Vibrações em Rede

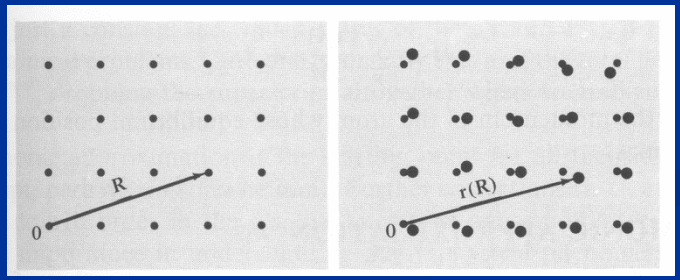
CF086 - Introdução a Física do Estado Sólido 1

Ideias Iniciais

- A hipótese de rede estática não permite obter várias propriedades importantes de sólidos. Assim, é preciso relaxar esse vínculo.

- Considerações:
  1. A posição média de equilíbrio dos átomos/íons coincide com as posições de equilíbrio definidas pelos pontos $\vec{R}$ da rede de Bravais.

rede estática



rede oscilante

Ideias Iniciais

2. Os átomos/íons oscilam em torno dos pontos $\vec{R}$ executando pequenas oscilações, descritas por vetores $\vec{u}(\vec{R})$.

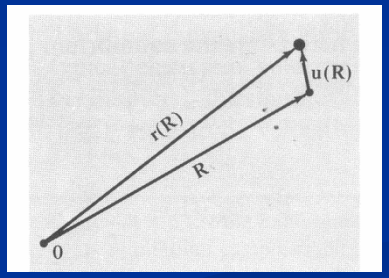
- A suposição 1 é bem pouco restritiva, falhando, essencialmente, perto da fusão do sólido, pois ela não contempla difusão das partículas pelo sólido.

- A suposição 2 também tem ampla validade, falhando na prática apenas para o He sólido, que é um “sólido quântico”. Ela dá origem à aproximação harmônica, que veremos em seguida.

Ideias Iniciais

- Os pontos de rede estáticos são descritos pelas posições $\vec{R}$. A posição de um átomo/íon, num dado instante, é dada por

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$$



- De forma geral, a energia potencial pode ser escrita como

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\neq\vec{R}'} \phi\left(\vec{r}(\vec{R}) - \vec{r}(\vec{R}')\right) = \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\neq\vec{R}'} \phi\left(\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')\right)$$

Ideias Iniciais

- A função escalar ϕ depende das posições relativas dos pares de partículas. A hamiltoniana do sistema é

$$H = \sum_{\vec{R}} \frac{p^2(\vec{R})}{2M} + U$$

- onde M é a massa do átomo/íon e $\vec{p}(\vec{R})$ é o seu momento linear. Vamos usar $\vec{u}(\vec{R})$ como coordenadas generalizadas, ao invés de $\vec{r}(\vec{R})$.
- Para uma função genérica ϕ, não é possível obter resultados quantitativos úteis. Aqui entra a consideração 2.

Ideias Iniciais

- A hipótese é supor que $\phi\left(\vec{u}(\vec{R}) - u(\vec{R}')\right)$ é apreciável apenas quando $\left|\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')\right|$ é pequeno. Com isso, fazemos uma expansão de U em série de Taylor, resultando em

$$U = \frac{N}{2}\sum_{\vec{R}} \phi(\vec{R}) + \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\neq\vec{R}'} [\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')] \cdot \nabla\phi \Big|_{\vec{R}-\vec{R}'}$$
$$+ \frac{1}{4}\sum_{\vec{R}} \{[\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')] \cdot \nabla\}^2 \phi \Big|_{\vec{R}-\vec{R}'} + O\left([\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]^3\right)$$

- O termo linear é nulo por causa da expansão em torno do ponto de equilíbrio.

Ideias Iniciais

- A primeira correção é quadrática em $[\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')]$. O primeiro termo é a energia da configuração de equilíbrio, ou seja, a energia coesiva vista anteriormente. Na aproximação harmônica, temos

$$U = U_{eq} + U_{harm}$$

- onde

$$U_{eq} = \frac{N}{2} \sum_{\vec{R}} \phi(\vec{R})$$

- U_{eq} é importante no cálculo de propriedades de equilíbrio (compressibilidade, densidade).

Ideias Iniciais

- e

$$U_{harm} = \frac{1}{4}\sum_{\vec{R}}\sum_{\mu\nu}[u_\mu(\vec{R}) - u_\mu(\vec{R}')]\phi_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R})[u_\nu(\vec{R}) - u_\nu(\vec{R}')]$$

- onde

$$\phi_{\mu\nu} = \frac{\partial^2\phi(\vec{r})}{\partial x_\mu \partial x_\nu}$$

- U_{harm} é importante para determinar propriedades dinâmicas, como os modos normais, calores específicos, etc.

Ideias Iniciais

- Outra forma de escrever

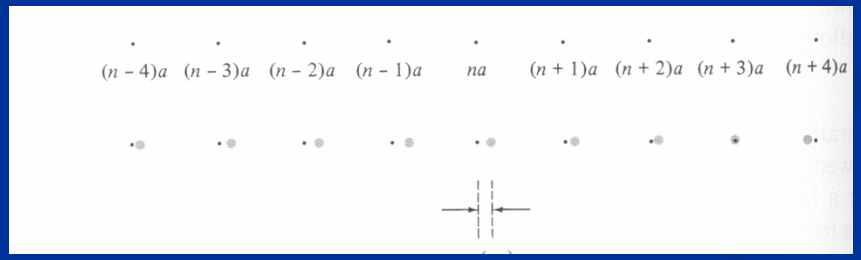
$$U_{harm} = \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}}\sum_{\mu\nu} u_\mu(\vec{R}) D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}) u_\mu(\vec{R}')$$

- $D_{\mu\nu}$: constantes de força, obtidas experimentalmente (espalhamento de nêutrons).

- Na aproximação harmônica, a força é linear em $\vec{u}(\vec{R})$, dando origem a osciladores harmônicos simples (OHS).

Modelo OHS 1D

- Para desenvolver ideias, vamos considerar uma rede de Bravais 1D, monoatômica, com espaçamento a entre os pontos, e N átomos com massas M conectados por "molas" de constante β.



- u_n: deslocamento do equilíbro do átomo n.
- $\vec{R}_n = na$

Modelo OHS 1D

- Considerando interações apenas entre primeiros-vizinhos, a energia potencial harmônica é

$$U_{harm} = \frac{1}{2}\beta \sum_{n} (u_n - u_{n+1})^2$$

- De $\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q}$, temos

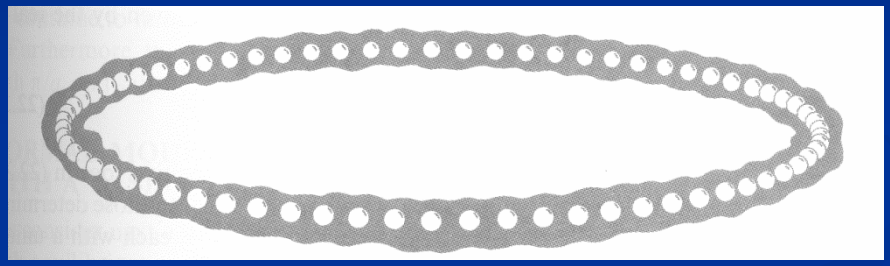
$$M\ddot{u}_n = -\beta[2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}]$$

- Estas equações são acopladas.

Modelo OHS 1D

- Condições de contorno periódicas (condições de Born – von Karmann)

$$u_N = u_0\,, \qquad u_{-1} = u_{N-1}$$



- Soluções: $u_n = Ae^{i(kna-\omega t)}$

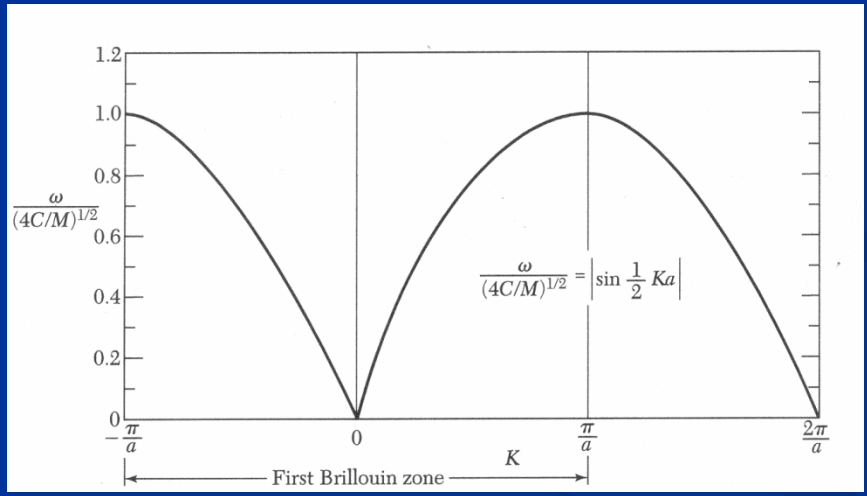
- Desenvolvendo (quadro) $k = \frac{2\pi}{a}\frac{m}{N}, \qquad k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$

- Há N valores distintos de k, definidos dentro da 1ª ZB.

