

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

EFEITOS DA FORÇA DE TRÊS CORPOS NOS CRISTAIS  
DE GASES INERTES\*

Maria Beatriz de Leone Gay Ducati

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Joacir Thadeu Nascimento Medeiros, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

\* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Porto Alegre

1978

Ao Olavo

e

ã Dina

Agradeço a

Dr. Gerhard Jacob

Dr. Edemundo da Rocha Vieira

e Ana Neri Juliano Nunes

"Não se aprende, Senhor, na fantasia  
sonhando, imaginando ou estudando,  
senão vendo, tratando e pelejando".

Camões - Os Lusíadas - X.153

## RESUMO

Neste trabalho a dinâmica de rede dos cristais de gases inertes é descrita pela aproximação não-harmônica. São obtidas as matrizes de força e respectivas matrizes dinâmicas para o primeiro e segundo vizinho da rede FCC. São determinados os tensores de força de terceira ordem para interações de dois e de três corpos, bem como os respectivos tensores dinâmicos. A frequência renormalizada do fonon é obtida considerando-se nos cálculos a primeira contribuição não-harmônica. Os resultados teóricos são comparados com os resultados experimentais para o  $^{36}\text{Ar}$ .

## ABSTRACT

In this work the lattice dynamics of inert gas crystals is described by anharmonic approximation. Force matrices and their respective dynamic matrices for the first and second FCC lattice neighbor are obtained. The third order force tensors for interaction of two and three bodies are determined, as his dynamics tensors. The renormalized frequency of the phonon is obtained by considering in the calculation the first anharmonic contribution. Theoretical results are compared with experimental results to  $^{36}\text{Ar}$ .

## Í N D I C E

	pág.
<b>INTRODUÇÃO</b>	.1
<b>I - CRISTAIS DE GASES INERTES</b>	
I.1 Introdução	.3
I.2 Estrutura	.4
I.3 Tipo de Ligação	.5
I.4 Modelos de Potencial	.6
<b>II - SIMETRIA E INVARIÂNCIA</b>	
II.1 Aproximação Adiabática	.13
II.2 Expansão da Energia Potencial	.16
II.3 Propriedades das Constantes de Força	.19
<b>III - MODELO HARMÔNICO</b>	
III.1 Aproximação Harmônica	.28
III.2 Modos Normais de Vibração	.30
III.3 Determinação das Matrizes de Força	.33
III.4 Relações de Dispersão Harmônicas	.50
III.5 Vantagens e Limitações do Modelo Harmônico	.55
<b>IV - TEORIA NÃO-HARMÔNICA</b>	
IV.1 Interação Fonon-Fonon	.57
IV.2 Espalhamento de Neutrons Térmicos	.58
IV.3 Hamiltoniano Não-Harmônico	.61
IV.4 Cálculo das Contribuições Não-Harmônicas	.66
<b>V - CONTRIBUIÇÕES DE TERCEIRA ORDEM</b>	
V.1 Constantes de Força de Dois Corpos de Terceira Ordem	.74

V.2	Transformadas de Fourier	.81
V.3	Constantes de Força de Três Corpos de Terceira Ordem	.94
V.4	Potencial de Três Corpos	.106
VI	PROCEDIMENTO DE CÁLCULO E RESULTADOS	
VI.1	Correção da Freqüência do Fonon	.115
VI.2	Região de Cálculo	.118
VI.3	Representação das Funções Delta e Valor Principal	.122
VI.4	O Programa PHONO	.130
VI.5	Parâmetros de Ajuste Teórico	.131
VI.6	Comparação com Resultados Experimentais	.133
VII	CONCLUSÕES	.145
	REFERÊNCIAS	.148

## INTRODUÇÃO

O interesse em trabalhar com cristais de gases inertes reside no fato de podermos separar o movimento eletrônico do movimento dos núcleos, o que constitui a aproximação adiabática. Assim sendo, existe uma energia potencial  $\phi$  conhecida para o núcleo. Esta energia pode ser expandida em série de potências nos deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio. A aproximação harmônica considera até o termo quadrático nesta expansão e, como veremos no Capítulo III, é suficiente para explicar propriedades dos modos normais de vibração do cristal.

A existência de fenômenos físicos não descritos pela teoria harmônica nos conduz à utilização da teoria não-harmônica, a qual considera também os termos de ordem superior a dois na expansão da energia potencial. Através da teoria não-harmônica, que apresentamos no Capítulo IV, é possível explicar propriedades físicas devidas ao acoplamento de modos normais. A presença dos termos não-harmônicos resulta em correções na frequência do fonon.

Desenvolvemos neste trabalho um método de obtenção das correções da frequência do fonon, baseado integralmente em relações de simetria e invariância da energia potencial e suas derivadas, sem no entanto, especificar qualquer potencial interatômico. Estas relações são estabelecidas no Capítulo II, para as constantes de força de segunda ordem, e no Capítulo V para as constantes de força de terceira ordem.

O estudo das relações de simetria e invariância nos permitiu deduzir os tensores dinâmicos generalizados.

Fizemos, utilizando os tensores dinâmicos, a determinação numérica da frequência renormalizada do fonon para o  $^{36}\text{Ar}$  na direção  $[100]$  e polarização L, considerando a correção devido a inclusão do termo de ordem três na expansão da energia potencial.

Os cálculos foram realizados incluindo primeiros e segundos vizinhos, devido à particular forma de ligação dos cristais de gases inertes, e considerando interações de dois e três corpos. A forma de cálculo e os resultados são apresentados no Capítulo VI.

Os cristais de gases inertes, devido a sua estrutura, constituem os cristais nos quais mesmo a baixa temperatura pode-se esperar a presença de efeitos não-harmônicos, daí a utilização dos mesmos neste trabalho.

O trabalho, por ser genérico, permite obtenção das frequências renormalizadas do fonon para os demais cristais de gás inerte, bem como para distintas direções e polarizações. Tais determinações não foram realizadas em virtude da relativa carência de dados experimentais.

## I - CRISTAIS DE GASES INERTES

### I.1 Introdução

Cada partícula de um sólido cristalino oscila permanentemente numa região do espaço centrada em seu ponto de rede. Essa oscilação varia com a temperatura, mas está presente mesmo no zero absoluto.

Quando o átomo se desloca de seu ponto de rede, que é ao mesmo tempo a sua posição de equilíbrio, fica sujeito a forças que o fazem restaurar a sua localização. Essas forças se originam da interação de cada átomo com todos os outros átomos do cristal. Nos pontos de equilíbrio essas forças, que são combinações de forças atrativas e repulsivas, em princípio se cancelam.

Todos os átomos do cristal interagem entre si, isto é, cada átomo tem energia potencial de interação com todo e qualquer átomo do cristal. No entanto, as contribuições de átomos distantes para essa energia serão geralmente desprezíveis quando comparadas com as contribuições de átomos bem próximos ao considerado. Desta forma nos é permitido incluir poucos termos na soma de contribuições à energia de interação. Na realidade não há regra que indique o número correto de átomos vizinhos a ser incluído nessa soma, visando determinada precisão de resultados. Somente através da lei de força interatômica que caracteriza o sistema, e mais especificamente, da razão com que esta decai com a distância, é que podemos determinar o número de vizinhos que contribuem de forma apreciável para o

valor da energia de interação.

Vejamos então o problema dos cristais de gases inertes, aos quais nos referiremos no que segue como CGI.

## I.2 Estrutura

Foi detectado através de estudos de difração de raios-X que os gases inertes cristalizam formando uma estrutura FCC.

Podemos descrever convenientemente a rede de um cristal molecular FCC como sendo construída de camadas de esferas, cada esfera representa uma molécula e, considerando coplanares os centros de um grande número de esferas, e sendo estas esferas empacotadas próximas no plano, fica cada esfera em contato com seis outras do mesmo plano. Da superposição de muitos planos idênticos a esse, visando um volume intersticial mínimo (cada esfera fica em contato com três esferas do plano superior e três esferas do plano inferior), as esferas de cada plano sendo alinhadas verticalmente com as esferas do terceiro plano em relação ao considerado, fica estabelecida uma ordenação do tipo ABCABC... . Esta descrição corresponde a uma representação da geometria envolvida.

Para uma estrutura FCC a célula unitária é cúbica de face centrada, ou seja, um cubo de aresta  $a$ , o que é o parâmetro de rede, com um átomo de gás inerte em cada vértice e em cada centro de face.

A relação entre a molécula no centro de cada fa-

ce e cada uma das quatro moléculas dos vértices de cada face, é de primeiro vizinho; e a relação entre a molécula no vértice de uma face e as moléculas nos vértices adjacentes, é de segundo vizinho. Para um cristal FCC o número de primeiros vizinhos é 12 e a distância correspondente é de  $a/\sqrt{2}$ ; o número de segundos vizinhos é 6 e a distância é  $a$ .

### I.3 Tipo de Ligação

Os gases inertes são constituídos de átomos com camadas eletrônicas completas, o que nos levaria de imediato a pensar na impossibilidade de formarem cristais. Tal não ocorre, e na realidade os CGI são objeto de muitos estudos em estado sólido, particularmente devido a sua estrutura. Tratam-se dos sólidos que mais se aproximam dos modelos teóricos simples nos quais se considera os átomos esfericamente simétricos, arranjados em redes compactas, ligados por forças centrais e de curto alcance do tipo de Van der Waals.

Naturalmente é necessário explicar como átomos totalmente neutros podem constituir um cristal. As camadas eletrônicas dos CGI são completas e os átomos não possuem momento de dipolo elétrico permanente. Mas, os elétrons estão continuamente em movimento ao redor do núcleo, de acordo com London<sup>[1]</sup>, o que gera um momento de dipolo elétrico instantâneo associado às diferentes posições dos elétrons no átomo. Assim, considerando dois átomos neutros separados por uma distância  $r$ , podemos dizer que o momento de dipolo instantâneo de um átomo pro-

duz um campo elétrico  $E$ , que por sua vez irá induzir um momento de dipolo elétrico instantâneo no segundo átomo. Resulta então uma força atrativa entre dois dipolos, conhecida como interação dipolo-dipolo induzido, interação de London ou interação de Van der Waals.

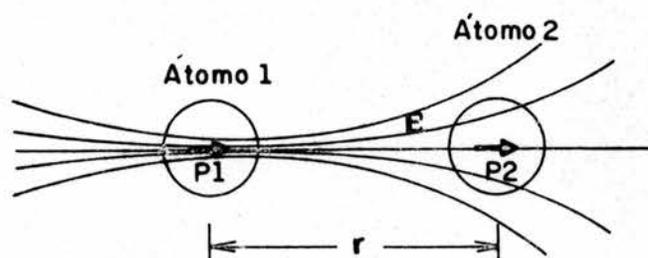


FIGURA I.1 - Argumento clássico para a origem da interação de Van der Waals

#### I.4 Modelos de Potencial

A interação dipolo-dipolo é proporcional a  $r^{-7}$ , o que dá uma contribuição à energia potencial de dois corpos, usando teoria de perturbação até segunda ordem [2], de

$$V_A(r) = - \frac{C_{dd}}{r^6} \quad \text{I.1}$$

Considerando termos de ordem superior na expansão da interação atrativa entre os dois átomos, temos as contribuições referentes a interações do tipo dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, etc.

A expressão da interação atrativa fica

$$V_A(r) = - \frac{C_{dd}}{r^6} - \frac{C_{dq}}{r^8} - \frac{C_{qq}}{r^{10}} \quad \text{I.2}$$

Uma análise mais completa dessa expansão é dada por Margenau [3], e uma comparação das constantes é vista em Born e Huang [4], que mostram claramente o predomínio do primeiro termo da expansão sobre os demais.

Quando esses átomos são aproximados pode ocorrer superposição das camadas eletrônicas, gerando forte repulsão entre eles. Isto nada mais é do que uma constatação do princípio de exclusão de Pauli e essa força é muito semelhante para todos os átomos e moléculas com camadas eletrônicas completas. Essa lei de força repulsiva interatômica pode ser determinada através da mecânica quântica, mas o cálculo, por envolver um grande número de elétrons, é muito trabalhoso tornando usual a escolha [5] de uma expressão repulsiva forte e de curto alcance. A contribuição da força repulsiva ao potencial entre dois corpos é dada, em geral, por

$$V_A(r) = \frac{A}{r^m} \quad \text{I.3}$$

onde  $m$  é normalmente um inteiro maior que 10.

Da combinação da força atrativa e da força repulsiva resulta a interação total entre os dois átomos, e podemos escrever o potencial interatômico de dois corpos como

$$\phi(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{C}{r^6} \quad \text{I.4}$$

As constantes A e C nesse potencial são positivas e seus valores dependem da distância de equilíbrio entre os átomos,  $\sigma$ , e da energia potencial mínima,  $\epsilon$ .

A forma analítica desse potencial dada por Mie-Lennard-Jones é

$$\phi(r) = \frac{m n \epsilon}{m-n} \left\{ \frac{1}{m} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m - \frac{1}{n} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \right\}, \quad m > n \quad \text{I.5}$$

que para os CGI quase sempre é aplicada com  $m=12$ ,  $n=6$  (MLJ-Forma 12-6).

Desta maneira admite-se que as interações de pares de átomos de CGI são do tipo esfericamente simétricas, de curto alcance, do tipo dipolo-dipolo e descritíveis por um potencial radial.

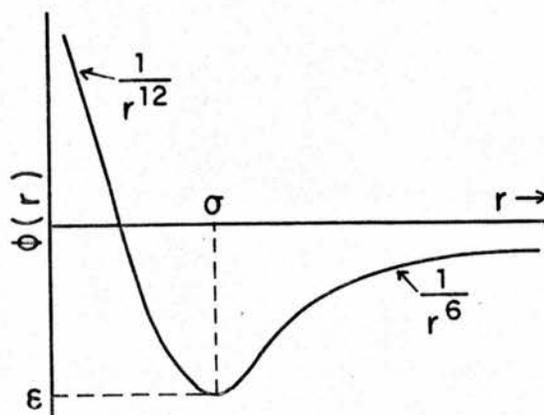


FIGURA I.2 - Potencial de interação de MLJ para dois átomos neutros

É interessante notar que as forças de Van der

Waals são fracas quando comparadas com outras forças coesivas que atuam em sistemas sólidos. Em cristais iônicos, os átomos são ligados por forças eletrostáticas atrativas que variam com  $r^{-2}$ , sendo assim fortes e de longo alcance, o que para o cálculo da energia de interação implica em somar sobre todos os vizinhos. Em cristais covalentes ocorrem ligações fortes entre os elétrons partilhados por átomos de camadas externas semi-preenchidas; e nos metais os íons são ligados pelos elétrons de condução. Desta forma um potencial radial simples não descreve corretamente cristais covalentes e metálicos.

Além do potencial de Mie-Lennard-Jones há vários outros potenciais radiais que descrevem interações centrais de dois corpos [6].

Sabe-se que as relações de Cauchy [4] entre as constantes elásticas são plenamente verificadas se a estrutura cristalina é tal que cada partícula da rede ocupa um centro de simetria e se estas interagem através de forças centrais.

Foi constatado experimentalmente que os CGI, nos quais cada átomo ocupa um centro de simetria, não satisfazem as relações de Cauchy [7], levando a crer que um potencial puramente central não descreve completamente o sistema.

Um possível potencial não-central é o potencial de Axilrod-Teller [8] que considera a interação de três corpos constituindo um triplo-dipolo induzido. Esse potencial é obtido através de teoria de perturbação em terceira ordem, supondo interações de Van der Waals entre os átomos envolvidos.

Sua expressão geral para átomos idênticos é

$$\phi(\underline{R}_1, \underline{R}_2, \underline{R}_3) = v \left[ 1 + 3 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\theta_3 \right] / R_{12} R_{23} R_{31} \quad \text{I.6}$$

onde  $v$  é um parâmetro que envolve características atômicas, e  $R_{ij}$  é a distância compreendida entre o átomo  $i$  e o átomo  $j$ , e os ângulos são formados pela união dos três lados constituindo um triângulo. A geometria está expressa na figura abaixo

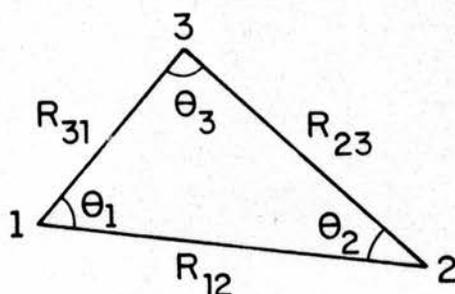


FIGURA I.3 - Os pontos 1, 2 e 3 caracterizam os três átomos interagentes

A expressão I.6 para o potencial de Axilrod-Teller pode ser escrita da forma [9]

$$\begin{aligned} \phi^{(3)} = v \left[ z_1 z_2 z_3 + \frac{3}{8} (z_1 + z_2 - z_3)(z_1 - z_2 + z_3) \times \right. \\ \left. \times (-z_1 - z_2 + z_3) \right] (z_1 z_2 z_3)^{-5/2} \quad \text{I.7} \end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned} z_1 &= [\underline{r}_2 + \underline{x}_2 - \underline{r}_1 - \underline{x}_1]^2, \\ z_2 &= [\underline{r}_3 + \underline{x}_3 - \underline{r}_1 - \underline{x}_1]^2 \text{ e} \\ z_3 &= [\underline{r}_3 + \underline{x}_3 - \underline{r}_2 - \underline{x}_2]^2. \end{aligned}$$

sendo  $\underline{r}_i$  a posição de equilíbrio do átomo  $i$  e  $\underline{x}_i$  o deslocamento do átomo a partir de sua posição de equilíbrio.

Neste trabalho consideramos o potencial total de interação expresso pelas contribuições de interações de dois corpos e de três corpos, o que escrevemos como

$$\phi^{\text{TOT}} = \frac{1}{2!} \sum_{\ell, \ell'} \phi^{\text{C}}(|r^{\ell} - r^{\ell'}|) + \frac{1}{3!} \sum_{\ell, \ell', \ell''} \phi^{\text{NC}}(z_1, z_2, z_3; \theta_1, \theta_2, \theta_3)$$

I.8

onde os índices  $\ell, \ell', \ell''$  se referem aos átomos interagentes e o somatório é em princípio sobre todos os átomos. A contribuição referente à parte central pode ser escrita como função somente da distância relativa entre os átomos considerados, uma vez que não envolve qualquer dependência angular.

O problema da determinação do potencial de interação que descreve o cristal não é livre de discussões, e muito esforço vem sendo feito na tentativa de melhores resultados [10].

A nossa proposição é desenvolver um conhecimento de características físicas dos CGI baseado unicamente em propriedades de simetria e invariância. Desta maneira o trabalho, no enfoque teórico, é bastante geral.

De muitos pontos de vista os CGI apresentam vantagens para a tentativa de descrição do comportamento dinâmico de redes cristalinas, em especial o fato de não ser necessário considerar interações entre os elétrons e a rede e, em geral, as contribuições dos elétrons para as propriedades físicas. Comparando ainda com outros sólidos, os CGI apresentam a vantagem

adicional de serem monoatômicos, o que como veremos simplifica grandemente os cálculos.

## II - SIMETRIA E INVARIANCIA

Neste capítulo fazemos uma análise da importância da aproximação adiabática no tratamento teórico da Dinâmica de Rede dos CGI, e como consequência do emprego dessa aproximação é obtido um potencial genérico, função somente de distâncias relativas. Considerando esse potencial geral pode-se estabelecer relações de simetria e invariância que são essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

### II.1 Aproximação Adiabática

Estamos interessados na solução do problema dinâmico do cristal. Consideramos o cristal como constituído de íons (núcleos e elétrons internos ou fortemente ligados ao núcleo) e elétrons externos ou elétrons de condução, e escrevemos o Hamiltoniano do sistema

$$H = - \sum_{\ell} \frac{M^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \underline{R}^{\ell 2}} - \sum_i \frac{M^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \underline{r}^i 2} + V(\underline{R}, \underline{r}) \quad \text{II.1}$$

onde  $\underline{R}^{\ell}$  representa a posição do  $\ell$ -ésimo íon na  $\ell$ -ésima célula, uma vez que supomos um átomo por célula unitária;  $\underline{r}^i$  representa a posição do  $i$ -ésimo elétron.

Assim, o primeiro termo do Hamiltoniano corresponde à energia cinética dos íons, o segundo, à energia cinética dos elétrons e o último termo simboliza a energia potencial

total do sistema consistindo das interações eletrostáticas Coulombianas atrativas e repulsivas entre todos os pares de cargas.

A equação de Schrödinger do sistema fica

$$H\Psi(\underline{R}, \underline{r}) = \epsilon\Psi(\underline{R}, \underline{r}) \quad \text{II.2}$$

onde a função de onda depende das posições dos íons e dos elétrons e  $\epsilon$  é um autovalor de energia.

Como a energia cinética dos íons é normalmente pequena, devido a sua grande massa, quando comparada com a dos elétrons, escrevemos

$$H = H_0 + T_N \quad \text{II.3}$$

onde

$$H_0 = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \underline{r}_i^2} + V(\underline{R}, \underline{r}) \quad \text{II.4}$$

e

$$T_N = - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \underline{R}_l^2} \quad \text{II.5}$$

Desta forma podemos resolver o problema por teoria de perturbação pois  $T_N$  é pequena.  $H_0$  é o Hamiltoniano dos elétrons com os núcleos em posições fixas. Este é essencialmente o tratamento de Born-Oppenheimer [4, 11].

Resolvemos então a equação de Schrödinger

$$H_0 \chi(\underline{R}, \underline{r}) = E_e(\underline{R}) \chi(\underline{R}, \underline{r}) \quad \text{II.6}$$

onde os autovalores de energia para os elétrons estão associados com as posições dos íons, e a autofunção depende das posições tanto dos íons como dos elétrons.

Seguindo com o procedimento de Born-Oppenheimer, usamos  $E_e(\underline{R})$ , que é a energia total do sistema de elétrons em função das posições dos íons, como função energia potencial para resolver o movimento iônico, obtendo a equação de Schrödinger

$$\left[ T_N + E_e(\underline{R}) \right] \phi(\underline{R}) = \epsilon \phi(\underline{R}) \quad \text{II.7}$$

onde agora só aparecem as posições dos íons, ou seja, o movimento dos íons está descrito independentemente do movimento dos elétrons.

Deste tratamento resulta que a solução do problema exato, Eq. II.2, é dada pelo produto das duas soluções já obtidas

Assim

$$\Psi(\underline{R}, \underline{r}) = \chi(\underline{R}, \underline{r}) \phi(\underline{R}) \quad \text{II.8}$$

É fácil verificar que a aplicação de  $H$  (Eq. II.3) nesta função resultará em dois termos adicionais não essencialmente nulos mas que dependem da razão entre a massa de um elétron e a massa de um íon. Esses termos são chamados não-adiabáticos e em boa aproximação da solução podem ser desprezados [12].

Nessa aproximação os elétrons seguem adiabaticamente os movimentos iônicos, isto é, se movem como se os íons

estivessem fixos em posições instantâneas. Num movimento adiabático os elétrons não realizam transições de um estado para outro, mas o estado eletrônico é deformado continuamente em função dos deslocamentos iônicos. Em ordens mais altas de teoria de perturbação esse princípio adiabático fica alterado.

Aqui esboçamos apenas a parte física da aproximação adiabática. Um tratamento matemático rigoroso pode ser visto em Born-Huang [4].

O importante para nosso trabalho é que esse tratamento é perfeitamente aplicável aos CGI onde será possível tratar a dinâmica dos núcleos independentemente dos elétrons, uma vez que estes estando fortemente ligados ao núcleo necessitam de uma energia muito alta para ocupar o primeiro estado excitado.

## II.2 Expansão da Energia Potencial

A teoria que desenvolveremos está baseada na aproximação adiabática de Born e Oppenheimer, na qual se obtém uma energia potencial  $\phi(\underline{R}^l)$  para o núcleo, onde  $\underline{R}^l$  são posições nucleares. Como estamos tratando de CGI usaremos sempre o átomo como elemento básico do cristal. Para baixas temperaturas e sob pequenas tensões mecânicas externas, os deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio são muito pequenos quando comparados com a constante de rede. Assim, podemos expandir a energia potencial em série de potências nesses deslocamentos.

A posição real do átomo fica

$$\underline{R} = \underline{\bar{R}}^{\ell} + \underline{u}^{\ell} \quad \text{II.9}$$

onde  $\underline{\bar{R}}^{\ell}$  é a posição de equilíbrio, e  $\underline{u}^{\ell}$  é o deslocamento. A expansão do potencial é dada por

$$\phi(\dots \underline{R}^{\ell} \dots) = \phi_0 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \dots \quad \text{II.10}$$

onde

$$\phi_0 = \phi(\dots \underline{\bar{R}}^{\ell} \dots) , \quad \text{II.11.a}$$

$$\phi_1 = \sum_{\ell i} \phi_i^{\ell} u_i^{\ell} , \quad \text{II.11.b}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{\ell \ell' \\ ij}} \phi_{ij}^{\ell \ell'} u_i^{\ell} u_j^{\ell'} , \quad \text{II.11.c}$$

$$\phi_3 = \frac{1}{3!} \sum_{\substack{\ell \ell' \ell'' \\ ijk}} \phi_{ijk}^{\ell \ell' \ell''} u_i^{\ell} u_j^{\ell'} u_k^{\ell''} \quad e \quad \text{II.11.d}$$

$$\phi_4 = \frac{1}{4!} \sum_{\substack{\ell \ell' \ell'' \ell''' \\ ijkm}} \phi_{ijkl}^{\ell \ell' \ell'' \ell'''} u_i^{\ell} u_j^{\ell'} u_k^{\ell''} u_m^{\ell'''} . \quad \text{II.11.e}$$

Os coeficientes da expansão  $\phi_{ij\dots}^{\ell \ell' \dots}$  são chamados constantes de força ou parâmetros de acoplamento de ordem  $n$  e correspondem às derivadas de ordem  $n$  da energia potencial com relação aos deslocamentos, tomadas no ponto de equilíbrio  $\underline{\bar{R}}^{\ell}$ .

Assim

$$\phi_i^{\ell} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial u_i^{\ell}} \right)_0 ; \quad \text{II.12.a}$$

$$\phi_{ij}^{\ell\ell'} = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_i^{\ell} \partial u_j^{\ell'}} \right)_0 , \quad \text{II.12.b}$$

etc., onde 0 (zero) indica a posição de equilíbrio,  $u^{\ell} = u^{\ell'} = \dots = 0$ .

Fisicamente  $\phi_i^{\ell}$  significa a componente  $i$  da força sobre o átomo  $\ell$  quando todas as partículas estão em posição de equilíbrio;  $\phi_{ij}^{\ell\ell'}$   $u_j^{\ell'}$  é a força sobre o átomo  $\ell$  na direção  $i$  quando o átomo  $\ell'$  se desloca de  $u_j^{\ell'}$ , de sua posição de equilíbrio na direção  $j$ ;  $\phi_{ijk}^{\ell\ell'\ell''}$   $u_j^{\ell'}$   $u_k^{\ell''}$  é a componente  $i$  da força sobre o átomo  $\ell$  quando o átomo  $\ell'$  se desloca de  $u_j^{\ell'}$  de sua posição de equilíbrio e o átomo  $\ell''$  de  $u_k^{\ell''}$ ; e sucessivamente.

Para um cristal infinito a energia potencial, Eq. II.10, perde o seu significado físico pois torna-se infinitamente grande. Além disso, tratamos na realidade com cristais de dimensões finitas. Os cristais finitos apresentam condições particulares próximo às superfícies livres originando efeitos de superfície, que no entanto são irrelevantes na discussão de características internas. Esses efeitos podem ser evitados considerando a rede como se estendendo infinitamente em todas as direções, e estabelecendo um volume de periodicidade  $V$  que consiste de  $N$  células unitárias, resultando num número finito de graus de liberdade ( $3N$ ), e numa repetição periódica dos processos físicos. São as chamadas condições de contorno periódicas.

### II.3 Propriedades das Constantes de Força

O conhecimento em detalhe da função energia potencial  $\phi(R^{\ell})$  nos permite obter de imediato as diversas constantes de força de suas expressões gerais. Entretanto, a função energia potencial é bem definida para poucos casos.

O emprego das propriedades de simetria e invariância que relacionam as constantes de força, e que não estão vinculadas a qualquer forma específica de potencial, nos permite reduzir o número de parâmetros independentes. O número de constantes de força independentes é determinado através do uso das relações que estabeleceremos a seguir.

#### a) Permutação de Índices

Os parâmetros de acoplamento são invariantes frente a permutação de índices  $i, j, \dots$ :

$$\phi_{ij}^{\ell\ell'} = \phi_{ji}^{\ell'\ell} \quad \text{II.13.a}$$

$$\phi_{ijk}^{\ell\ell'\ell''} = \phi_{ikj}^{\ell\ell''\ell'} = \phi_{kji}^{\ell''\ell'\ell} = \dots \quad \text{II.13.b}$$

Esta propriedade é facilmente verificável já que os parâmetros de acoplamento são definidos como derivadas de ordem  $n$  da energia potencial.

b) Invariancia da energia potencial sob translação, rotação e reflexão

Como a energia potencial  $\phi$  é um escalar, apresenta propriedades de invariancia sob translação, rotação e reflexão. Isso significa que  $\phi$  deve ser função somente de distâncias relativas entre os átomos. Para deslocamentos rígidos de toda rede a energia potencial permanece invariante se esses deslocamentos estão referidos a um sistema cartesiano que é orientado similarmente ao cristal.

Supomos uma operação genérica  $D$ , formada por uma rotação arbitrária  $\Omega$  e uma translação  $\underline{T}$ , que atuando em  $\underline{R}^l$  resulta

$$D\underline{R}^l = \Omega\underline{R}^l + \underline{T} \quad \text{II.14}$$

Ou, na forma de componentes

$$(D\underline{R}^l)_i = \sum_j \Omega_{ij} x_j^l + T_i \quad \text{II.15}$$

A condição de invariancia da energia potencial é expressa por

$$D\phi(\dots \underline{R}^l \dots) = \phi(\dots D\underline{R}^l \dots) = \phi(\dots \underline{R}^l \dots) \quad \text{II.16}$$

As constantes de força presentes na expansão de  $\phi(\underline{R}^l)$  são tensores de ordem  $n$  e obedecem as transformações de tensores sujeitas à simetria da rede, isto é, para rotações puras,

$$\Omega \phi \left\{ \begin{matrix} \underline{l}_1 \dots \underline{l}_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\} = \sum_{j'_1 \dots j'_n} \Omega_{j_1 j'_1} \dots \Omega_{j_n j'_n} \phi \left\{ \begin{matrix} \underline{l}_1 \dots \underline{l}_n \\ j'_1 \dots j'_n \end{matrix} \right\} \quad \text{II.17}$$

sendo  $\Omega$  uma rotação infinitesimal, expressa por  $\Omega = 1 + \omega$ , com  $\omega_{j_1 j'_1} = -\omega_{j'_1 j_1}$  (antisimétrica). Assim

$$\begin{aligned} \Omega \phi \left\{ \begin{matrix} \underline{l}_1 \dots \underline{l}_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\} &= \sum_{j'_1 \dots j'_n} (\delta_{j_1 j'_1} \delta_{j_2 j'_2} \dots \delta_{j_n j'_n} + \delta_{j_2 j'_2} \dots \delta_{j_n j'_n} \omega_{j_1 j'_1} + \\ &+ \delta_{j_1 j'_1} \delta_{j_3 j'_3} \dots \delta_{j_n j'_n} \omega_{j_2 j'_2} + \dots + \delta_{j_1 j'_1} \times \\ &\times \delta_{j_2 j'_2} \dots \delta_{j_{n-1} j'_{n-1}} \omega_{j_n j'_n} + O(\omega^2)) \phi \left\{ \begin{matrix} \underline{l}_1 \dots \underline{l}_n \\ j'_1 \dots j'_n \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad \text{II.18}$$

Considerando apenas termos lineares em  $\omega$ , resulta

$$\Omega \phi \left\{ \begin{matrix} \underline{l}_1 \dots \underline{l}_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\} = \phi \left\{ \begin{matrix} \underline{l}_1 \dots \underline{l}_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\} + \sum_{\rho=1}^n \sum_{j'_\rho} \omega_{j_\rho j'_\rho} \phi \left\{ \begin{matrix} \underline{l}_1 \dots \underline{l}_\rho \dots \underline{l}_n \\ j_1 \dots j'_\rho \dots j_n \end{matrix} \right\} \quad \text{II.19}$$

A condição de invariância nos permite escrever a expressão

$$\Omega \phi \left\{ \begin{matrix} \underline{l}_1 \dots \underline{l}_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\} = \phi \left\{ \begin{matrix} \Omega \underline{l}_1 \dots \Omega \underline{l}_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\} \quad \text{II.20}$$

Lembrando que,

$$[\Omega \underline{l}]_i = \sum_j \Omega_{ij} l_j = \sum_j (\delta_{ij} + \omega_{ij}) l_j = l_i + \sum_j \omega_{ij} l_j, \quad \text{II.21}$$

e chamando

$$P_i = \sum_j \omega_{ij} l_j, \text{ segue}$$

$$\Omega \phi \left\{ \begin{matrix} l_1 \cdots l_n \\ j_1 \cdots j_n \end{matrix} \right\} = \phi \left\{ \begin{matrix} l_1 + P_1 \cdots l_n + P_n \\ j_1 \cdots j_n \end{matrix} \right\} \quad \text{II.22}$$

Expandindo o segundo termo da expressão acima até segunda ordem, de forma análoga à expansão da energia potencial, resulta

$$\phi \left\{ \begin{matrix} l_1 + P_1 \cdots l_n + P_n \\ j_1 \cdots j_n \end{matrix} \right\} = \phi \left\{ \begin{matrix} l_1 \cdots l_n \\ j_1 \cdots j_n \end{matrix} \right\} + \sum_{j_{n+1}} \phi \left\{ \begin{matrix} l_1 \cdots l_{n+1} \\ j_1 \cdots j_{n+1} \end{matrix} \right\} P_{j_{n+1}} \quad \text{II.23}$$

como  $P_{j_{n+1}} = \sum_j \omega_{j_{n+1}j} l_j$ , e  $\omega_{j_{n+1}j} = -\omega_{jj_{n+1}}$ , comparando as expressões II.19 e II.23 temos

$$\sum_{\rho=1}^n \sum_{j'_\rho} \omega_{j_\rho j'_\rho} \phi \left\{ \begin{matrix} l_1 \cdots l_\rho \cdots l_n \\ j_1 \cdots j'_\rho \cdots j_n \end{matrix} \right\} = - \sum_{j_{n+1}} \phi \left\{ \begin{matrix} l_1 \cdots l_{n+1} \\ j_1 \cdots j_{n+1} \end{matrix} \right\} \omega_{jj_{n+1}} l_j \quad \text{II.24}$$

chamando  $j_{n+1} = j'$ , podemos escrever finalmente

$$\sum_{jj'} \omega_{jj'} \left[ \sum_{l_{n+1}} l_{j'} \phi \left\{ \begin{matrix} l_1 \cdots l_{n+1} \\ j_1 \cdots j' \end{matrix} \right\} + \sum_{\rho=1}^n \sum_{j'_\rho} \phi \left\{ \begin{matrix} l_1 \cdots l_\rho \cdots l_n \\ j_1 \cdots j'_\rho \cdots j_n \end{matrix} \right\} \delta_{jj_\rho} \delta_{j',j'_\rho} \right] = 0 \quad \text{II.25}$$

Esta expressão evidencia a relação entre constantes de força de ordem  $n$  e ordem  $(n+1)$ , estabelecida pela invariância rotacional, resultando numa interdependência entre as constantes de força de diferentes ordens.

