase nos pontos imediatamente à esquerda de cada átomo da cadeia. Nós iremos obter uma série de N fases cuja distribuição pode ser dada por uma curva de frequência. Vamos assumir que para quase todos os valores da energia e da fase inicial, essa curva de frequência se aproxima da função densidade de fase do ensemble, $\rho(\theta)$, quando $N \rightarrow \infty$. Esta hipótese ergódica é bastante razoável pois os espaçamentos não têm correlações entre eles

Figura (IV-2) - Representação gráfica da hipótese ergódica enunciada.

Numa cadeia do ensemble, a fase θ'_{N-1} à direita do último átomo ($N-1$ é o último pois 0 é o primeiro na nossa notação) $N-1$, é uma função contínua monótona da fase θ_0 , exceto num ponto⁽⁶²⁾. Vamos explicitar essa dependência.

De acordo com um trabalho anterior de Borland⁽⁶¹⁾, as propriedades de transformação de um potencial atômico arbitrário podem ser representadas por uma função δ circundada por duas regiões de potencial zero, a extensão dessa região do potencial substituto não sendo em geral a mesma do potencial original. Consideremos o potencial substituto como constituído por uma extensão g , uma função δ de intensidade ν e uma região de extensão h . As fases nas duas regiões respectivas, serão ligadas pela relação⁽⁶¹⁾

$$\tan(\theta'_i - hk) = \tan(\theta_i + gh) - \frac{\nu}{k} \quad (\text{IV-18})$$

os três parâmetros h , g e ν sendo funções da energia k . É lógico que no caso da solução vibracional, devemos tomar um cuidado bastante maior na interpretação das fases e convém também não esquecer que apenas o aspecto formal entre os casos fonônico e eletrônico é que está sendo considerado.

Se considerarmos a cadeia inteira como um potencial arbitrário, a equação (IV-18) deve poder relacionar as fases θ'_{N-1} e θ_0 , desde que escolhamos parâmetros α_N , β_N e Δ_N convenientes tal que:

$$\tan(\theta'_{N-1} - \alpha_N) = \tan(\theta_0 - \beta_N) + \Delta_N \quad (\text{IV-19})$$

Agora, se escolhemos θ'_{N-1} ao acaso, é lógico que iremos obter uma função densidade de fases sobre todos os átomos da cadeia que será diferente da função densidade obtida quando escolhemos θ_0 ao acaso. Assim, para nós, não será indiferente do ponto de vista estatístico, marchar da esquerda para a direita ou da direita para a esquerda fixando em cada caso a condição ao contorno respectiva. Para que os dois sentidos de integração fossem equivalentes do ponto de vista estatístico, seria necessário que uma vez escolhida θ'_{N-1} ao acaso, fôsse muito pouco provável que êsse valor coincidisse com um valor de θ'_{N-1} correspondente ao caso da escolha arbitrária de θ_0 . Em outras palavras, θ'_{N-1} deveria ser quase independente de θ_0 . Êsse fato está melhor ilustrado na figura (IV-3)

Figura (IV-3)

Dependência da fase θ'_{N-1} com a fase inicial θ_0 .

De acordo com (IV-19) essa independência acarretaria $\Delta_N \rightarrow \infty$ para $N \rightarrow \infty$. Usando então a função "step" da figura (IV-3) para $\theta'_{N-1}(\theta_0)$ vemos facilmente que se escolhemos θ_0 ao acaso para integrar da esquerda para a direita, nós estaremos virtualmente escolhendo uma θ_0 na parte quase horizontal da curva, pois seria muito difícil que o valor escolhido caísse na parte vertical da curva, para qualquer função de distribuição de probabilidade. Análogamente, integrando da direita para a esquerda, nós fatalmente iríamos escolher ao acaso uma θ'_{N-1} que estivesse na parte vertical da curva. De acordo com a equação (IV-16) o que vai nos interessar é a derivada $d\theta'_{N-1}/d\theta_0$. Ora, pela figura (IV-3) vê-se facilmente que essa derivada vai acarretar soluções divergentes quando nos aproximamos dos extremos da cadeia, para quase todos os valores da energia.