Modelo OHS 1D

- Relação de dispersão $\omega = \omega(k)$:

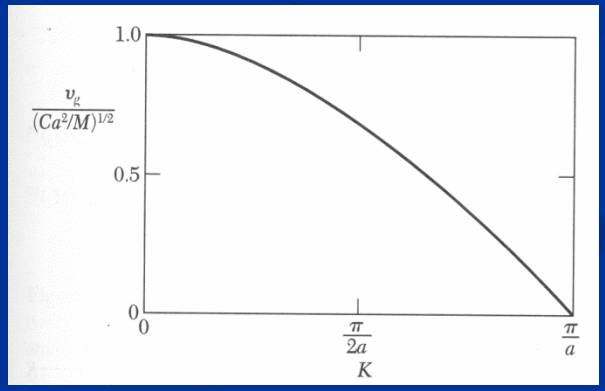
$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}\left|\text{sen}\left(\frac{ka}{2}\right)\right|$$



Modelo OHS 1D

- Limites importantes:
  - $|k| \ll \frac{\pi}{a}$ ou $\lambda \gg 2a$: limite de longos comprimentos de onda, ou de centro da ZB.
  - Relação de dispersão: linear $\omega = a\sqrt{\frac{\beta}{M}}\, k$
  - Velocidade de fase: independe de k $v = \frac{\omega}{k} = a\sqrt{\frac{\beta}{M}}$
    - Essa é a velocidade do som v_s no meio
  - Velocidade grupo:

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}, \qquad \vec{v}_g = \nabla_{\vec{k}}\omega(\vec{k})$$



Modelo OHS 1D

- Outro limite: $|k| \sim \frac{\pi}{a}$: borda da ZB.
- Frequência máxima
  - $\omega_{max} \sim 10^{13}$ rad/s (IR)

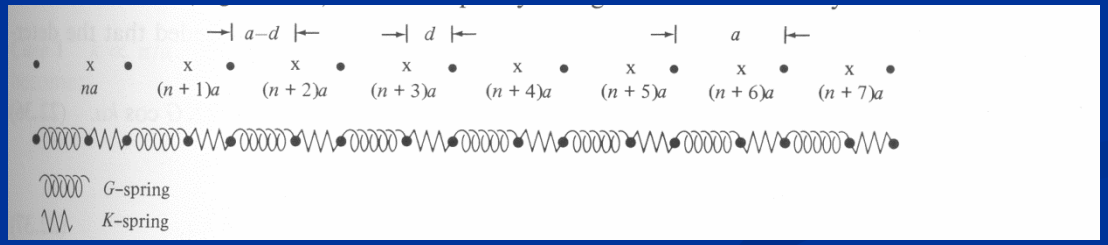
$$\omega_{max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}} = \frac{2v_s}{a}$$

- Relação de dispersão: parabólica em k (quadro).

- Velocidade grupo: $v_g \to 0$ para $|k| \to \frac{\pi}{a}$: ondas estacionárias na borda da 1ª ZB.

Modelo OHS 1D

- Vamos considerar agora uma rede 1D com uma base com dois elementos: átomos com massas iguais mas interações diferentes – duas "molas".



- "mola" β_1 (serrilhada): interação entre átomos na mesma célula.
- "mola" β_2 (espiral): interação entre células vizinhas.

Modelo OHS 1D

- Considerando $d \leq \frac{a}{2}$, a energia de interação para primeiros-vizinhos é

$$U_{harm} = \frac{1}{2}\beta_1 \sum_n \left(u_{1,n} - u_{2,n}\right)^2 + \frac{1}{2}\beta_2 \sum_n \left(u_{2,n} - u_{1,n+1}\right)^2$$

- onde $u_{1,n} = na$, e $u_{2,n} = na + d$. d é a separação entre átomos na mesma célula, $a - d$ entre células vizinhas.

- Hipótese: $\beta_1 \geq \beta_2$

Modelo OHS 1D

- Equações de movimento:

$$M\ddot{u}_{1,n} = -\beta_1\left[u_{1,n} - u_{2,n}\right] - \beta_2\left[u_{1,n} - u_{2,n-1}\right]$$

$$M\ddot{u}_{2,n} = -\beta_1\left[u_{2,n} - u_{1,n}\right] - \beta_2\left[u_{2,n} - u_{1,n+1}\right]$$

- Soluções (condições de contorno de B – vK):

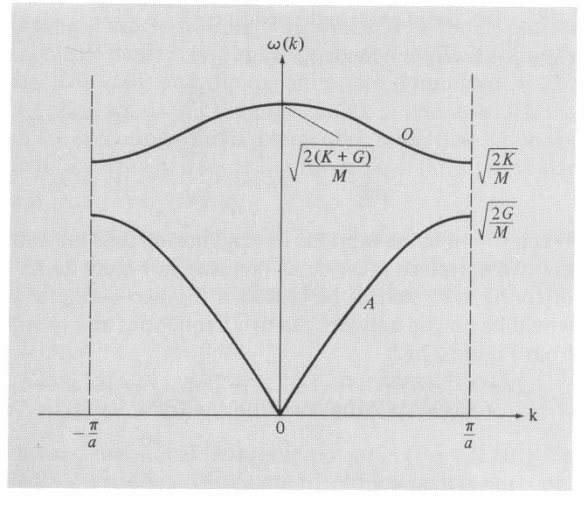
$$u_{1,n} = A_1 e^{i(kna-\omega t)}, \qquad u_{2,n} = A_2 e^{i(kna-\omega t)}$$

- Novamente, $k = \frac{2\pi}{a}\frac{m}{N}, \qquad k \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$

Modelo OHS 1D

- Relação de dispersão (quadro):

$$\omega^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{M} \pm \frac{1}{M}\sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos(ka)}$$



- Para um dado k há dois valores possíveis para ω:
  - dois ramos de relação de dispersão, acústico (ω menor, sinal (-)) e óptico (ω maior, sinal (+))
  - há N valores de $k \rightarrow 2N$ valores de $\omega \rightarrow 2N$ graus de liberdade: $2N$ modos normais.

Modelo OHS 1D

- Relação entre amplitudes

$$\frac{A_2}{A_1} = \mp \frac{\beta_1 + \beta_2 e^{ika}}{|\beta_1 + \beta_2 e^{ika}|}$$

- Sinal (-): ramo óptico, sinal (+): ramo acústico.

- Relação entre amplitudes e fases de A_1 e A_2 estabelece como é o movimento executado pelos átomos/íons na rede.

Modelo OHS 1D

- Limite $k \ll \frac{\pi}{a}$ (quadro):

$$\omega = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{2(\beta_1 + \beta_2)}{M}} - O(ka)^2 \,, & \text{ramo óptico} \\ \sqrt{\dfrac{1}{2M}\dfrac{\beta_1\beta_2}{\beta_1 + \beta_2}}\,(ka) \,, & \text{ramo acústico} \end{cases}$$

- Em $k = 0$ (centro da 1ª ZB):

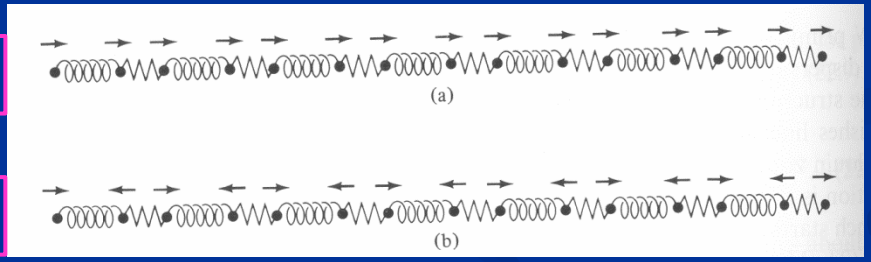
$$\omega = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{2(\beta_1 + \beta_2)}{M}} \,, & \text{ramo óptico} \\ 0 \,, & \text{ramo acústico} \end{cases}$$

Modelo OHS 1D

- Relação de amplitudes ($k = 0$): $A_2 = \mp A_1$
  - sinal (+): acústico: em fase.
  - sinal (-): óptico: diferença de fase de π rad.

acústico

óptico



  - movimento numa célula igual ao nas vizinhas.

Modelo OHS 1D

- Limite $k = \pm\frac{\pi}{a}$ (borda da 1ª ZB):

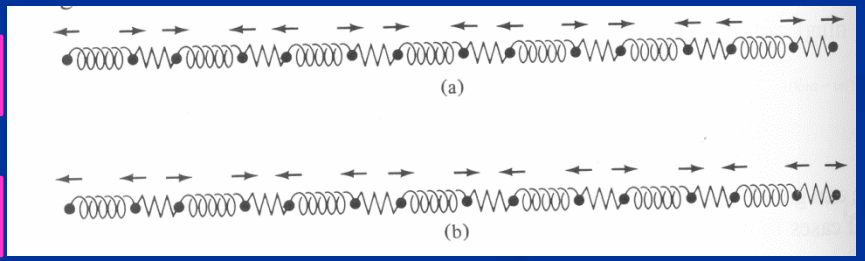
$$\omega = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{2\beta_1}{M}}, & \text{ramo óptico} \\ \sqrt{\dfrac{2\beta_2}{M}}, & \text{ramo acústico} \end{cases}$$

Modelo OHS 1D

- Relação de amplitudes ($k = \pm\frac{\pi}{a}$): $A_2 = \mp A_1$
  - sinal (+): acústico: em fase.
  - sinal (-): óptico: diferença de fase de π rad.

acústico

óptico



  - movimento numa célula oposto ao nas vizinhas.

Modelo OHS 1D

- Modos acústicos: a relação de dispersão é linear para $k \to 0$, de modo que há uma relação do tipo $\omega = vk$, similar à relação para som. Além disso, envolve modos coletivos com os comprimentos de onda mais longos, do tamanho da amostra.

- Modos ópticos: podem ser excitados por radiação eletromagnética quando a rede é formada por íons (+) e (-).

Modelo OHS 3D

- Em 3D, a ideia é similar, e $\vec{u}(\vec{R})$ tem a forma

$$\vec{u}(\vec{R}) = \vec{A}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{R}-\omega t)}$$

- $\vec{A}$ tem direção, e assim temos direções de polarização:
  - $\vec{A} \parallel \vec{k}$: modos longitudinais (L)
  - $\vec{A} \perp \vec{k}$: modos transversais (T - dois para cada L)
  - Célula com p átomos na base:
    - 3 ramos acústicos: um LA, dois TA
    - $3p - 3$ ramos ópticos: $p - 1$ LO, $2p - 2$ TO
    - Os modos podem ser degenerados.