Particularizando para  $n = 0, 1, 2$  a expressão acima, que impõe simetria em  $j$  e  $j'$ , temos

$$\sum_{\ell} \phi_j^{\ell} \ell_j = 0, \rightarrow n=0, \quad \text{II.26.a}$$

$$\sum_{\ell} \phi_{ij}^{\ell\ell'} \ell_j + \phi_j^{\ell} \delta_{ij} = 0, \rightarrow n=1, \quad \text{II.26.b}$$

$$\sum_{\ell''} \phi_{ikj'}^{\ell\ell'\ell''} \ell_j + \phi_{j'k}^{\ell\ell'} \delta_{ij} + \phi_{ij'}^{\ell\ell'} \delta_{kj} = 0, \rightarrow n=2 \quad \text{II.26.c}$$

As translações infinitesimais, cujo deslocamento é dado por  $\vec{T} = \vec{\xi}$ , e que é o mesmo para todos os átomos, mantêm invariantes as constantes de força de qualquer ordem, e uma análise análoga a que fizemos com as rotações infinitesimais mostra que

$$\sum_{\substack{\ell_{n+1} \\ j_{n+1}}} \phi \left\{ \begin{matrix} \ell_1 \dots \ell_{n+1} \\ j_1 \dots j_{n+1} \end{matrix} \right\} t_{j_{n+1}} = 0 \quad \text{II.27}$$

e, como  $t_j$  é arbitrário, para  $n = 0, 1, 2$  resulta

$$\sum_{\ell} \phi_i^{\ell} = 0 \rightarrow n=0 \quad \text{II.28.a}$$

$$\sum_{\ell} \phi_{ij}^{\ell\ell'} = 0 \rightarrow n=1 \quad \text{II.28.b}$$

$$\sum_{\ell''} \phi_{ijk}^{\ell \ell' \ell''} = 0 \rightarrow n=2 \quad \text{II.28.c}$$

estabelecendo-se assim outra propriedade das constantes de força.

c) Operações de simetria da rede cristalina

Consideremos agora o conjunto das operações  $S$ , sob as quais a energia potencial é invariante, pois transformam a rede em si mesma. Estas transformações  $S$  levam as posições de equilíbrio  $\underline{\bar{R}}^{\ell}$  à posições de equilíbrio equivalentes  $\underline{\bar{R}}^{\ell'}$ , ou seja

$$S\underline{\bar{R}}^{\ell} = \Omega \underline{\bar{R}}^{\ell} + \underline{T} = \underline{\bar{R}}^{\ell'} \quad \text{II.29}$$

A condição de invariância da energia potencial impõe que

$$\phi(\dots S\underline{\bar{R}}^{\ell} \dots) = \phi(\dots \underline{\bar{R}}^{\ell} \dots) \quad \text{II.30}$$

então

$$\phi(\dots \underline{\bar{R}}^{\ell'} + \Omega \underline{u}^{\ell} \dots) = \phi(\dots \underline{\bar{R}}^{\ell} + \underline{u}^{\ell} \dots) \quad \text{II.31}$$

Novamente podemos expandir ambos os membros da equação acima em potências dos respectivos deslocamentos, e igualar termos de mesma ordem na expansão. Assim

$$\begin{aligned} \Phi_0(\dots \bar{R}^{\ell} \dots) + \sum_{\substack{j_1 \\ \ell_1}} \phi_{j_1}^{\ell_1} u_{j_1}^{\ell_1} + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{j_1 j_2 \\ \ell_1 \ell_2}} \phi_{j_1 j_2}^{\ell_1 \ell_2} u_{j_1}^{\ell_1} u_{j_2}^{\ell_2} + \dots = \\ \Phi_0(\dots \bar{R}^{\ell'} \dots) + \sum_{\substack{j_1 j_1' \\ \ell_1'}} \phi_{j_1 j_1'}^{\ell_1'} \Omega_{j_1' j_1} u_{j_1}^{\ell_1} + \\ \frac{1}{2!} \sum_{\substack{j_1 j_2 \\ \ell_1 \ell_2}} \phi_{j_1 j_2}^{\ell_1' \ell_2'} \Omega_{j_1' j_1} \Omega_{j_2' j_2} u_{j_1}^{\ell_1} u_{j_2}^{\ell_2} + \dots \end{aligned}$$

Então a relação entre as constantes de força originais e as transformadas fica

$$\sum_{j_1' \dots j_n'} \phi \left\{ \begin{matrix} \ell_1' \dots \ell_n' \\ j_1' \dots j_n' \end{matrix} \right\} \Omega_{j_1' j_1} \Omega_{j_2' j_2} \dots \Omega_{j_n' j_n} = \phi \left\{ \begin{matrix} \ell_1 \dots \ell_n \\ j_1 \dots j_n \end{matrix} \right\} \quad \text{II.32}$$

Esta relação nos permite obter as constantes de força relativas a cada vizinho de um átomo uma vez conhecida a matriz das constantes de força correspondente a este átomo e as matrizes de transformação geradoras de seus vizinhos.

#### d) Translação

Da condição de periodicidade da rede segue que adicionando um inteiro múltiplo dos vetores básicos da rede a todos os índices de células unitárias de um coeficiente, a energia potencial não se altera.

Esta operação é equivalente a uma translação da

rede como um todo, com  $\Omega = 1$  e  $\underline{T} = \bar{A}\underline{h}$ , com  $\underline{h}$  inteiro, e  $\bar{A}$  é a matriz construída a partir dos três vetores básicos da rede ( $\bar{A}_{ij} = \bar{a}_i^j$ ).

As constantes de força não se alteram em virtude da invariância da energia potencial frente a uma translação da rede como um todo.

Então, segue

$$\phi \left\{ \begin{array}{c} \underline{l}_1 + \underline{h} \dots \underline{l}_n + \underline{h} \\ j_1 \dots j_n \end{array} \right\} = \phi \left\{ \begin{array}{c} \underline{l}_1 \dots \underline{l}_n \\ j_1 \dots j_n \end{array} \right\} \quad \text{II.33}$$

Para  $n=1$ , temos

$$\phi_i^{\underline{l}} = \phi_i^{\underline{l} + \underline{h}}, \quad \underline{h} \text{ arbitrário} \quad \text{II.34.a}$$

quando  $\underline{h} = -\underline{l}$

$$\phi_i^{\underline{l}} = \phi_i^0 \quad \text{II.34.b}$$

donde, as constantes de força de primeira ordem são independentes de  $\underline{l}$ .

Para  $n=2$

$$\phi_{ij}^{\underline{l} \underline{m}} = \phi_{ij}^{\underline{l} + \underline{h} \quad \underline{m} + \underline{h}}, \quad \underline{h} \text{ arbitrário} \quad \text{II.35.a}$$

$$\phi_{ij}^{\underline{l} \underline{m}} = \begin{cases} \phi_i^{\underline{l} - \underline{m}} \phi_j^0, & \text{com } \underline{h} = -\underline{m} \\ \phi_i^0 \phi_j^{\underline{m} - \underline{l}}, & \text{com } \underline{h} = -\underline{l} \end{cases} \quad \text{II.35.b}$$

As constantes de força de segunda ordem dependem

somente de separações relativas entre os dois átomos envolvidos.

Para  $n = 3$

$$\phi_{ijk}^{\ell \ m \ n} = \phi_{i \ j \ k}^{\ell + h \ m + h \ n + h}, \quad \text{para } h \text{ arbitrário} \quad \text{II.36.a}$$

$$\phi_{ijk}^{\ell \ m \ n} = \begin{cases} \phi_{i \ j \ k}^{\ell - n \ m - n \ 0}, & \text{com } h = -n \\ \phi_{i \ j \ k}^{\ell - m \ 0 \ n - m}, & \text{com } h = -m \\ \phi_{i \ j \ k}^{0 \ m - \ell \ n - \ell}, & \text{com } h = -\ell \end{cases} \quad \text{II.36.b}$$

As constantes de força dependem das separações relativas  $\ell - m$ ,  $m - n$ , etc.

Todas as relações obtidas neste capítulo são válidas independente do conhecimento da energia potencial, pois são baseadas em propriedades de simetria e invariância que devem se verificar para uma teoria fisicamente consistente.

Para a determinação do número de constantes de força independentes utilizamos todas as operações de simetria que mantêm invariante o conjunto de pontos ao qual se refere a constante de força.

Nos capítulos que seguem faremos estas determinações.

## III - MODELO HARMÔNICO

III.1 Aproximação Harmônica

A dinâmica das vibrações dos átomos em um sólido pode ser discutida em termos da aproximação harmônica, que consiste em considerarmos, na expansão da energia potencial, Eq. II.10, termos até segunda ordem nos deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio.

Temos então a energia potencial dada por

$$\phi_H = \phi_0 + \sum_{\ell\alpha} \phi_\alpha^\ell u_\alpha^\ell + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} \phi_{\alpha\beta}^{\ell\ell'} u_\alpha^\ell u_\beta^{\ell'} \quad \text{III.1}$$

onde o primeiro termo é o termo constante, o termo  $\phi_\alpha^\ell$  é a componente  $\alpha$  da força sobre o átomo  $\ell$  quando todos os  $u_\alpha^\ell$  são nulos. Como a força sobre cada partícula deve ser nula quando todos os deslocamentos são nulos (configuração de equilíbrio microscópica), segue que  $\phi_\alpha^\ell = 0$ , e cada termo da primeira soma se anula. Além disso, como no nosso modelo de cristal cada átomo ocupa um ponto de rede, os quais são equivalentes, as forças atuando em cada átomo serão as mesmas, o que nos permite escrever  $\phi_\alpha^\ell = \phi_\alpha^0$ . A simetria do cristal nos assegura a existência de tantos valores positivos quantos negativos de  $u_\alpha^\ell$ , resultando numa média nula, e o termo de primeira ordem se anula.

A energia potencial harmônica fica então reduzida a

$$\phi_H = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} \phi_{\alpha\beta}^{\ell\ell'} u_\alpha^\ell u_\beta^{\ell'} \quad \text{III.2}$$

onde não consideramos o termo constante  $\phi_0$ .

O Hamiltoniano harmônico fica expresso por

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\ell\alpha} M (\dot{u}_\alpha^\ell)^2 + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{\ell\ell' \\ \alpha\beta}} \phi_{\alpha\beta}^{\ell\ell'} u_\alpha^\ell u_\beta^{\ell'} \quad \text{III.3}$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética, sendo M a massa do átomo.

Conhecendo o Hamiltoniano estamos em condições de resolver as equações de movimento do conjunto de átomos. O termo de energia cinética é a soma de energias associadas com o movimento de cada partícula, e cada elemento desta soma envolve somente um átomo e uma direção.

Já a contribuição da energia potencial não é expressa de forma tão simples porque envolve deslocamentos de dois átomos distintos do cristal, o somatório constituindo-se de termos cruzados.

Das equações de movimento de Lagrange obtemos

$$M \ddot{u}_\alpha^\ell = - \sum_{\ell'} \phi_{\alpha\beta}^{\ell\ell'} u_\beta^{\ell'} \quad \text{III.4}$$

A expressão acima representa um sistema de equações diferenciais lineares acopladas, infinitas em número. Desejamos encontrar um sistema de coordenadas no qual as equações não apresentem termos cruzados, ou seja, queremos substituir os  $u_\alpha^\ell$  por outro conjunto de coordenadas. Se existir um sistema tal que desacople as equações, não havendo termos cruzados, esse sistema será constituído de coordenadas normais.

### III.2 Modos Normais de Vibração

Supomos o cristal dividido em macrocélulas,  $L$  em cada direção de forma que  $L^3 = N$  células. A condição de periodicidade translacional da rede impõe que o movimento seja o mesmo para cada macrocélula. Desta maneira podemos esperar para solução da Eq. III.4 uma expressão do tipo onda plana [4].

Escrevemos então

$$u_{\alpha}^{\ell} = \sum_{\underline{q}} \frac{u_{\alpha}(\underline{q})}{M^{1/2}} \exp i(\underline{q} \cdot \underline{r}^{\ell} - \omega(\underline{q})t) \quad \text{III.5}$$

onde  $\underline{q}$  é vetor de onda.

Substituindo a expressão acima nas equações de movimento III.4, temos

$$\omega^2(\underline{q}) u_{\alpha}(\underline{q}) = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\underline{q}) u_{\beta}(\underline{q}) \quad \text{III.6}$$

com

$$D_{\alpha\beta}(\underline{q}) = \frac{1}{M} \sum_{\ell} \phi_{\alpha\beta}^{\ell\ell'} \exp i\underline{q} \cdot (\underline{r}^{\ell} - \underline{r}^{\ell'}) \quad \text{III.7}$$

Verificamos que  $D_{\alpha\beta}(\underline{q})$  depende de  $\underline{r}^{\ell} - \underline{r}^{\ell'}$ , ou seja, da distância relativa entre os átomos envolvidos. Isto nos permite fazer  $\underline{r}^{\ell} = 0$ , usando a propriedade translacional vista no Capítulo II.

Ficamos então com

$$D_{\alpha\beta}(\underline{q}) = \frac{1}{M} \sum_{\ell} \phi_{\alpha\beta}^{0\ell'} e^{i\underline{q} \cdot \underline{r}^{\ell'}} \quad \text{III.8}$$

Supomos agora que  $u_\alpha(\underline{q})$  está relacionado com uma quantidade  $e_\alpha(\underline{q})$  através de um fator constante. Fazemos a substituição de  $u_\alpha(\underline{q})$  por  $e_\alpha(\underline{q})$  na Eq. III.6 e escrevemos a equação matricial

$$\omega^2(\underline{q})e(\underline{q}) = D(\underline{q})e(\underline{q}) \quad \text{III.9}$$

sendo que  $e(\underline{q})$  é um vetor e  $D(\underline{q})$  constitui uma matriz  $3 \times 3$ .

A substituição de coordenadas efetuada através da Eq. III.5 em III.4 nos permitiu reduzir o número infinito de equações iniciais a um sistema de três equações lineares homogêneas. O determinante dos coeficientes deve ser nulo para que o sistema tenha solução.

Assim, temos a equação determinantal

$$|D_{\alpha\beta}(\underline{q}) - \omega^2(\underline{q})\delta_{\alpha\beta}| = 0 \quad \text{III.10}$$

A Eq. III.10 é uma equação de terceira ordem em  $\omega^2$  e, podemos indicar as três soluções por  $\omega^2(\underline{q}, j)$ , com  $j = 1, 2, 3$ . A cada valor de  $\omega^2(\underline{q}, j)$  em III.6 corresponde um conjunto de valores para  $e_\alpha(\underline{q})$  que designaremos por  $e_\alpha(\underline{q}, j)$ . Desta maneira reescrevemos as equações III.6 e III.10 na forma

$$\omega^2(\underline{q}, j)e_\alpha(\underline{q}, j) = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\underline{q})e_\beta(\underline{q}, j) \quad \text{III.11}$$

e

$$|D_{\alpha\beta}(\underline{q}) - \omega^2(\underline{q}, j)\delta_{\alpha\beta}| = 0 \quad \text{III.12}$$

A matriz  $D(\underline{q})$  é usualmente chamada matriz dinâmica. Vemos que a equação III.11 é uma equação de autovalores, com os  $e_{\alpha}(\underline{q},j)$  sendo autovetores da matriz dinâmica, representando a polarização do modo  $(\underline{q},j)$ , ou seja, descrevendo a orientação das vibrações atômicas referentes a um dado modo definido por  $\underline{q}$  e  $j$ . Os autovalores desse sistema serão as frequências do modo normal. No caso harmônico os modos normais são os modos harmônicos caracterizados por um vetor de onda  $\underline{q}$ . Considerando o sistema com  $N$  átomos, o número de modos normais fica sendo  $3N$ .

Os autovetores devem satisfazer as condições de ortonormalidade e clausura

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha}(\underline{q}j) e_{\alpha}(\underline{q}j') = \delta_{jj'} \quad \text{III.13.a}$$

$$\sum_j e_{\alpha}(\underline{q}j) e_{\beta}(\underline{q}j) = \delta_{\alpha\beta} \quad \text{III.13.b}$$

para que se determine um conjunto consistente de autovetores.

A expressão III.5, que descreve as vibrações no cristal, pode ser escrita em termos de segunda quantização [13,14], ficando então

$$u_{\alpha}^{\ell} = \sum_{\underline{q}j} \left( \frac{\hbar}{2\omega(\underline{q}j)NM} \right)^{1/2} e(\underline{q}j) A(\underline{q}j) \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}^{\ell}) \quad \text{III.14}$$

onde

$$A(\underline{q}j) = a(\underline{q}j) + a^{\dagger}(-\underline{q}j) \quad \text{III.15}$$

sendo  $a$  e  $a^{\dagger}$  respectivamente os operadores quânticos de des-

truição e criação.

A transformação III.14 aplicada ao Hamiltoniano, Eq. III.3, resulta

$$H = \sum_{\underline{qj}} \hbar\omega(\underline{qj}) \left[ a^\dagger(\underline{qj}) a(\underline{qj}) + \frac{1}{2} \right] \quad \text{III.16}$$

Aqui podemos notar que uma descrição quântica revela que os modos normais são quantizados e cada quantum do modo normal é chamado de fonon. Os operadores  $a$  e  $a^\dagger$  são, então, operadores de destruição e criação de fonons. Assim os  $3N$  pares de operadores correspondem a  $3N$  fonons. O fonon está associado à energia do modo normal do sistema em vibração, que é o cristal em questão. Esta energia dos modos normais é distribuída através do cristal no espaço real, mas é localizada no espaço definido por  $\underline{q}$  e  $j$ .

### III.3 Determinação das Matrizes de Força

Como vimos os modos de vibração do cristal são diretamente relacionados com as constantes de força interatômicas. Um estudo desses modos nos permite obter informações sobre as constantes de força.

Estudaremos agora a relação entre a dinâmica e as constantes de força interatômicas do sólido. O cristal que estamos analisando possui um átomo por célula unitária. Na seção anterior vimos que a relação entre as frequências dos modos

normais de vibração do sólido e as constantes de força é expressa pela equação determinantal:

$$\left| D_{\alpha\beta}(\underline{q}) - \omega^2(\underline{q}, j) \delta_{\alpha\beta} \right| = 0$$

onde  $\underline{q}$  é o vetor de onda do modo propagado. O termo  $D_{\alpha\beta}(\underline{q})$  é chamado elemento da matriz dinâmica e sua relação com as derivadas segundas da função energia potencial  $\phi$  está expressa na Eq. III.8.

Para um dado par de átomos, as quantidades  $\phi_{\alpha\beta}$  são chamadas constantes de força e a correspondente matriz  $3 \times 3$  é dada por

$$\begin{pmatrix} \phi_{\alpha\alpha} & \phi_{\alpha\beta} & \phi_{\alpha\gamma} \\ \phi_{\beta\alpha} & \phi_{\beta\beta} & \phi_{\beta\gamma} \\ \phi_{\gamma\alpha} & \phi_{\gamma\beta} & \phi_{\gamma\gamma} \end{pmatrix} \quad \text{III.17}$$

Esta matriz é chamada matriz das constantes de força ou matriz de força.

Considerando uma operação de simetria  $\Omega$ , que mantém a estrutura de equilíbrio invariante, sabemos pelas relações do Capítulo II que podemos escrever

$$\phi_{\alpha\beta}^{\ell\ell'} = \sum_{\alpha'\beta'} \phi_{\alpha'\beta'}^{\Omega(\ell)\Omega(\ell')} \Omega_{\alpha'\alpha} \Omega_{\beta'\beta} \quad \text{III.18}$$

que na forma matricial fica

$$\phi^{\ell\ell'} = \Omega \cdot \phi^{\Omega(\ell)\Omega(\ell')} \cdot \Omega \quad \text{III.19}$$

ou ainda

$$\phi^{\Omega}(\ell)\Omega(\ell') = \Omega \phi^{\ell\ell'} \Omega' \quad \text{III.20}$$

onde  $\Omega'$  é a matriz transposta de  $\Omega$ ,  $(\Omega')_{\alpha\beta} = (\Omega)_{\beta\alpha}$ , e  $\Omega'\Omega = 1$  para rotações.

Analisemos primeiramente o caso do cubo simples, considerando a interação do ponto  $(0,0,0)$  com o ponto  $(1,0,0)$ , e determinando a correspondente matriz de força. A partir de convenientes transformações de simetria podemos obter as matrizes de força para os outros cinco primeiros vizinhos, representados na Figura III.1.

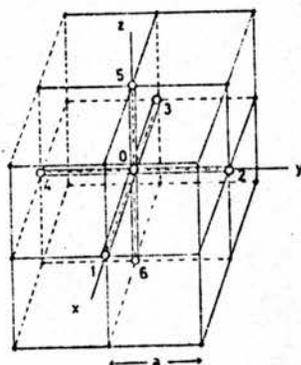


FIGURA III.1 - Posição dos seis primeiros vizinhos do cubo simples

Temos então na forma geral

$$\phi^{(0,0,0)(1,0,0)} = \begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{pmatrix} \quad \text{III.21}$$

Usando argumentos de simetria verificaremos que esta matriz resultará grandemente simplificada.

Sabendo que uma operação de simetria da rede transforma a rede em si mesma, devemos esperar que a matriz de força também se transforme de uma maneira definida sob operações de simetria.

Consideremos, por exemplo, uma rotação de  $90^\circ$  no sentido anti-horário em torno do eixo X. Esta operação leva o ponto  $(0,0,1)$  ao ponto  $(0,-1,0)$ , ou seja

$$\Omega \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{III.22}$$

Ao mesmo tempo da Eq. III.20 que é a própria expressão da lei de transformação de tensores de segunda ordem, temos

$$\phi(0,0,0)(0,-1,0) = \Omega \phi(0,0,0)(0,0,1) \Omega' \quad \text{III.23}$$

A matriz  $\Omega$  que representa esta rotação é dada por

$$\Omega = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{III.24}$$

pois leva  $x \rightarrow x$ ,  $y \rightarrow z$ ,  $z \rightarrow -y$ .

Mas observemos que esta operação deixa os átomos  $(0,0,0)$  e  $(1,0,0)$  invariantes, o que nos permite escrever

$$\phi^{(0,0,0)}(1,0,0) = \Omega \phi^{(0,0,0)}(1,0,0) \Omega' \quad \text{III.26}$$

ou mais explicitamente

$$\begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

assim

$$\begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{13} & -\phi_{12} \\ \phi_{21} & \phi_{33} & -\phi_{32} \\ -\phi_{21} & -\phi_{23} & \phi_{22} \end{pmatrix}$$

o que nos dá as relações

$$\phi_{22} = \phi_{33}$$

$$\phi_{12} = \phi_{13} = -\phi_{12} \rightarrow \phi_{12} = \phi_{13} = 0$$

$$\phi_{23} = -\phi_{32}$$

$$\phi_{31} = -\phi_{21}$$

Chamamos, para simplificar

$$\phi_{11} = \alpha_1 ; \quad \phi_{22} = \beta_1 ; \quad \phi_{21} = \sigma_1 ; \quad \phi_{23} = \gamma_1$$

e a matriz das constantes de força fica

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ \sigma_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ -\sigma_1 & -\gamma_1 & \beta_1 \end{pmatrix}$$

Considerando agora a operação de simetria de reflexão em relação ao plano  $xy$ , temos a seguinte matriz de transformação

$$\Omega = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{III.27}$$

A qual leva  $x \rightarrow x$ ,  $y \rightarrow y$ ,  $z \rightarrow -z$ . Novamente, não temos alteração na relação entre os pontos  $(0,0,0)$  e  $(1,0,0)$ , que ficam invariantes sob esta segunda operação.

Podemos escrever

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ \sigma_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ -\sigma_1 & -\gamma_1 & \beta_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ \sigma_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ -\sigma_1 & -\gamma_1 & \beta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

logo

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ \sigma_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ -\sigma_1 & -\gamma_1 & \beta_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ \sigma_1 & \beta_1 & -\gamma_1 \\ \sigma_1 & \gamma_1 & \beta_1 \end{pmatrix}$$

Resulta que  $\sigma_1 = -\sigma_1 \rightarrow \sigma_1 = 0$ ;  $\gamma_1 = -\gamma_1 \rightarrow \gamma_1 = 0$ ; e a matriz de força para os pontos  $(0,0,0)$  e  $(1,0,0)$  é final-

mente

$$\phi^{(0,0,0)(1,0,0)} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_1 \end{pmatrix} \quad \text{III.28}$$

A partir desta matriz podemos encontrar as matrizes de força correspondentes aos demais primeiros vizinhos, pois as transformações

$$\{x', y', z'\} = \{\pm x, \pm y, \pm z\} \quad \text{III.29}$$

geram os diversos primeiros vizinhos do cubo simples. Construímos, então, as respectivas matrizes de transformação e obtivemos as diversas matrizes de força para os primeiros vizinhos, o que pode ser visto na Tabela I.

Se, no entanto, a interação entre os pontos  $(0,0,0)$  e  $(1,0,0)$  for descrita por um potencial central, qualquer rotação de um ângulo  $\theta$  em torno do eixo X deixará a matriz  $\phi^{(0,0,0)(1,0,0)}$  invariante, tal rotação pode ser escrita como

$$\Omega = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \text{sen}\theta \\ 0 & -\text{sen}\theta & \cos\theta \end{pmatrix}$$

Com esta operação  $\Omega$  e utilizando a eq. III.26, se obtém facilmente que  $\beta_1 = 0$ .

PAR	$\Omega$	$\Omega'$	$\phi_{\alpha\beta}^{col'}$
$(0, 0, 0)$ $(1, 0, 0)$			$\begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_1 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(-1, 0, 0)$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_1 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(0, 1, 0)$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_1 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(0, -1, 0)$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_1 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(0, 0, 1)$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(0, 0, -1)$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_1 \end{pmatrix}$

TABELA I

Com o objetivo de representar pictoricamente as constantes de força, imaginamos um esquema que em muitos casos favorece a visualização das simetrias. Para o par de pontos  $(0,0,0)$  e  $(1,0,0)$  temos os seguintes esquemas:

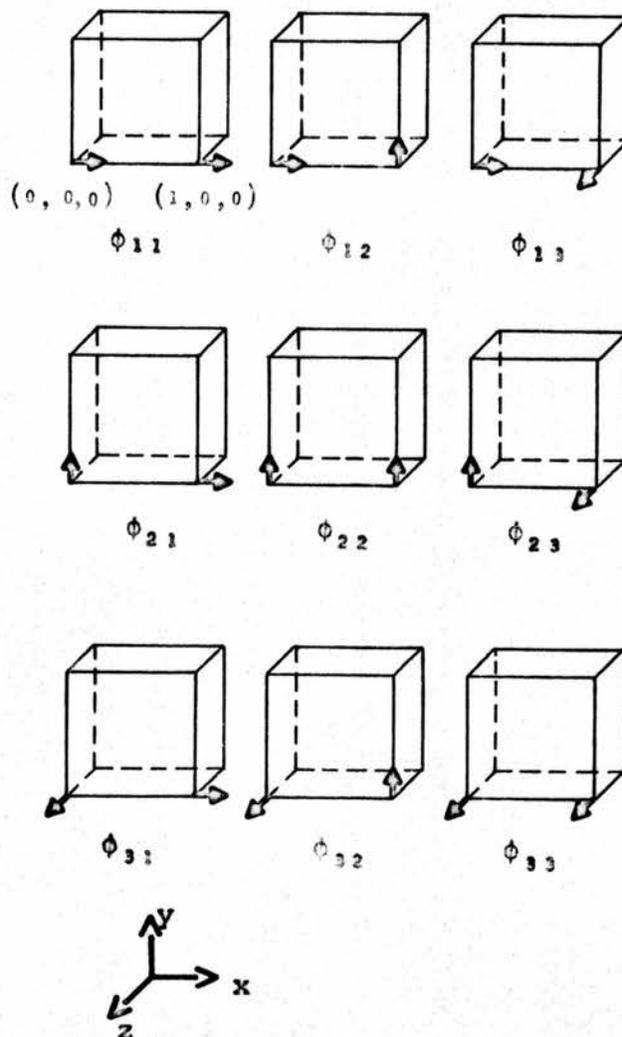


FIGURA III.2.a

A primeira operação de simetria usada, rotação de  $90^\circ$  em torno do eixo  $x$ , produz em nossos esquemas a seguinte configuração

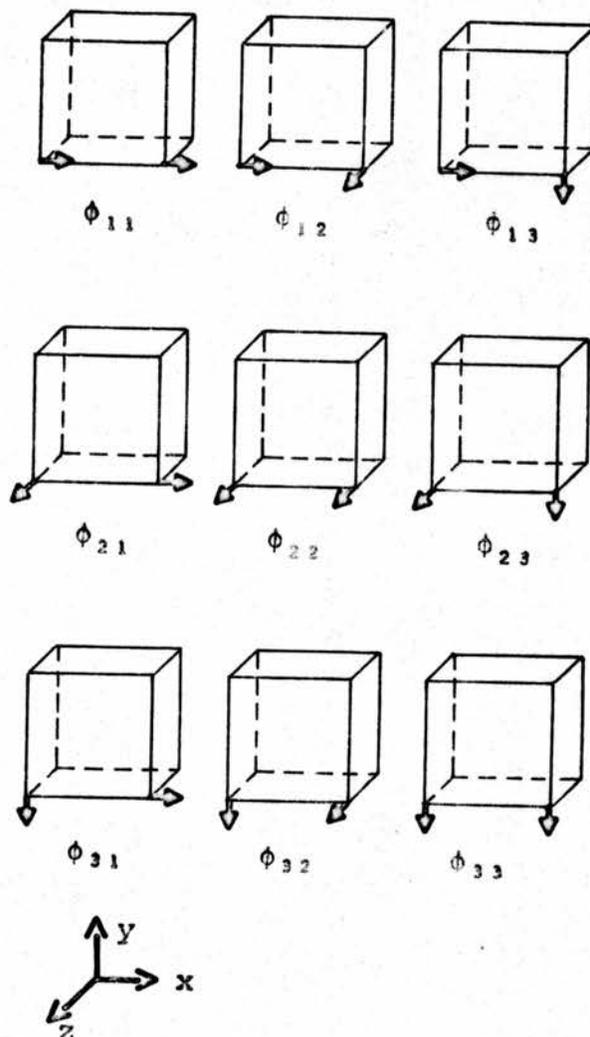


FIGURA III.2.b

Anulando  $\phi_{12}$ ,  $\phi_{13}$ ,  $\phi_{21}$  e  $\phi_{31}$ , que não mais apresentam simetria em relação ao plano frontal e da base, e estabelecendo as relações  $\phi_{23} = -\phi_{32}$ ,  $\phi_{22} = \phi_{33}$ , a segunda operação aplicada no esquema acima resulta na configuração

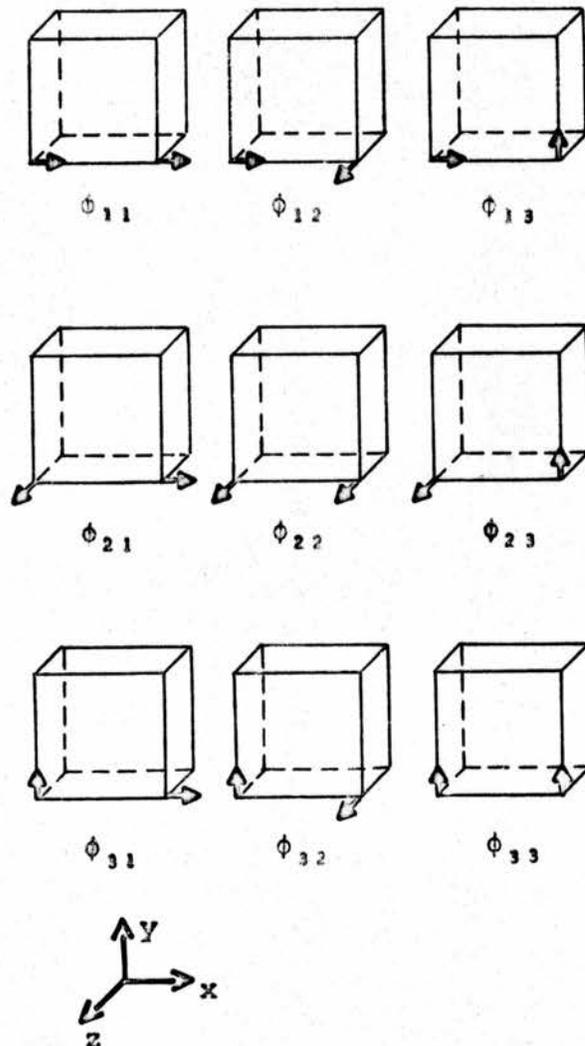


FIGURA III.2.c

Estabelecendo a relação  $\phi_{23} = \phi_{32}$ , resultando em tão que  $\phi_{23} = 0$ . Desta forma é possível determinar pictoricamente a matriz de força. No entanto, este procedimento só é conveniente para casos muito simples.