Na figura (IV-4) apresentamos um esquema do comportamento da envoltória da solução do problema vibracional.

O comportamento da envoltória exibido na figura (IV-4) se deve ao fato que a função densidade de fase $B(\theta)$ definida para satisfazer a condição ao contorno $i = 1$ difere da função densidade de fase $C(\theta)$ que satisfaz a solução ao contorno $i = N$. Para finalizar a demonstração, seria necessário encontrar entre as soluções gerais, as auto-funções do problema. Quando aumentamos a energia, aumentamos também o número de nós da solução vibracional. Consequentemente, os nós correspondentes às 2 soluções da esquerda e da direita vão se aproximar cada vez mais até que para um dado valor da energia, os nós vão coincidir. Teremos aí uma auto-função do problema com o auto-valor correspondente. Isso completa a demonstração da localização em uma dimensão.

Figura (IV-4)

Comportamento da envoltória das soluções do problema vibracional como função da distância x do extremo x_0

c) Conclusões

A teoria de Borland-Dean que acabamos de alinhar, é a única prova analítica da localização de modos vibracionais em sólidos desordenados. Ela não está livre de críticas, pois a desordem unidimensional não é totalmente satisfatória. O próprio fato de estarmos sobre uma reta já faz com que tenhamos um ordenamento direcional. Entretanto, parece que certas características fundamentais do problema vibracional não dependem da dimensionalidade pois o estudo desenvolvido para redes bi-dimensionais parece indicar que as funções de distribuição de frequências vão exibir as mesmas características do caso uni-dimensional no caso da desordem isotópica.

O problema da determinação do espectro vibracional de sólidos desordenados apresenta grandes dificuldades e relativamente pouco progresso tem havido nesse campo. No caso tri-dimensional, mesmo o estabelecimento de um modelo teórico é um problema complicado. As únicas informações que podemos obter são sempre de natureza estatística. As tentativas desenvolvidas no sentido de obter o espectro de frequências⁽⁶³⁾ para sólidos desordenados foram conduzidas em geral no sentido de considerar a desordem como uma perturbação na hamiltoniana do sólido cristalino e nós, pelos argumentos desenvolvidos no Capítulo III somos levados a crêr que os resultados assim ob

tidos teriam pouco conteúdo físico.

Na fase atual em que se encontra o problema, os resultados que têm bastante relevância na ajuda à compreensão do espectro são ainda os quantitativos, baseados em cálculos de computadores para modelos simples pré-estabelecidos. Assim, Bell et al⁽⁶⁴⁾ chegam a fazer previsões numéricas sobre o espectro que estão em bom acôrdo com os dados experimentais do espectro Raman e do espectro infra-vermelho. Esses autores vão ainda mais longe, sugerindo que os modos não são localizados somente em alguns átomos, mas sim, são modos típicos do caso ondulatório do sólido cristalino, parecendo ser vibrações complicadas, intermediárias entre os casos extremos de propagação e localização. Esta interpretação parece ser bastante razoável e está no momento sendo objeto de investigação pelo presente autor, que pretende utilizar os resultados fundamentais do trabalho de Anderson⁽⁶⁵⁾ referentes à ausência de difusão eletrônica em sólidos desordenados, para um estudo analítico completo das excitações presentes em sólidos não cristalinos. Os resultados dessas investigações deverão ser o tema de publicações futuras.