Modelo OHS 3D

- O desenvolvimento feito até agora foi clássico, mas a relação com mecânica quântica (MQ) é direta, sendo que $\vec{u}_n$ e $\vec{p}_n$ devem ser entendidos como operadores (2ª quantização).

- Relação de dispersão: idêntica às anteriores.

- Energia total:

$$E = \sum_{\vec{k},s} \left(n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k})$$

Modelo OHS 3D

- Energia de um modo com vetor de onda $\vec{k}$ do ramo s no estado descrito por $n_{\vec{k},s}$:

$$E_{\vec{k},s} = \left(n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s(\vec{k})$$

- Nesse estado, há $n_{\vec{k},s}$ fônons de energia $\hbar\omega_s(\vec{k})$, e momento linear $\hbar\vec{k}$ (não é momento mecânico).
- Fônons são quanta de oscilações mecânicas, similares aos fótons, que são quanta de radiação eletromagnética. Estas partículas podem interagir: obtenção das curvas de dispersão.

Curvas de Dispersão

- Os fônons podem participar de interações com outras partículas, como fótons, elétrons e nêutrons. Isso permite obter as curvas de dispersão.

- Ao incidir nêutrons sobre uma amostra, eles interagem fracamente via dipolo magnético com a mesma, e ocorre produção ou absorção de fônons.

- Estado inicial dos nêutrons: energia E e momento $\vec{p}$.
- Estado final dos nêutrons: energia E' e momento $\vec{p}'$.

Curvas de Dispersão

- Conservação de energia

$$E' = E - \sum_{\vec{k},s} \Delta n_{\vec{k},s} \hbar \omega_s(\vec{k}) \quad , \qquad \Delta n_{\vec{k},s} = n'_{\vec{k},s} - n_{\vec{k},s}$$

- Se $n'_{\vec{k},s} > n_{\vec{k},s}$, fônons de vetor de onda $\vec{k}$ foram criados no ramo s, e a energia do nêutron diminui.

- Note que

$$E = \frac{p^2}{2M_n} \quad , \quad E' = \frac{p'^2}{2M_n}$$

Curvas de Dispersão

- Conservação de momento

$$\vec{p}' = \vec{p} - \sum_{\vec{k},s} \Delta n_{\vec{k},s} \hbar \vec{k} + \hbar \vec{K}$$

- Aqui, $\vec{K}$ é um vetor da rede recíproca. Assim, a rede pode participar da interação. Note que $\hbar \vec{K}$ não é momento mecânico usual.

- Há dois processos principais de interação.

Curvas de Dispersão

- Espalhamento elástico de nêutrons: esse processo não envolve nenhum fônon, e $\Delta n_{\vec{k},s} = 0$. Com isso, temos

$$\vec{p}' - \vec{p} = \hbar\vec{K}$$

- ou

$$\vec{q}' - \vec{q} = \vec{K}\ , \qquad \vec{p} = \hbar\vec{q}\ , \qquad \vec{p}' = \hbar\vec{q}'$$

- Note que a condição é a mesma que se obtém para a ocorrência de espalhamento elástico por raios x. A informação estrutural é a mesma.

Curvas de Dispersão

- Espalhamento inelástico de nêutrons, envolvendo um fônon. Com isso, temos

$$E' = \begin{cases} E + \hbar\omega_s(\vec{k}), & \text{absorção} \\ E - \hbar\omega_s(\vec{k}), & \text{emissão} \end{cases}$$

- e

$$\vec{p}' = \begin{cases} \vec{p} + \hbar\vec{k} + \hbar\vec{K}, & \text{absorção} \\ \vec{p} - \hbar\vec{k} + \hbar\vec{K}, & \text{emissão} \end{cases}$$

Curvas de Dispersão

- Como $\omega_s(\vec{k} \pm \vec{K}) = \omega_s(\vec{k})$, podemos escrever

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} \pm \hbar\omega_s\left(\frac{\vec{p}' - \vec{p}}{\hbar}\right)$$

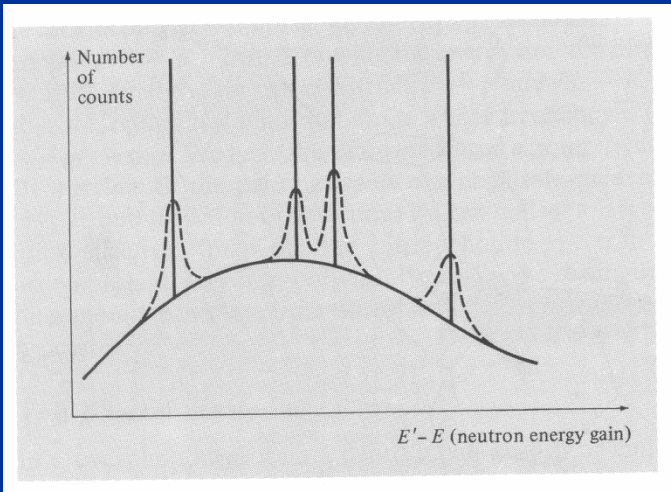
- onde (+): absorção; (-): emissão.

- E e $\vec{p}$ são conhecidos. Fixar uma direção fixa $\hat{p}'$, e medir E' para esta direção fixa $\vec{p}'$. Com isso, acha-se $\omega_s(\vec{k})$.

Curvas de Dispersão

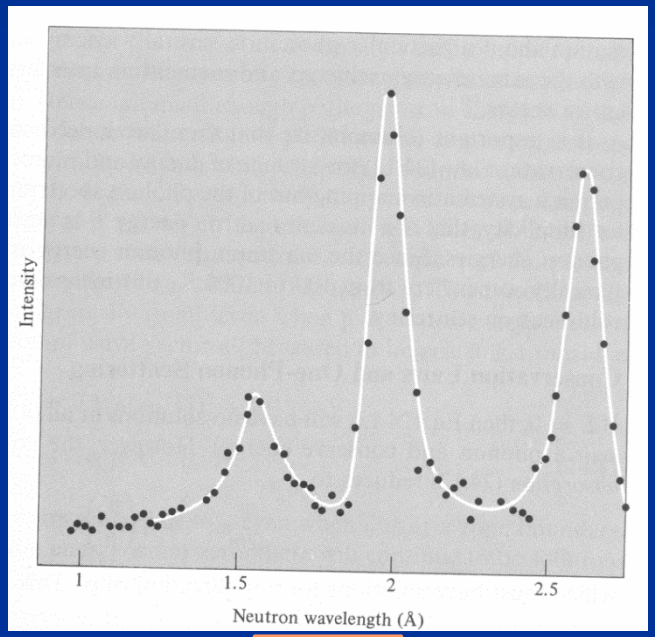
- Existem processos que envolvem mais do que um fônon, mas a intensidade espalhada é muito mais baixa, e aparece como "background" na medida.

- Os picos são alargados, pois os fônons têm um tempo de vida finito, o que gera uma incerteza na energia dos mesmos. Isso está ligado à anarmonicidade do sólido.

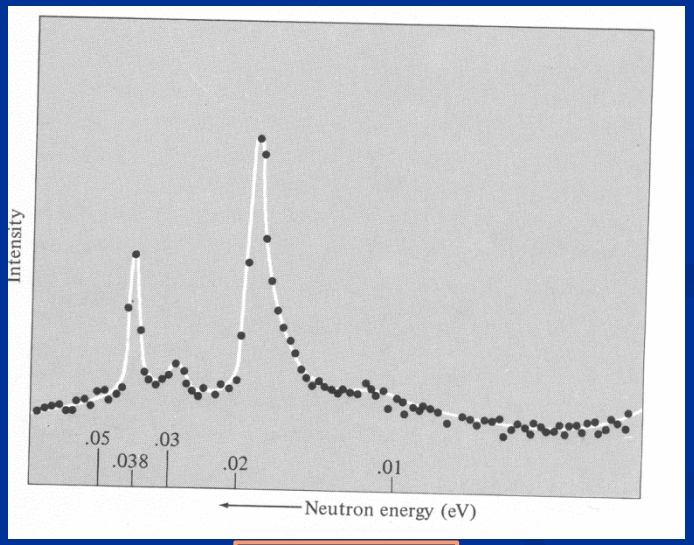


Curvas de Dispersão

- Exemplos obtidos com espalhamento de nêutrons.



cobre

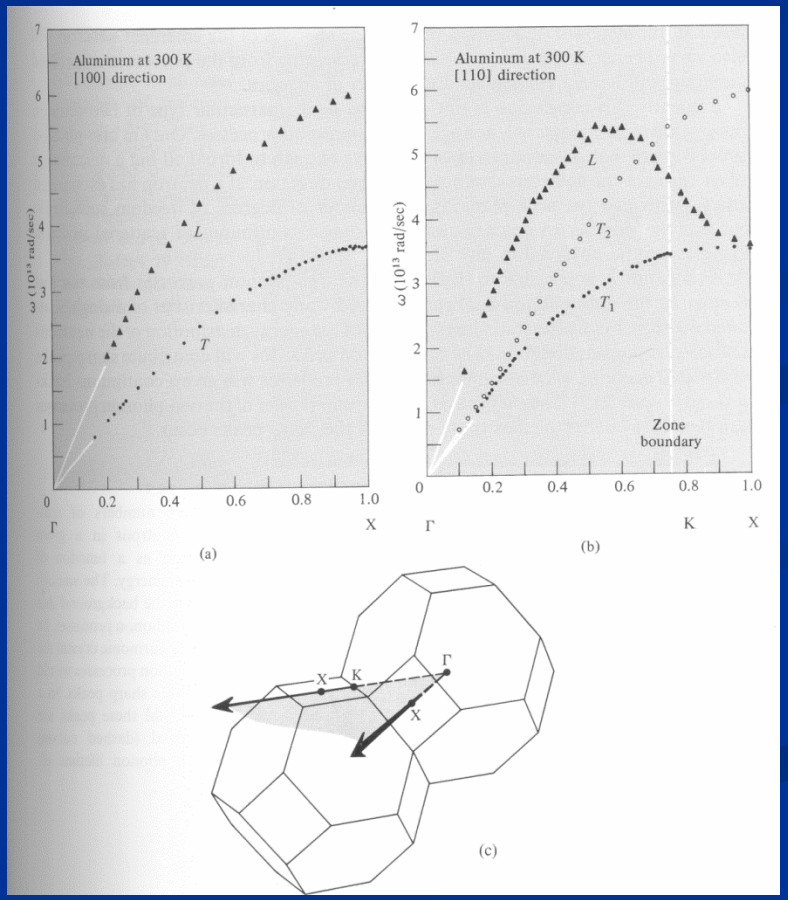


germânio

Curvas de Dispersão

- Exemplos obtidos com espalhamento de nêutrons.