Já para os segundos vizinhos do cubo simples, que são em número de doze, se obtém outra matriz de força. Considere

ramos a interação do ponto  $(0,0,0)$  com o ponto  $(1,1,0)$ . Novamente, na forma geral temos

$$\phi^{(0,0,0)(1,1,0)} = \begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{pmatrix}$$

Usando a transformação  $(x,y,z) \rightarrow (y,x,-z)$ , dada pela matriz

$$\Omega = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{III.30}$$

que mantém os pontos  $(0,0,0)$  e  $(1,1,0)$  invariantes, obtemos:

$$\phi^{(0,0,0)(1,1,0)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Assim

$$\begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_{22} & \phi_{21} & -\phi_{23} \\ \phi_{12} & \phi_{11} & -\phi_{13} \\ -\phi_{32} & -\phi_{31} & \phi_{33} \end{pmatrix}$$

resulta

$$\phi_{(0,0,0)(1,1,0)} = \begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{12} & \phi_{11} & -\phi_{13} \\ \phi_{31} & -\phi_{31} & \phi_{33} \end{pmatrix}$$

Considerando ainda a transformação  $(x,y,z) \rightarrow (x,y,-z)$ , que também mantém os pontos  $(0,0,0)$  e  $(1,1,0)$  invariantes antes, e é representada por

$$\Omega = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{III.31}$$

obtemos

$$\begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{12} & \phi_{11} & -\phi_{13} \\ \phi_{31} & -\phi_{31} & \phi_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & -\phi_{13} \\ \phi_{12} & \phi_{11} & \phi_{13} \\ -\phi_{31} & \phi_{31} & \phi_{33} \end{pmatrix}$$

com o que  $\phi_{13} = \phi_{31} = 0$ . Chamando  $\phi_{11} = \alpha_2$ ,  $\phi_{12} = \beta_2$ ,  $\phi_{33} = \gamma_2$  temos finalmente a matriz das constantes de força relativa aos pontos  $(0,0,0)$  e  $(1,1,0)$

$$\phi_{(0,0,0)(1,1,0)} = \begin{pmatrix} \alpha_2 & \beta_2 & 0 \\ \beta_2 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_2 \end{pmatrix} \quad \text{III.32}$$

Resta obter as matrizes correspondentes aos demais segundos vizinhos do cubo simples, o que está mostrado na Tabela II.

PAR	$\Omega$	$\Omega'$	$\phi_{\alpha\beta}^{cl'}$
(0, 0, 0) (1, 1, 0)			$\begin{pmatrix} \alpha_2 & \beta_2 & 0 \\ \beta_2 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_2 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (-1, 1, 0)	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_2 & -\beta_2 & 0 \\ -\beta_2 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_2 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (1, -1, 0)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_2 & -\beta_2 & 0 \\ -\beta_2 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_2 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (-1, -1, 0)	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_2 & \beta_2 & 0 \\ \beta_2 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_2 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (1, 0, 1)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_2 & 0 & \beta_2 \\ 0 & \gamma_2 & 0 \\ \beta_2 & 0 & \alpha_2 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (-1, 0, 1)	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_2 & 0 & -\beta_2 \\ 0 & \gamma_2 & 0 \\ -\beta_2 & 0 & \alpha_2 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (1, 0, -1)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_2 & 0 & -\beta_2 \\ 0 & \gamma_2 & 0 \\ -\beta_2 & 0 & \alpha_2 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (-1, 0, -1)	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_2 & 0 & \beta_2 \\ 0 & \gamma_2 & 0 \\ \beta_2 & 0 & \alpha_2 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (0, 1, 1)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma_2 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \beta_2 \\ 0 & \beta_2 & \alpha_2 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (0, -1, 1)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma_2 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & -\beta_2 \\ 0 & -\beta_2 & \alpha_2 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (0, 1, -1)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma_2 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & -\beta_2 \\ 0 & -\beta_2 & \alpha_2 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (0, -1, -1)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma_2 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \beta_2 \\ 0 & \beta_2 & \alpha_2 \end{pmatrix}$

TABELA II

Os terceiros vizinhos do cubo simples são em número de oito. Para a obtenção das diversas matrizes de força partimos da interação entre o ponto  $(0,0,0)$  e o ponto  $(1,1,1)$ . Os terceiros vizinhos serão dados pelos pontos  $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ .

Realizando a transformação  $(x,y,z) \rightarrow (y,x,z)$ , dada por

$$\Omega = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{III.33}$$

temos

$$\phi^{(0,0,0)(1,1,1)} = \Omega \begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{21} & \phi_{22} & \phi_{23} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{pmatrix} \Omega'$$

Resulta

$$\phi^{(0,0,0)(1,1,1)} = \begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{12} & \phi_{11} & \phi_{13} \\ \phi_{31} & \phi_{31} & \phi_{33} \end{pmatrix}$$

Com a transformação  $(x,y,z) \rightarrow (x,z,y)$ , que também mantém os pontos  $(0,0,0)$  e  $(1,1,1)$  invariantes, e que é expressa pela matriz

$$\Omega = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{III.34}$$

obtemos

$$\begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{12} & \phi_{13} \\ \phi_{12} & \phi_{11} & \phi_{13} \\ \phi_{31} & \phi_{32} & \phi_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_{11} & \phi_{13} & \phi_{12} \\ \phi_{31} & \phi_{33} & \phi_{31} \\ \phi_{12} & \phi_{13} & \phi_{11} \end{pmatrix}$$

Assim temos,  $\phi_{11} = \phi_{33}$ ;  $\phi_{12} = \phi_{13} = \phi_{31}$ , e a matriz de força fica

$$\phi^{(0,0,0)(1,1,1)} = \begin{pmatrix} \alpha_3 & \beta_3 & \beta_3 \\ \beta_3 & \alpha_3 & \beta_3 \\ \beta_3 & \beta_3 & \alpha_3 \end{pmatrix} \quad \text{III.35}$$

onde fizemos,  $\phi_{11} = \alpha_3$  e  $\phi_{12} = \beta_3$ .

Analogamente aos casos anteriores se obtêm as matrizes de força para os sete outros terceiros vizinhos, o que é visto na Tabela III.

PAR	$\Omega$	$\Omega'$	$\begin{matrix} \alpha_3 \\ \beta_3 \end{matrix}$
$(0, 0, 0)$ $(1, 1, 1)$			$\begin{pmatrix} \alpha_3 & \beta_3 & \beta_3 \\ \beta_3 & \alpha_3 & \beta_3 \\ \beta_3 & \beta_3 & \alpha_3 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(-1, 1, 1)$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_3 & -\beta_3 & -\beta_3 \\ -\beta_3 & \alpha_3 & \beta_3 \\ -\beta_3 & \beta_3 & \alpha_3 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(1, -1, 1)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_3 & -\beta_3 & \beta_3 \\ -\beta_3 & \alpha_3 & -\beta_3 \\ \beta_3 & -\beta_3 & \alpha_3 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(1, 1, -1)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_3 & \beta_3 & -\beta_3 \\ \beta_3 & \alpha_3 & -\beta_3 \\ -\beta_3 & -\beta_3 & \alpha_3 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(-1, -1, 1)$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_3 & \beta_3 & -\beta_3 \\ \beta_3 & \alpha_3 & -\beta_3 \\ -\beta_3 & -\beta_3 & \alpha_3 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(-1, 1, -1)$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_3 & -\beta_3 & \beta_3 \\ -\beta_3 & \alpha_3 & -\beta_3 \\ \beta_3 & -\beta_3 & \alpha_3 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(1, -1, -1)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_3 & -\beta_3 & -\beta_3 \\ -\beta_3 & \alpha_3 & \beta_3 \\ -\beta_3 & \beta_3 & \alpha_3 \end{pmatrix}$
$(0, 0, 0)$ $(-1, -1, -1)$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha_3 & \beta_3 & \beta_3 \\ \beta_3 & \alpha_3 & \beta_3 \\ \beta_3 & \beta_3 & \alpha_3 \end{pmatrix}$

TABELA III

### III.4 Relações de Dispersão Harmônicas

Através da matriz dinâmica se obtêm as relações de dispersão, o que, em princípio, pode ser feito para qualquer direção especificada dentro da primeira zona de Brillouin e para qualquer rede.

Escrevemos a definição da matriz dinâmica, Eq. III.8, como

$$D_{\alpha\beta}(\underline{q}) = \frac{1}{M} \sum_{\underline{l}} \phi_{\alpha\beta}^{\underline{l}} \exp i\underline{q} \cdot \underline{l} \quad \text{III.36}$$

onde fizemos

$$\underline{l} = \underline{r}^{\underline{l}} = \ell_1 \underline{a}_1 + \ell_2 \underline{a}_2 + \ell_3 \underline{a}_3 \quad \text{III.37}$$

sendo  $\underline{a}_i$ , ( $i = 1, 2, 3$ ), os vetores unitários que constituem a rede, e  $\ell_i$  variando de zero ao comprimento da célula unitária, o qual muda conforme a rede que estivermos considerando; e  $\underline{q}$  é um vetor da rede recíproca expresso por

$$\underline{q} = t_1 \underline{b}_1 + t_2 \underline{b}_2 + t_3 \underline{b}_3 \quad \text{III.38}$$

sendo  $\underline{b}_i$  os vetores unitários característicos da rede recíproca e os  $t_i$  são inteiros.

Podemos agora exemplificar como se obtêm uma relação de dispersão.

Tomemos o caso de uma rede FCC com interação não-central com os primeiros vizinhos, e central com os segundos vizinhos. Para determinar as matrizes de força necessárias à so

lução devemos lembrar que há uma correspondência entre os primeiros vizinhos da rede FCC e os segundos vizinhos da rede SC, e dos segundos vizinhos do FCC com os primeiros vizinhos do SC.

Assim, as matrizes envolvidas serão

$$\phi_{\alpha\beta}^{000 \ 110} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix} \quad \text{III.39}$$

e

$$\phi_{\alpha\beta}^{000 \ 200} = \begin{pmatrix} \alpha' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{III.40}$$

A primeira matriz representa a interação não-central do ponto  $(0,0,0)$  com o primeiro vizinho do FCC, e a segunda matriz representa a interação central do ponto  $(0,0,0)$  com o segundo vizinho do FCC.

Necessitamos agora as matrizes de força referentes aos demais primeiros e segundos vizinhos, o que já calculamos e pode ser visto nas Tabelas II e I respectivamente.

Fazendo agora a transformada de Fourier conforme Eq. III.36, lembrando que no caso

$$\underline{l}^0 = (0,0,0) \ , \ \underline{l}^{10} = (a,a,0) \ , \ \underline{l}^{20} = (2a,0,0)$$

onde  $a$  é, por conveniência, a metade da aresta da célula unitária.

Temos então

$$D'_{\alpha\beta}(\underline{q}) = MD_{\alpha\beta}(\underline{q})$$

$$D'_{11}(\underline{q}) = \alpha \left\{ \left( e^{i(q_1 + q_2)a} + e^{-i(q_1 + q_2)a} \right) + \left( e^{i(q_1 - q_2)a} + e^{-i(q_1 - q_2)a} \right) + \left( e^{i(q_1 + q_3)a} + e^{-i(q_1 + q_3)a} \right) + \left( e^{i(q_1 - q_3)a} + e^{-i(q_1 - q_3)a} \right) \right\} + \gamma \left\{ \left( e^{i(q_2 + q_3)a} + e^{-i(q_2 + q_3)a} \right) + \left( e^{i(q_2 - q_3)a} + e^{-i(q_2 - q_3)a} \right) \right\} + \alpha' \left( e^{iq_1 2a} + e^{-iq_1 2a} \right)$$

Se chamarmos

$$\xi_i = aq_i, \quad C_i = \cos \xi_i, \quad S_i = \text{sen} \xi_i$$

podemos escrever

$$D'_{11}(\underline{q}) = 2\alpha \left\{ \cos(\xi_1 + \xi_2) + \cos(\xi_1 - \xi_2) + \cos(\xi_1 + \xi_3) + \cos(\xi_1 - \xi_3) \right\} + 2\gamma \left\{ \cos(\xi_2 + \xi_3) + \cos(\xi_2 - \xi_3) \right\} + 2\alpha' \cos \xi_1$$

e finalmente

$$D'_{11}(\underline{q}) = 4\alpha(C_1 C_2 + C_1 C_3) + 4\gamma C_2 C_3 + 2\alpha'(1 - 2S_1^2) \quad \text{III.41}$$

De forma análoga obtemos

$$D'_{12}(\underline{q}) = -4\beta S_1 S_2 \quad \text{III.42}$$

Na determinação dessas expressões não incluímos a contribuição do ponto  $\underline{0}$ .

Sabemos, da propriedade das matrizes de força, que mostra não haver força sobre um átomo como resultado de uma translação uniforme, que

$$\sum_{\ell} \phi_{\alpha\beta}^{\ell} = 0$$

e obtemos para o caso que estamos tratando

$$\phi_{11}^0 + 8\alpha + 4\gamma + 2\alpha' = 0 \rightarrow \phi_{11}^0 = -8\alpha - 4\gamma - 2\alpha'$$

$$\phi_{12}^0 = 0$$

Acrescentando estas contribuições aos respectivos termos da matriz dinâmica obtemos

$$D'_{11}(\underline{q}) = 4\alpha(C_1C_2 + C_1C_3 - 2) + 4\gamma(C_2C_3 - 1) - 4\alpha'S_1^2 \quad \text{III.43}$$

$$D'_{12}(\underline{q}) = -4\beta S_1S_2 \quad \text{III.44}$$

os demais termos são nulos.

Ficamos com a equação secular

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad \text{III.45}$$

Obter as relações de dispersão é agora muito simples bastando especificar as direções. Para simplificar a demonstração escolhamos direções de alta simetria.

Na direção  $[1\ 0\ 0]$  ficamos com

$$M\omega_L^2 = 16\alpha \operatorname{sen}^2 \frac{qa}{2} + 4\alpha' \operatorname{sen}^2 qa \quad \text{III.46.a}$$

$$M\omega_T^2 = 8(\alpha + \gamma) \operatorname{sen}^2 \frac{qa}{2} \quad \text{III.46.b}$$

Na direção  $[1\ 1\ 0]$  temos  $q_1 = q_2 = q, q_3 = 0$

$$D'_{11} = D'_{22} = 4(\alpha + \alpha') \operatorname{sen}^2 qa + 8(\alpha + \gamma) \operatorname{sen}^2 \frac{qa}{2}$$

$$D'_{33} = 16\alpha \operatorname{sen}^2 \frac{qa}{2} + 4\gamma \operatorname{sen}^2 qa$$

$$D'_{13} = D'_{31} = D'_{23} = D'_{32} = 0$$

$$D'_{12} = D'_{21} = 4\beta \operatorname{sen}^2 qa$$

e obtemos como soluções da equação secular

$$M\omega_L^2 = 16\alpha \operatorname{sen}^2 \frac{qa}{2} + 4\gamma \operatorname{sen}^2 qa \quad \text{III.47.a}$$

$$M\omega_{T_1}^2 = 4(\alpha + \beta + \alpha') \operatorname{sen}^2 qa + 8(\alpha + \gamma) \operatorname{sen}^2 \frac{qa}{2} \quad \text{III.47.b}$$

$$M\omega_{T_2}^2 = 4(\alpha - \beta + \alpha') \operatorname{sen}^2 qa + 8(\alpha + \gamma) \operatorname{sen}^2 \frac{qa}{2} \quad \text{III.47.c}$$

Finalmente para a direção  $[1\ 1\ 1]$  com  $q_1 = q_2 = q_3 = q$  temos

$$D'_{11} = D'_{22} = D'_{33}$$

$$D'_{12} = D'_{21} = D'_{13} = D'_{31} = D'_{23} = D'_{32} = 0$$

$$D'_{11} = 4(2\alpha + \gamma + \alpha') \text{sen}^2 qa$$

$$D'_{12} = 4\beta \text{sen}^2 qa$$

o que produz uma equação cúbica da forma

$$[t - \omega^2 \rho]^3 + 2p^3 - 3p^2 t = 0$$

a qual segundo Kittel [26] tem uma das raízes expressa por  $(2p+t)$  e as outras duas por  $(t-p)$ . No caso proposto ficamos com

$$M\omega_L^2 = 4(2\alpha + 2\beta + \gamma + \alpha') \text{sen}^2 qa \quad \text{III.48.a}$$

$$M\omega_T^2 = 4(2\alpha - \beta + \gamma + \alpha') \text{sen}^2 qa \quad \text{III.48.b}$$

De forma análoga podem ser obtidas outras relações de dispersão para outras interações e relações de vizinhança, bem como para direções genéricas.

### III.5 Vantagens e Limitações do Modelo Harmônico

O modelo harmônico é de grande importância e utilidade porque nos permite resolver a dinâmica do sistema sólido em termos de modos normais independentes. Além disso, e o

que nos parece de maior relevância, a descrição dos deslocamentos atômicos em termos de operadores de criação e destruição usuais da mecânica quântica deu origem a um conceito fundamental na atual teoria de sólidos, que é o fonon.

Entretanto, a teoria harmônica é deficiente porque não pode explicar muitos fenômenos físicos que envolvem acoplamento de modos normais, tais como expansão térmica, condutividade térmica, espalhamento de neutrons térmicos, entre outros.

Desta maneira, é necessário um modelo teórico de maior alcance, e conseqüentemente, maior complexidade, que é a teoria não-harmônica.

## IV - TEORIA NÃO-HARMÔNICA

### IV.1 Interação fonon-fonon

Muitas propriedades físicas dos cristais reais não podem ser explicadas pela aproximação harmônica pois dependem da interação entre modos normais. Exemplos de propriedades do cristal que envolvem a não-harmonicidade da rede podem ser a condutividade térmica, a dependência com a temperatura das constantes elásticas e dielétricas, o espalhamento de neutrons térmicos, entre outros. Na descrição física dessas propriedades a aproximação não-harmônica assume importância incontestável.

Supondo um sistema físico previamente em equilíbrio sofrendo uma influência externa, para uma certa absorção de energia os átomos mais leves vibram com amplitudes maiores do que os átomos pesados. Desta maneira, pode-se esperar que cristais compostos de átomos leves apresentem não-harmonicidade de mesmo em temperaturas relativamente baixas. Deve-se também considerar a intensidade das forças interatômicas e como vimos, nos CGI as forças de interação são fracas. Daí ser lícito esperar que os CGI mais leves sejam fortemente não-harmônicos.

Podemos esboçar a não-harmonicidade da forma que segue.

Um oscilador no qual se adiciona energia tem sua amplitude aumentada, mas enquanto permanece harmônico não há mudança na frequência. No oscilador quântico a absorção ou emis-

são de energia se dá por múltiplos inteiros de  $\hbar\omega$ . Havendo uma adição de energia tal que provoque um aumento constante nas energias de um conjunto de osciladores, suas amplitudes aumentam resultando na perda de validade da aproximação harmônica. Isto ocorre porque os átomos executando movimentos de grande amplitude se aproximam e interagem, em consequência disto a energia potencial de interação requer termos de ordens mais altas na expansão para descrever o sistema consistentemente. Assim sendo, o sistema de osciladores, ou conjunto de modos normais mantém independência somente para oscilações pequenas.

Em termos de fonons temos que um acréscimo de energia no cristal corresponde a um processo de criação de fonons. A medida que aumenta o número de fonons no cristal a interação entre os mesmos passa a ser significativa. Por isso os termos não-harmônicos são interpretados como interações entre fonons.

#### IV.2 Espalhamento de Neutrons Térmicos

O estudo da difração de neutrons por cristais se intensificou a medida que foi sendo constatada a conveniência de seus resultados comparativamente a outras técnicas [15]. Os neutrons térmicos têm o comprimento de onda da ordem das distâncias interatômicas do cristal permitindo, assim como o raio X, estudos de difração. Além disso, apresentam vantagens sobre os últimos uma vez que têm energias e momentum comparáveis com

os valores correspondentes para fonons. Desta forma, considerando um processo de interação, podemos esperar um espalhamento significativo e que as medidas de energia dos neutrons espalhados por cristais em função do ângulo de espalhamento forneçam informações sobre energias das vibrações da rede com mais precisão do que por outras técnicas.

É interessante fazer a distinção entre espalhamento de neutrons coerente e incoerente.

O cristal é constituído de uma ordenação periódica de núcleos, sendo assim a onda do neutron espalhada por um dos núcleos pode interferir com outra espalhada por outro núcleo. Este é o espalhamento coerente, que pode estar presente tanto no espalhamento elástico como no inelástico e, cuja intensidade está diretamente relacionada com a pureza isotópica do cristal e a ausência de spin nuclear. No caso da presença de spin nuclear e/ou variação isotópica, pode-se esperar, em geral, uma distribuição uniforme das orientações de spin, ou tipos de isótopos nos diversos sítios da rede. Desta maneira cada núcleo tende a espalhar a onda de neutron independentemente dando origem ao espalhamento incoerente, também presente tanto no espalhamento elástico como no inelástico.

O espalhamento inelástico coerente de neutrons térmicos possibilita a obtenção da curva de dispersão do fonon, relação entre as frequências dos modos de uma dada polarização e o vetor de onda  $\underline{q}$ , pela análise da variação de energia dos neutrons espalhados para uma certa transferência de momentum [16,17].

Nos limitaremos, no que segue, ao enfoque do espalhamento inelástico coerente de neutrons térmicos, por processos de um fonon.

O tratamento do espalhamento de neutrons pela aproximação harmônica resulta numa secção de choque de espalhamento de um fonon, com transferência fixa de momentum  $\hbar k = 2\pi\hbar q$  do neutron para o cristal, dada por um conjunto de picos de função  $\delta$ . Esses picos estarão centrados nas frequências dos modos normais  $\omega(qj)$  e o número desses picos é definido pelas condições de conservação de energia e momentum envolvidas no processo de espalhamento.

Consideremos agora o cristal não-harmônico, que é o cristal físico, e é descrito por um Hamiltoniano que inclui também termos de ordem superior a dois nas potências dos deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio. Este Hamiltoniano submetido à transformação que diagonaliza o Hamiltoniano harmônico revela o acoplamento dos modos harmônicos com os termos não-harmônicos como veremos a seguir. Este resultado conduziu ao emprego de técnicas de muitos corpos no estudo das propriedades dinâmicas e térmicas dos cristais não-harmônicos.

Os cálculos das frequências dos fonons através da aproximação harmônica levam a resultados que estão em desacordo com os valores experimentais. Nosso objetivo neste trabalho é, através do emprego da aproximação não-harmônica como em basamento teórico e considerações de ordem física quanto às interações (que aparecem explícitas nos capítulos que seguem), obter valores teóricos mais realísticos para as frequências dos fonons, bem como suas dependências com a temperatura.

### IV.3 Hamiltoniano Não-Harmônico

A aproximação não-harmônica consiste em considerar termos além do quadrático na expansão da energia potencial em série de potências dos deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio.

O Hamiltoniano não-harmônico para um cristal monoatômico fica então

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\ell} M (\dot{u}_{\alpha}^{\ell})^2 + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{\ell, \ell' \\ \alpha, \beta}} \phi_{\alpha\beta}^{\ell\ell'} u_{\alpha}^{\ell} u_{\beta}^{\ell'} + \\
 & + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{\ell, \ell', \ell'' \\ \alpha, \beta, \gamma}} \phi_{\alpha\beta\gamma}^{\ell\ell'\ell''} u_{\alpha}^{\ell} u_{\beta}^{\ell'} u_{\gamma}^{\ell''} + \\
 & + \frac{1}{4!} \sum_{\substack{\ell, \ell', \ell'', \ell''' \\ \alpha, \beta, \gamma, \delta}} \phi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{\ell\ell'\ell''\ell'''} u_{\alpha}^{\ell} u_{\beta}^{\ell'} u_{\gamma}^{\ell''} u_{\delta}^{\ell'''} + \dots
 \end{aligned} \tag{IV.1}$$

cujos termos foram explicados no Capítulo II.

A discussão teórica será aqui limitada à determinação dos efeitos não-harmônicos de terceira e quarta ordem. Posteriormente, na aplicação da teoria não-harmônica nos fixaremos nos efeitos de terceira ordem por razão que ficará clara nos Capítulos V e VI.

As componentes dos deslocamentos dos átomos de suas posições de equilíbrio, como vimos no Capítulo III, podem ser expressas em termos de operadores de criação e destruição de fonons,

$$u_{\alpha}^{\underline{\ell}} = \left( \frac{N}{2NM} \right)^{1/2} \sum_{\underline{qj}} \frac{e_{\alpha}(\underline{qj})}{\sqrt{\omega(\underline{qj})}} \left[ a_{-\underline{qj}}^{\dagger} + a_{\underline{qj}} \right] e^{2\pi i \underline{q} \cdot \underline{\ell}} \quad \text{IV.2}$$

Nesta expressão  $N$  é o número de átomos do cristal.  $M$  é a massa atômica,  $\omega(\underline{qj})$  é a frequência do modo normal caracterizado pelo vetor de onda  $\underline{q}$  e índice de polarização  $j$ ,  $e_{\alpha}(\underline{qj})$  é a componente do vetor de polarização do modo  $(\underline{qj})$ .

Pelas expressões IV.1 e IV.2 podemos ver que as contribuições não-harmônicas envolvem somas de três ou mais vetores de onda e igual número de índices de polarização. Os valores permitidos para os vetores de onda estão uniformemente distribuídos através da primeira zona de Brillouin da rede e sua soma deve ser igual ao vetor translação da rede recíproca.

Escreveremos agora o Hamiltoniano não-harmônico, Eq. IV.1, em termos dos operadores de criação e destruição de fonons, usando a expressão IV.2. Observe-se que em se tratando de um cristal monoatômico nas expressões relativas à dinâmica de rede não está presente o somatório concernente à base.

Introduzindo o operador<sup>[13]</sup>

$$A\left(\frac{\underline{q}}{j}\right) = a(\underline{qj}) + a^{\dagger}(-\underline{qj}) \quad \text{IV.3}$$

as expressões de interesse ficam grandemente simplificadas. E podemos escrever o Hamiltoniano do cristal não-harmônico na forma

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\underline{q}j} \mathcal{N}\omega(\underline{q}j) a_{\underline{q}j}^{\dagger} a_{\underline{q}j} + \sum_{\substack{\underline{q}\underline{q}'\underline{q}'' \\ j j' j''}} V\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{\underline{q}'}{j'} \frac{\underline{q}''}{j''}\right) A\left(\frac{\underline{q}}{j}\right) A\left(\frac{\underline{q}'}{j'}\right) A\left(\frac{\underline{q}''}{j''}\right) + \\
 & + \sum_{\substack{\underline{q}\underline{q}'\underline{q}''\underline{q}''' \\ j j' j'' j'''}} V\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{\underline{q}'}{j'} \frac{\underline{q}''}{j''} \frac{\underline{q}'''}{j'''}\right) A\left(\frac{\underline{q}}{j}\right) A\left(\frac{\underline{q}'}{j'}\right) A\left(\frac{\underline{q}''}{j''}\right) A\left(\frac{\underline{q}'''}{j'''}\right) + \dots \quad \text{IV.4}
 \end{aligned}$$

onde a energia do ponto zero foi omitida.