R E F E R Ê N C I A S

- 1) W. Reese - Journ. Appl. Physics 37, 3959 (1966)
- 2) H. J. Mc Skimin and R. P. Chambers - IEEE Trans. 519-1, 74 (1964)
- 3) C. L. Choy, G. L. Salinger and Y. C. Chiang - Transac. of the Symposium on "Mol. Dyn. and Solid State Structure" NBS (1967)
- 4) P. Flubacher et al - Journ. Phys. Chem. Solids 12, 53 (1959)
- 5) G. K. White et al - Phys. Rev. 112, 111 (1958)
- 6) A. A. Antoniou and J. A. Morrison - Journ. Appl. Physics 36, 1873 (1965)
- 7) H. B. Rosenstock - Journ. Phys. Chem. Solids 23, 659 (1962)
- 8) R. S. Krishnan - Proc. Indian Acad. Sci. A37, 377 (1953)
- 9) V. V. Tarassov - Phys. Stat. Solidi 20, 37 (1967)
- 10) O. L. Anderson - Journ. Phys. Chem. Solids 12, 41 (1959)
- 11) V. V. Tarassov - Phys. Stat. Solidi 20, 45 (1967)
- 12) V. V. Tarassov - Zhur. Fiz. Khim., 24, 111 (1950) (em
- 13) V. V. Tarassov - Comptes Rendus (Doklady) URSS, 46, 20 (1945)
- 14) T. H. K. Barron and W. T. Berg and J. A. Morrison - Proc. Roy. Soc. A242, 478 (1957)
- 15) N. C. Fernandes - Tese de doutoramento - São Paulo (1968)
- 16) P. G. de Gennes - "Cours de 3^{eme} cycle" - não publicado - Saclay (1967) .
- 17) A. E. Clark and R. E. Strakua - Phys. Chem. Glasses 3, 121 (1962)
- 18) P. L. Smith - Conférence des Basses Temperatures - CNRS - Paris (1955)
- 19) R. E. Strakua - Phys. Rev. 123, 2020 (1961)
- 20) W. Reese - Journ. Appl. Phys. 37, 3227 (1966)
- 21) R. Berman - Proc. Roy. Soc. (London) A208, 90 (1951)
- 22) P. G. Klemens - Proc. Roy. Soc. (London) A208, 108 (1951)

- 23) B. Dreyfus, N. C. Fernandes e R. Maynard - Phys. Letters 26A, 647 (1968)
- 24) J. H. A. Laudy - "Physics of non crystalline solids" ed. J.A. Prins - North-Holland (1965)
- 25) P. Debye - "Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität" - Berlin (1914)
- 26) R. O. Pohl - Nato Advanced Study Institute - Cortina D'Ampezzo Italy (1966)
- 27) V. Narayanamurti - Phys. Rev. Lett. 13, 693 (1964)
- 28) Landolt-Börnstein - Tables - 1965
- 29) K. S. Gopal - "Specific heat at low temperatures" - Oxford (1966)
- 30) C. Kittel - Phys. Rev. 75, 972 (1949)
- 31) W. P. Mason e H. J. Mc Skimin - Journ. Acoust.Soc.Am. 19, 464 (1947)
- 32) V. V. Tarassov - Zhur. Fiz. Khim. 24, 111 (1950) (em russo)
- 33) P. G. Klemens - "Non crystalline solids" ed. V.D. Frechette-Wiley (1960)
- 34) A. J. Leadbetter - Phys. and Chem. Glasses 9, 1 (1968)
- 35) G. K. White e J. A. Birch - Phys. and Chem. Glasses 6, 85 (1965)
- 36) A. F. Cohen - Journ. Appl. Phys. 29, 591 (1958)
- 37) M. de Goer - Comunicação pessoal - Grenoble (1968)
- 38) J. W. Schwartz e C. T. Walker - Phys. Rev. 155, 959 (1967)
- 39) M. Wittels e F. A. Sherril - Phys. Rev. 93, 1117 (1954)
- 40) E. F. Westrum Jr. - Trabalho não publicado - Univ. of Michigan (vêr 35)
- 41) W. Primak - Phys. Rev. 110, 1240 (1958) e Phys. Rev. 128, 2580 (1962)
- 42) C. Kittel - "Introduction to Solid State Physics" 3rd. ed. - Wiley (1966)
- 43) J. A. Wilks - "The properties of liquid and solid Helium" - Clarendon (1967)