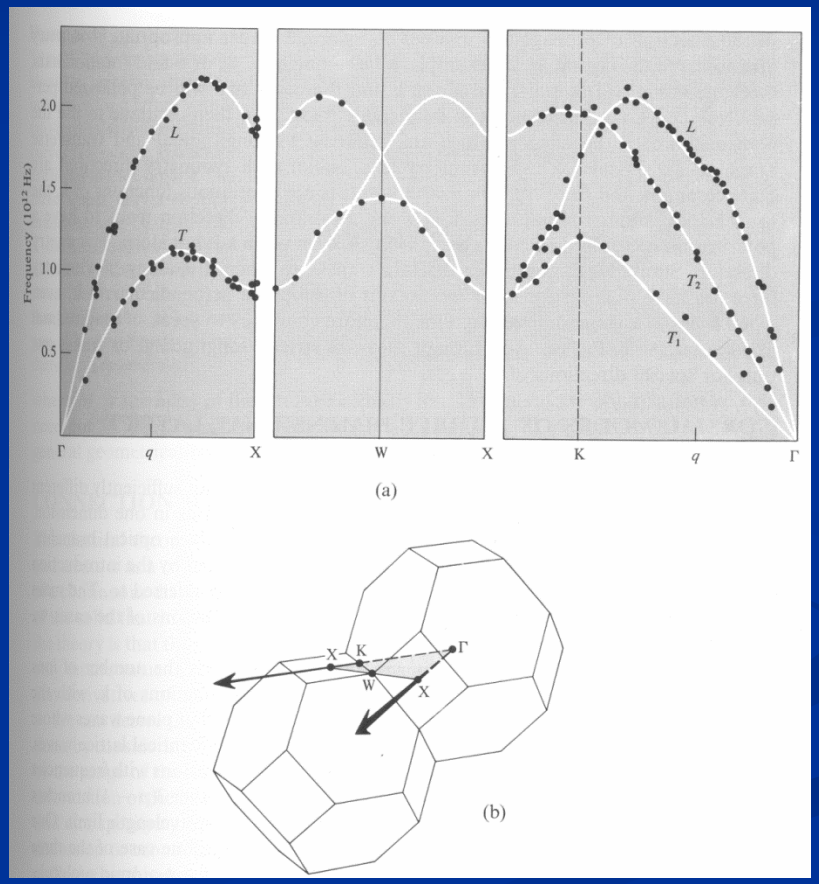
alumínio



Curvas de Dispersão

- Exemplos obtidos com espalhamento de nêutrons.

cobre



Curvas de Dispersão

- Outro modo de obter $\omega_s(\vec{k})$ envolve interação com fótons.

- Fótons de raios x têm energia muito maior que a dos fônons ($\sim 10^{-3}$ eV), e não são apropriados. Todos os espalhamentos por múltiplos fônons se superpõem, e não é possível separar os que envolvem apenas um fônon.

- Fótons da região visível ou infravermelho (IR) são mais apropriados, permitindo a separação dos processos de um fônon dos outros, por processos de interferometria.

Curvas de Dispersão

- Problema: vetor de onda do fóton muito pequeno ($q \sim 10^5$ cm^{-1}) quando comparado ao do fônon ($k \sim 10^8$ cm^{-1}).
  - Informação apenas em torno de $\vec{k} = 0$.

- Dependendo do ramo em que o fônon foi criado ou destruído, temos
  - ramo acústico: espalhamento Brillouin.
  - ramo óptico: espalhamento Raman.

Curvas de Dispersão

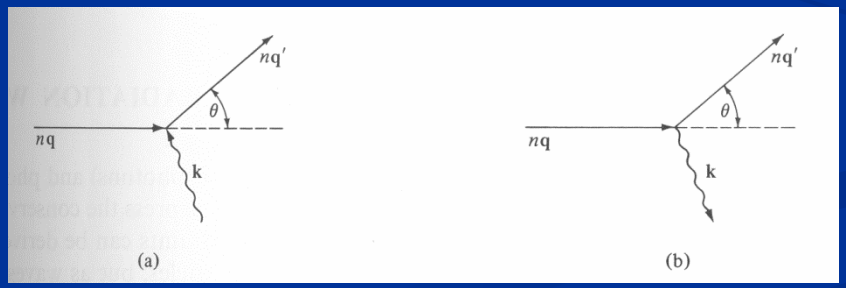
- É preciso considerar o índice de refração n do sólido nas equações de conservação

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\omega_s(\vec{k}) \ , \qquad \hbar n\vec{q}' = \hbar n\vec{q} \pm \hbar\vec{k} + \hbar\vec{K}$$

- onde (+): absorção (anti-Stokes); (-): emissão (Stokes).

- Se $\vec{k} \in$ 1ª ZB, $\vec{K} = 0$ pois $q, q' \ll k$. Os processos são:

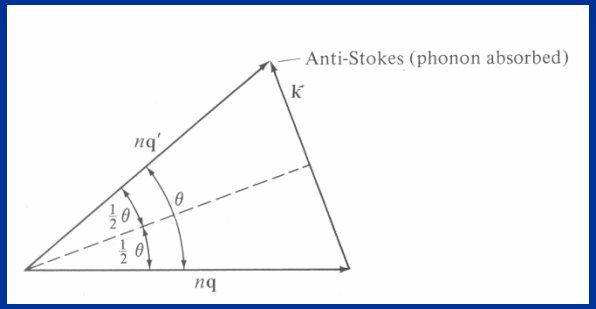
absorção (anti-Stokes)



emissão (Stokes)

Curvas de Dispersão

- Num processo anti-Stokes, a relação entre os vetores fica



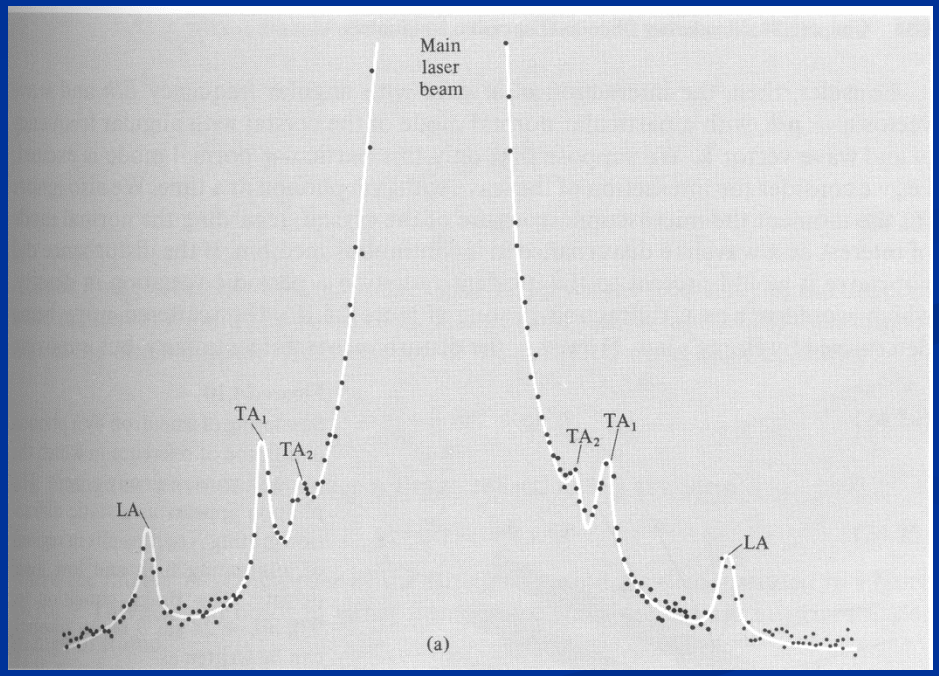
$$k = 2nq \text{ sen } \left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2n\omega}{c} \text{ sen } \left(\frac{\theta}{2}\right)$$

- Da equação acima sai o valor de k, e da conservação de energia o de ω, permitindo obter $\omega(k)$.

Curvas de Dispersão

- Exemplos:

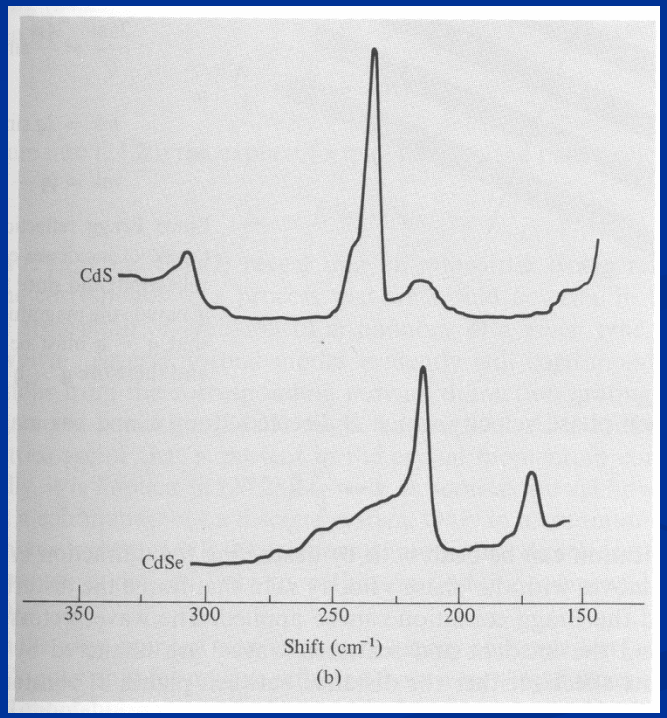
espalhamento Brillouin



Curvas de Dispersão

- Exemplos:

espalhamento Raman



Propriedades térmicas

- Nosso objetivo agora é investigar como as vibrações estão relacionadas com as propriedades térmicas, como calor específico.
- Estamos interessados na contribuição da rede para as propriedades. Em sólidos isolantes essa é a contribuição importante. Em condutores, os elétrons devem ser considerados (posteriormente).