O coeficiente de terceira ordem na expressão IV.4

é

$$\begin{aligned}
 V\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{\underline{q}'}{j'} \frac{\underline{q}''}{j''}\right) = & \frac{1}{3!} \left(\frac{\mathcal{N}}{2NM}\right)^{3/2} \sum_{\substack{\underline{l} \underline{l}' \underline{l}'' \\ \alpha \beta \gamma}} \phi_{\alpha \beta \gamma}^{\underline{l} \underline{l}' \underline{l}''} \\
 & \times \frac{e_{\alpha}(\underline{q}j) e_{\beta}(\underline{q}'j') e_{\gamma}(\underline{q}''j'')}{\left[\omega(\underline{q}j) \omega(\underline{q}'j') \omega(\underline{q}''j'')\right]^{1/2}} \exp\left[2\pi i(\underline{q} \cdot \underline{l} + \underline{q}' \cdot \underline{l}' + \underline{q}'' \cdot \underline{l}'')\right] \quad \text{IV.5}
 \end{aligned}$$

Das propriedades das constantes de força apresentadas no Capítulo II, sabemos que podemos subtrair o mesmo índice  $\underline{l}$  de todos os índices de célula de  $\phi_{\alpha \beta \gamma}^{\underline{l} \underline{l}' \underline{l}''}$  sem modificar o seu valor. Usando este recurso e ainda fazendo  $\underline{l}' = \underline{l}' - \underline{l} + \underline{l}$ ,  $\underline{l}'' = \underline{l}'' - \underline{l} + \underline{l}$  na exponencial, e introduzindo  $\underline{l}' - \underline{l}$ ,  $\underline{l}'' - \underline{l}$  como índices de soma em IV.5, se obtém

$$\begin{aligned}
 V\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{\underline{q}'}{j'} \frac{\underline{q}''}{j''}\right) = & \frac{1}{3!} \left(\frac{\mathcal{N}}{2NM}\right)^{3/2} \sum_{\substack{\underline{l}-\underline{l}, \underline{l}'-\underline{l}, \underline{l}''-\underline{l} \\ \alpha \beta \gamma}} \phi_{\alpha \beta \gamma}^{\underline{l}-\underline{l} \quad \underline{l}'-\underline{l} \quad \underline{l}''-\underline{l}} \times \\
 & \frac{e_{\alpha}(\underline{q}j) e_{\beta}(\underline{q}'j') e_{\gamma}(\underline{q}''j'')}{\left[\omega(\underline{q}j) \omega(\underline{q}'j') \omega(\underline{q}''j'')\right]^{1/2}} \exp\left[2\pi i(\underline{q} \cdot (\underline{l}-\underline{l}) + \underline{q}' \cdot (\underline{l}'-\underline{l}) + \right. \\
 & \left. + \underline{q}'' \cdot (\underline{l}''-\underline{l}))\right] \exp\left[2\pi i((\underline{q} + \underline{q}' + \underline{q}'') \cdot \underline{l})\right] \quad \text{IV.6}
 \end{aligned}$$

Redefinindo os índices de soma como  $\ell'$  e  $\ell''$ , e lembrando que [4]

$$\sum_{\ell=1}^N \exp[2\pi i(\underline{q} \cdot \underline{\ell})] = N\Delta(\underline{q}) \quad \text{IV.7}$$

e

$$\Delta(\underline{q}) = \begin{cases} 1 \rightarrow \text{se } \underline{q} \text{ é um vetor da rede recíproca ou zero} \\ 0 \rightarrow \text{outros valores de } \underline{q}. \end{cases}$$

Assim

$$v\left(\frac{\underline{q}}{\underline{j}} \frac{\underline{q}'}{\underline{j}'} \frac{\underline{q}''}{\underline{j}''}\right) = \frac{1}{3!} \left(\frac{N}{2N^3}\right)^{3/2} \frac{\Delta(\underline{q} + \underline{q}' + \underline{q}'')}{\left[\omega(\underline{q}\underline{j})\omega(\underline{q}'\underline{j}')\omega(\underline{q}''\underline{j}'')\right]^{1/2}} \phi\left(\frac{\underline{q}}{\underline{j}} \frac{\underline{q}'}{\underline{j}'} \frac{\underline{q}''}{\underline{j}''}\right) \quad \text{IV.8}$$

onde

$$\begin{aligned} \phi\left(\frac{\underline{q}}{\underline{j}} \frac{\underline{q}'}{\underline{j}'} \frac{\underline{q}''}{\underline{j}''}\right) &= \sum_{\substack{\ell' \ell'' \\ \alpha \beta \gamma}} \phi_{\alpha \beta \gamma}^{0 \ell' \ell''} e_{\alpha}(\underline{q}\underline{j}) e_{\beta}(\underline{q}'\underline{j}') e_{\gamma}(\underline{q}''\underline{j}'') M^{-3/2} \times \\ &\times \exp\left[2\pi i(\underline{q}' \cdot \underline{\ell}' + \underline{q}'' \cdot \underline{\ell}'')\right] \quad \text{IV.9} \end{aligned}$$

O procedimento é análogo para os termos de ordens superiores, e um termo geral se escreve

$$\begin{aligned} \phi\left(\frac{\underline{q}}{\underline{j}} \dots \frac{\underline{q}_n}{\underline{j}_n}\right) &= \sum_{\substack{\ell_1 \dots \ell_n \\ \alpha \beta \dots \gamma}} \phi_{\alpha \beta \dots \gamma}^{0 \ell_1 \dots \ell_n} e_{\alpha}(\underline{q}\underline{j}) \dots e_{\gamma}(\underline{q}_n \underline{j}_n) M^{-3/2} \times \\ &\times \exp\left[2\pi i(\underline{q}_1 \cdot \underline{\ell}_1 + \dots + \underline{q}_n \cdot \underline{\ell}_n)\right] \quad \text{IV.10} \end{aligned}$$

Isto posto o Hamiltoniano do cristal não-harmônico, Eq. IV.4, fica por fim

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\underline{q}} \hbar \omega(\underline{q}, j) a_{\underline{q}, j}^{\dagger} a_{\underline{q}, j} + \frac{1}{3!} \left( \frac{\hbar}{2N^3} \right)^{3/2} \sum_{\substack{\underline{q} \underline{q}' \underline{q}'' \\ j j' j''}} \times \\
 & \frac{\Delta(\underline{q} + \underline{q}' + \underline{q}'')}{\left[ \omega(\underline{q}, j) \omega(\underline{q}', j') \omega(\underline{q}'', j'') \right]^{1/2}} \phi\left(\frac{\underline{q}}{j}, \frac{\underline{q}'}{j'}, \frac{\underline{q}''}{j''}\right) A\left(\frac{\underline{q}}{j}\right) A\left(\frac{\underline{q}'}{j'}\right) A\left(\frac{\underline{q}''}{j''}\right) + \\
 & + \frac{1}{4!} \frac{\hbar^2}{2^2 N} \sum_{\substack{\underline{q} \underline{q}' \underline{q}'' \underline{q}''' \\ j j' j'' j'''}} \frac{\Delta(\underline{q} + \underline{q}' + \underline{q}'' + \underline{q}''')}{\left[ \omega(\underline{q}, j) \omega(\underline{q}', j') \omega(\underline{q}'', j'') \omega(\underline{q}''', j''') \right]^{1/2}} \times \\
 & \phi\left(\frac{\underline{q}}{j}, \frac{\underline{q}'}{j'}, \frac{\underline{q}''}{j''}, \frac{\underline{q}'''}{j'''}\right) A\left(\frac{\underline{q}}{j}\right) A\left(\frac{\underline{q}'}{j'}\right) A\left(\frac{\underline{q}''}{j''}\right) A\left(\frac{\underline{q}'''}{j'''}\right) + \dots \quad \text{IV.11}
 \end{aligned}$$

Esta forma do Hamiltoniano do cristal não-harmônico revela claramente o acoplamento dos modos normais do cristal como resultado da presença dos termos não-harmônicos na expansão da energia potencial. Observe-se que a expressão para  $u_{\alpha}^{\ell}$  foi a mesma usada no Capítulo III, com a qual foi possível diagonalizar o Hamiltoniano harmônico separando-o em modos normais.

O tratamento que veremos a seguir se deve inteiramente à necessidade de uma descrição da dinâmica de rede dos cristais não-harmônicos por técnicas de muitos corpos.

#### IV.4 Cálculo das Contribuições Não-Harmônicas

O tratamento teórico da dinâmica de rede de cristais não-harmônicos tem sido apresentado por vários autores com o uso de técnicas de teoria de muitos corpos [13,14,18]. O procedimento usual é resolver o problema quântico de muitos corpos através de funções termodinâmicas de correlação dependentes do tempo, que são as funções de Green da teoria quântica de campos. As funções de Green são mais usadas porque são mais diretamente relacionadas com a experiência do que as funções de onda, o que em geral conduz mais facilmente a uma interpretação física. Estas funções de Green são obtidas de equações de campo com ordenação temporal. Utiliza-se uma equivalência de tempo e temperatura complexos, que transforma a condição de contorno numa condição de periodicidade ao longo de uma particular linha no plano complexo. Isto permite expressar as funções de Green ao longo desta linha como uma série de Fourier. Com isto as transformadas de Fourier estão definidas para um conjunto discreto de pontos no plano complexo de energia. A extensão do domínio da função para um intervalo contínuo se processa através da continuação analítica [19,20].

Por se tratar de um cálculo extenso, e que pode ser visto em maior detalhe na literatura já citada, apresentaremos apenas os passos principais da obtenção do pico da seção de choque de um fonon.

O sistema é descrito em termos de funções de Green ou propagadores das excitações do sistema, usualmente escritos na representação de Heisenberg. A função de Green de

um fonon é definida por [14]

$$\begin{aligned} G(\underline{q}jj, t) &= \langle \Lambda \left( \frac{q}{j} | t \right) A^\dagger \left( \frac{q}{j} | 0 \right) \rangle, \quad t > 0 \\ &= \langle A^\dagger \left( \frac{q}{j} | 0 \right) A \left( \frac{q}{j} | t \right) \rangle, \quad t > 0 \end{aligned} \quad \text{IV.12}$$

Como há interesse em estudar a dependência com a temperatura, é necessário explorar a similaridade entre o tempo e a temperatura na eq. IV.12, a qual reescreveremos explicitamente

$$\frac{1}{Z} T_r \left[ \exp(-\beta H) P \left\{ \exp(iHt/\hbar) A \left( \frac{q}{j} \right) \exp(-iHt/\hbar) A^\dagger \left( \frac{q}{j} \right) \right\} \right] \quad \text{IV.13}$$

onde  $P$  é o operador ordenação temporal,  $Z$  é a função partição e  $\tau = 1/k_\beta T$ , sendo  $k_\beta$  a constante de Boltzmann.

Para fazer uso dessa similaridade reescrevemos a eq. IV.13 em termos do tempo imaginário  $\tau = it$ , o operador  $P$  sendo redefinido para atuar na parte imaginária do tempo.

As funções de Green ficam, então,

$$G(\underline{q}jj', \tau) = \frac{1}{Z} T_r \left[ \exp(-\beta H + \tau H/\hbar) A \left( \frac{q}{j} \right) \exp(-H/\hbar) A^\dagger \left( \frac{q}{j'} \right) \right], \quad \tau > 0 \quad \text{IV.14.a}$$

$$= \frac{1}{Z} T_r \left[ \exp(-\beta H) A^\dagger \left( \frac{q}{j'} \right) \exp(\tau H/\hbar) A \left( \frac{q}{j} \right) \exp(-\tau H/\hbar) \right], \quad \tau < 0 \quad \text{IV.14.b}$$

Da comparação dessas duas expressões e do uso da propriedade cíclica do traço, resulta a condição de periodicidade [13]

$$G(\underline{q}jj', \tau + \beta\hbar) = G(\underline{q}jj', \tau), \quad 0 > \tau > -\beta\hbar \quad \text{IV.15}$$

Desta maneira, como estas funções de Green são periódicas na direção do plano complexo, podem ser expandidas em série de Fourier

$$G(\underline{q}jj', \tau) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} G(\underline{q}jj', i\omega_n) \exp(i\omega_n \tau) \quad \text{IV.16}$$

onde

$$\omega_n = 2\pi n/\beta\hbar \quad \text{IV.17}$$

e

$$G(\underline{q}jj', i\omega_n) = \frac{1}{2\beta\hbar} \int_{-\beta\hbar}^{\beta\hbar} G(\underline{q}jj', \tau) \exp(-i\omega_n \tau) d\tau \quad \text{IV.18}$$

A expressão IV.14.a, relativamente ao cristal harmônico, é diferente de zero somente para  $j=j'$ , quando a expressão se reduz a

$$g(\underline{q}j, \tau) = \bar{n}(\frac{q}{j}) \exp(|\tau|\omega(\underline{q}j)) + (\bar{n}(\frac{q}{j}) + 1) \exp(-|\tau|\omega(\underline{q}j)) \quad \text{IV.19}$$

onde  $\bar{n}(\frac{q}{j})$  é número de ocupação do modo  $(\frac{q}{j})$ .

Obtém-se os coeficientes da transformada de Fourier da eq. IV.18, que serão

$$\begin{aligned} g(\underline{q}j, i\omega_n) &= \frac{1}{\beta\hbar} \left( \frac{1}{\omega(\underline{q}j) + i\omega_n} + \frac{1}{\omega(\underline{q}j) - i\omega_n} \right) \\ &= \frac{2\omega(\underline{q}j)}{\beta\hbar(\omega(\underline{q}j)^2 + \omega_n^2)} \end{aligned} \quad \text{IV.20}$$

Os coeficientes de Fourier, eq. IV.18, estão até o momento definidos para valores de  $i\omega_n$  no conjunto infinito

de pontos, dado pela eq. IV.17, no eixo de frequência imaginário. No entanto, estabelecendo a continuação analítica ao eixo de frequência real fazendo

$$i\omega_n \rightarrow \Omega + i\varepsilon, \quad \text{com } \varepsilon > 0, \quad \varepsilon \rightarrow 0 \quad \text{IV.21}$$

muitas propriedades físicas dos cristais podem ser calculadas através dos coeficientes de Fourier, eq. IV.18.

Considerando que os efeitos não-harmônicos devem alterar a frequência do fonon e tornar finita a vida média dos modos normais, associamos  $\Delta$  ao deslocamento de frequência e  $\Gamma$  ao inverso da vida média, resultando para a função de Green de um fonon, analiticamente continuada ao eixo real de frequências, a forma

$$G(\underline{q}jj, \Omega + i\varepsilon) = \frac{2\omega(\underline{q}j)}{\beta \kappa (\omega(\underline{q}j)^2 - \Omega^2 + 2\omega(\underline{q}j) (\Delta - i\Gamma))} \quad \text{IV.22}$$

Esta equação já está simplificada, pois não envolve o acoplamento dos modos  $j$  e  $j'$ .

A equação geral com a qual se obtém a função de Green é

$$\sum_{j'} \left[ (\omega(\underline{q}j)^2 - \Omega^2) \delta_{jj'} + 2\omega(\underline{q}j) (\Delta(\underline{q}jj'|\Omega) - i\Gamma(\underline{q}jj'|\Omega)) \right] \times$$

$$G(\underline{q}j'j'', \Omega + i\varepsilon) = 2\omega(\underline{q}j) \delta_{jj''} \quad \text{IV-23}$$

Esta é a equação fundamental da descrição dos e-

feitos não-harmônicos para processos de um fonon no cristal. A matriz  $\Delta(\underline{q}jj'|\Omega)$  corresponde à parte hermitiana do efeito da não-harmonicidade nos modos normais, e origina deslocamento na frequência dos modos normais. Os efeitos de vida média se originam da presença da matriz não-hermitiana  $\Gamma(\underline{q}jj',\Omega)$ . É interessante salientar que os efeitos da não-harmonicidade não dependem somente da temperatura, mas também da frequência aplicada.

As contribuições de ordem mais baixa para o deslocamento e inverso da vida média do modo normal podem ser determinados por meio de diagramas. Nestes diagramas os fonons são representados por linhas e as interações não-harmônicas por vértices.

O conjunto de regras para determinação das contribuições é muito semelhante ao da teoria quântica de campos na interpretação dos diagramas de Feynman.

As contribuições ficam então

$$\Delta(\underline{q}jj'|\Omega) = \frac{12}{\hbar} \sum_{\substack{q_1 \\ j_1}} v \begin{pmatrix} \underline{q} & -\underline{q} & \underline{q}_1 & -\underline{q}_1 \\ j & j' & j_1 & j_1 \end{pmatrix} \left( 2\bar{n} \left( \frac{q_1}{j_1} \right) + 1 \right) +$$

$$- \frac{18}{\hbar^2} \sum_{\substack{q_1 q_2 \\ j_1 j_2}} v \begin{pmatrix} -\underline{q} & -\underline{q}_1 & -\underline{q}_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} v \begin{pmatrix} \underline{q} & -\underline{q}_1 & -\underline{q}_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} R(\Omega)$$

IV.24)

onde

$$\begin{aligned}
 R(\Omega) = & (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1) \left[ \frac{1}{(\omega_1 + \omega_2 + \Omega)_p} + \frac{1}{(\omega_1 + \omega_2 + \Omega)_p} \right] + \\
 & + (\bar{n}_2 - \bar{n}_1) \left[ \frac{1}{(\omega_1 - \omega_2 + \Omega)_p} + \frac{1}{(\omega_1 - \omega_2 - \Omega)_p} \right]
 \end{aligned}
 \tag{IV.25}$$

com as abreviações  $\bar{n}_i = \bar{n}_i \left( \frac{q_i}{j_i} \right)$ , e  $\omega_i = \omega(q_i, j_i)$ ; o subscrito p significa valor principal. E

$$\Gamma(\underline{q}j j' | \Omega) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\substack{q_1 q_2 \\ j_1 j_2}} v \begin{pmatrix} \underline{q} & -\underline{q}_1 & -\underline{q}_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} v \begin{pmatrix} -\underline{q} & \underline{q}_1 & \underline{q}_2 \\ j' & j_1 & j_2 \end{pmatrix} S(\Omega)$$

IV.26

onde

$$\begin{aligned}
 S(\Omega) = & (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1) \left[ \delta(\omega_1 + \omega_2 - \Omega) - \delta(\omega_1 + \omega_2 + \Omega) \right] + \\
 & + (\bar{n}_2 - \bar{n}_1) \left[ \delta(\omega_1 - \omega_2 - \Omega) - \delta(\omega_1 - \omega_2 + \Omega) \right]
 \end{aligned}
 \tag{IV.27}$$

Os diagramas próprios que contribuem para  $\Delta$  e  $\Gamma$  são os da figura IV.1.

Por fim, a função resposta para o pico de absorção de um fonon é dada por

a

$$\chi(\underline{q}j | \Omega) = \frac{2\omega(\underline{q}j) \Gamma(\underline{q}j | \Omega)}{\left[ \omega(\underline{q}j)^2 - \Omega^2 + 2\omega(\underline{q}j) \Delta(\underline{q}j | \Omega) \right]^2 + 4\omega(\underline{q}j)^2 \Gamma(\underline{q}j | \Omega)^2}$$

IV.28

onde também não foi considerado o acoplamento de modos.

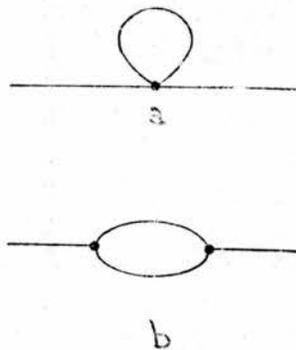


FIGURA IV.1

O diagrama a contribui para o primeiro termo de  $\Delta$  e o diagrama b para o segundo termo da  $\Delta$  e para a função  $\Gamma$ . São as contribuições de ordem mais baixa para a correção da auto-energia do fonon.

Vemos então que o efeito da não-harmonicidade no pico de um fonon é de originar um deslocamento na posição e um alargamento, em relação à resposta harmônica, que seria uma delta centrada na frequência do modo normal.

Tais efeitos, apresentados analiticamente neste capítulo, serão verificados no capítulo VI.

## V - CONTRIBUIÇÕES DE TERCEIRA ORDEM

Neste trabalho estamos considerando o Hamiltoniano não-harmônico incluindo o termo de terceira ordem da expansão da energia. Necessitamos, desta forma, obter as constantes de força de terceira ordem, que são tensores de ordem três, nos quais em geral podemos esperar  $3^3 = 27$  elementos distintos.

A determinação se restringirá às constantes de força do tipo  $\phi_{ijk}^{oh_1h_2}$ , devido a propriedade de invariância frente a translação, conforme expressão II.36.b.

Vamos considerar interações de dois corpos e de três corpos, isto é, determinaremos as expressões de  $\phi_{ijk}^{ooh}$  e de  $\phi_{ijk}^{oh_1h_2}$ , e quais serão seus elementos distintos. Para isso nos valem da propriedade de transformação tensorial, eq. II.32, e escrevemos

$$\phi_{\alpha\beta\gamma}^{\ell\ell'\ell''} = \sum_{\alpha'\beta'\gamma'} \phi_{\alpha'\beta'\gamma'}^{\Omega(\ell)\Omega(\ell')\Omega(\ell'')} \Omega_{\alpha'\alpha} \Omega_{\beta'\beta} \Omega_{\gamma'\gamma} \quad V.1$$

então

$$\phi_{\alpha'\beta'\gamma'}^{\Omega(\ell)\Omega(\ell')\Omega(\ell'')} = \sum_{\alpha\beta\gamma} \phi_{\alpha\beta\gamma}^{\ell\ell'\ell''} \Omega_{\alpha\alpha'} \Omega_{\beta\beta'} \Omega_{\gamma\gamma'} \quad V.2$$

Para efetuar mais facilmente a operação acima podemos escrevê-la matricialmente da forma

$$\phi_{\alpha'\beta'\gamma'}^{\Omega(\ell)\Omega(\ell')\Omega(\ell'')} = \left[ \Omega \phi^{\ell\ell'\ell''} \Omega' \right] \Omega' \quad V.3$$

onde  $\Omega'$  indica a matriz transposta de  $\Omega$ .

### V.1 Constantes de Força de Dois Corpos de Terceira Ordem

Analiseemos primeiramente a simetria do conjunto de pontos  $(\underline{0}, \underline{0}, 100)$ . Lembramos que as operações de simetria permitidas para a determinação das constantes de força independentes são as que mantêm o conjunto de pontos relacionados invariante. Para o conjunto de pontos  $(\underline{0}, \underline{0}, 100)$  a simetria é dada por uma reflexão em relação ao plano da base seguida de uma reflexão em relação ao plano frontal, simetria esta idêntica a do tensor de segunda ordem, primeiro vizinho do cubo simples.

A transformação efetuada analiticamente reduz as componentes do tensor, inicialmente com elementos genéricos, a

$$\phi_1 \begin{matrix} 0 & 0 & 100 \\ j & k & \end{matrix} = \begin{pmatrix} \alpha'_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta'_1 & 0 \\ 0 & 0 & \beta'_1 \end{pmatrix},$$

$$\phi_2 \begin{matrix} 0 & 0 & 100 \\ j & k & \end{matrix} = \begin{pmatrix} 0 & \beta'_1 & 0 \\ \gamma'_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ e}$$

$$\phi_3 \begin{matrix} 0 & 0 & 100 \\ j & k & \end{matrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \beta'_1 \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma'_1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Podemos verificar este procedimento pictoricamente nos esquemas das Figuras (V.1) e (V.2). Nesses esquemas as setas indicam a direção em que admitimos o deslocamento dos átomos de suas posições de equilíbrio.

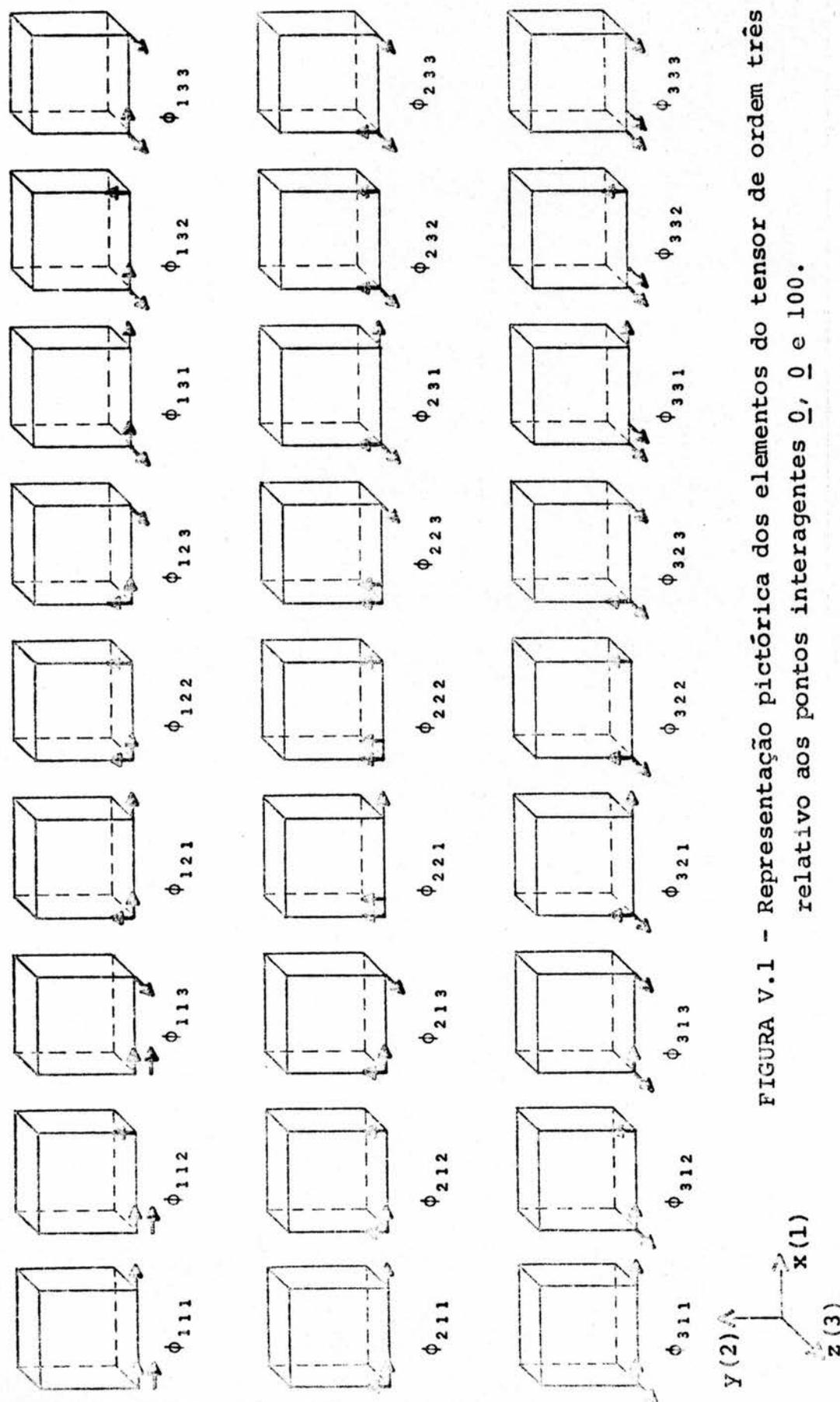
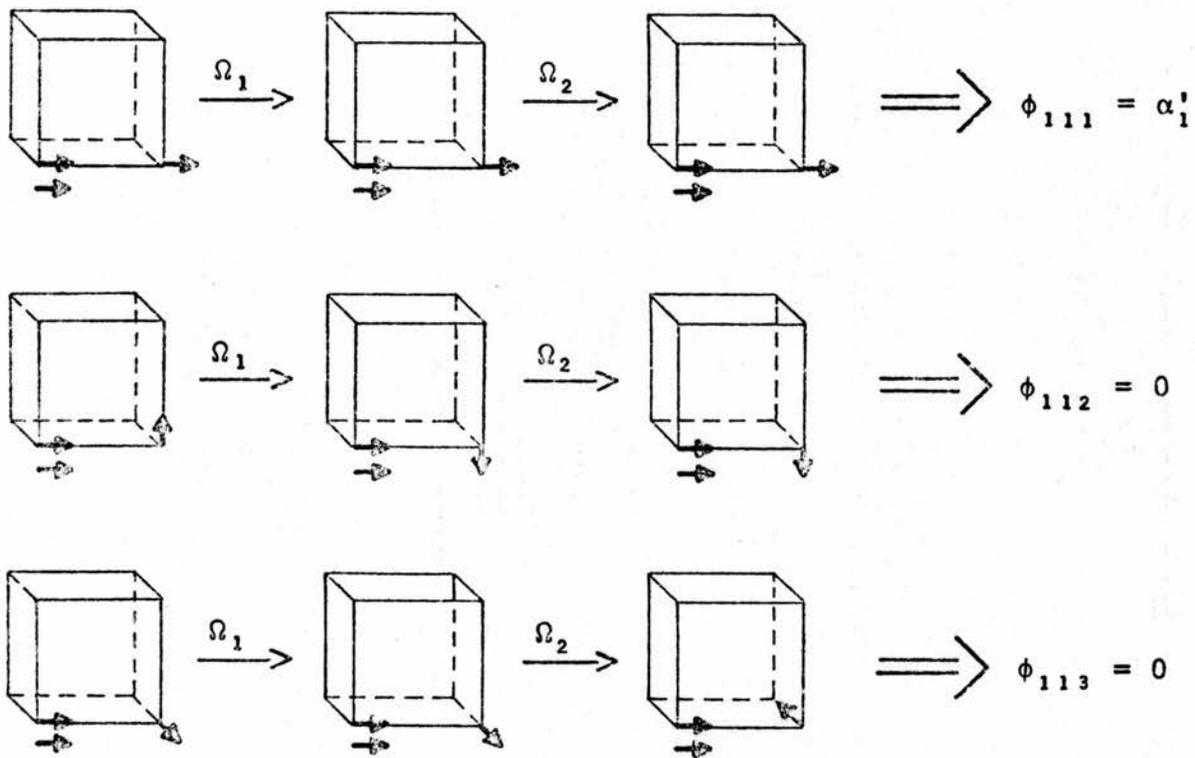


FIGURA V.1 - Representação pictórica dos elementos do tensor de ordem três relativo aos pontos interagentes  $\underline{0}, \underline{0}$  e  $100$ .



$\Omega_1 \rightarrow$  reflexão em relação ao plano da base  
 $\Omega_2 \rightarrow$  reflexão em relação ao plano frontal

FIGURA V.2

Já o conjunto de pontos interagentes  $(\underline{0}, \underline{0}, 110)$  tem a redução a constantes de força independentes realizada por uma reflexão em relação ao plano frontal, onde estão contidos os três pontos, resultando como componentes do tensor de terceira ordem característico:

$$\phi_{\underline{0} \quad \underline{0} \quad 110}^{\underline{0} \quad \underline{0} \quad 110} = \begin{pmatrix} \alpha'_2 & \delta'_2 & 0 \\ \beta'_2 & \beta'_2 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma'_2 \end{pmatrix},$$

$$\phi_{2 \ j \ k}^{0 \ 0 \ 110} = \begin{pmatrix} \beta_2' & \beta_2' & 0 \\ \delta_2' & \alpha_2' & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_2' \end{pmatrix} e$$

$$\phi_{3 \ j \ k}^{0 \ 0 \ 110} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma_2' \\ 0 & 0 & \gamma_2' \\ \epsilon_2' & \epsilon_2' & 0 \end{pmatrix} .$$

As componentes desse tensor estão representadas pictoricamente na Figura V.3.

Para a obtenção dos tensores relativos aos demais vizinhos, usamos a transformação tensorial expressa na eq. V.3, sendo necessário conhecer as diversas matrizes de transformação que levam de um ponto a outro, da mesma ordem de vizinhança em relação à origem. O resultado para os primeiros vizinhos do cubo simples é visto na Tabela IV, e para os segundos vizinhos, na Tabela V. Nas tabelas omitimos, para facilidade gráfica, os subíndices e os apóstrofos, mas é fundamental salientar que, em princípio, as constantes de força da Tabela IV são distintas das constantes de força da Tabela V.

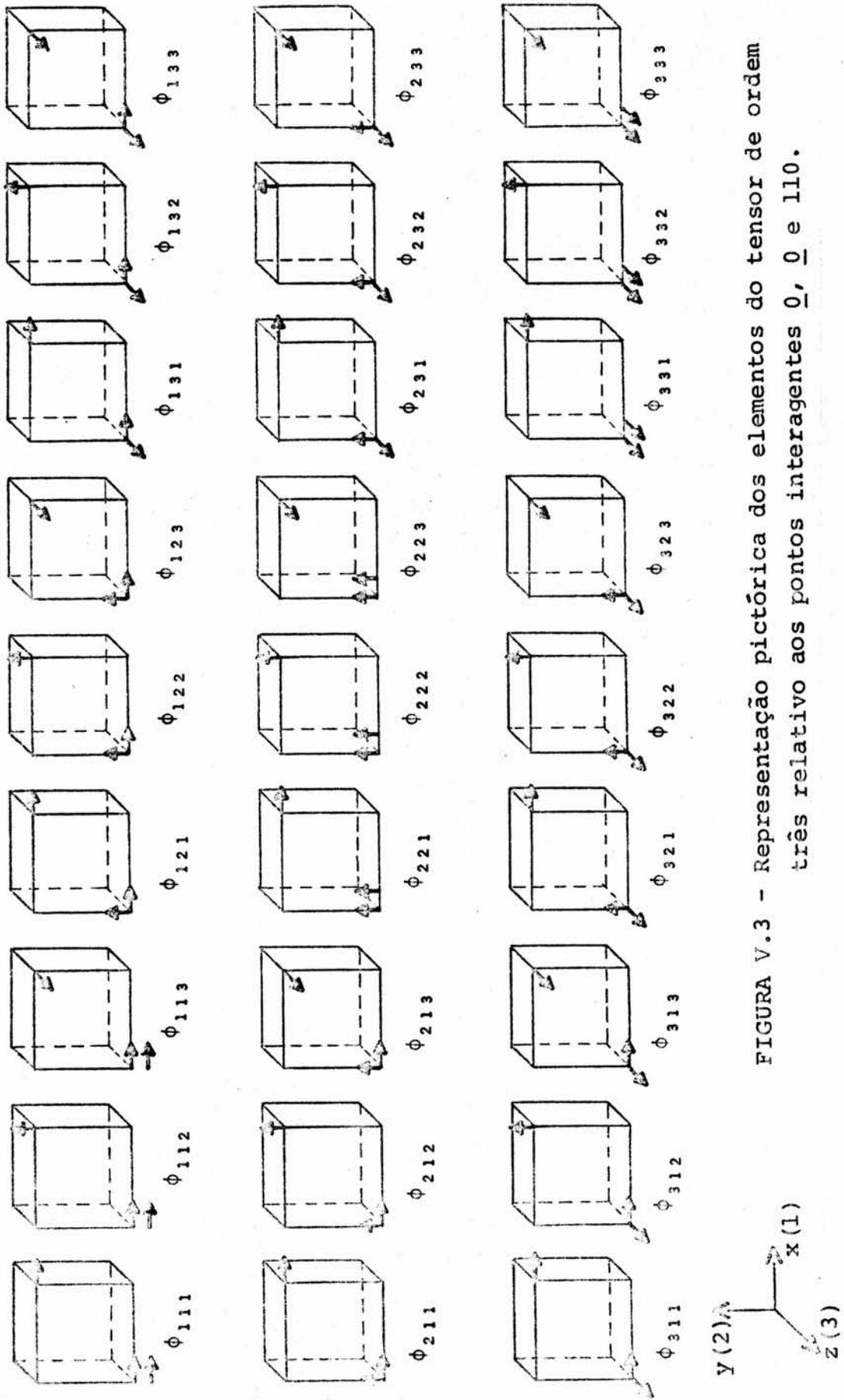


FIGURA V.3 - Representação pictórica dos elementos do tensor de ordem três relativo aos pontos interagentes  $\underline{0}$ ,  $\underline{0}$  e  $\underline{110}$ .