- 44) A. A. Abrikosov et al - "Quantum field theoretical methods in Statistical Physics" - Pergamon (1965)
- 45) J. de Boer - "Liquid Helium" - Varenna School - Academic (1963)
- 46) K. R. Atkins e M. Edwards - Phys. Rev. 97, 1429 (1955)
- 47) L. D. Landau - Zh. Expt. Teor. Fiz. 11, 592 (1941), J. Phys. USSR 5, 71 (1940) e Collected Papers - Gordon and Breach (1965)
- 48) Van den Meijdenberg - Physica 27, 197 (1961)
- 49) R. P. Feynman - Phys. Rev. 94, 262 (1954), Phys. Rev. 102, 1189 (1956) e Progr. in Low Temp. Physics - ed. Gorter vol. 1 (1957)
- 50) N. C. Fernandes - a ser publicado
- 51) I. M. Khalatnikov - J. Exptl. Theor. Phys. (USSR) 23, 8 (1952)
- 52) R. Brout - "Phase transitions" - Benjamin (1965)
- 53) N. C. Fernandes - Phys. Letters 28A, 112 (1968)
- 54) L. Brillouin - "Wave propagation in periodic structures" - Dover (1955)
- 55) O nome "roton" aqui é apenas indicativo. Um nome mais correto para uma excitação como essa seria "hydron" pela analogia do sólido amorfo com uma estrutura líquida congelada.
- 56) H. B. Rosenstock e R. E. Mc Gill - J. Math. Phys. 3, 200 (1962)
- 57) P. Dean e M. D. Bacon - Proc. Phys. Soc. 81, 642 (1963)
- 58) P. Dean - Proc. Phys. Soc. 84, 727 (1964)
- 59) R. E. Borland - Proc. Roy. Soc. A274, 529 (1963)
- 60) P. Dean - "Lattice Dynamics" Ed. R. F. Wallis - Pergamon (1965)
- 61) R. E. Borland - Proc. Phys. Soc. 78, 926 (1961)
- 62) Para uma revisão matemática desses conceitos e um estudo mais aprofundado dessas funções ver - M. Fréchet - "Généralités sur les probabilités. Elements aléatoires" - Gauthier-Villars - Paris (1950)
- 63) I. M. Lifshitz - Adv. in Physics 13, 483 (1964)
- 64) R. J. Bell, N. F. Bird e P. Dean - Proc. Phys. Soc. Ser. 2, vol. 1, 299 (1968)
- 65) P. W. Anderson - Phys. Rev. 109, 1492 (1958)

Í N D I C E

<u>SUMÁRIO</u>	I
<u>CAPÍTULO I</u>	
<u>ANOMALIAS DO CALOR ESPECÍFICO DE SÓLIDOS NÃO CRISTALINOS</u>	(1)
a) Considerações gerais	(1)
b) O modelo de Tarassov	(3)
c) Aplicação ao Si O ₂	(8)
d) Conclusões	(15)
<u>CAPÍTULO II</u>	
<u>CONDUTIBILIDADE TÉRMICA A BAIXAS TEMPERATURAS</u>	(17)
a) Condutibilidade térmica do quartzo vítreo	(17)
b) Aproximação do fonon majoritário	(20)
c) Depressões de K(T) para sólidos amorfos e tempos de relaxação	(22)
d) Banda de modos localizados	(25)
e) Ajuste experimental	(27)
f) Teoria ressonante com uma frequência de corte	(30)
<u>CAPÍTULO III</u>	
<u>MODOS LOCALIZADOS EM SÓLIDOS NÃO CRISTALINOS</u>	(38)
a) Considerações gerais	(38)
b) Termodinâmica do He II	(44)
c) Variação dos parâmetros	(48)
d) Analogias entre os espectros de excitação	(51)
e) Modos localizados em sistemas desordenados	(54)
<u>CAPÍTULO IV</u>	
<u>LOCALIZAÇÃO EM UMA DIMENSÃO</u>	(57)
a) Estágio atual do problema	(57)
b) Teoria de Borland-Dean	(58)
c) Conclusões	(69)
<u>REFERÊNCIAS</u>	(71)
<u>ÍNDICE</u>	(74)