- Recordando:
  - $k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K: constante de Boltzmann
  - $\beta = 1/k_B T$

Propriedades térmicas

- Vamos iniciar com um sólido clássico harmônico. Neste caso, a energia média clássica é dada por

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\int \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} \, d\Gamma}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} \, d\Gamma}$$

- onde usamos a distribuição clássica de Boltzmann, e

$$d\Gamma = d\vec{u}(\vec{R}_1) d\vec{p}(\vec{R}_1) d\vec{u}(\vec{R}_2) d\vec{p}(\vec{R}_2) \times \cdots = \prod_{\vec{R}} d\vec{u}(\vec{R}) d\vec{p}(\vec{R})$$

$$d\Gamma = \prod_{\vec{R},\mu} du_\mu(\vec{R}) dp_\mu(\vec{R})$$

Propriedades térmicas

- Podemos escrever

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\int e^{-\beta \mathcal{H}} \, d\Gamma \right]$$

- Definindo

$$\vec{u}(\vec{R}) = \beta^{-\frac{1}{2}} \vec{v}(\vec{R}) \ , \qquad \vec{p}(\vec{R}) = \beta^{-\frac{1}{2}} \vec{P}(\vec{R})$$

- obtemos (quadro)

$$U = U_{eq} + 3Nk_BT$$

Propriedades térmicas

- Recordando: capacidade térmica a volume constante:

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v$$

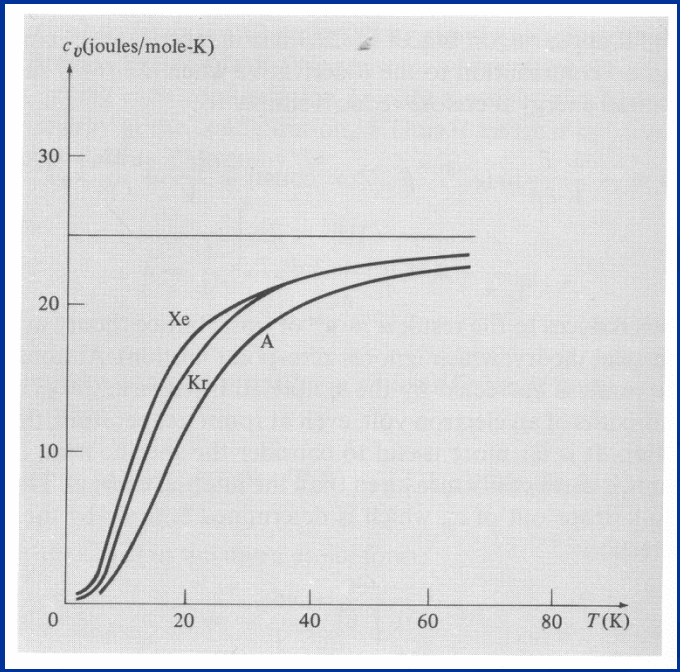
- Para sólido clássico harmônico,

$$C_v = 3Nk_B$$

- C_v independe de T: lei de Dulong-Petit. Problemas:
  - baixas temperaturas: efeitos quânticos são importantes, e $C_v \sim T^3$.

Propriedades térmicas

- altas temperaturas: não segue exatamente lei de Dulong-Petit, por causa da anarmonicidade do sólido.



Propriedades térmicas

- Para considerar o comportamento quântico, devemos ter em mente que a energia dos modos é dada por

$$E_{\vec{k},s} = \left(n_{\vec{k},s} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s(\vec{k})$$

- Para achar U, precisamos considerar mecânica estatística (MecEst). Calculamos inicialmente a função de partição

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{n_{\vec{k},s}} e^{-\beta \sum_{\vec{k},s}\left(n_{\vec{k},s}+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s(\vec{k})} = \prod_{\vec{k},s}\left[\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})}}\right]$$

Propriedades térmicas

- Recordando, da Termodinâmica:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

- Com isso, achamos (quadro)

$$U_{harm} = \sum_{\vec{k},s} \left(n_s(\vec{k}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{k})$$

- onde o número médio de fônons no modo $(\vec{k}, s)$ a uma temperatura T é

$$n_s(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1}$$

Propriedades térmicas

- Energia total

$$U = U_{eq} + U_{harm} = U_{eq} + \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{2} + \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}$$

- Capacidade térmica

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}\right\} = -k_B\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}\left\{\sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}\right\}$$

- Vejamos dois limites importantes.

Propriedades térmicas

- T alta ($\hbar\omega \ll k_B T$): modos normais estão em estados excitados altos. Nesse caso

$$C_v = 3Nk_B - \frac{k_B}{12}\left(\frac{\hbar}{K_B T}\right)^2 \sum_{\vec{k},s} \omega_s^2(\vec{k}) = C_V^0 + \Delta C_V$$

- onde C_V^0 vem de Dulong-Petit e

$$\Delta C_v = -\frac{k_B}{12}\left(\frac{\hbar}{K_B T}\right)^2 \sum_{\vec{k},s} \omega_s^2(\vec{k})$$

- é a correção quântica (harmônica). Pode ser mascarada por efeitos anarmônicos.

Propriedades térmicas

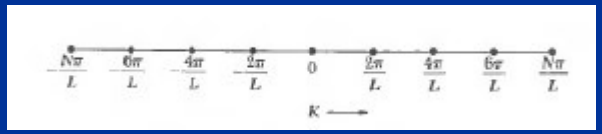
- T baixa: nesse caso, apenas modos onde $\omega \to 0$ são importantes, por causa do termo exponencial.
  - ramo acústico: $k \to 0$.
  - ramo óptico: ω nunca tende a zero.

- Considerações para simplificação da somatória:
  - Desconsiderar modos ópticos.
  - Supor relação de dispersão $\omega = v_s(\hat{k})k$.
  - Estender a soma para toda a rede recíproca, além da 1ª ZB.
  - Introduzir densidade de estados (número de estados por unidade de volume do espaço definido por estes estados).

Propriedades térmicas

- Em 1D, há N estados possíveis, numa rede de tamanho $L = Na$, dados por

$$k = \frac{2\pi}{a}\frac{m}{N} = \frac{2\pi}{L}m$$



- O "volume" ocupado por um estado em 1D vale $\frac{2\pi}{L}$. Em 3D, tal volume será $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$. Logo, num volume V_k do espaço recíproco há $\frac{V_k}{(2\pi)^3/V}$ pontos, ou seja, a densidade de estados é

$$\mathcal{D}(k) = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

Propriedades térmicas

- Com o uso de $\mathcal{D}(k)$ e $\omega_s(\vec{k}) = v_s(\hat{k})k$, obtemos (quadro)

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\sum_s \int \frac{\hbar v_s(\hat{k})k}{e^{\beta\hbar v_s(\hat{k})k} - 1}\frac{V}{(2\pi)^3}\, d^3k\right\}$$

- Definindo $x = \beta\hbar v_s(\hat{k})k$, e

$$\frac{1}{v^3} = \frac{1}{3}\sum_s \int \frac{d\Omega_k}{4\pi v_s^3(\hat{k})}$$

- onde $d\Omega_k = \text{sen}\,\theta_k\, d\theta_k d\phi_k$, e sabendo que $\int \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$

Propriedades térmicas

- chegamos a

$$C_v = V\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{(k_B T)^4}{(\hbar v)^3}\frac{3}{2\pi^2}\frac{\pi^4}{15}\right\} = \frac{2\pi^2}{5}\,V k_B\left(\frac{k_B T}{\hbar v}\right)^3$$

- Portanto, $C_v \sim T^3$ em baixa temperatura ($T \to 0$). Na região intermediária de temperaturas, é preciso considerar algum modelo para obter resultados. Dois modelos são bem conhecidos:
  - Modelo de Debye.
  - Modelo de Einstein.

Propriedades térmicas

- Hipóteses no modelo de Debye:
  - Os ramos do espectro vibracional são subtituídos por 3 ramos onde $\omega = vk$.
  - 1ª ZB é substituída por uma esfera de mesmo volume (em valores de $\vec{k}$). Há N valores de $\vec{k}$ na 1ª ZB. Então,

$$\frac{4\pi k_D^3}{3} = N\frac{(2\pi)^3}{V}$$

  - ou seja,

$$k_D^3 = 6\pi^2\frac{N}{V} \quad , \qquad k_D = \left(6\pi^2\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

  - onde k_D é o momento de Debye.

Propriedades térmicas

- Com isso, C_v fica

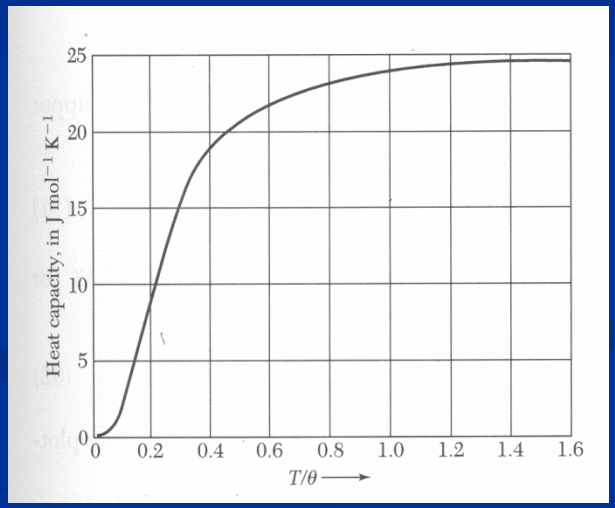
$$C_v = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{3\hbar v}{2\pi^2}\int_0^{k_D}\frac{k^3 dk}{e^{\beta\hbar v k}-1}\right\}$$

- Definimos
  - frequência de Debye: $\omega_D = vk_D$ (maior frequência dos fônons)
  - temperatura de Debye: $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v k_D}{k_B}$
  - Θ_D separa o regime clássico ($T > \Theta_D$), onde os modos estão todos excitados, do regime quântico ($T < \Theta_D$), onde os modos ficam "congelados".