PONTOS	$\Omega$	$\Omega'$	$\phi_{xjk}^{ooh}$	$\phi_{yjk}^{ooh}$	$\phi_{zjk}^{ooh}$
(0, 0, 0) (0, 0, 0) (1, 0, 0)			$\begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \beta & 0 \\ \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \beta \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma & 0 & 0 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (0, 0, 0) (-1, 0, 0)	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & 0 & 0 \\ 0 & -\beta & 0 \\ 0 & 0 & -\beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -\beta & 0 \\ -\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -\beta \\ 0 & 0 & 0 \\ -\gamma & 0 & 0 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (0, 0, 0) (0, 1, 0)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \gamma & 0 \\ \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta \\ 0 & \gamma & 0 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (0, 0, 0) (0, -1, 0)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -\gamma & 0 \\ -\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\beta & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\beta \\ 0 & -\gamma & 0 \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (0, 0, 0) (0, 0, 1)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma \\ 0 & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \\ 0 & \beta & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$
(0, 0, 0) (0, 0, 0) (0, 0, -1)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -\gamma \\ 0 & 0 & 0 \\ -\beta & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\gamma \\ 0 & -\beta & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\beta & 0 & 0 \\ 0 & -\beta & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha \end{pmatrix}$

TABELA IV



## V.2 Transformadas de Fourier

As transformadas de Fourier das constantes de força são dadas pela expressão

$$\phi\left(\frac{\underline{q}}{j}, \frac{\underline{q}'}{j'}, \frac{\underline{q}''}{j''}\right) = \sum_{\alpha} \sum_{\underline{h}_1 \beta} \sum_{\underline{h}_2 \gamma} \frac{1}{M^{3/2}} \phi_{\alpha\beta\gamma}^{oh_1 h_2} e_{\alpha}\left(\frac{\underline{q}}{j}\right) e_{\beta}\left(\frac{\underline{q}'}{j'}\right) e_{\gamma}\left(\frac{\underline{q}''}{j''}\right) \times \exp\left\{\left[\underline{q}' \cdot \underline{h}_1 + \underline{q}'' \cdot \underline{h}_2\right]\right\} \quad \text{V.4}$$

Aparentemente a eq. V.4 tem forma assimétrica, mas segundo Born e Huang<sup>[4]</sup> os coeficientes

$$\Delta(\underline{q} + \underline{q}' + \underline{q}'') \phi\left(\frac{\underline{q}}{j}, \frac{\underline{q}'}{j'}, \frac{\underline{q}''}{j''}\right) \quad \text{V.5}$$

são totalmente simétricos em relação aos índices  $\left(\frac{\underline{q}}{j}\right)$ ,  $\left(\frac{\underline{q}'}{j'}\right)$ , e  $\left(\frac{\underline{q}''}{j''}\right)$ . Somente interessa demonstrar que a eq. V.4 é simétrica no caso de

$$\underline{q} + \underline{q}' + \underline{q}'' = \underline{Q} \quad \text{V.6}$$

onde  $\underline{Q}$  é um vetor da rede recíproca para o qual  $\Delta(\underline{q} + \underline{q}' + \underline{q}'') = 0$ .

Uma vez que

$$\phi_{\alpha\beta\gamma}^{oh_1 h_2} = \phi_{\alpha\gamma\beta}^{oh_2 h_1}$$

fica evidente a simetria na eq. V.4 entre  $\left(\frac{\underline{q}'}{j'}\right)$  e  $\left(\frac{\underline{q}''}{j''}\right)$ .

Para mostrar que a eq. V.4 apresenta simetria também quanto a  $(\frac{q}{j})$  e  $(\frac{q'}{j'})$  trocamos  $(0, \alpha)$  com  $(\underline{h}_1, \beta)$  na derivada de  $\phi$  e em seguida redenominamos  $\alpha, \beta$  respectivamente como  $\beta, \alpha$ , transformando a eq. V.4 em

$$\phi\left(\frac{q}{j}, \frac{q'}{j'}, \frac{q''}{j''}\right) = \sum_{\beta} \sum_{\underline{h}_1} \sum_{\alpha} \sum_{\underline{h}_2, \gamma} \frac{1}{M^{3/2}} \phi_{\alpha\beta\gamma}^{\underline{h}_1, 0, \underline{h}_2} e_{\beta}\left(\frac{q}{j}\right) e_{\alpha}\left(\frac{q'}{j'}\right) e_{\gamma}\left(\frac{q''}{j''}\right) \times \exp\left\{i\left[\underline{q}' \cdot \underline{h}_1 + \underline{q}'' \cdot \underline{h}_2\right]\right\} \quad \text{V.7}$$

Agora, subtraindo  $\underline{h}_1$  dos índices da derivada de  $\phi$  e escrevendo  $\underline{q}' = \underline{0} - \underline{q} - \underline{q}''$  (onde usamos eq. V.6) no fator exponencial, ficamos com

$$\phi\left(\frac{q}{j}, \frac{q'}{j'}, \frac{q''}{j''}\right) = \sum_{\beta} \sum_{\underline{h}_1} \sum_{\alpha} \sum_{\underline{h}_2, \gamma} \frac{1}{M^{3/2}} \phi_{\alpha\beta\gamma}^{0, -\underline{h}_1, \underline{h}_2 - \underline{h}_1} e_{\beta}\left(\frac{q}{j}\right) e_{\alpha}\left(\frac{q'}{j'}\right) e_{\gamma}\left(\frac{q''}{j''}\right) \times \exp\left\{i\left[\underline{q} \cdot (-\underline{h}_1) + \underline{q}'' \cdot (\underline{h}_2 - \underline{h}_1)\right]\right\} \quad \text{V.8}$$

Aqui observa-se que  $\underline{0}$  não contribui para o fator exponencial uma vez que  $\underline{0} \cdot \underline{h}_1$  é um múltiplo de  $2\pi$ . Tomando  $-\underline{h}_1, \underline{h}_2 - \underline{h}_1$  como índices do somatório e em seguida chamando-os como  $\underline{h}_1$  e  $\underline{h}_2$ , obtemos

$$\phi\left(\frac{q}{j}, \frac{q'}{j'}, \frac{q''}{j''}\right) = \sum_{\alpha} \sum_{\underline{h}_1, \beta} \sum_{\underline{h}_2, \gamma} \frac{1}{M^{3/2}} \phi_{\alpha\beta\gamma}^{0, \underline{h}_1, \underline{h}_2} e_{\alpha}\left(\frac{q'}{j'}\right) e_{\beta}\left(\frac{q}{j}\right) e_{\gamma}\left(\frac{q''}{j''}\right) \times \exp\left\{i\left[\underline{q} \cdot \underline{h}_1 + \underline{q}'' \cdot \underline{h}_2\right]\right\} \quad \text{V.9}$$

Comparando com a eq. V.4 vemos que o lado direi-

to da expressão acima é igual a  $\phi(\frac{q}{j}, \frac{q'}{j}, \frac{q''}{j})$ , ou seja

$$\phi(\frac{q}{j}, \frac{q'}{j}, \frac{q''}{j}) = \phi(\frac{q'}{j}, \frac{q}{j}, \frac{q''}{j}) \quad \text{V.10}$$

Ficando claramente expressa a simetria esperada, que é então usada para caracterizar os tensores distintos.

A argumentação usada para verificação das simetrias dos termos de terceira ordem é naturalmente geral, isto é,

$$\phi(\frac{q}{j}, \frac{q'}{j}, \dots, \frac{q^s}{j^s}) = \sum_{\alpha} \sum_{\underline{h}_1 \beta} \dots \sum_{\underline{h}_s \gamma} \frac{1}{M^{s/2}} \phi_{\alpha \beta}^{o \underline{h}_1} \dots \gamma^{\underline{h}_s} \times \\ e_{\alpha}(\frac{q}{j}) e_{\beta}(\frac{q'}{j}) \dots e_{\gamma}(\frac{q^s}{j^s}) \exp \left\{ i [\underline{q}' \cdot \underline{h}_1 + \dots + \underline{q}^s \cdot \underline{h}_s] \right\} \quad \text{V.11}$$

É simétrico nos  $s$  conjuntos de índices  $q + q' + q'' + \dots + q^s = q(h)$ .

Como primeiro passo para obtenção dessas transformadas nos preocupamos em calcular o que chamamos de transformada de Fourier intermediária e que fica expressa por

$$D_{\alpha \beta \gamma}(\underline{q}, \underline{q}', \underline{q}'') = \sum_{\underline{h}_1 \underline{h}_2} \phi_{\alpha \beta \gamma}^{o \underline{h}_1 \underline{h}_2} \exp \left\{ i [\underline{q}' \cdot \underline{h}_1 + \underline{q}'' \cdot \underline{h}_2] \right\} \quad \text{V.12}$$

É importante salientar que nesta soma entram todos os tensores distintos resultantes das trocas de posições de  $\underline{h}_1$  e  $\underline{h}_2$ .

Agora, para maior clareza escrevemos explicitamente a contribuição de  $\phi_{\alpha \beta \gamma}^{0 \ 0 \ 100}$  para o primeiro elemento da

transformada de Fourier intermediária.

Para este caso temos

$$\underline{h}_1 = (0, 0, 0) ; \quad \underline{h}_2 = \begin{cases} (\pm 1, 0, 0) \\ (0, \pm 1, 0) \\ (0, 0, \pm 1) \end{cases}$$

e

$$\underline{q} = (q_1, q_2, q_3) ; \quad \underline{q}' = (q'_1, q'_2, q'_3) ; \quad \underline{q}'' = (q''_1, q''_2, q''_3)$$

então

$$\begin{aligned} D_{111}^{(1)}(\underline{q}, \underline{q}', \underline{q}'') &= \sum_{\substack{\underline{h}_1=0 \\ \underline{h}_2}}^{\underline{0}\underline{h}_1\underline{h}_2} \phi_{111}^{\underline{0}\underline{h}_1\underline{h}_2} e^{i\underline{q}' \cdot \underline{h}_1} e^{i\underline{q}'' \cdot \underline{h}_2} = \\ &= \phi_{111}^{\underline{0}\underline{0}\underline{0}} \times 1 \times e^{iq''_1} + \phi_{111}^{\underline{0}\underline{0}\underline{-1}} \times 1 \times e^{-iq''_1} + \\ &+ \phi_{111}^{\underline{0}\underline{0}\underline{01}} \times 1 \times e^{iq''_2} + \phi_{111}^{\underline{0}\underline{0}\underline{0-1}} \times 1 \times e^{-iq''_2} + \\ &+ \phi_{111}^{\underline{0}\underline{0}\underline{001}} \times 1 \times e^{iq''_3} + \phi_{111}^{\underline{0}\underline{0}\underline{00-1}} \times 1 \times e^{-iq''_3} \end{aligned}$$

Consultando a Tabela IV resulta

$$D_{111}^{(1)}(\underline{q}'') = 2i \operatorname{asen} q''_1$$

Procedendo desta maneira obtivemos as contribuições do primeiro vizinho do cubo simples para os elementos da transformada de Fourier intermediária, construindo então o que chamamos elementos do tensor dinâmico, em analogia com o caso harmônico.

$$D_{1\beta\gamma}^{(1)} = 2i \begin{pmatrix} \alpha \text{sen} q_1'' & \gamma \text{sen} q_2'' & \gamma \text{sen} q_3'' \\ \beta \text{sen} q_2'' & \beta \text{sen} q_1'' & 0 \\ \beta \text{sen} q_3'' & 0 & \beta \text{sen} q_1'' \end{pmatrix}, \quad \text{V.13.a}$$

$$D_{2\beta\gamma}^{(1)} = 2i \begin{pmatrix} \beta \text{sen} q_2'' & \beta \text{sen} q_1'' & 0 \\ \gamma \text{sen} q_1'' & \alpha \text{sen} q_2'' & \gamma \text{sen} q_3'' \\ 0 & \beta \text{sen} q_3'' & \beta \text{sen} q_2'' \end{pmatrix} e \quad \text{V.13.b}$$

$$D_{3\beta\gamma}^{(1)} = 2i \begin{pmatrix} \beta \text{sen} q_3'' & 0 & \beta \text{sen} q_1'' \\ 0 & \beta \text{sen} q_3'' & \beta \text{sen} q_2'' \\ \gamma \text{sen} q_1'' & \gamma \text{sen} q_2'' & \alpha \text{sen} q_3'' \end{pmatrix}. \quad \text{V.13.c}$$

Devemos agora considerar as demais contribuições para os elementos do tensor dinâmico.

Observando que

$$\phi_{\alpha\beta\gamma}^{\text{oho}} = \phi_{\alpha\gamma\beta}^{\text{ooh}} \quad \text{V.14.a}$$

$$\phi_{\alpha\beta\gamma}^{\text{hoo}} = \phi_{\beta\gamma\alpha}^{\text{ooh}} \quad \text{V.14.b}$$

$$\phi_{\alpha\beta\gamma}^{\text{ohh}} = \phi_{\alpha\beta\gamma}^{-\text{hoo}} = -\phi_{\alpha\beta\gamma}^{\text{hoo}} = -\phi_{\beta\gamma\alpha}^{\text{ooh}} \quad \text{V.14.c}$$

Relações estas obtidas com a aplicação das propriedades das constantes de força demonstradas no Capítulo II.

Desta maneira torna-se fácil a determinação das contribuições restantes, o que pode ser feito mediante o uso da Tabela VI.



Os elementos do tensor dinâmico correspondentes a  $\phi_{\alpha\beta\gamma}^{oho}$  e a  $\phi_{\alpha\beta\gamma}^{hoo}$  ficam expressos respectivamente por

$$D_{1\beta\gamma}^{(2)} = 2i \begin{pmatrix} \alpha \text{sen} q_1' & \beta \text{sen} q_2' & \beta \text{sen} q_3' \\ \gamma \text{sen} q_2' & \beta \text{sen} q_1' & 0 \\ \gamma \text{sen} q_3' & 0 & \beta \text{sen} q_1' \end{pmatrix}, \quad \text{V.15.a}$$

$$D_{2\beta\gamma}^{(2)} = 2i \begin{pmatrix} \beta \text{sen} q_2' & \gamma \text{sen} q_1' & 0 \\ \beta \text{sen} q_1' & \alpha \text{sen} q_2' & \beta \text{sen} q_3' \\ 0 & \gamma \text{sen} q_3' & \beta \text{sen} q_2' \end{pmatrix}, \quad \text{V.15.b}$$

$$D_{3\beta\gamma}^{(2)} = 2i \begin{pmatrix} \beta \text{sen} q_3' & 0 & \gamma \text{sen} q_1' \\ 0 & \beta \text{sen} q_3' & \gamma \text{sen} q_2' \\ \beta \text{sen} q_1' & \beta \text{sen} q_2' & \alpha \text{sen} q_3' \end{pmatrix}, \quad \text{V.15.c}$$

e

$$D_{1\beta\gamma}^{(3)} = -2i \begin{pmatrix} \alpha \text{sen} q_1 & \beta \text{sen} q_2 & \beta \text{sen} q_3 \\ \beta \text{sen} q_2 & \gamma \text{sen} q_1 & 0 \\ \beta \text{sen} q_3 & 0 & \gamma \text{sen} q_1 \end{pmatrix}, \quad \text{V.16.a}$$

$$D_{2\beta\gamma}^{(3)} = -2i \begin{pmatrix} \gamma \text{sen} q_2 & \beta \text{sen} q_1 & 0 \\ \beta \text{sen} q_1 & \alpha \text{sen} q_2 & \beta \text{sen} q_3 \\ 0 & \beta \text{sen} q_3 & \gamma \text{sen} q_2 \end{pmatrix}, \quad \text{V.16.b}$$

$$D_{3\beta\gamma}^{(3)} = -2i \begin{pmatrix} \gamma \text{sen} q_3 & 0 & \beta \text{sen} q_1 \\ 0 & \gamma \text{sen} q_3 & \beta \text{sen} q_2 \\ \beta \text{sen} q_1 & \beta \text{sen} q_2 & \alpha \text{sen} q_3 \end{pmatrix}. \quad \text{V.16.c}$$

Da condição de redução à primeira zona de Brillouin vê-se que as contribuições  $D_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}$  podem, também, ser escritas em função de  $(\underline{q}' + \underline{q}'')$ .

É interessante salientar que se verifica uma simetria quanto à forma geral das componentes dos tensores no que

se refere às posições ocupadas pelas componentes dos vetores de onda, a mudança ocorrendo nas constantes de força multiplicativas.

Da combinação das três contribuições estabelecidas acima escrevemos o tensor dinâmico apresentado na página seguinte pelas equações V.17.a a V.17.c.

O procedimento de cálculo do tensor dinâmico referente ao ponto (1,1,0) é inteiramente análogo ao já realizado. Através da eq. V.12, Tabela V e Tabela VII, encontram-se as contribuições para o tensor dinâmico correspondente ao segundo vizinho do cubo simples.

Os elementos do tensor ficam dados pelas matrizes apresentadas nas páginas 91, 92 e 93 pelas equações V.18.a a V.18.c, V.19.a a V.19.c e V.20.a a V.20.c, onde  $\underline{p} = \sqrt{2} \underline{q}$ , e o tensor dinâmico pode ser obtido como no caso anterior.

Os tensores que determinamos são gerais no sentido de permitirem cálculos para qualquer direção na rede recíproca.

Particularmente neste trabalho nos fixaremos na direção [100], o que implicará numa considerável redução no número de elementos não nulos do tensor.

O resultado que aqui conseguimos (Capítulo VI) representa uma pequena parte da série de determinações que se pode fazer com o uso desses tensores dinâmicos.

$$D_{13\gamma}(\bar{q}, \bar{q}', \bar{q}'') = 2i \begin{pmatrix} \alpha(\text{sen}q_1 + \text{sen}q'_1 + \text{sen}q''_1) \\ \beta(\text{sen}q_2 + \text{sen}q'_2) + \gamma\text{sen}q''_2 \\ \beta(\text{sen}q_3 + \text{sen}q'_3) + \gamma\text{sen}q''_3 \end{pmatrix}, \quad \text{V.17.a}$$

$$D_{23\gamma}(\bar{q}, \bar{q}', \bar{q}'') = 2i \begin{pmatrix} \gamma\text{sen}q_2 + \beta(\text{sen}q'_2 + \text{sen}q''_2) \\ \beta(\text{sen}q_1 + \text{sen}q'_1) + \gamma\text{sen}q''_1 \\ \alpha(\text{sen}q_2 + \text{sen}q'_2 + \text{sen}q''_2) \\ \beta(\text{sen}q_3 + \text{sen}q'_3) + \gamma\text{sen}q''_3 \end{pmatrix} e \quad \text{V.17.b}$$

$$D_{33\gamma}(\bar{q}, \bar{q}', \bar{q}'') = 2i \begin{pmatrix} \gamma\text{sen}q_3 + \beta(\text{sen}q'_3 + \text{sen}q''_3) \\ 0 \\ \beta(\text{sen}q_1 + \text{sen}q'_1) + \gamma\text{sen}q''_1 \\ \gamma\text{sen}q_2 + \beta(\text{sen}q'_2 + \text{sen}q''_2) \\ \beta(\text{sen}q_3 + \text{sen}q'_3) + \gamma\text{sen}q''_3 \end{pmatrix} \cdot \quad \text{V.17.c}$$

Componentes do tensor dinâmico correspondente ao primeiro vizinho do cubo simples



$$D_{18\gamma}^{(1)} = 4i \begin{pmatrix} \alpha \text{senp}_1(\text{cosp}_2 + \text{cosp}_3) & \text{senp}_2(\delta \text{cosp}_1 + \epsilon \text{cosp}_3) & \text{senp}_3(\delta \text{cosp}_1 + \epsilon \text{cosp}_2) \\ \text{senp}_2(\beta \text{cosp}_1 + \gamma \text{cosp}_3) & \text{senp}_1(\beta \text{cosp}_2 + \gamma \text{cosp}_3) & 0 \\ \text{senp}_3(\beta \text{cosp}_1 + \gamma \text{cosp}_2) & 0 & \text{senp}_1(\gamma \text{cosp}_2 + \beta \text{cosp}_3) \end{pmatrix}, \quad \text{V.18.a}$$

$$D_{28\gamma}^{(1)} = 4i \begin{pmatrix} \text{senp}_2(\beta \text{cosp}_1 + \gamma \text{cosp}_3) & \text{senp}_1(\beta \text{cosp}_2 + \gamma \text{cosp}_3) & 0 \\ \text{senp}_1(\delta \text{cosp}_2 + \epsilon \text{cosp}_3) & \alpha \text{senp}_2(\text{cosp}_1 + \text{cosp}_3) & \text{senp}_3(\epsilon \text{cosp}_1 + \delta \text{cosp}_2) \\ 0 & \text{senp}_3(\gamma \text{cosp}_1 + \beta \text{cosp}_2) & \text{senp}_2(\gamma \text{cosp}_1 + \beta \text{cosp}_3) \end{pmatrix} e \quad \text{V.18.b}$$

$$D_{38\gamma}^{(1)} = 4i \begin{pmatrix} \text{senp}_3(\beta \text{cosp}_1 + \gamma \text{cosp}_2) & 0 & \text{senp}_1(\gamma \text{cosp}_2 + \beta \text{cosp}_3) \\ 0 & \text{senp}_3(\gamma \text{cosp}_1 + \beta \text{cosp}_2) & \text{senp}_2(\gamma \text{cosp}_1 + \beta \text{cosp}_3) \\ \text{senp}_1(\epsilon \text{cosp}_2 + \delta \text{cosp}_3) & \text{senp}_2(\epsilon \text{cosp}_1 + \delta \text{cosp}_3) & \alpha \text{senp}_3(\text{cosp}_1 + \text{cosp}_2) \end{pmatrix} \cdot \quad \text{V.18.c}$$

Matrizes correspondentes às primeiras contribuições às componentes do tensor dinâmico relativo ao segundo vizinho do cubo simples.

$$D_{1\beta\gamma}^{(2)} = 4i \begin{pmatrix} \alpha \text{senp}'_1 (\text{cosp}'_2 + \text{cosp}'_3) & \text{senp}'_2 (\beta \text{cosp}'_1 + \gamma \text{cosp}'_3) & \text{senp}'_3 (\beta \text{cosp}'_1 + \gamma \text{cosp}'_2) \\ \text{senp}'_2 (\delta \text{cosp}'_1 + \epsilon \text{cosp}'_3) & \text{senp}'_1 (\beta \text{cosp}'_2 + \gamma \text{cosp}'_3) & 0 \\ \text{senp}'_3 (\delta \text{cosp}'_1 + \epsilon \text{cosp}'_2) & 0 & \text{senp}'_1 (\gamma \text{cosp}'_2 + \beta \text{cosp}'_3) \end{pmatrix}, \quad \text{V.19.a}$$

$$D_{2\beta\gamma}^{(2)} = 4i \begin{pmatrix} \text{senp}'_2 (\beta \text{cosp}'_1 + \gamma \text{cosp}'_3) & \text{senp}'_1 (\delta \text{cosp}'_2 + \epsilon \text{cosp}'_3) & 0 \\ \text{senp}'_1 (\beta \text{cosp}'_2 + \gamma \text{cosp}'_3) & \alpha \text{senp}'_2 (\text{cosp}'_1 + \text{cosp}'_3) & \text{senp}'_3 (\gamma \text{cosp}'_1 + \beta \text{cosp}'_2) \\ 0 & \text{senp}'_3 (\epsilon \text{cosp}'_1 + \delta \text{cosp}'_2) & \text{senp}'_1 (\gamma \text{cosp}'_1 + \beta \text{cosp}'_3) \end{pmatrix} e \quad \text{V.19.b}$$

$$D_{3\beta\gamma}^{(2)} = 4i \begin{pmatrix} \text{senp}'_3 (\beta \text{cosp}'_1 + \gamma \text{cosp}'_2) & 0 & \text{senp}'_1 (\epsilon \text{cosp}'_2 + \delta \text{cosp}'_3) \\ 0 & \text{senp}'_3 (\gamma \text{cosp}'_1 + \beta \text{cosp}'_2) & \text{senp}'_2 (\epsilon \text{cosp}'_1 + \delta \text{cosp}'_3) \\ \text{senp}'_1 (\gamma \text{cosp}'_2 + \beta \text{cosp}'_3) & \text{senp}'_2 (\gamma \text{cosp}'_1 + \beta \text{cosp}'_3) & \alpha \text{senp}'_3 (\text{cosp}'_1 + \text{cosp}'_2) \end{pmatrix} \cdot \quad \text{V.19.c}$$

Matrizes correspondentes às segundas contribuições às componentes do tensor dinâmico relativo ao segundo vizinho do cubo simples.

$$D_{1\beta\gamma}^{(3)} = -4i \begin{pmatrix} \alpha \text{senp}_1 (\text{cosp}_2 + \text{cosp}_3) & \text{senp}_2 (\beta \text{cosp}_1 + \gamma \text{cosp}_3) & \text{senp}_3 (\beta \text{cosp}_1 + \gamma \text{cosp}_2) \\ \text{senp}_2 (\beta \text{cosp}_1 + \gamma \text{cosp}_3) & \text{senp}_1 (\delta \text{cosp}_2 + \epsilon \text{cosp}_3) & 0 \\ \text{senp}_3 (\beta \text{cosp}_1 + \gamma \text{cosp}_2) & 0 & \text{senp}_1 (\epsilon \text{cosp}_2 + \delta \text{cosp}_3) \end{pmatrix}, \quad \text{V.20.a}$$

$$D_{2\beta\gamma}^{(3)} = -4i \begin{pmatrix} \text{senp}_2 (\delta \text{cosp}_1 + \epsilon \text{cosp}_3) & \text{senp}_1 (\beta \text{cosp}_2 + \gamma \text{cosp}_3) & 0 \\ \text{senp}_1 (\beta \text{cosp}_2 + \gamma \text{cosp}_3) & \alpha \text{senp}_2 (\text{cosp}_1 + \text{cosp}_3) & \text{senp}_3 (\gamma \text{cosp}_1 + \beta \text{cosp}_2) \\ 0 & \text{senp}_3 (\gamma \text{cosp}_1 + \beta \text{cosp}_2) & \text{senp}_2 (\epsilon \text{cosp}_1 + \delta \text{cosp}_3) \end{pmatrix} e \quad \text{V.20.b}$$

$$D_{3\beta\gamma}^{(3)} = -4i \begin{pmatrix} \text{senp}_3 (\delta \text{cosp}_1 + \epsilon \text{cosp}_2) & 0 & \text{senp}_1 (\gamma \text{cosp}_2 + \beta \text{cosp}_3) \\ 0 & \text{senp}_3 (\epsilon \text{cosp}_1 + \delta \text{cosp}_2) & \text{senp}_2 (\gamma \text{cosp}_1 + \beta \text{cosp}_3) \\ \text{senp}_1 (\gamma \text{cosp}_2 + \beta \text{cosp}_3) & \text{senp}_2 (\gamma \text{cosp}_1 + \beta \text{cosp}_3) & \alpha \text{senp}_3 (\text{cosp}_1 + \text{cosp}_2) \end{pmatrix} \cdot \quad \text{V.20.c}$$

Matrizes correspondentes às terceiras contribuições às componentes do tensor dinâmico relativo ao segundo vizinho do cubo simples.

### V.3 Constantes de Força de Três Corpos de Terceira Ordem

Vários autores têm dado atenção ao problema da interação de três corpos na discussão da dinâmica de rede dos CGI, e novamente assume importância a escolha do potencial descriptivo [10,11,22,23].

Também incluímos em nossos cálculos a interação de três corpos, visando resultados mais precisos para a frequência não harmônica do fonon, mas o tratamento usado neste trabalho é genérico, isto é, não está vinculado a qualquer descrição específica de potencial de interação.

O potencial de três corpos tem um alcance muito curto. Assim, o conjunto de átomos com menor distância em relação à origem e também entre si é  $[(1,0,1), (1,1,0)]$ . Desta forma, o conjunto de três átomos interagentes a considerar fica sendo  $[(0,0,0), (1,0,1), (1,1,0)]$  e as combinações do mesmo.

Uma análise detalhada das simetrias desses triplos-dipolos nos permite determinar as matrizes de força para a interação do conjunto de pontos referido.

Para comprovação dos resultados retomamos a definição das constantes de força, derivadas de ordem  $n$  da energia potencial, e derivamos em relação a um potencial de três corpos genérico.

Queremos construir  $\phi_{\alpha\beta\gamma}^{\text{oh } \underline{h}_1 \underline{h}_2}$  com  $\underline{h}_1 = (1,0,1)$  e  $\underline{h}_2 = (1,1,0)$ . É interessante salientar que  $\underline{h}_1$  é diferente de  $\underline{h}_2$ , o que caracteriza a interação de três corpos, um dos quais é a origem.

Sabemos que

$$\phi_1^0 \begin{matrix} 110 & 101 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \phi_1^0 \begin{matrix} 101 & 110 \\ \gamma & \beta \end{matrix} \quad \text{V.21}$$

e consideramos a transformação

$$\Omega = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{V.22}$$

que leva o ponto  $(1,1,0)$  ao ponto  $(1,0,1)$ , e o ponto  $(1,0,1)$  ao ponto  $(1,1,0)$ .

Supomos, genericamente que

$$\phi_1^0 \begin{matrix} 110 & 101 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \quad \text{V.23}$$

Utilizando a regra de transformação expressa na Eq. V.3, ficamos com

$$\phi_1^0 \begin{matrix} 101 & 110 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} a & c & b \\ g & i & h \\ d & f & e \end{pmatrix} \quad \text{V.24}$$

Empregando a relação V.21 obtemos

$$\phi_1^0 \begin{matrix} 110 & 101 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ c & e & f \\ b & h & e \end{pmatrix} \quad \text{V.25}$$

Fazemos ainda, genericamente

$$\phi_2^0 \begin{matrix} 110 & 101 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} a' & b' & c' \\ d' & e' & f' \\ g' & h' & i' \end{pmatrix} \quad \text{V.26}$$

e

$$\phi_3^0 \begin{matrix} 110 & 101 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} a'' & b'' & c'' \\ d'' & e'' & f'' \\ g'' & h'' & i'' \end{pmatrix} \quad \text{V.27}$$

Aplicando a Eq. V.3 em V.26, usando V.22 resulta

$$\phi_3^0 \begin{matrix} 101 & 110 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} a' & c' & b' \\ g' & i' & h' \\ d' & f' & e' \end{pmatrix} \quad \text{V.28}$$

então

$$\phi_3^0 \begin{matrix} 110 & 101 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} a' & g' & d' \\ c' & i' & f' \\ b' & h' & e' \end{pmatrix} \quad \text{V.29}$$

comparando V.27 com V.29 vem

$$\begin{aligned} a'' &= a' , & i'' &= e' , & e'' &= i' , & g'' &= b' , & d'' &= c' , \\ f'' &= f' , & b'' &= g' , & c'' &= d' , & h'' &= h' . \end{aligned}$$

Agora, expressamos a transformação  $S$ , composta de uma rotação (própria ou imprópria)  $\Omega$  e uma translação  $\underline{T}$ , comutantes, para o dado conjunto de pontos interagentes, da forma

$$S(0\ 0\ 0) = \Omega(0\ 0\ 0) + \underline{T}$$

$$S(1\ 1\ 0) = \Omega(1\ 1\ 0) + \underline{T} \quad \text{V.30}$$

$$S(1\ 0\ 1) = \Omega(1\ 0\ 1) + \underline{T}$$

Uma transformação que mantém o conjunto invariante é

$$\Omega(0\ 0\ 0) + \underline{T} = (1\ 1\ 0)$$

$$\Omega(1\ 1\ 0) + \underline{T} = (0\ 0\ 0) \quad \text{V.31}$$

$$\Omega(1\ 0\ 1) + \underline{T} = (1\ 0\ 1)$$

Desta maneira  $\underline{T} = (1\ 1\ 0)$ , e a operação  $\Omega$  que satisfaz V.31 será uma reflexão dada por

$$\Omega = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{V.32}$$

Agora, conhecendo uma operação que mantém o conjunto de pontos invariante podemos proceder a redução aos parâmetros de acoplamento independentes.

O processo é o mesmo desenvolvido anteriormente, através da Eq. V.3.

Então,

$$\phi_{\alpha\beta\gamma}^{\underline{h}_1 \underline{oh}_2} = \sum_{\alpha'\beta'\gamma'} \phi_{\alpha'\beta'\gamma'}^{\underline{oh}_1 \underline{h}_2} \Omega_{\alpha'\alpha} \Omega_{\beta'\beta} \Omega_{\gamma'\gamma} \quad \text{V.33}$$

onde  $\Omega$  é a transformação V.32, e  $\Omega'$  a sua transposta, que

no caso, é a mesma matriz.

Ficamos, assim, com

$$\phi_1^0 \begin{matrix} 110 & 101 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ c & -c & f \\ b & h & -c \end{pmatrix}, \quad \text{V.34.a}$$

$$\phi_2^0 \begin{matrix} 110 & 101 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} a' & -a' & h \\ -b & -a & c \\ g' & a' & b \end{pmatrix} \quad \text{V.34.b}$$

e

$$\phi_3^0 \begin{matrix} 110 & 101 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} a' & g' & -b \\ h & b & c \\ -a' & a' & -a \end{pmatrix}. \quad \text{V.34.c}$$

Chamamos agora

$$a = \alpha, \quad b = \beta, \quad c = \gamma, \quad f = \delta, \quad h = \epsilon, \quad a' = \xi, \quad g' = \eta.$$

O número de constantes independentes fica reduzido a sete.