Propriedades térmicas

- Definindo $x = \beta\hbar\nu k$, e desenvolvendo (quadro), obtemos

$$C_v = 9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)\text{^}2}\, dx$$



- Para $T \ll \Theta_D$, faz-se $\Theta_D \to \infty$ na integral, e acha-se $C_v \sim T^3$.
- Para $T \gg \Theta_D$, $x \ll 1$, expande-se o integrando e acha-se a lei de Dulong-Petit.

Propriedades térmicas

- Exemplos: Ge e Si.

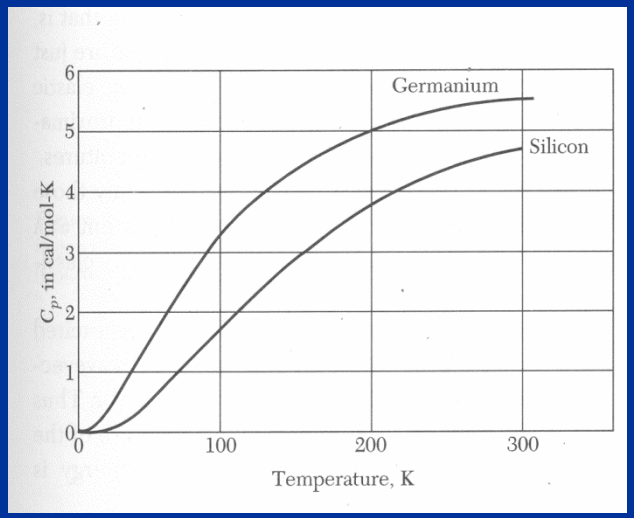


Table 23.3
DEBYE TEMPERATURES FOR SELECTED ELEMENTS[a]

ELEMENT	Θ_D (K)	ELEMENT	Θ_D (K)
Li	400	A	85
Na	150	Ne	63
K	100		
		Cu	315
Be	1000	Ag	215
Mg	318	Au	170
Ca	230		
		Zn	234
B	1250	Cd	120
Al	394	Hg	100
Ga	240		
In	129	Cr	460
Tl	96	Mo	380
		W	310
C (diamond)	1860	Mn	400
Si	625	Fe	420
Ge	360	Co	385
Sn (grey)	260	Ni	375
Sn (white)	170	Pd	275
Pb	88	Pt	230
As	285	La	132
Sb	200	Gd	152
Bi	120	Pr	74

[a] The temperatures were determined by fitting the observed specific heats c_v to the Debye formula (23.26) at the point where $c_v = 3nk_B/2$.
Source: J. de Launay, *Solid State Physics*, vol. 2, F. Seitz and D. Turnbull, eds., Academic Press, New York, 1956.

Propriedades térmicas

- O outro modelo é o modelo de Einstein:
  - os p_o ramos ópticos têm todos a mesma frequência ω_E, independente de $\vec{k}$.

- Contribuição para C_v:

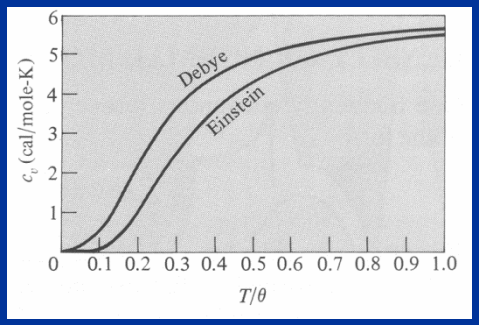
$$C_{v,\text{opt}} = \frac{\partial}{\partial T}\left[3Np_o \frac{\hbar\omega_E}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1}\right] = 3Np_o k_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2}$$

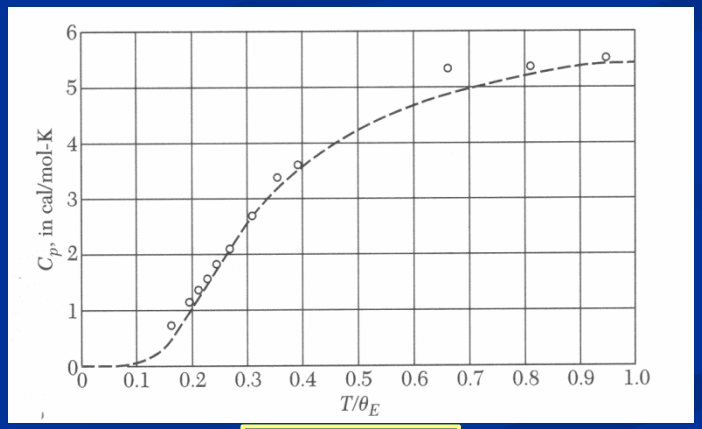
Propriedades térmicas

- Para $\beta\hbar\omega_E \gg 1$ (T baixa), o comportamento é do tipo

$$C_{v,\text{opt}} = 3Np_o k_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 e^{-\beta\hbar\omega_E}$$

- e $C_v \to 0$ de forma exponencial (mais rápido que Debye).





diamante

Propriedades térmicas

- É importante notar que em sólidos condutores é preciso levar em conta a contribuição dos elétrons (será feito posteriormente).

- Complementando, vamos mostrar a forma geral para escrever a densidade de estados $\mathcal{D}(k)$ ou $\mathcal{D}(\omega)$. Em geral, precisamos fazer a troca

$$\sum_{\vec{k},s} Q\left(\omega_s(\vec{k})\right) = \sum_{s} \int \frac{V}{(2\pi)^3}\, Q\left(\omega_s(\vec{k})\right) d^3k$$

Propriedades térmicas

- $\mathcal{D}(\omega)$: número de modos por unidade de frequência na faixa $[\omega, \omega + d\omega]$.
- $g(\omega) = \mathcal{D}(\omega)/V$
- Queremos resolver integrais do tipo

$$V \int d\omega \, g(\omega) Q(\omega) = \int d\omega \, \mathcal{D}(\omega) Q(\omega)$$

- Escrevendo $$g(\omega) = \sum_s \int \frac{1}{(2\pi)^3} \, \delta\left(\omega - \omega_s(\vec{k})\right) \, d^3k$$

- vemos que reobtemos a equação desejada.

Propriedades térmicas

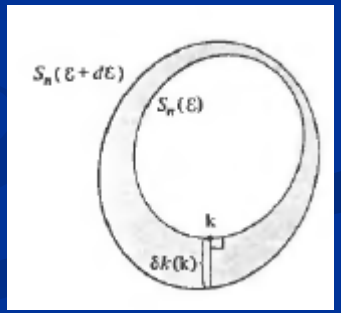
- Outro modo de escrever envolve a consideração de que

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \frac{\text{volume ocupado pelos modos na faixa } [\omega, \omega + d\omega]}{\text{volume ocupado por um modo}}$$

- Então

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \frac{\sum_s \int_{\mathcal{V}} d^3k}{\frac{(2\pi)^3}{V}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{\mathcal{V}} d^3k$$

- onde $\mathcal{V}$ é o volume delimitado entre as superfícies $\omega = \omega(\vec{k})$ e $\omega' = \omega + d\omega$, como na figura ao lado.



Propriedades térmicas

- Temos que

$$d^3k = dS_\omega \, dk_\perp$$

$$d\omega = \nabla_k \omega \cdot d\vec{\ell}_k = |\nabla_k \omega| dk_\perp$$

- Então,

$$d^3k = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_k \omega|} = dS_\omega \frac{d\omega}{v_g}$$

- e obtemos

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{S_\omega} \frac{dS_\omega}{v_g}$$

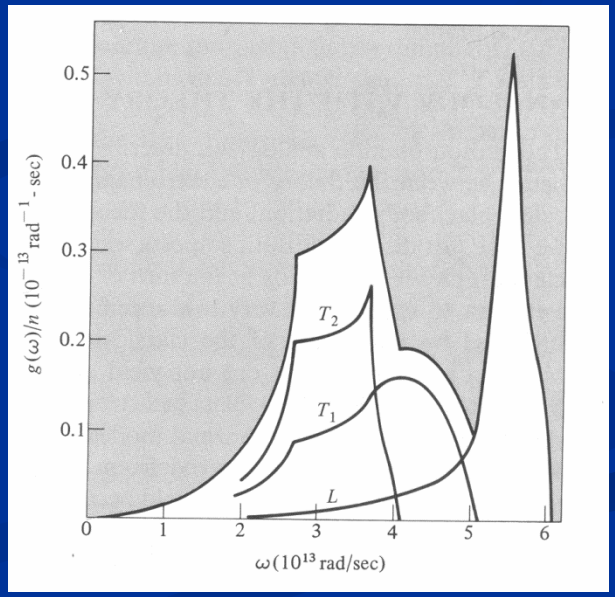
Propriedades térmicas

- e $$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_s \int_{S_\omega} \frac{dS_\omega}{v_g}$$

- Outra relação:

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \, [k(\omega)]^2 \frac{dk}{d\omega}$$

- Em alguns locais ocorre $v_g = \nabla_k \omega_s(\vec{k}) = 0$, de modo que $g(\omega)$ e $\mathcal{D}(\omega)$ têm singularidades, chamadas singularidades de van Hove.



Efeitos Anarmônicos

- Até o momento, temos considerado duas hipóteses para o estudo de vibrações
  1. Pequenas oscilações.
  2. Aproximação harmônica.

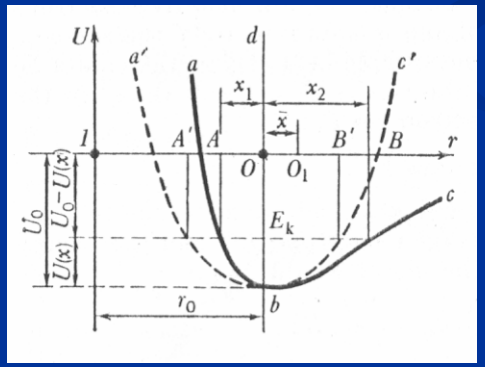
- O ponto (1) falha próximo ao ponto de fusão, ou para He sólido. Sem ele, a descrição teórica torna-se realmente muito complexa.

Efeitos Anarmônicos

- O ponto (2), apesar de simplificar o tratamento, tem consequências desagradáveis. Num sólido perfeitamente harmônico temos as seguintes propriedades:
  1. Dois modos vibracionais não interagem, pois são estados estacionários da hamiltoniana. Assim, não há interação entre dois fônons.
  2. Não há expansão térmica.
  3. As constantes elásticas isotérmica e adiabática são iguais, e independem de T ou P.
  4. C_v tende ao valor de Dulong-Petit para T alta.
  5. Condutividade térmica $\mathcal{K}_T$ infinita (sólido sem impurezas, defeitos, nem superfície)

Efeitos Anarmônicos

- Todas as consequências acima são refutadas para sólidos reais, indicando a necessidade de termos anarmônicos na expansão da energia.
- Qualitativamente, é possível entender a influência dos termos anarmônicos na expansão térmica. Considere a figura abaixo.



Efeitos Anarmônicos

- Para a energia potencial $U_1 = \frac{\beta x^2}{2}$, para um dado valor da energia total E, o sistema oscila entre pontos $x_{h,1}$ e $x_{h,2}$, que são simétricos em torno de $x = 0$.
- Aumentar E faz com que $x_{h,1,2}$ mudem, mas de forma simétrica. Assim, $\langle x \rangle = 0$ para qualquer E. Não há expansão térmica.
- Se $U_2 = U_1 + \gamma x^3$, $\gamma < 0$, a energia potencial é assimétrica. Para $T = 0$, temos a energia E mínima, e $\langle x \rangle = 0$. Porém, aumentando T, o que aumenta E, a oscilação ocorre entre $x_{1,a}$ e $x_{2,a}$, que não são simétricos. Com isso, $\langle x \rangle > 0$, e ocorre expansão térmica.

Efeitos Anarmônicos

- Quais termos manter na expansão de U, além do termo quadrático?
  - Considerar o termo cúbico apenas gera uma hamiltoniana instável, sem estado fundamental.
  - Considera-se também o termo quártico na expansão.
  - Termo cúbico é assimétrico e gera processos envolvendo três fônons: dois geram um ou um gera dois.
  - Termo quártico é simétrico. Gera processos envolvendo quatro fônons.

Efeitos Anarmônicos

- Para obter equação de estado, recordamos que

$$F = U - TS$$

- e que

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

- e, além disso,

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Efeitos Anarmônicos

- Então (quadro)

$$P = -\frac{\partial}{\partial V}\left[U(T,V) - T\int_0^T \frac{1}{T'}\frac{\partial U}{\partial T'}\,\partial T'\right]$$

- Aproximação harmônica:

$$U = U_{eq} + \frac{1}{2}\sum_{\vec{k},s}\hbar\omega_s(\vec{k}) + \sum_{\vec{k},s}\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}$$

Efeitos Anarmônicos

- Nessa aproximação, a pressão fica (demonstrar)

$$P = -\frac{\partial}{\partial V}\left[U_{eq} - \frac{1}{2}\sum_{\vec{k}} \hbar\omega_s(\vec{k})\right] + \sum_{\vec{k},s}\left\{-\frac{\partial}{\partial V}\left[\hbar\omega_s(\vec{k})\right]\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})}}\right\}$$

- A dependência de P com T aparece apenas no segundo termo do lado direito acima!
- Para sólido harmônico:

$$U_{harm} = \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\neq\vec{R}'} \vec{u}(\vec{R}) \cdot \overleftrightarrow{D}(\vec{R} - \vec{R}) \cdot \vec{u}(\vec{R}')$$

Efeitos Anarmônicos

- Se a rede expande ou contrai, temos novas posições de equilíbrio, dadas por $\vec{R}_2 = (1+\epsilon)\vec{R}$.
- As posições instantâneas ficam

$$\vec{r} = \vec{R}_2 + \vec{u}_2(\vec{R}_2) = \vec{R} + \epsilon\vec{R} + \vec{u}_2(\vec{R}_2) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$$

- Com isso, é possível escrever a energia em termos de $\vec{u}_2(\vec{R})$:

$$U = U_{eq} + \frac{1}{2}\epsilon^2 \sum_{\vec{R}\neq\vec{R}'} \vec{u}(\vec{R}) \cdot \overleftrightarrow{D}(\vec{R}-\vec{R}) \cdot \vec{u}(\vec{R}') + \frac{1}{2}\sum_{\vec{R}\neq\vec{R}'} \vec{u}_2(\vec{R}) \cdot \overleftrightarrow{D}(\vec{R}-\vec{R}') \cdot \vec{u}_2(\vec{R})$$

Efeitos Anarmônicos

- Dois primeiros termos: nova energia de equilíbrio da configuração.
- Último termo: mesmas constantes de força $D_{\mu\nu}$: mesmas relações de dispersão.
- Frequências dos modos não mudam com alteração de volume. Logo,

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\hbar\omega_s\left(\vec{k}\right)\right] = 0$$

Efeitos Anarmônicos

- Como consequência, P não depende de T, e $P = P(V)$ apenas.
- Com isso, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$
- Da relação termodinâmica $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$
- vemos que, para sólido harmônico, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$
- Assim, V não é função de T.

Efeitos Anarmônicos

- Recordando: coeficiente de expansão térmica α:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

- $\alpha = 0$ para sólido perfeitamente harmônico.
- Outra relação termodinâmica:

$$c_P = c_V - \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T}$$

- Com $\alpha = 0$, $c_P = c_V$.

Efeitos Anarmônicos

- Como exemplo de efeito anarmônico, considere um sistema clássico com energia potencial dada por

$$U = c_2 x^2 - c_3 x^3 - c_4 x^4$$

- onde $c_2, c_3, c_4 > 0$. Em $T = 0$ o sistema executa pequenas oscilações em torno de $\langle x \rangle = 0$. Vamos calcular

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta U(x)}\, dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(x)} dx}$$

Efeitos Anarmônicos

- Supondo pequenas oscilações, e tratando os termos anarmônicos como perturbações, obtemos (quadro)

$$\langle x \rangle = \frac{3}{4}\frac{c_3}{c_2^2}\, k_B T$$

- de modo que ocorre expansão térmica em função da temperatura, e depende do coeficiente c_3 do termo cúbico.

Efeitos Anarmônicos

- Vejamos agora o efeito da anarmonicidade na condutividade térmica do sólido.

- Fônons são ondas elásticas, e contém energia. Para ondas propagantes, a energia pode ser transportada.

- Num sólido perfeitamente harmônico, os estados dos fônons são estacionários. Assim, uma vez estabelecido um fluxo de fônons numa dada direção, este fluxo se mantém indefinidamente $\Rightarrow$ condutividade térmica infinita para sólido perfeitamente harmônico.

Efeitos Anarmônicos

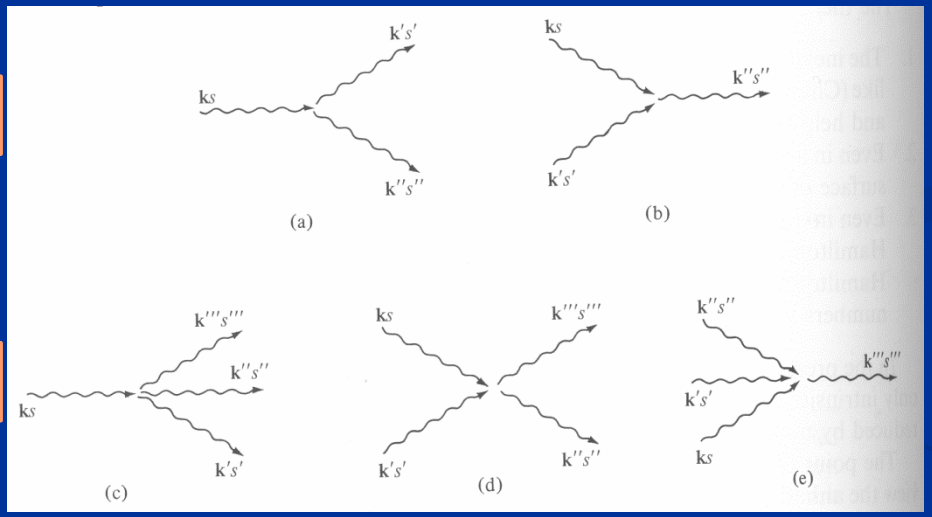
- Um sólido real não tem condutividade térmica infinita por alguns motivos:
  1. Há imperfeições inevitáveis, como impurezas, defeitos na rede, variação isotópica, que agem como centros espalhadores e perturbam a corrente térmica.
  2. Se não houver imperfeições, ainda assim haveria espalhamento na superfície do sólido.
  3. Ainda que o sólido fosse sem imperfeições e infinito, os termos anarmônicos introduzem interações entre os fônons, e os estados deixam de ser estacionários.
- O ponto 3 é inerente a qualquer sólido real. Vamos focar nele.

Efeitos Anarmônicos

- Resultado importante: termo anarmônico de grau n em $\vec{u}(\vec{R})$ gera interações envolvendo n fônons.