Finalmente, usamos a Eq. V.21 e temos as matrizes das constantes de força procuradas, que são

$$\phi_1^0 \begin{matrix} 101 & 110 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \gamma & \beta \\ \beta & -\gamma & \epsilon \\ \gamma & \delta & -\gamma \end{pmatrix}, \quad \text{V.35.a}$$

$$\phi_2^0 \begin{matrix} 101 & 110 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} \xi & -\beta & \eta \\ -\xi & -\alpha & \xi \\ \epsilon & \gamma & \beta \end{pmatrix} \quad \text{V.35.b}$$

e

$$\phi_3^0 \begin{matrix} 101 & 110 \\ \beta & \gamma \end{matrix} = \begin{pmatrix} \xi & \epsilon & -\xi \\ \eta & \beta & \xi \\ -\beta & \gamma & -\alpha \end{pmatrix}. \quad \text{V.35.c}$$

Torna-se necessário determinar o conjunto dos tripo-dipolos em mesma ordem de vizinhança cuja origem é o ponto  $(0,0,0)$ . Os primeiros doze vizinhos são caracterizados pelos pontos  $(\pm 1, \pm 1, 0)$  e  $(\pm 1, 0, \pm 1)$ ; desta forma os primeiros tripo-dipolos serão constituídos por combinações de pontos do conjunto  $\{(0,0,0), (\pm 1, \pm 1, 0), (\pm 1, 0, \pm 1)\}$ .

A disposição dos doze primeiros vizinhos, bem como seus respectivos planos, é mostrada na Figura V.4.

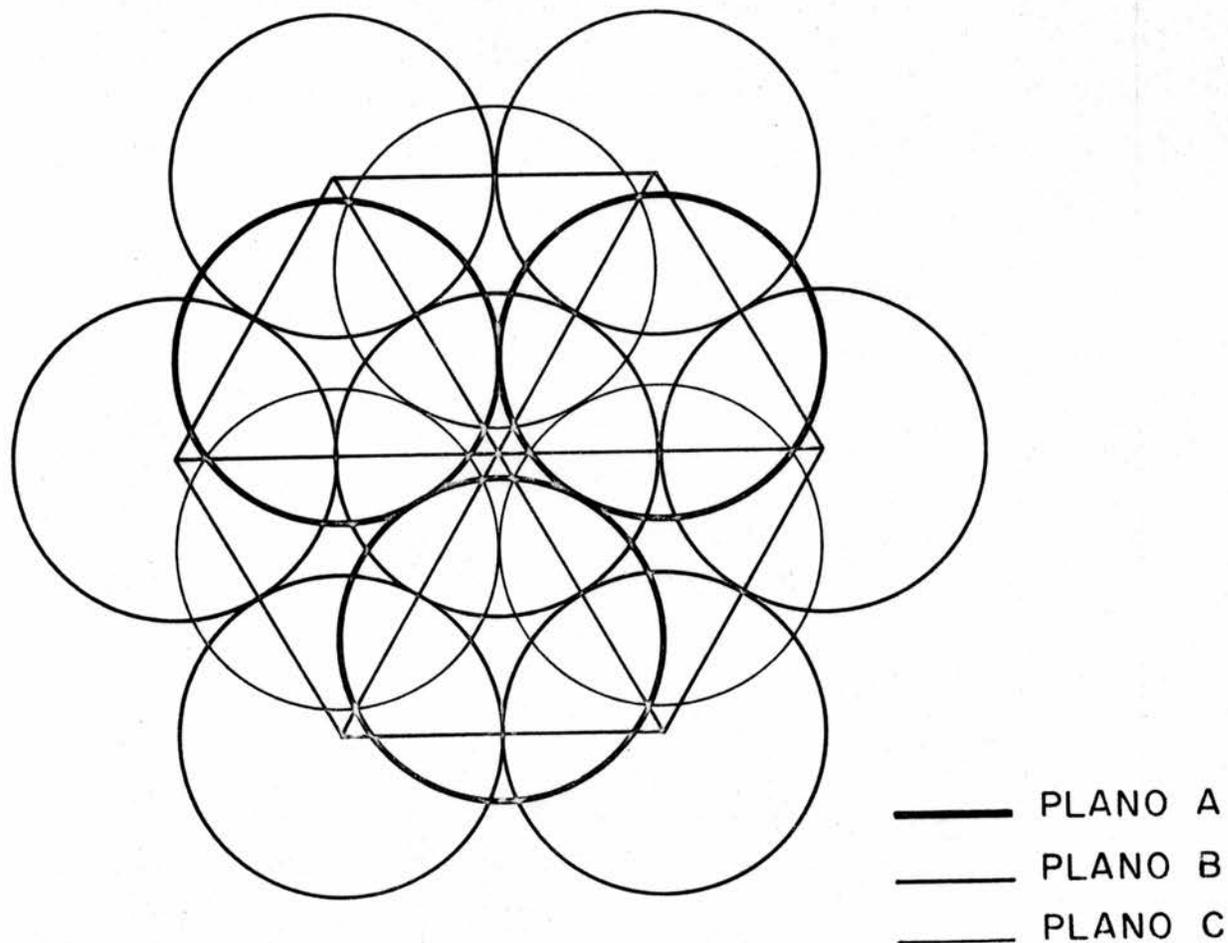


FIGURA V.4 - Disposição dos doze primeiros vizinhos na rede FCC.

O plano  $\{1 \bar{1} \bar{1}\}$  contém 6 conjuntos de triplo-dipolos. Devemos ainda considerar os planos  $\{1 1 1\}$ ,  $\{1 1 \bar{1}\}$ , e  $\{1 \bar{1} 1\}$ , o que resulta num total de 24 conjuntos de triplo-dipolos. Um exemplo desses conjuntos pode ser visto na Figura V.5.

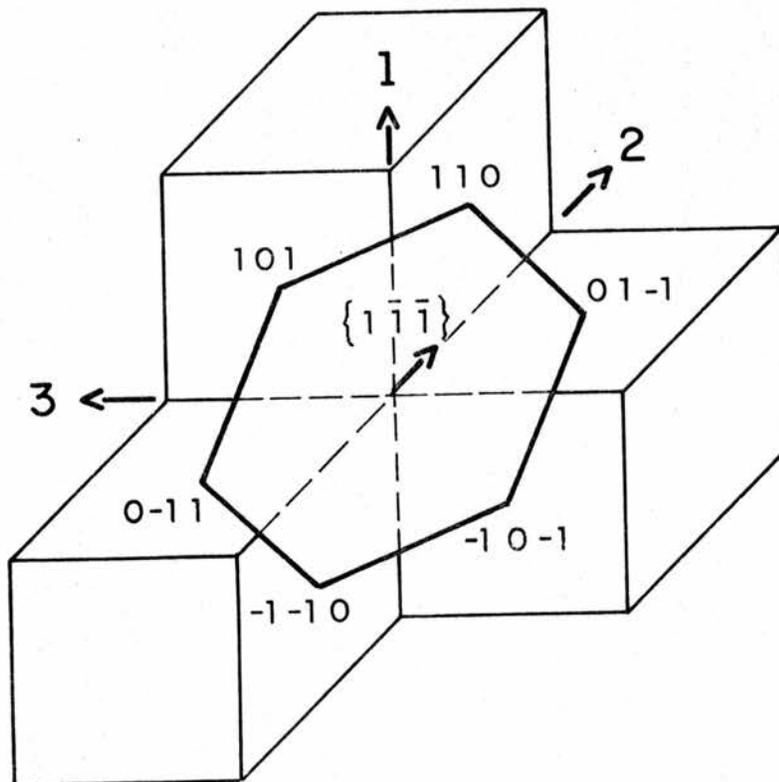


FIGURA V.5 - Conjunto dos triplo-dipolos referidos ao plano  $\{1 \bar{1} \bar{1}\}$ .

Os triplo-dipolos perpendiculares à direção  $[1 \bar{1} \bar{1}]$  são  $\{(1,0,1), (1,1,0)\}$ ,  $\{(1,1,0), (0,1,-1)\}$ ,  $\{(0,1,-1), (-1,0,-1)\}$ ,  $\{(-1,0,-1), (-1,-1,0)\}$ ,  $\{(-1,-1,0), (0,-1,1)\}$  e  $\{(0,-1,1), (1,0,1)\}$ , considerando-se também o ponto  $(0,0,0)$ .

O tensor de força para o primeiro conjunto já foi

escrito, de maneira que, encontrando as transformações que geram os demais pontos a partir dos primeiros, calculamos os tensores de força para os 24 triplo-dipolos. O resultado pode ser visto na Tabela VIII.

Resta agora calcular as componentes do tensor dinâmico usando a Eq. V.12. Como o procedimento foi mostrado anteriormente, nos limitamos a transcrever aqui os elementos do primeiro tensor dinâmico, por ser o que nos interessa no cálculo que desenvolvemos pelo computador, uma vez que consideramos a direção  $[1\ 0\ 0]$  e polarização L, como será visto no Capítulo VI.

Os elementos do primeiro tensor dinâmico são dados pelas expressões V.36.a a V.36.i.

$h_1$	$h_2$	$\Omega$	$\Omega'$	$\phi_{1\beta\gamma}^{h_1 h_2}$	$\phi_{2\beta\gamma}^{h_1 h_2}$	$\phi_{3\beta\gamma}^{h_1 h_2}$
1 0 1	1 1 0			$\begin{pmatrix} \alpha & \gamma & \beta \\ \beta & -\gamma & \epsilon \\ \gamma & \delta & -\gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \xi & -\beta & \eta \\ -\xi & -\alpha & \xi \\ \epsilon & \gamma & \beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \xi & \epsilon & -\xi \\ \eta & \beta & \xi \\ -\beta & \gamma & -\alpha \end{pmatrix}$
1 1 0	0 1 -1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & -\xi & -\xi \\ -\gamma & \beta & -\epsilon \\ -\beta & -\eta & \xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\beta & \xi & -\eta \\ \gamma & \alpha & -\beta \\ -\epsilon & -\xi & -\xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\gamma & -\epsilon & \beta \\ -\delta & -\gamma & -\gamma \\ \gamma & -\beta & \alpha \end{pmatrix}$
0 1 -1	-1 0 -1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ \xi & -\xi & \epsilon \\ \xi & \eta & -\beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma & -\gamma & \delta \\ -\beta & -\alpha & \gamma \\ \epsilon & \beta & \gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta & \epsilon & -\gamma \\ \eta & \xi & \beta \\ -\xi & \xi & -\alpha \end{pmatrix}$
-1 0 -1	-1 -1 0	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & -\gamma & -\beta \\ -\beta & \gamma & -\epsilon \\ -\gamma & -\delta & \gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\xi & \beta & -\eta \\ \xi & \alpha & -\xi \\ -\epsilon & -\gamma & -\beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\xi & -\epsilon & \xi \\ -\eta & -\beta & -\xi \\ \beta & -\gamma & \alpha \end{pmatrix}$
-1 -1 0	0 -1 1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & \xi & \xi \\ \gamma & -\beta & \epsilon \\ \beta & \eta & -\xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta & -\xi & \eta \\ -\gamma & -\alpha & \beta \\ \epsilon & \xi & \xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma & \epsilon & -\beta \\ \delta & \gamma & \gamma \\ -\gamma & \beta & -\alpha \end{pmatrix}$
0 -1 1	1 0 1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & -\beta & -\gamma \\ -\xi & \xi & -\epsilon \\ -\xi & -\eta & \beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\gamma & \gamma & -\delta \\ \beta & \alpha & -\gamma \\ -\epsilon & -\beta & -\gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\beta & -\epsilon & \gamma \\ -\eta & -\xi & -\beta \\ \xi & -\xi & \alpha \end{pmatrix}$
1 0 -1	1 -1 0	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\gamma & -\beta \\ -\beta & -\gamma & \epsilon \\ -\gamma & \delta & -\gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\xi & -\beta & \eta \\ -\xi & \alpha & -\xi \\ \epsilon & -\gamma & -\beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\xi & \epsilon & -\xi \\ \eta & -\beta & -\xi \\ -\beta & -\gamma & \alpha \end{pmatrix}$
1 -1 0	0 -1 1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & \xi & \xi \\ \gamma & \beta & -\epsilon \\ \beta & -\eta & \xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta & \xi & -\eta \\ \gamma & -\alpha & \beta \\ -\epsilon & \xi & \xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma & -\epsilon & \beta \\ -\delta & \gamma & \gamma \\ \gamma & \beta & -\alpha \end{pmatrix}$
0 -1 1	-1 0 1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\beta & -\gamma \\ -\xi & -\xi & \epsilon \\ -\xi & \eta & -\beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\gamma & -\gamma & \delta \\ -\beta & \alpha & -\gamma \\ \epsilon & -\beta & -\gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\beta & \epsilon & -\gamma \\ \eta & -\xi & -\beta \\ -\xi & -\xi & \alpha \end{pmatrix}$
-1 0 1	-1 1 0	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & \gamma & \beta \\ \beta & \gamma & -\epsilon \\ \gamma & -\delta & \gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \xi & \beta & -\eta \\ \xi & -\alpha & \xi \\ -\epsilon & \gamma & \beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \xi & -\epsilon & \xi \\ -\eta & \beta & \xi \\ \beta & \gamma & -\alpha \end{pmatrix}$
-1 1 0	0 1 -1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\xi & -\xi \\ -\gamma & -\beta & \epsilon \\ -\beta & \eta & -\xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\beta & -\xi & \eta \\ -\gamma & \alpha & -\beta \\ \epsilon & -\xi & -\xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\gamma & \epsilon & -\beta \\ \delta & -\gamma & -\gamma \\ -\gamma & -\beta & \alpha \end{pmatrix}$
0 1 -1	1 0 -1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & \beta & \gamma \\ \xi & \xi & -\epsilon \\ \xi & -\eta & \beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma & \gamma & -\delta \\ \beta & -\alpha & \gamma \\ -\epsilon & \beta & \gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta & -\epsilon & \gamma \\ -\eta & \xi & \beta \\ \xi & \xi & -\alpha \end{pmatrix}$

TABELA VIII.A

$h_1$	$h_2$	$\eta$	$\eta'$	$\phi_{1\beta\gamma}^{oh_1h_2}$	$\phi_{2\beta\gamma}^{oh_1h_2}$	$\phi_{3\beta\gamma}^{oh_1h_2}$
-1 0 1	-1 -1 0	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & -\gamma & \beta \\ -\beta & \gamma & \epsilon \\ \gamma & \delta & \gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\xi & \beta & \eta \\ \xi & \alpha & \xi \\ \epsilon & \gamma & -\beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \xi & \epsilon & \xi \\ \eta & \beta & -\xi \\ \beta & -\gamma & -\alpha \end{pmatrix}$
-1 -1 0	0 -1 -1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & \xi & -\xi \\ \gamma & -\beta & -\epsilon \\ -\beta & -\eta & -\xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta & -\xi & -\xi \\ -\gamma & -\alpha & -\beta \\ -\epsilon & -\xi & \xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\gamma & -\epsilon & -\beta \\ -\xi & -\gamma & \gamma \\ -\gamma & \beta & \alpha \end{pmatrix}$
0 -1 -1	1 0 -1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & -\beta & \gamma \\ -\xi & \xi & \epsilon \\ \xi & \eta & \beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\gamma & \gamma & \delta \\ \beta & \alpha & \gamma \\ \epsilon & \beta & -\gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta & \epsilon & \gamma \\ \eta & \xi & -\beta \\ \xi & -\xi & -\alpha \end{pmatrix}$
1 0 -1	1 1 0	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & \gamma & -\beta \\ \beta & -\gamma & -\epsilon \\ -\gamma & -\delta & -\gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \xi & -\beta & -\eta \\ -\xi & -\alpha & -\xi \\ -\epsilon & -\gamma & \beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\xi & -\epsilon & -\xi \\ -\eta & -\beta & \xi \\ -\beta & \gamma & \alpha \end{pmatrix}$
1 1 0	0 1 1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & -\xi & \xi \\ -\gamma & \beta & \epsilon \\ \beta & \eta & \xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\beta & \xi & \eta \\ \gamma & \alpha & \beta \\ \epsilon & \xi & -\xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma & \epsilon & \beta \\ \delta & \gamma & -\gamma \\ \gamma & -\beta & -\alpha \end{pmatrix}$
0 1 1	-1 0 1	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & -\gamma \\ \xi & -\xi & -\epsilon \\ -\xi & -\eta & -\beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma & -\gamma & -\delta \\ -\beta & -\alpha & -\gamma \\ -\epsilon & -\beta & \gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\beta & -\epsilon & -\gamma \\ -\eta & -\xi & \beta \\ -\xi & \xi & \alpha \end{pmatrix}$
1 0 1	1 -1 0	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\gamma & \beta \\ -\beta & -\gamma & -\epsilon \\ \gamma & -\delta & -\gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\xi & -\beta & -\eta \\ -\xi & \alpha & \xi \\ -\epsilon & \gamma & -\beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \xi & -\epsilon & -\xi \\ -\eta & \beta & -\xi \\ -\beta & -\gamma & -\alpha \end{pmatrix}$
1 -1 0	0 -1 -1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & \xi & -\xi \\ \gamma & \beta & \epsilon \\ -\beta & \eta & \xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta & \xi & \eta \\ \gamma & -\alpha & -\beta \\ \epsilon & -\xi & \xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\gamma & \epsilon & \beta \\ \delta & -\gamma & \gamma \\ \gamma & \beta & \alpha \end{pmatrix}$
0 -1 -1	-1 0 -1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\beta & \gamma \\ -\xi & -\xi & -\epsilon \\ \xi & -\eta & -\beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\gamma & -\gamma & -\delta \\ -\beta & \alpha & \gamma \\ -\epsilon & \beta & -\gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \beta & -\epsilon & -\gamma \\ -\eta & \xi & -\beta \\ -\xi & -\xi & -\alpha \end{pmatrix}$
-1 0 -1	-1 1 0	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & \gamma & -\beta \\ \beta & \gamma & \epsilon \\ -\gamma & \delta & \gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \xi & \beta & \eta \\ \xi & -\alpha & -\xi \\ \epsilon & -\gamma & \beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\xi & \epsilon & \xi \\ \eta & -\beta & \xi \\ \beta & \gamma & \alpha \end{pmatrix}$
-1 1 0	0 1 1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \alpha & -\xi & \xi \\ -\gamma & -\beta & -\epsilon \\ \beta & -\eta & -\xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\beta & -\xi & -\eta \\ -\gamma & \alpha & \beta \\ -\epsilon & \xi & -\xi \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma & -\epsilon & -\beta \\ -\delta & \gamma & -\gamma \\ -\gamma & -\beta & -\alpha \end{pmatrix}$
0 1 1	1 0 1	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\alpha & \beta & -\gamma \\ \xi & \xi & \epsilon \\ -\xi & \eta & \beta \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \gamma & \gamma & \delta \\ \beta & -\alpha & -\gamma \\ \epsilon & -\beta & \gamma \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\beta & \gamma & \gamma \\ \eta & -\xi & \beta \\ \xi & \xi & \alpha \end{pmatrix}$

TABELA VIII.B

$$D_{111}(\bar{q}, \bar{q}', \bar{q}'') = -8i\alpha [\sin q_1 (\cos q_2'' \cos q_3' + \cos q_2' \cos q_3'') + \sin q_1' (\cos q_2 \cos q_3'' + \cos q_2'' \cos q_3) + \sin q_1'' (\cos q_2' \cos q_3 + \cos q_2 \cos q_3')] \quad V.36.a$$

$$D_{112}(\bar{q}, \bar{q}', \bar{q}'') = 8i [\gamma (\sin q_2'' \cos q_1 \cos q_3' + \sin q_1 \cos q_3'' \cos q_1') + \xi (\sin q_1 \cos q_2' \cos q_3'' + \sin q_2' \cos q_1 \cos q_3'') + \beta (\sin q_1' \cos q_1 \cos q_2'' + \sin q_2'' \cos q_1 \cos q_3')] \quad V.36.b$$

$$D_{113}(\bar{q}, \bar{q}', \bar{q}'') = 8i [\beta (\sin q_1' \cos q_1 \cos q_2'' + \sin q_2' \cos q_1 \cos q_3'') + \xi (\sin q_2'' \cos q_1 \cos q_3' + \sin q_1 \cos q_2'' \cos q_3'') + \gamma (\sin q_1 \cos q_1' \cos q_2' \cos q_3' + \sin q_2' \cos q_1 \cos q_3')] \quad V.36.c$$

$$D_{121}(\bar{q}, \bar{q}', \bar{q}'') = 8i [\beta (\sin q_2'' \cos q_1 \cos q_3' + \sin q_2' \cos q_3 \cos q_1'') + \gamma (\sin q_1 \cos q_2' \cos q_3'' + \sin q_2' \cos q_1 \cos q_3'') + \xi (\sin q_1' \cos q_3 \cos q_2'' + \sin q_1 \cos q_2' \cos q_3')] \quad V.36.d$$

$$D_{122}(\bar{q}, \bar{q}', \bar{q}'') = 8i [\gamma \sin q_1 (\cos q_3' \cos q_2'' + \cos q_3'' \cos q_1') + \beta (\sin q_1' \cos q_2 \cos q_3'' + \sin q_2' \cos q_1 \cos q_3'') + \xi (\sin q_1'' \cos q_3 \cos q_2' + \sin q_1' \cos q_3 \cos q_2'')] \quad V.36.e$$

$$D_{123}(\underline{q}, \underline{q}', \underline{q}'') = 8i \left[ \epsilon(\sin q_1, \sin q_3, \sin q_2'' + \sin q_1' \sin q_2 \sin q_3'' + \sin q_1'' \sin q_3 \sin q_2') + \delta \sin q_1 \sin q_3 \sin q_2'' + \eta(\sin q_1'' \sin q_2 \sin q_3'' + \sin q_1' \sin q_3 \sin q_2') \right] \quad \text{V.36.f}$$

$$D_{131}(\underline{q}, \underline{q}', \underline{q}'') = 8i \left[ \gamma(\sin q_3' \cos q_2'' \cos q_1 + \sin q_3 \cos q_2'' \cos q_1') + \beta(\sin q_3'' \cos q_1' \cos q_2 + \sin q_3'' \cos q_1' \cos q_2) + \xi(\sin q_3 \cos q_2' \cos q_1) + \xi(\sin q_3 \cos q_2' \cos q_1' + \sin q_3' \cos q_1'' \cos q_2) \right] \quad \text{V.36.g}$$

$$D_{132}(\underline{q}, \underline{q}', \underline{q}'') = 8i \left[ \delta \sin q_1 \sin q_3' \sin q_2'' + \eta(\sin q_1' \sin q_2 \sin q_3'' + \sin q_1'' \sin q_3 \sin q_2') + \epsilon(\sin q_1 \sin q_3'' \sin q_2' + \sin q_1'' \sin q_2 \sin q_3' + \sin q_1' \sin q_3 \sin q_2'') \right] \quad \text{V.36.h}$$

$$D_{133}(\underline{q}, \underline{q}', \underline{q}'') = 8i \left[ \gamma(\sin q_1 \cos q_3' \cos q_2'' + \sin q_1 \cos q_3'' \cos q_1') + \xi(\sin q_1' \cos q_2 \cos q_3'' + \sin q_1'' \cos q_2 \cos q_3'') + \beta(\sin q_1'' \cos q_3 \cos q_2' + \sin q_1' \cos q_3 \cos q_2'') \right] \quad \text{V.36.i}$$

#### V.4 Potencial de Três Corpos

Nesta seção desenvolvemos um tratamento que visa a comprovação das constantes de força determinadas na seção anterior. O objetivo é, através da definição de constante de força e de um potencial genérico, verificarmos os resultados obtidos inteiramente pelas propriedades de simetria e invariância.

O potencial de dois corpos entre dois átomos separados por uma distância  $r$ , depende somente da distância relativa entre eles, isto é, será sempre descrito por um potencial central.

O potencial de três corpos para três átomos dispostos como na Figura I.3, é expresso por

$$V_{3c}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3) = V_{3c}(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|^2, |\underline{r}_2 - \underline{r}_3|^2, |\underline{r}_3 - \underline{r}_1|^2) \quad \text{V.37}$$

Chamamos

$$z_i = |\underline{r}_j - \underline{r}_k|^2,$$

ou

$$z_1 = |\underline{r}_2 - \underline{r}_1|^2, \quad z_2 = |\underline{r}_3 - \underline{r}_1|^2 \quad \text{e} \quad z_3 = |\underline{r}_3 - \underline{r}_2|^2.$$

onde

$$\underline{r}_l = \underline{x}^l + \underline{u}^l$$

ou, na forma de componentes,

$$r_\ell^\alpha = x_\alpha^\ell + u_\alpha^\ell$$

sendo  $\underline{x}^\ell$  a posição de equilíbrio, e  $\underline{u}^\ell$  o deslocamento a partir desta posição.

Uma representação da interação de três corpos é a forma escrita por Bobetic e Barker<sup>[9]</sup> para o potencial de Axilrod-Teller, qual seja

$$V_{3c}(z_1, z_2, z_3) = v \left[ z_1 z_2 z_3 + \frac{3}{8} (z_1 + z_2 - z_3)(z_1 - z_2 + z_3) \times \right. \\ \left. \times (-z_1 + z_2 + z_3) \right] (z_1 z_2 z_3)^{-5/2} \quad \text{V.38}$$

Um rearranjo desta equação nos leva à expressão

$$V_{3c} = \frac{v}{8} \left[ 2(z_1 z_2 z_3)^{-3/2} - 3(-z_1^3 + z_1^2 z_2 + z_1^2 z_3 - z_2^3 + \right. \\ \left. + z_2^2 z_3 + z_2^2 z_1 - z_3^3 + z_3^2 z_1 + z_3^2 z_2) \right] \quad \text{V.39}$$

Desta maneira este potencial pode ser escrito da forma

$$V_{3c} = F_1(z_1)F_2(z_2)F_3(z_3) + F_1(z_2)F_2(z_3)F_3(z_1) + \\ + F_1(z_3)F_2(z_1)F_3(z_2) \quad \text{V.40}$$

É fácil notar que a Eq. V.40 é um caso particular da forma geral

$$V_{3c} = \sum_{i,j,k=1}^3 F_i(z_1)F_j(z_2)F_k(z_3) \quad \text{V.41}$$

Esta seria para nós a expressão genérica de um potencial de três corpos porque inclui todas as possíveis combinações de produtos das funções  $F$ .

Vamos agora particularizar esta análise para os triplo-dipolos vistos na seção anterior. Façamos a correspondência

$$0 \rightarrow (0,0,0)$$

$$1 \rightarrow \underline{h}_1$$

$$2 \rightarrow \underline{h}_2$$

Escrevendo agora

$$Z_1 = |\underline{x}^1 + \underline{u}^1 - \underline{x}^0 - \underline{u}^0|^2 ,$$

$$Z_2 = |\underline{x}^2 + \underline{u}^2 - \underline{x}^0 - \underline{u}^0|^2 \text{ e}$$

$$Z_3 = |\underline{x}^2 + \underline{u}^2 - \underline{x}^1 - \underline{u}^1|^2 .$$

Nosso interesse é determinar as derivadas de  $V_{3c}(Z_1, Z_2, Z_3)$  até terceira ordem, isto é, queremos encontrar

$$\frac{\partial^3 V_{3c}}{\partial u_\alpha^0 \partial u_\beta^1 \partial u_\gamma^2} .$$

Agora

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial u_\alpha^0} &= \frac{\partial Z_1}{\partial u_\alpha^0} \frac{\partial}{\partial Z_1} + \frac{\partial Z_2}{\partial u_\alpha^0} \frac{\partial}{\partial Z_2} + \frac{\partial Z_3}{\partial u_\alpha^0} \frac{\partial}{\partial Z_3} \\ &= \frac{\partial Z_1}{\partial u_\alpha^0} \frac{\partial}{\partial Z_1} + \frac{\partial Z_2}{\partial u_\alpha^0} \frac{\partial}{\partial Z_2} \end{aligned}$$

Ainda

$$\frac{\partial}{\partial u_{\alpha}^0} = -2(x_{\alpha}^1 + u_{\alpha}^1 - x_{\alpha}^0 - u_{\alpha}^0) \frac{\partial}{\partial Z_1} - 2(x_{\alpha}^2 + u_{\alpha}^2 - x_{\alpha}^0 - u_{\alpha}^0) \frac{\partial}{\partial Z_2} \quad \text{V.43.a}$$

Da mesma forma se obtém

$$\frac{\partial}{\partial u_{\beta}^1} = 2(x_{\beta}^1 + u_{\beta}^1 - x_{\beta}^0 - u_{\beta}^0) \frac{\partial}{\partial Z_1} - 2(x_{\beta}^2 + u_{\beta}^2 - x_{\beta}^1 - u_{\beta}^1) \frac{\partial}{\partial Z_3} \quad \text{V.43.b}$$

e

$$\frac{\partial}{\partial u_{\gamma}^2} = 2(x_{\gamma}^2 + u_{\gamma}^2 - x_{\gamma}^0 - u_{\gamma}^0) \frac{\partial}{\partial Z_2} + 2(x_{\gamma}^2 + u_{\gamma}^2 - x_{\gamma}^1 - u_{\gamma}^1) \frac{\partial}{\partial Z_3} \quad \text{V.43.c}$$

Já para as derivadas segundas temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial u_{\alpha}^0 \partial u_{\beta}^1} = & -4 \left[ (x_{\alpha}^1 + u_{\alpha}^1 - x_{\alpha}^0 - u_{\alpha}^0) d_1 + (x_{\alpha}^2 + u_{\alpha}^2 - x_{\alpha}^0 - u_{\alpha}^0) d_2 \right] \times \\ & \times \left[ (x_{\beta}^1 + u_{\beta}^1 - x_{\beta}^0 - u_{\beta}^0) d_1 - (x_{\beta}^2 + u_{\beta}^2 - x_{\beta}^1 - u_{\beta}^1) d_3 \right] \quad \text{V.44} \end{aligned}$$

onde fizemos

$$\frac{\partial}{\partial Z_i} = d_i \quad \text{V.45.a}$$

usaremos analogamente

$$d_{ij} = \frac{\partial^2}{\partial Z_i \partial Z_j} \quad \text{V.45.b}$$

e

$$d_{ijk} = \frac{\partial^3}{\partial Z_i \partial Z_j \partial Z_k} \quad \text{V.45.c}$$

Chamamos, para facilitar a notação,  $R_{\alpha}^{10} = x_{\alpha}^1 + u_{\alpha}^1 - x_{\alpha}^0 - u_{\alpha}^0 = -R_{\alpha}^{01}$ , de (10 $\alpha$ ), e analogamente para os demais.

Procedendo em V.44 a derivação de  $u$  em relação à  $Z$ , e considerando que naturalmente devemos ter

$$\frac{\partial^2 V_{3c}}{\partial u_{\alpha}^0 \partial u_{\beta}^1} = \frac{\partial^2 V_{3c}}{\partial u_{\beta}^1 \partial u_{\alpha}^0} \quad \text{V.46}$$

Finalmente, se obtêm

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial u_{\alpha}^0 \partial u_{\beta}^1} = & -4 \left[ (10\alpha)(10\beta)d_{11} - (10\alpha)(21\beta)d_{13} + \right. \\ & \left. + (20\alpha)(10\beta)d_{12} - (20\alpha)(21\beta)d_{23} \right] - 2 \delta_{\alpha\beta} d_1 \quad \text{V.47} \end{aligned}$$

onde o termo em  $d_1$  só contribui quando  $\alpha = \beta$ .

Passamos então à determinação do operador relativo às derivadas terceiras.

Queremos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial u_{\gamma}^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial u_{\alpha}^0 \partial u_{\beta}^1} \right) = & 2 \left[ (20\gamma)d_2 - (12\gamma)d_3 \right] \left\{ -4 \left[ (10\alpha)(10\beta)d_{11} + \right. \right. \\ & - (10\alpha)(21\beta)d_{13} + (20\alpha)(10\beta)d_{12} + \\ & \left. \left. - (20\alpha)(21\beta)d_{23} \right] - 2 \delta_{\alpha\beta} d_1 \right\} \quad \text{V.48} \end{aligned}$$

Realizando todas as derivações e recorrendo à comutatividade das derivadas parciais, resulta

$$\frac{\partial^2}{\partial u_\alpha^0 \partial u_\beta^1 \partial u_\gamma^2} = -8 \left\{ (10\alpha) (10\beta) (20\gamma) d_{112} + (10\alpha) (12\beta) (20\gamma) d_{123} + \right. \\
+ (20\alpha) (10\beta) (20\gamma) d_{122} + (20\alpha) (12\beta) (20\gamma) d_{223} + \\
- (10\alpha) (10\beta) (12\gamma) d_{113} - (10\alpha) (12\beta) (12\gamma) d_{133} + \\
- (20\alpha) (10\beta) (12\gamma) d_{123} - (20\alpha) (12\beta) (12\gamma) d_{233} + \\
\left. + \frac{1}{4} \delta_{\alpha\beta} (20\gamma) d_{12} - \frac{1}{4} \delta_{\alpha\beta} (12\gamma) d_{13} \right\} \quad \text{V.49}$$

Para o triplo-dipolo básico no nosso cálculo temos a correspondência

$$0 \rightarrow (0,0,0)$$

$$1 \rightarrow (1,1,0)$$

$$2 \rightarrow (1,0,1)$$

então

$$\underline{R}^{10} = (1,1,0)$$

$$\underline{R}^{12} = (0,1,-1)$$

$$\underline{R}^{20} = (1,0,1)$$

Como última etapa se obtêm as componentes de  $\phi_{\alpha\beta\gamma}^{0110101}$  a partir da expressão V.49.

Desta maneira temos

$$\phi_{111} = -8 \left[ d_{112} + d_{122} + \frac{1}{4} d_{12} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{112} = -8 \left[ -d_{113} - d_{123} - \frac{1}{4} d_{13} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{113} = -8 \left[ d_{112} + d_{122} + d_{113} + d_{123} + \frac{1}{4} d_{12} + \frac{1}{4} d_{13} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{121} = -8 \left[ d_{112} + d_{123} + d_{122} + d_{223} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{122} = -8 \left[ -d_{113} - d_{133} - d_{123} - d_{233} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{123} = -8 \left[ d_{112} + d_{123} + d_{122} + d_{223} + d_{113} + d_{133} + d_{123} + d_{233} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{131} = -8 \left[ -d_{123} - d_{223} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{132} = -8 \left[ d_{133} + d_{233} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{133} = -8 \left[ -d_{123} - d_{223} - d_{133} - d_{233} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{211} = -8 \left[ d_{112} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{212} = -8 \left[ -d_{113} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{213} = -8 \left[ d_{112} + d_{113} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{221} = -8 \left[ d_{112} + d_{123} + \frac{1}{4} d_{12} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{222} = -8 \left[ -d_{113} - d_{133} - \frac{1}{4} d_{13} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{223} = -8 \left[ d_{112} + d_{123} + d_{113} + d_{133} + \frac{1}{4} d_{12} + \frac{1}{4} d_{13} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{231} = -8 \left[ -d_{123} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{232} = -8 \left[ d_{133} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{233} = -8 \left[ -d_{123} - d_{133} \right] v_{3c}$$

$$\phi_{311} = -8 [d_{122}] V_{3c}$$

$$\phi_{312} = -8 [-d_{123}] V_{3c}$$

$$\phi_{313} = -8 [d_{122} + d_{123}] V_{3c}$$

$$\phi_{321} = -8 [d_{122} + d_{223}] V_{3c}$$

$$\phi_{322} = -8 [-d_{123} - d_{233}] V_{3c}$$

$$\phi_{323} = -8 [d_{122} + d_{223} + d_{123} + d_{233}] V_{3c}$$

$$\phi_{331} = -8 [-d_{223} + \frac{1}{4} d_{12}] V_{3c}$$

$$\phi_{332} = -8 [d_{233} - \frac{1}{4} d_{13}] V_{3c}$$

$$\phi_{333} = -8 [-d_{223} - d_{233} + \frac{1}{4} d_{12} + \frac{1}{4} d_{13}] V_{3c}$$

As derivadas do potencial são calculadas no ponto de equilíbrio, isto é, quando  $\underline{u}^0 = \underline{u}^1 = \underline{u}^2 = 0$ . Além disso os triplo-dipolos envolvidos no nosso cálculo constituem triângulos cujo ponto  $(0,0,0)$  é um dos vértices, de tal maneira que no ponto em que são calculadas as derivadas do potencial, todos os triângulos são equiláteros porque  $Z_1 = Z_2 = Z_3$ .

Na forma V.40 do potencial de Axilrod-Teller as funções  $F_1$ ,  $F_2$ , e  $F_3$  têm seus argumentos mudados ciclicamente entre  $Z_1$ ,  $Z_2$  e  $Z_3$ .

Isto nos permite afirmar que todas  $d_{ijj} V_{3c}$ , com

$i, j = 1, 2, 3, i \neq j$ , são iguais, pois como já foi dito, são calculadas no ponto de equilíbrio.

A contribuição das derivadas segundas para a constante de força de terceira ordem, em comparação com a contribuição das derivadas terceiras, torna-se desprezível, o que pode ser visto pelos valores encontrados por Maradudin-Fein [18] para o chumbo.

Desprezando as derivadas segundas nas expressões das componentes de  $\phi_{\alpha\beta\gamma}^{\frac{\partial h_1 h_2}{\partial h_1 h_2}}$ , e usando as características definidas acima para as derivadas terceiras, é fácil a identificação dos elementos encontrados analiticamente, com os obtidos através das propriedades de simetria e invariância.

## VI - PROCEDIMENTO DE CÁLCULO E RESULTADOS

VI.1 Correção da Freqüência do Fonon

Neste capítulo apresentamos o procedimento usado na obtenção das freqüências renormalizadas dos fonons, corrigidas pela contribuição não-harmônica de terceira ordem, considerando interações de dois e três corpos.

No Capítulo IV mostramos as expressões analíticas das contribuições não-harmônicas de terceira ordem, que são

$$\Delta^{(3)}(\underline{q}j j' | \Omega) = - \frac{18}{\hbar^2} \sum_{\substack{\underline{q}_1 \underline{q}_2 \\ j_1 j_2}} v\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{-\underline{q}_1}{j_1} \frac{-\underline{q}_2}{j_2}\right) v\left(\frac{-\underline{q}}{j'} \frac{\underline{q}_1}{j_1} \frac{\underline{q}_2}{j_2}\right) R(\Omega) \quad \text{VI.1}$$

onde

$$R(\Omega) = (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1) \left[ \frac{1}{(\omega_1 + \omega_2 + \Omega)_p} + \frac{1}{(\omega_1 + \omega_2 - \Omega)_p} \right] + (\bar{n}_2 - \bar{n}_1) \left[ \frac{1}{(\omega_1 - \omega_2 + \Omega)_p} + \frac{1}{(\omega_1 - \omega_2 - \Omega)_p} \right] \quad \text{VI.2}$$

e

$$\Gamma^{(3)}(\underline{q}j j' | \Omega) = \frac{18}{\hbar^2} \sum_{\substack{\underline{q}_1 \underline{q}_2 \\ j_1 j_2}} v\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{-\underline{q}_1}{j_1} \frac{-\underline{q}_2}{j_2}\right) v\left(\frac{-\underline{q}}{j'} \frac{\underline{q}_1}{j_1} \frac{\underline{q}_2}{j_2}\right) S(\Omega) \quad \text{VI.3}$$

onde

$$S(\Omega) = (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1) \left[ \delta(\omega_1 + \omega_2 - \Omega) - \delta(\omega_1 + \omega_2 + \Omega) \right] + \\ (\bar{n}_2 - \bar{n}_1) \left[ \delta(\omega_1 - \omega_2 - \Omega) - \delta(\omega_1 - \omega_2 + \Omega) \right] \quad \text{VI.4}$$

sendo  $\bar{n}_i = 1/(e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1)$  o número de ocupação do modo  $\omega_i = \omega(\underline{q}_i, j_i)$ .

Escrevemos agora

$$\Delta^{(3)}(\underline{q}j|\Omega) = -\frac{18}{\hbar^2} \sum_{\substack{\underline{q}_1, \underline{q}_2 \\ j_1, j_2}} \left| v\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{-\underline{q}_1}{j_1} \frac{-\underline{q}_2}{j_2}\right) \right|^2 R(\Omega) \quad \text{VI.5}$$

e

$$\Gamma^{(3)}(\underline{q}j|\Omega) = \frac{18}{\hbar^2} \sum_{\substack{\underline{q}_1, \underline{q}_2 \\ j_1, j_2}} \left| v\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{-\underline{q}_1}{j_1} \frac{-\underline{q}_2}{j_2}\right) \right|^2 S(\Omega) \quad \text{VI.6}$$

Observe-se que usamos  $j' = j$ , desconsiderando a mistura de polarizações que, em princípio, é pequena [13].

Disto resulta

$$v\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{-\underline{q}_1}{j_1} \frac{-\underline{q}_2}{j_2}\right) v\left(\frac{-\underline{q}}{j} \frac{\underline{q}_1}{j_1} \frac{\underline{q}_2}{j_2}\right) = \left| v\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{-\underline{q}_1}{j_1} \frac{-\underline{q}_2}{j_2}\right) \right|^2 \quad \text{VI.7}$$

e as equações VI.1 e VI.3 ficam simplificadas.

Temos que

$$v\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{-\underline{q}_1}{j_1} \frac{-\underline{q}_2}{j_2}\right) = \frac{1}{3!} \frac{\hbar}{2N^3} \omega_1 \omega_2 \frac{1}{[\omega_1 \omega_2]^{1/2}} \phi\left(\frac{\underline{q}}{j} \frac{-\underline{q}_1}{j_1} \frac{-\underline{q}_2}{j_2}\right) \Lambda(\underline{q} - \underline{q}_1 - \underline{q}_2) \quad \text{VI.8}$$

onde  $\phi\left(\frac{q}{j} \frac{-q_1}{j_1} \frac{-q_2}{j_2}\right)$  é dado pela expressão IV.9.

Nosso objetivo é calcular a função resposta referente ao espalhamento inelástico com produção de um fonon, ou seja

$$\chi(\Omega) = \frac{2\omega(\underline{qj})\Gamma(\underline{qj}|\Omega)}{\left[\omega(\underline{qj})^2 - \Omega^2 + 2\omega(\underline{qj})\Delta(\underline{qj}|\Omega)\right]^2 + 4\omega(\underline{qj})^2\Gamma(\underline{qj}|\Omega)^2} \quad \text{VI.9}$$

Calcularemos esta função com as contribuições de terceira ordem VI.5 e VI.6, e seu máximo estará relacionado com a frequência renormalizada do fonon, ou frequência não-harmônica.

Os cálculos foram realizados considerando-se uma particular direção e polarização. Ocupamo-nos do ramo longitudinal, que corresponde a  $j=1$  na direção [100].

O tempo de processamento fica reduzido se tomamos a direção [100], a qual em geral tem dados experimentais mais precisos. Nesta direção o ramo longitudinal é mais atraente porque além de reduzir ainda mais os elementos a calcular, não apresenta degenerescência como os ramos transversais.

É importante salientar que uma vez que tratamos com deslocamentos reais, as componentes dos vetores de polarização estão sujeitas às condições [24]

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha}\left(\frac{q}{j}\right)e_{\alpha}\left(\frac{q}{j'}\right) = \delta_{jj'} \quad \text{VI.10.a}$$

$$\sum_j e_{\alpha}\left(\frac{q}{j}\right)e_{\beta}\left(\frac{q}{j}\right) = \delta_{\alpha\beta} \quad \text{VI.10.bn}$$

Na derivação dos autovetores de polarização através da matriz dinâmica para a direção  $[100]$ , verifica-se [2] que somente a componente  $e_1 \left( \frac{2\pi}{a}(\xi, 0, 0) \right) = 1$ , sendo as demais nulas.

Desta forma o cálculo se reduz à determinação dos valores de  $v \begin{pmatrix} q & -q_1 & -q_2 \\ 1 & j_1 & j_2 \end{pmatrix}$ . As expressões dos elementos dos tensores dinâmicos são conhecidos do Capítulo V. Estes elementos, bem como a soma sobre as duas polarizações não especificadas, fatores estes presentes na expressão de  $v \begin{pmatrix} q & -q_1 & -q_2 \\ 1 & j_1 & j_2 \end{pmatrix}$ , foram calculados através do programa PHONO.

## VI.2 Região de Cálculo

As funções a calcular estão referidas ao espaço de momenta, e é preciso considerar a rede recíproca correta. Os CGI possuem estrutura cristalina do tipo FCC, à qual corresponde uma primeira zona de Brillouin do tipo BCC. Esta, por sua vez, pode ser considerada como formada por duas estruturas SC superpostas, de forma que o vértice de um cubo corresponda ao centro do outro, o que resulta numa restrição quanto à localização dos pontos pertencentes à rede recíproca. Temos que os valores de  $i$ ,  $j$  e  $k$  para cada ponto são todos pares, ou são todos ímpares, como é mostrado na Figura VI.1

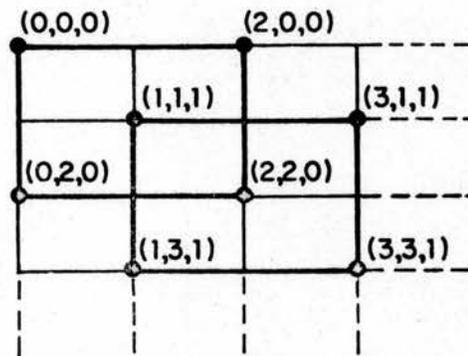


FIGURA VI.1 - Pontos da rede recíproca que podem ser incluídos na região de cálculo.

Na primeira zona de Brillouin os três vetores direcionais  $i$ ,  $j$  e  $k$  podem variar de zero até  $N^{1/3}$ , onde  $N$  é o número de átomos em cada direção no cristal. No entanto, podemos nos valer de relações de simetria para reduzir o cálculo à menor região fisicamente representativa. A rede BCC é um dos tipos de rede de maior simetria, contendo em 1/48 da primeira zona de Brillouin toda a informação física sobre as vibrações na rede, as quais se repetem periodicamente ao longo da mesma [12].

A região de cálculo fica para nós restrita à parte destacada da Figura VI.2.

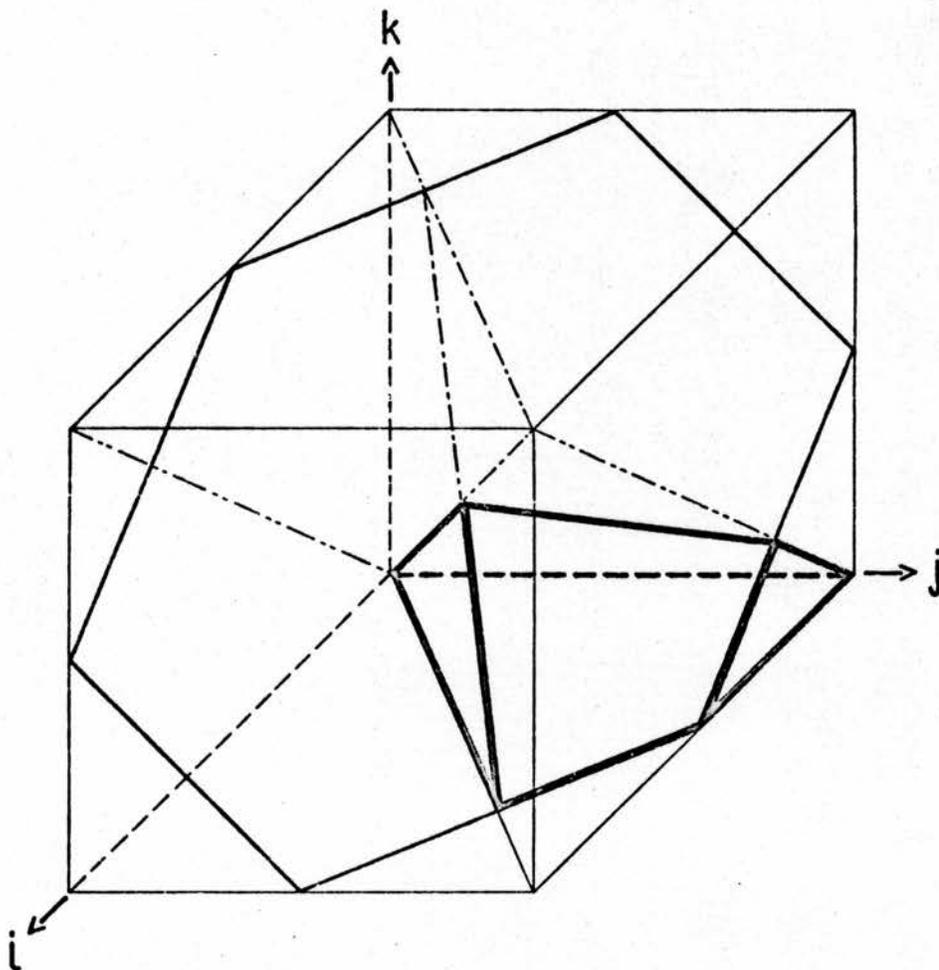


FIGURA VI.2 - A região destacada corresponde a  $1/48$  da primeira zona de Brillouin da rede BCC.

A divisão da região de cálculo é um fator importante na obtenção de resultados precisos. Evidentemente, a rede deve ser dividida de forma a permitir a inclusão do maior número possível de pontos que contribuem para a propriedade que está sendo calculada. A Figura VI.3 ilustra como precisando o retículo ocorre inclusão de maior número de pontos da rede recíproca, ou seja, maior número de vetores de onda.

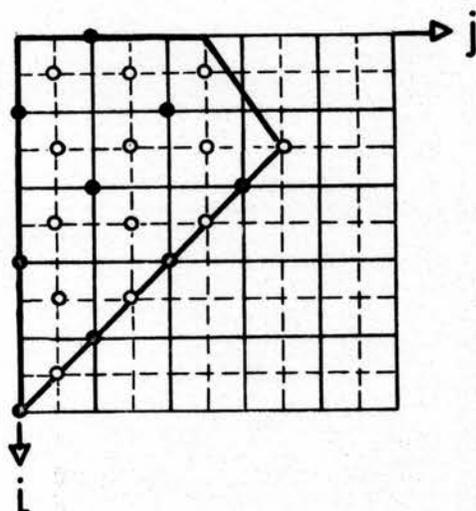


FIGURA VI.3 - A precisão na divisão da rede implica na inclusão de maior número de pontos no cálculo.

Apesar de ser necessário aumentar a divisão da rede para incluir o maior número possível de vetores de onda e obter melhores resultados, é preciso também atentar para o tempo de processamento que, naturalmente, cresce com o refinamento. Apresentamos na Tabela IX o número de pontos pertencentes respectivamente a  $1/48$  da primeira zona de Brillouin, e à zona completa, para distintas divisões da rede. Incluímos o tempo de processamento do programa PHONO para cada um desses valores. Os tempos de processamento se referem ao computador HP-2100 utilizado para a obtenção dos resultados numéricos.

Nº DE PONTOS EM UMA DIREÇÃO (ND)	Nº DE PONTOS EM 1/48 DA 1ª Z.B.	Nº DE PONTOS NA 1ª Z.B.	TEMPO DE PROCESSAMENTO
8	30	1.440	1 min 30 s
10	48	2.304	3 min 35 s
12	74	3.552	4 min 10 s
16	149	7.152	9 min 35 s
20	262	12.576	13 min 30 s
24	422	20.256	24 min
32	913	43.824	55 min
40	1.686	80.928	1 h 55 min
50	3.143	150.864	3 h 15 min

TABELA IX

### VI.3 Representação das Funções Delta e Valor Principal

A presença da função valor principal na expressão de  $\Delta$ , e da função delta na expressão de  $\Gamma$  acarreta sérios problemas computacionais. Tornou-se necessário escolher representações para estas funções que, neste caso, foram

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\epsilon}{x^2 + \epsilon^2} \quad \text{VI.11}$$

$$\left(\frac{1}{x}\right)_P = \frac{x}{x^2 + \epsilon^2} \quad \text{VI.12}$$

Estas representações já foram empregadas por ou-

tros autores e mesmo preferidas em relação a outras representações possíveis [10,18,21,25].

Aqui, surge uma das dificuldades principais, qual seja, a de estabelecer a relação mais adequada entre a divisão da zona de Brillouin e o parâmetro  $\epsilon$  presente nas representações das funções delta e valor principal.

Como tentativa de explicação do que ocorre, escrevemos a função  $\Gamma$  na forma simplificada

$$\Gamma(\omega) = \sum_{\underline{q}} F(\underline{q}) \delta(\omega - \omega(\underline{q})) \quad \text{VI.13}$$

onde  $F(\underline{q})$  contém os fatores numéricos e dependências outras em  $\underline{q}$  que não as da função  $\delta$ . Escrita a função nesta forma, fica claro que, quanto maior o número de vetores de onda presentes no cálculo, mais preciso é o valor de  $\Gamma$ . O parâmetro  $\epsilon$ , na representação escolhida para a função delta, Eq. VI.11, está relacionado com a largura da curva.

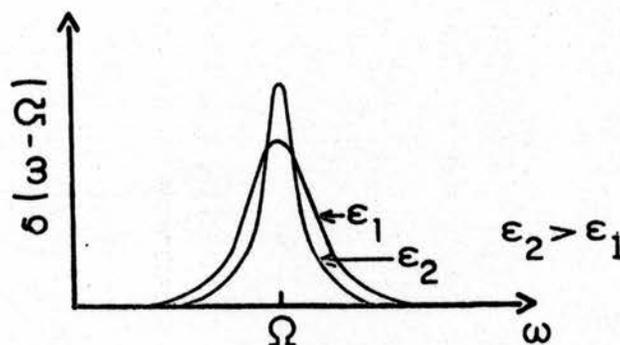


FIGURA VI.4 - A precisão no valor da função delta está relacionado com a escolha do parâmetro  $\epsilon$ .

Desta maneira, o comportamento de uma função que envolva um somatório de deltas também fica comprometido. O mesmo ocorre no cálculo de funções com valor principal. Se para uma determinada divisão da rede (número de vetores de onda) fazemos  $\epsilon$  diminuir, as funções passam a apresentar uma oscilação muito grande; no caso inverso, para valores crescentes de  $\epsilon$ , ficam excessivamente suavizadas.

Nas Figuras VI.5.a e VI.5.b podemos observar este comportamento. Nestes gráficos consideramos somente a parte central, ou seja, apenas contribuições de dois corpos, o que não prejudica a ilustração do caráter geral das funções analisadas.

Verificamos também a variação das funções  $\Delta$  e  $\Gamma$  mantendo  $\epsilon$  fixo e mudando a divisão da rede. O parâmetro  $\epsilon$  escolhido é aquele que nas Figuras VI.5, nos fornece curvas com oscilação intermediária. Esta variação pode ser vista nas Figuras VI.6.a e VI.6.b.

Nestes gráficos constata-se que as oscilações são atenuadas quando se aumenta o número de vetores de onda na zona. As curvas dos gráficos VI.5 e VI.6 estão normalizadas.

O resultado teórico ideal seria obtido fazendo-se o número de vetores de onda tender a infinito e o parâmetro  $\epsilon$  tender a zero.

Da comparação desses quatro gráficos (Figuras VI.5 e VI.6) e da consideração do tempo de processamento envolvido (conforme Tabela IX) escolhemos calcular as frequências renormalizadas combinando 20.256 vetores de onda com o parâme-

$\epsilon = 0.025$ . Esta escolha nos possibilita precisão maior do que a encontrada na literatura até então [10,25].

Ressaltamos aqui o que constitui a característica essencial deste trabalho: todos os resultados são obtidos sem considerações específicas quanto ao potencial interatômico. Este procedimento difere do usual pois a literatura sobre cálculos numéricos para os CGI, de nosso conhecimento, não explora integralmente as propriedades de simetria e invariância que nos levaram à determinação dos tensores dinâmicos.

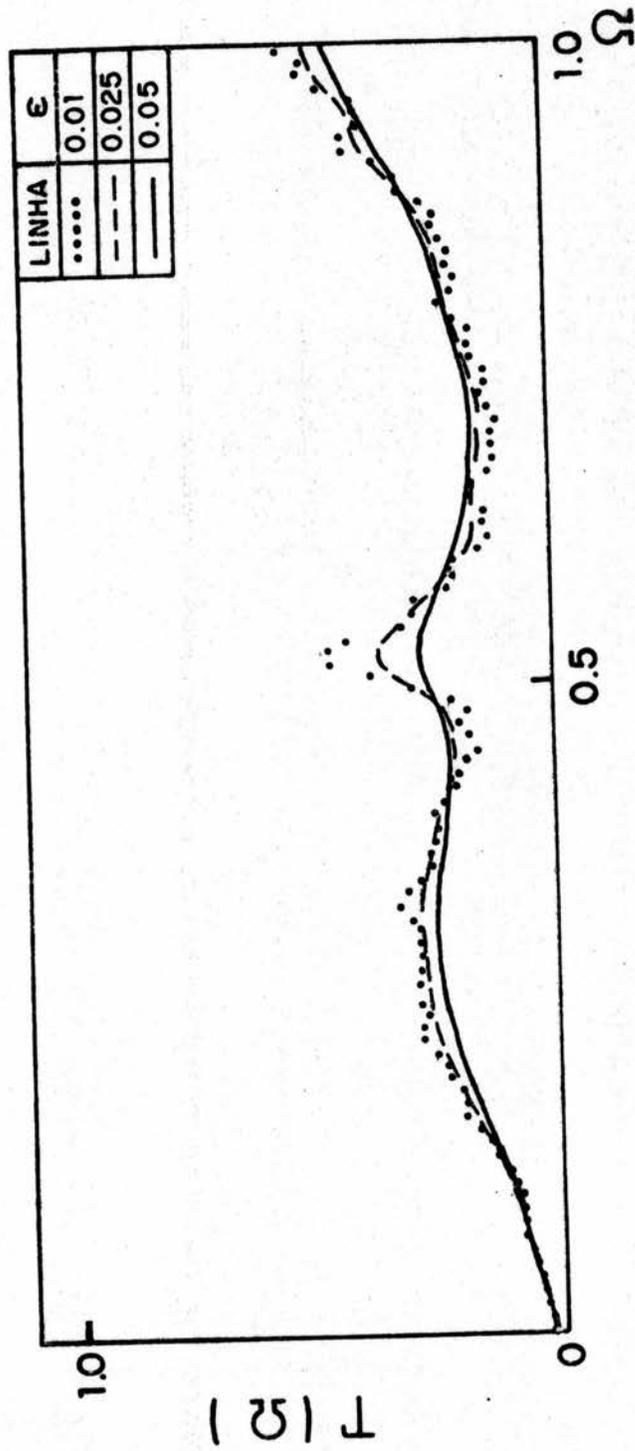


FIGURA VI.5.a

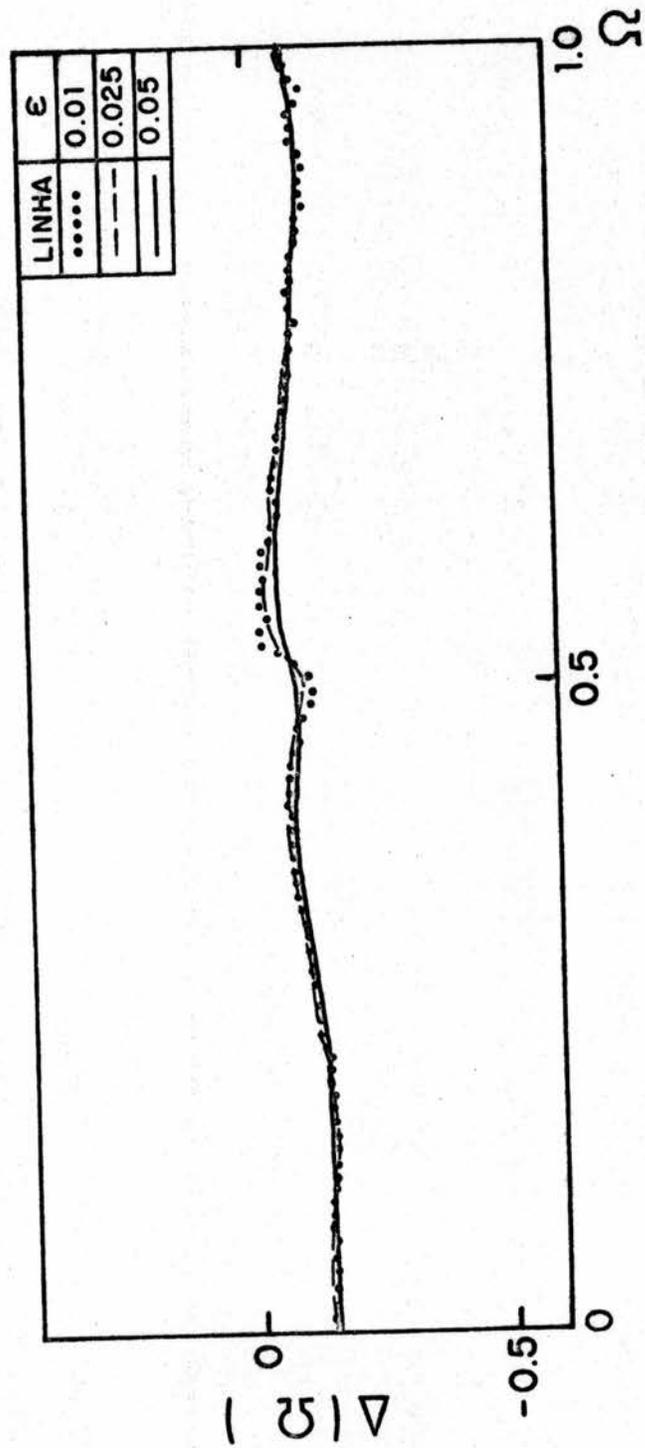


FIGURA VI.5.b

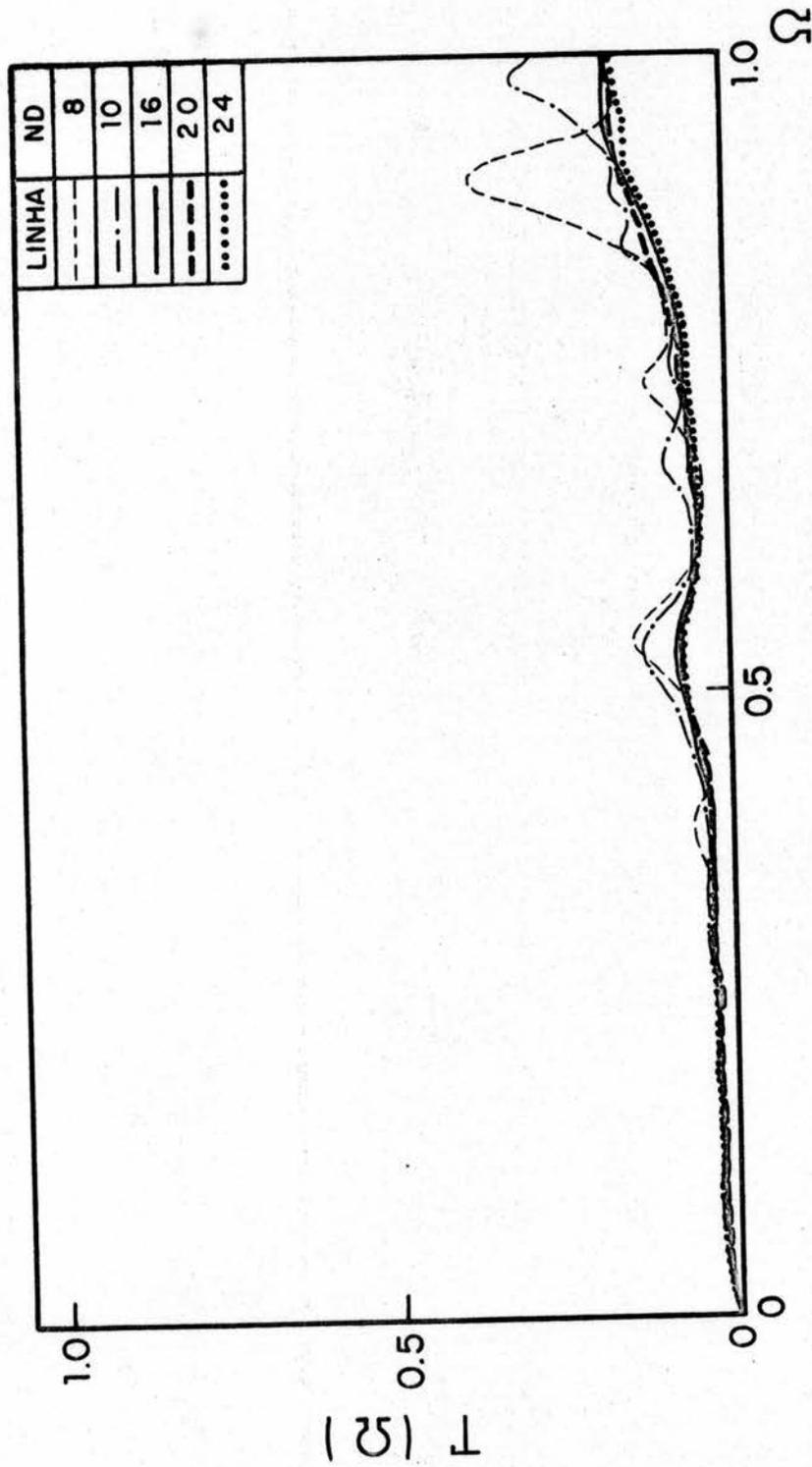


FIGURA VI.6.a

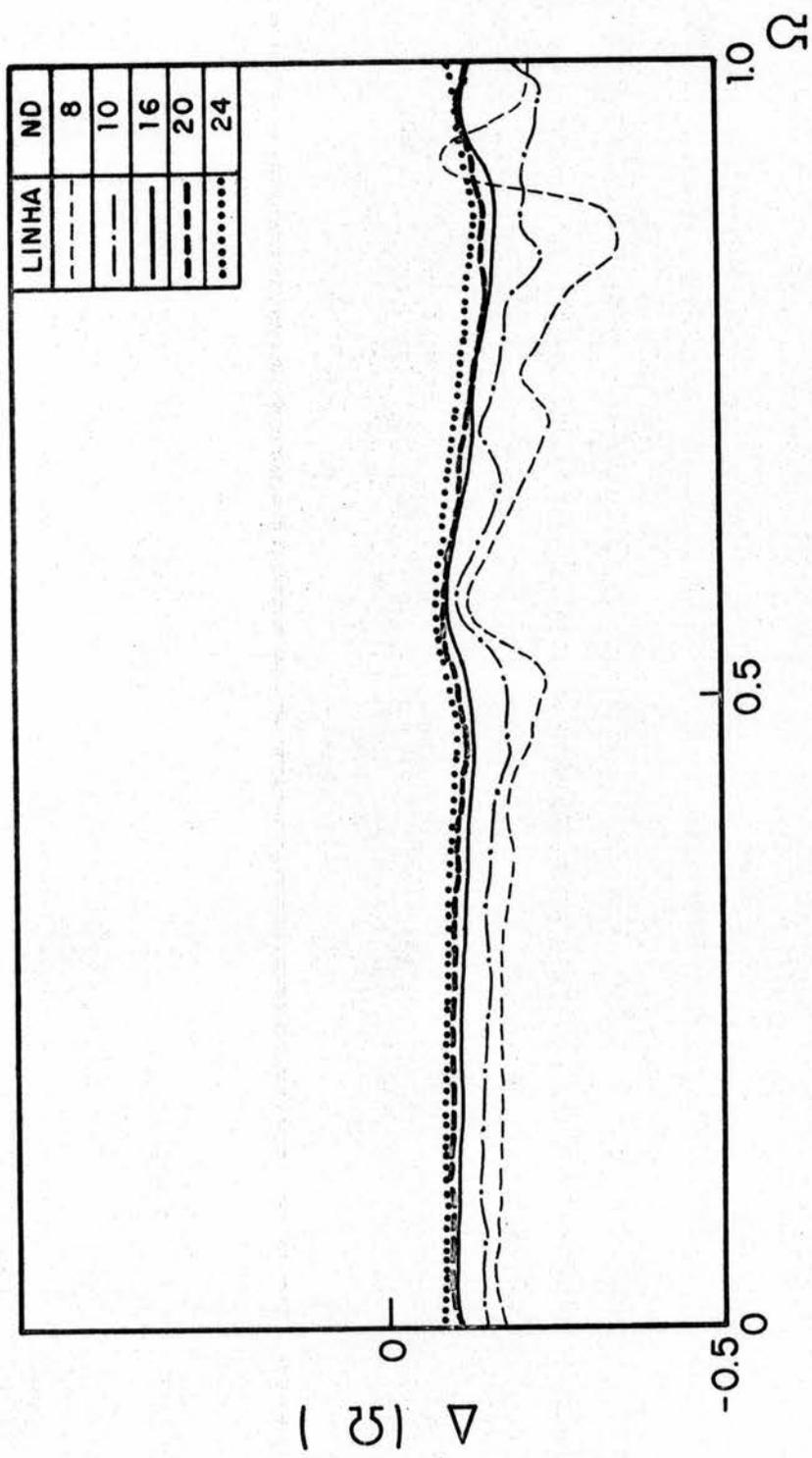


FIGURA VI.6.b

#### VI.4 O Programa PHONO

Para calcular a frequência renormalizada do fonon desenvolvemos um programa que constroi a rede BCC e calcula as expressões da seção VI.1 para diferentes divisões da rede somando sobre todos os vetores de onda.