$n = 3$

$n = 4$



Efeitos Anarmônicos

- Leis de conservação para processos envolvendo fônons:
  - Energia:

$$\sum \hbar\omega_s(\vec{k}) n_{\vec{k},s} = \sum \hbar\omega_s(\vec{k})\, n'_{\vec{k},s}$$

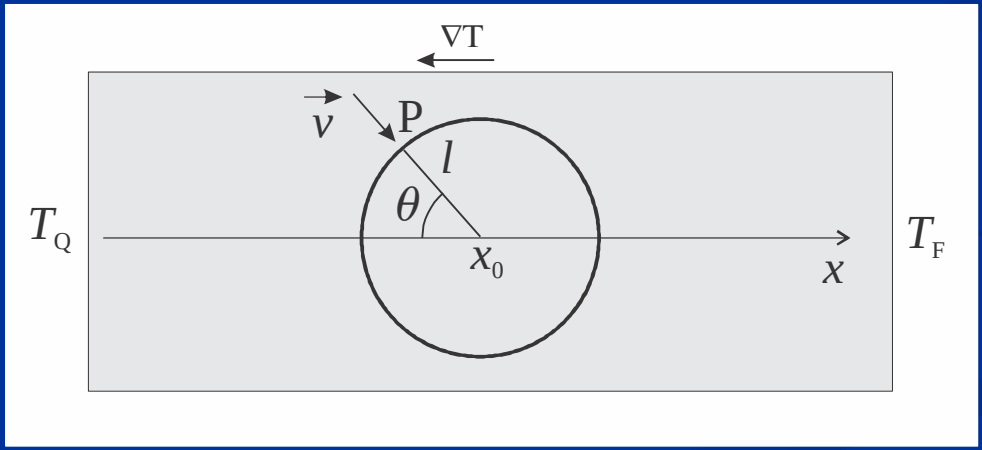
  - Momento linear:

$$\sum \hbar\vec{k}\, n_{\vec{k},s} = \sum \hbar\vec{k}\, n'_{\vec{k},s} + \hbar\vec{K}$$

  - onde $\vec{K}$ é um vetor da rede recíproca.

Efeitos Anarmônicos

- Hipóteses
  - rede monoatômica (apenas modos acústicos).
  - aproximação de Debye: $\omega = vk$.
  - gradiente de temperatura na direção x, como na figura abaixo:



Efeitos Anarmônicos

- Parâmetros e grandezas importantes:
  - ℓ: livre caminho médio.
  - $\vec{v}$: velocidade do fônon.
  - $\ell = v\tau$, τ: tempo médio entre colisões.
  - $\frac{1}{\tau}$: frequência média de colisões.
  - x_0: ponto onde ocorre a colisão de um fônon vindo de P.
  - $T = T(x)$ pois ∇T é na direção x.
  - $\varrho_U(T)$: densidade de energia transportada pelos fônons.
  - $\vec{j} = \varrho_U \vec{v}$: densidade de corrente térmica transportada pelos fônons.

Efeitos Anarmônicos

- Para determinar j_x, precisamos de $v_x = v\cos\theta$.
- Fônons que saem de P transportam $\varrho_U(x_0 - \ell\cos\theta)$ para x_0.
- Em média, o transporte é dado por

$$j_x = \langle v_x \varrho_U(x_0 - \ell\cos\theta\rangle_{(\theta,\phi)} = \frac{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} v_x \varrho_U(x_0 - \ell\cos\theta)\,\mathrm{sen}\,\theta\, d\theta d\phi}{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \mathrm{sen}\,\theta\, d\theta d\phi}$$

- Desenvolvendo (quadro), obtemos

$$j = -\frac{1}{3}\frac{C_V \ell v}{V}\frac{\partial T}{\partial x}$$

- C_V: capacidade térmica.

Efeitos Anarmônicos

- Relação entre $\vec{j}$ e ∇T:

$$\vec{j} = -\mathcal{K}_T \nabla T$$

- Nosso modelo fornece uma condutividade térmica dada por

$$\mathcal{K}_T = \frac{1}{3}\frac{C_V v \ell}{V} = \frac{1}{3}\frac{C_V v^2}{V}\,\tau$$

- C_V e τ influenciam no comportamento de $\mathcal{K}_T$ com a temperatura.
- $C_V \sim T^3$, para $T \to 0$, $C_V \to 3Nk_B$, $T \gg \Theta_D$ (Dulong-Petit)

Efeitos Anarmônicos

- Dependência de τ^{-1} não é simples. Quatitativamente:
  1. $T \gg \Theta_D$: todos os modos excitados, com números de ocupação dados por

$$n_s(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1} \sim \frac{k_B T}{\hbar\omega_s}$$

  2. com isso, $n_s(\vec{k}) \propto T$. Quanto mais fônons, mais colisões, e τ^{-1} cresce com T. Logo, τ decresce com T. Com $C_V \to 3Nk_B$, temos

$$\mathcal{K}_T \sim \frac{1}{T^x} \quad , \qquad 1 \leq x \leq 2$$

Efeitos Anarmônicos

2. $T \ll \Theta_D$: neste caso, devemos ter em mente que, em qualquer T, apenas fônons com energias da ordem ou menores que $k_B T$ estão presentes em números apreciável.

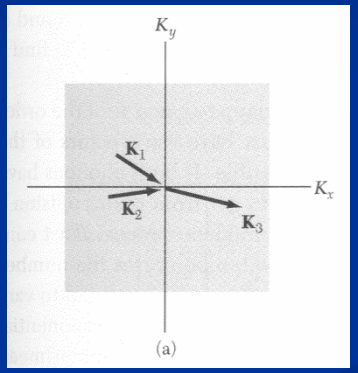
- Se $T \ll \Theta_D$, os fônons tem $\omega_s(\vec{k}) \ll \omega_D$ e $k \ll k_D$.

- Processos envolvendo três ou quatro fônons, todos com energias muito pequenas, resultam numa energia total também pequena quando comparada com $\hbar\omega_D$.

- Momento total também é pequeno quando comparado com k_D.

Efeitos Anarmônicos

- Com isso, $\vec{K} = 0$ na lei de conservação de momento ⇒ processos chamados normais.



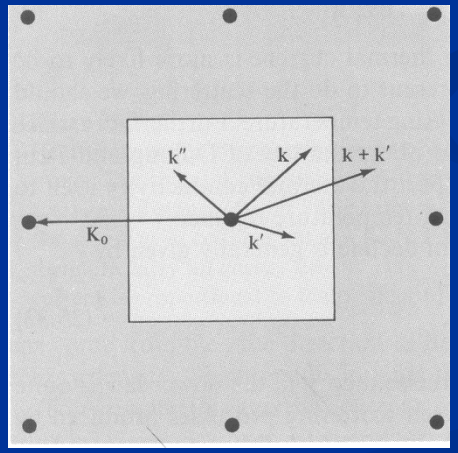
- Processos normais não alteram fluxo de corrente térmica, pois, se $\vec{K} = 0$, temos

$$\sum \hbar\vec{k}\, n_{\vec{k},s} = \sum \hbar\vec{k}\, n'_{\vec{k},s}$$

Efeitos Anarmônicos

- Se inicialmente a soma é diferente de zero, ela continua diferente de zero. A condutividade térmica seria infinita.

- Ela não é infinita porque existem processos onde $\vec{K} \neq 0$. São chamados processos umklapp.



Efeitos Anarmônicos

- Num processo umklapp, algum fônon tem $k \sim k_D$, e $E \sim \hbar\omega_D$.
- Número médio desses fônons para $T \ll \Theta_D$:

$$n_s(\vec{k}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1} \sim e^{-\Theta_D/T}$$

- Como o número de fônons comporta-se de forma exponencial, a frequência de colisões τ^{-1} tem mesmo comportamento, e τ fica

$$\tau \sim e^{T_0/T} \quad , \quad T_0 \sim \Theta_D$$

Efeitos Anarmônicos

- Lembrando que $\ell = v\tau$, temos que, para $T \to 0$, $\ell > L$, onde L é o tamanho da amostra. A condutividade é limitada por L, e a dependência de $\mathcal{K}_T$ segue a de $C_V \sim T^3$.

- Quando T aumenta, em algum ponto ℓ fica menor que L, e $\mathcal{K}_T$ atinge um máximo e começa a cair de forma exponencial.

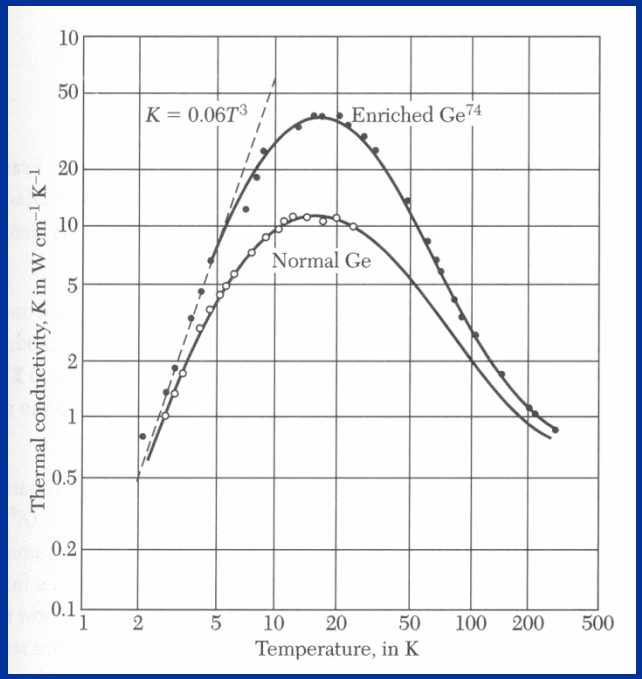
- Em seguida, aumentando T mais, $\mathcal{K}_T$ começa a seguir a lei de potência $\mathcal{K}_T \sim 1/T^x$.

- Num condutor os elétrons também contribuem para $\mathcal{K}_T$.

Efeitos Anarmônicos

- Ex.:

Ge – influência da isotopia



LiF – influência do tamanho do sólido