O programa possibilita cálculos para os diversos cristais de gases inertes a diferentes temperaturas. Há particularização quanto à direção de propagação do fonon e à polarização que são respectivamente  $[1\ 0\ 0]$  e L, o que se reflete nos elementos dos tensores dinâmicos que são considerados. Esta restrição pode facilmente ser eliminada se incluirmos os demais tensores, o que tornará o programa mais versátil, permitindo a obtenção dos valores das frequências do fonon para outras direções e polarizações. A particularização que fizemos se deve principalmente à diminuição no tempo de processamento e também à existência de dados experimentais.

Para um dado vetor de onda  $\underline{q} = \frac{2\pi}{a} (\xi, 0, 0)$  o programa soma sobre todos os  $\underline{q}'$  na parte irredutível da primeira zona. Assim, para cada  $\underline{q}'$  estabelece  $\underline{q}''$  e calcula a matriz dinâmica para  $\underline{q}'$  e  $\underline{q}''$ . Por meio de uma subrotina bastante rápida [27] são calculados os autovalores  $\omega(\underline{q}'j')$  e  $\omega(\underline{q}''j'')$  bem como os autovetores  $e_{\beta}(\underline{q}'j')$  e  $e_{\gamma}(\underline{q}''j'')$ . Com estes valores é calculada a expressão

$$D_{1\beta\gamma}(\underline{q}, \underline{q}', \underline{q}'') e_{\beta}(\underline{q}'j') e_{\gamma}(\underline{q}''j'')$$

que será a contribuição para  $V \left( \frac{q}{j}, \frac{q'}{j'}, \frac{q''}{j''} \right)$  para o particular vetor de onda  $\underline{q}$ . São nos interessa  $D_{1\beta\gamma}$ , pois  $\underline{e} \left( \frac{2\pi}{a} (\xi, 0, 0), L \right) = (1, 0, 0)$ .

Como o potencial  $\phi(\underline{R})$  para os CGI é de curto alcance nos restringimos ao primeiro e segundo vizinhos no cálculo da matriz dinâmica. Para os termos não-harmônicos consideramos somente interação com os primeiros vizinhos.

De posse da contribuição para  $V \left( \frac{q}{j}, \frac{q'}{j'}, \frac{q''}{j''} \right)$  é calculado  $|V|^2$  e multiplicado por  $R(\Omega)$ , eq. VI. e  $S(\Omega)$ , eq. VI., para diferentes valores de  $\Omega$ . Varrida toda a zona, teremos  $\Delta(\underline{qj}, \Omega)$  e  $\Gamma(\underline{qj}, \Omega)$ . Obtidas as contribuições não-harmônicas é possível determinar a variação da função resposta  $\chi$  em relação a  $\Omega$ . Verifica-se o máximo de  $\chi$  e o valor de  $\omega$  correspondente. Resulta, finalmente, a frequência não-harmônica e a largura de linha para o fonon escolhido.

As funções  $\Delta$ ,  $\Gamma$  e  $\chi$  resultantes podem ser graficadas, normalizadas ou não.

### VI.5 Parâmetros de Ajuste Teórico

As considerações apresentadas no Capítulo V nos permitem reduzir de sete para duas as constantes de força de terceira ordem de três corpos (contribuição não-central). Havíamos obtido que somente eram distintas as derivadas de terceira ordem  $D_{iij}$ ,  $i \neq j$ , e  $D_{ijk}$ ,  $i \neq j \neq k \neq i$ , todas as  $D_{iij}$  sendo iguais.

Chamando agora

$$C_2 = D_{iij} V_{3c}$$

$$C_3 = D_{ijk} V_{3c}$$

reduz-se as relações obtidas no Capítulo V a

$$\alpha = -16 C_2$$

$$\beta = 8(C_2 + C_3)$$

$$\gamma = -8(3C_2 + C_3)$$

$$\delta = -16(3C_2 + C_3)$$

$$\epsilon = -16 C_2$$

$$\xi = -8 C_2$$

$$\eta = 8 C_3$$

Assim, é possível simplificar o ajuste teórico dos parâmetros de terceira ordem de três corpos.

A parte central do tensor de força de terceira ordem (interação de dois corpos) fica reduzida a uma única constante, pois a derivada correspondente é da forma [21]

$$\phi_{i j k}^{o o h} = \frac{\partial^3 V(r)}{\partial u_i^o \partial u_j^o \partial u_k^h} = A\phi''' + B\phi''$$

onde

$$\phi''' = \left. \frac{d^3 V(r)}{dr^3} \right|_{\underline{u}^0 = \underline{u}^1 = 0}$$

e

$$\phi'' = \left. \frac{d^2 V(r)}{dr^2} \right|_{\underline{u}^0 = \underline{u}^1 = 0}$$

com

$$r = |\underline{x}^0 - \underline{u}^0 - \underline{x}^1 - \underline{u}^1|$$

Se desprezarmos  $\phi''$  em relação a  $\phi'''$ , como fizemos anteriormente, resulta um único parâmetro de terceira ordem de dois corpos, o qual chamamos  $C_1$ .

A derivada terceira  $\phi'''$  entra como parâmetro no programa PHONO, e sua unidade é  $10^{10}$  erg/cm<sup>3</sup>. Fazemos  $\phi''' = C_1 \times 10^{10}$  erg/cm<sup>3</sup>.

Constatamos que se  $C_1 < 0.1$  a correção não-harmônica é muito pequena. No entanto, se  $C_1 > 2.5$ , a forma da resposta linear não nos permite mais a interpretação através do conceito de fonons pois  $\chi$  apresenta mais de um pico. Além disso, para valores de  $C_1$  muito altos o termo não-harmônico deixa de ser correção e passa a ser dominante, o que certamente não corresponde a uma boa descrição física da dinâmica do sólido.

Os parâmetros de segunda ordem, que permitem calcular a frequência harmônica, podem em alguns casos ser encontrados na literatura experimental.

Para o CGI que analisamos tal foi possível, e o ajuste teórico compreendeu os três parâmetros de terceira ordem.

## VI.6 Comparação com Resultados Experimentais

A literatura experimental de espalhamento de neutrons por CGI não é reduzida [16,17,28-37], mas uma análise da

mesma nos revelou a dificuldade de se obter curvas completas de ajuste teórico da variação da frequência do fonon com a temperatura. Tal ocorre porque os dados apresentados nos diversos artigos não apresentam continuidade quanto à variação de temperatura, impossibilitando uma comparação dos resultados sem usar o recurso da extrapolação. Pensamos que seria interessante proceder os ajustes teóricos das frequências não-harmônicas para os diversos CGI para distintas temperaturas mediante o uso do programa PHONO, e estabelecer comparações entre os resultados. A carência de dados experimentais restringiu o trabalho de ajuste ao  $^{36}\text{Ar}$ . Utilizamos os dados experimentais de Fujii et al [28], cujas medidas foram realizadas no Laboratório Brookhaven usando um espectrômetro de neutrons de eixo triplo. Escolhemos esta referência dentre as demais por se tratar das medidas mais recentes e com dados para diferentes temperaturas, o que é fundamental para nossos propósitos.

Os parâmetros de segunda ordem que utilizamos correspondem a um modelo com interação não-central até segundo vizinho, com o qual se pode obter a frequência harmônica do  $^{36}\text{Ar}$  a  $10^{\circ}\text{K}$ . Estes parâmetros são referidos no citado artigo e seus valores já são uma indicação da necessidade de se considerar força de três corpos, porque  $\alpha \neq \beta$  e  $\gamma \neq 0$  (segundo a notação da Tabela II).

Assim, o ajuste por nós realizado se processa pela variação dos parâmetros de terceira ordem, a fim de se obter a melhor concordância com os resultados experimentais. Realizamos a variação do parâmetro de dois corpos, com  $\text{ND} = 8$ , e verificamos que a concordância com os valores experimentais de

distintas temperaturas ocorre para diferentes parâmetros, como pode ser visto na Tabela X (frequências em THz). Tal era esperado porque estamos considerando somente a primeira contribuição não-harmônica. A partir dos dados da Tabela X, obtivemos os valores das frequências renormalizadas do fonon com precisão maior, pois aumentamos o número de vetores de onda ( $ND=24$ ), e diminuimos o intervalo em  $\Omega$ .

A baixas temperaturas os efeitos não-harmônicos devem se fazer sentir com menor intensidade. Em nosso tratamento isto deve implicar em que um bom ajuste é o que dá o valor da frequência não-harmônica mais próximo do valor experimental para baixas temperaturas. Esta concordância deve aumentar à medida que nos aproximamos de  $0^{\circ}K$ . Em virtude da carência de dados experimentais tomamos a temperatura de  $10^{\circ}K$  como a mais baixa, e realizamos o ajuste em função da mesma. Além disso, não consideramos expansão térmica, ou seja, o parâmetro de rede foi mantido constante para as diferentes temperaturas.

Dentro destas considerações, os parâmetros que apresentaram melhor resultado, para baixas temperaturas, foram:

$C_1$	$C_2$	$C_3$
-1.0	0.0005	0.00075

em unidades de  $10^{10}$  erg/cm<sup>3</sup>.

RESULTADOS TEÓRICOS PARA O  $^{36}\text{Ar}$  OBTIDOS COM O PROGRAMA PHONO

T	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$\omega_{NH}$	$\omega_{EXP}$
10	-2.0	0.0005	0.00075	7.97	8.90
35	-2.0	0.0005	0.00075	7.93	8.66
55	-2.0	0.0005	0.00075	7.85	8.30
75	-2.0	0.0005	0.00075	7.76	7.63
10	-1.7	0.0005	0.00075	8.19	8.90
35	-1.7	0.0005	0.00075	8.09	8.66
55	-1.7	0.0005	0.00075	7.97	8.30
75	-1.7	0.0005	0.00075	7.89	7.63
10	-1.5	0.0005	0.00075	8.35	8.90
35	-1.5	0.0005	0.00075	8.22	8.66
55	-1.5	0.0005	0.00075	8.10	8.30
75	-1.5	0.0005	0.00075	7.90	7.63
10	-1.2	0.0005	0.00075	8.54	8.90
35	-1.2	0.0005	0.00075	8.44	8.66
55	-1.2	0.0005	0.00075	8.31	8.30
75	-1.2	0.0005	0.00075	8.19	7.63
10	-1.0	0.0005	0.00075	8.64	8.90
35	-1.0	0.0005	0.00075	8.57	8.66
55	-1.0	0.0005	0.00075	8.47	8.30
75	-1.0	0.0005	0.00075	8.38	7.63
10	-0.8	0.0005	0.00075	8.73	8.90
35	-0.8	0.0005	0.00075	8.70	8.66
55	-0.8	0.0005	0.00075	8.61	8.30
75	-0.8	0.0005	0.00075	8.53	7.63

TABELA X

Considerando o ajuste de parâmetros de terceira ordem empregado, obtivemos um gráfico da frequência renormalizada do fonon contra vetor de onda, ou seja, a relação de dispersão para o ramo L, na direção  $[1\ 0\ 0]$  do  $^{36}\text{Ar}$ , na temperatura de  $10^{\circ}\text{K}$ . O resultado obtido nos parece bastante bom se compararmos com os dois únicos resultados experimentais de Fujii et al. Para  $\xi = 0.3$  o resultado experimental é  $\omega_{\text{EXP}} = 5.52 \pm 0.06$  THz e o valor teórico encontrado foi  $\omega_{\text{TEO}} = 5.50 \pm 0.13$ ; e para  $\xi = 0.5$ ,  $\omega_{\text{EXP}} = 8.89 \pm 0.03$  e o valor teórico foi  $\omega_{\text{TEO}} = 8.83 \pm 0.13$ . A relação de dispersão é mostrada na figura VI.7.

Com o mesmo conjunto de parâmetros foi possível determinar os valores da função resposta para as temperaturas nas quais há valores experimentais para o  $^{36}\text{Ar}$ . O resultado pode ser visto na figura VI.8, onde fica evidente a dependência de  $\chi$  e de  $\omega$  com a temperatura. O desvio e o alargamento do pico, devido à contribuição da parte real e imaginária da auto-energia, funções  $\Delta$  e  $\Gamma$ , respectivamente, fica claramente mostrado.

Obtivemos também os gráficos da variação das funções  $\Delta$  e  $\Gamma$  para diferentes temperaturas, gráficos VI.9.a e VI.9.b. Uma análise destes gráficos revela a sensibilidade dessas funções a uma variação de temperatura. Desta forma torna-se fácil percebermos o quanto os efeitos não-harmônicos assumem importância quando a temperatura aumenta.

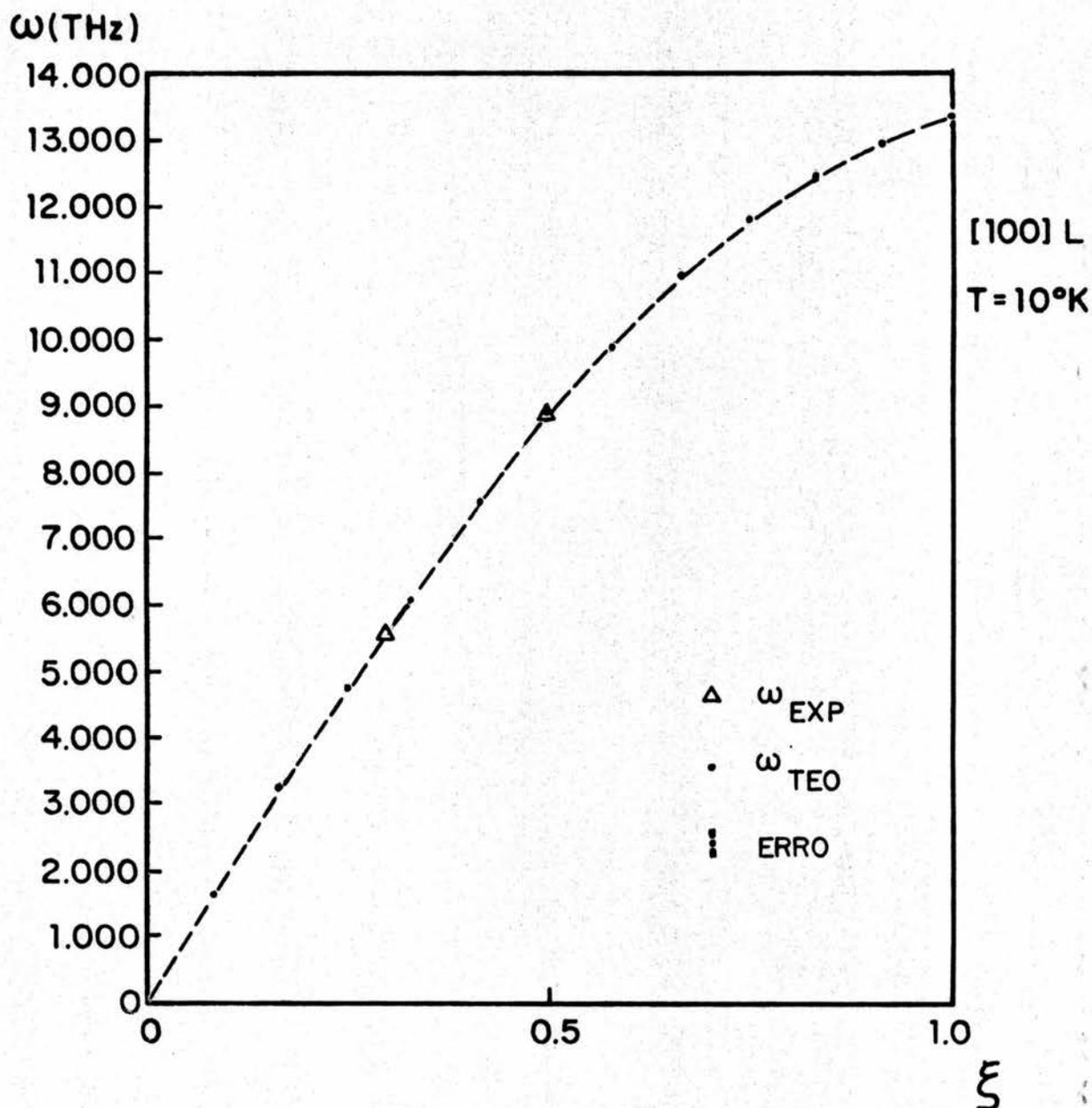


FIGURA VI.7 - Relação de dispersão do  $^{36}\text{Ar}$  na direção [100] L à temperatura de 10°K obtida com o programa PHONO. Os pontos são os resultados teóricos e os triângulos são os resultados experimentais.

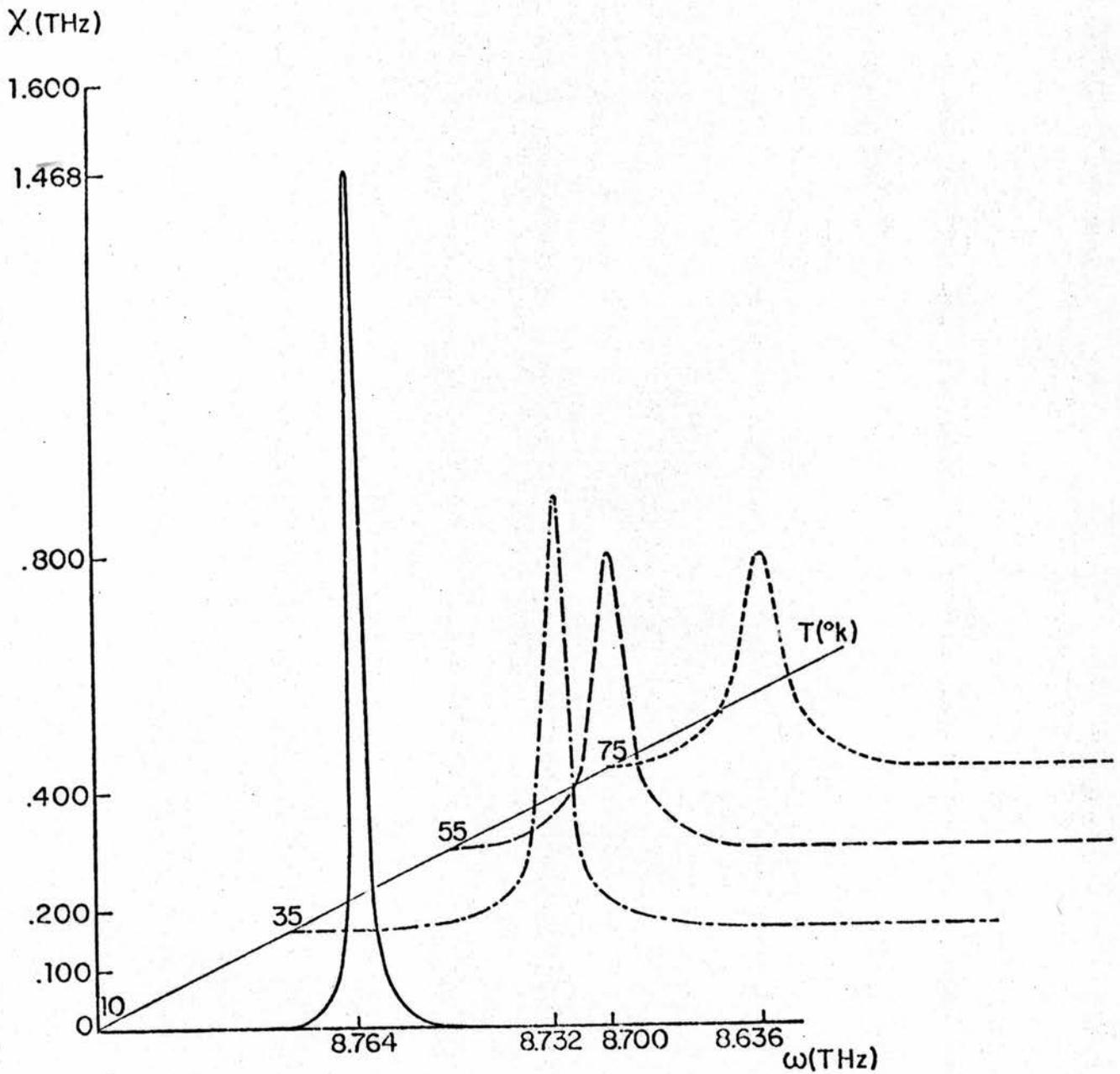


FIGURA VI.8 - Variação da função resposta  $\chi$  em relação à temperatura. Observa-se claramente a variação da posição do pico, bem como o seu alargamento, efeitos devidos à não-harmonicidade.

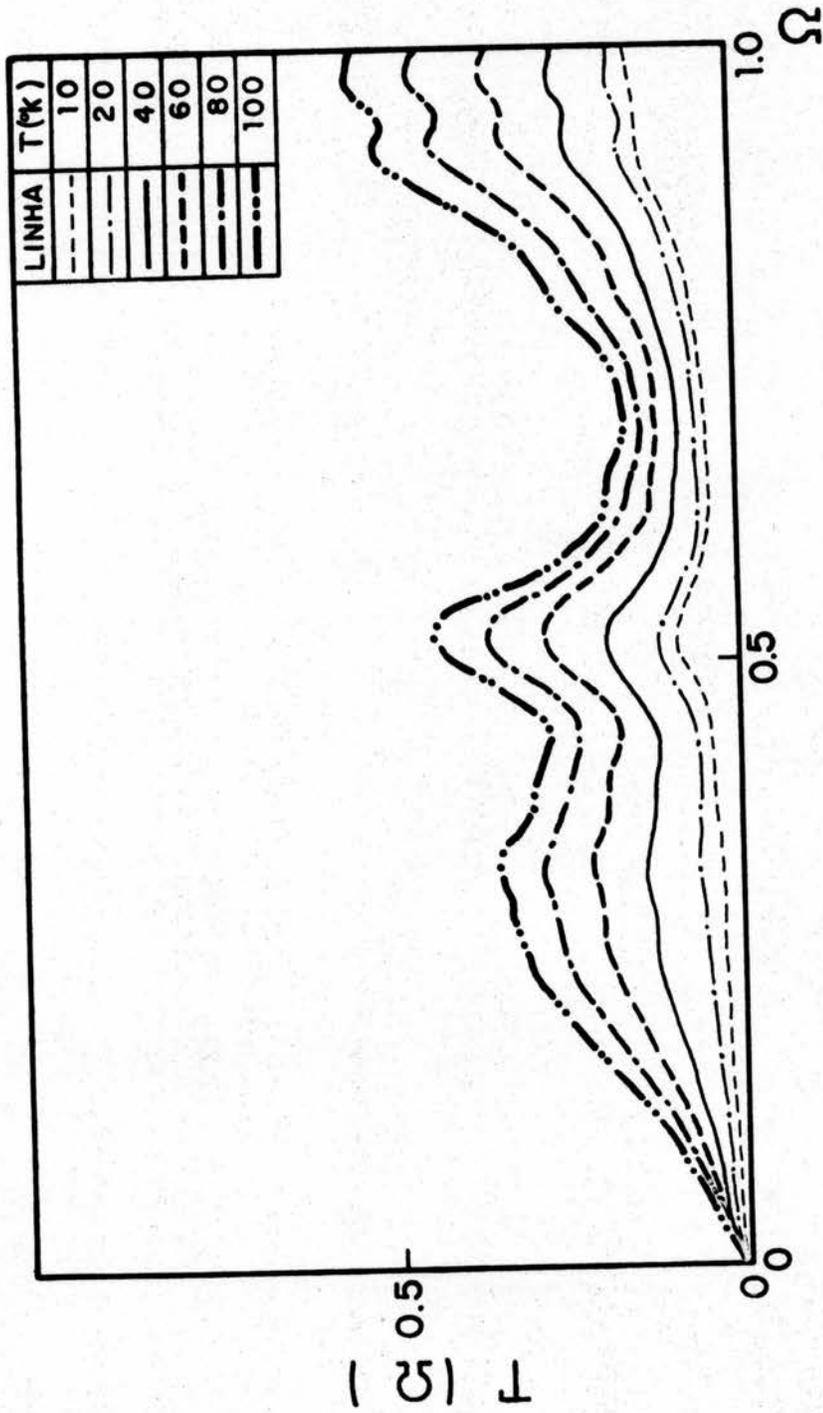


FIGURA VI.9.a - Variação da função  $\Gamma(\Omega)$  com a temperatura.

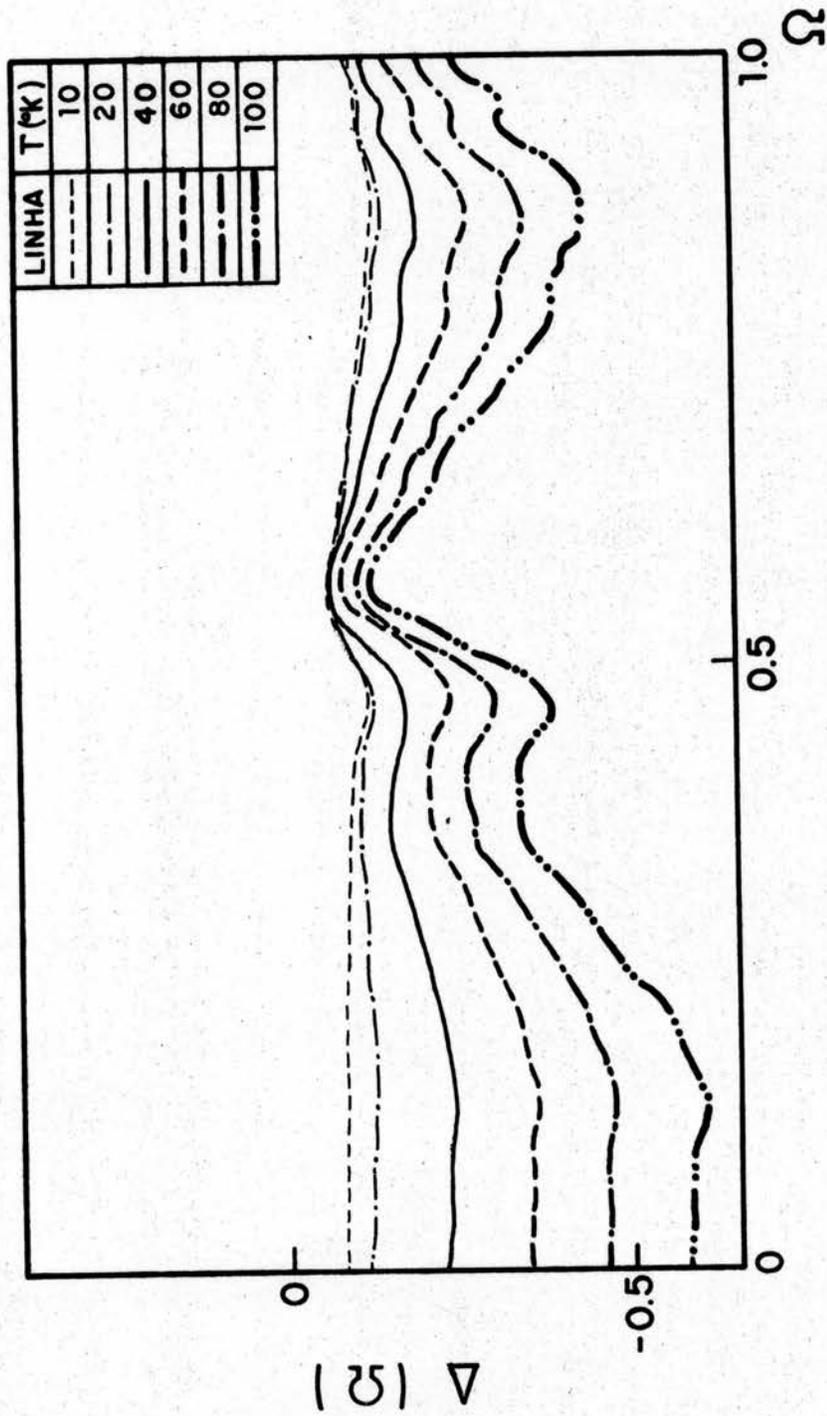


FIGURA VI.9.b - Variação da função  $\Delta(\Omega)$  com a temperatura.

Finalmente, apresentamos o gráfico resultante da comparação dos resultados teóricos com os valores experimentais. No gráfico VI.10 aparecem os pontos obtidos considerando-se interações de dois corpos ( $\omega_{NH}(2c)$ ) e de dois e três corpos ( $\omega_{NH}(3c)$ ). A região de temperaturas mais baixas foi analisada em maior detalhe mas não dispomos de valores experimentais para o intervalo  $10^{\circ}\text{K}$  a  $35^{\circ}\text{K}$ .

O ajuste teórico nos parece razoavelmente bom até à temperatura de  $30^{\circ}\text{K}$ , demonstrando a conveniência de se incluir o termo de terceira ordem com interação de três corpos nos cálculos da frequência renormalizada do fonon.

Ao nosso ver, um ajuste perfeito, mesmo a baixas temperaturas, não teria significado físico, uma vez que somente o primeiro termo não-harmônico foi considerado. Naturalmente, a diferença dos valores teóricos obtidos com este modelo, em relação aos valores experimentais, toma proporções bem maiores para temperaturas altas. Entendemos que tal seria esperado pois, à medida que a temperatura aumenta, os efeitos não-harmônicos de ordens superiores deveriam ser levados em consideração. Desta forma, segundo o método desenvolvido neste trabalho, teríamos um número maior de parâmetros a ajustar. Assim, acreditamos que se obteria um resultado mais realístico, mesmo na região de temperaturas mais altas.

De fato, os modelos teóricos baseados em potenciais interatômicos específicos não obtêm boa concordância com os resultados experimentais [28]. O que torna o método aqui apresentado mais interessante é a generalidade e a possibilidade de resultar em valores teóricos melhores, com o acréscimo de outros termos não-harmônicos.

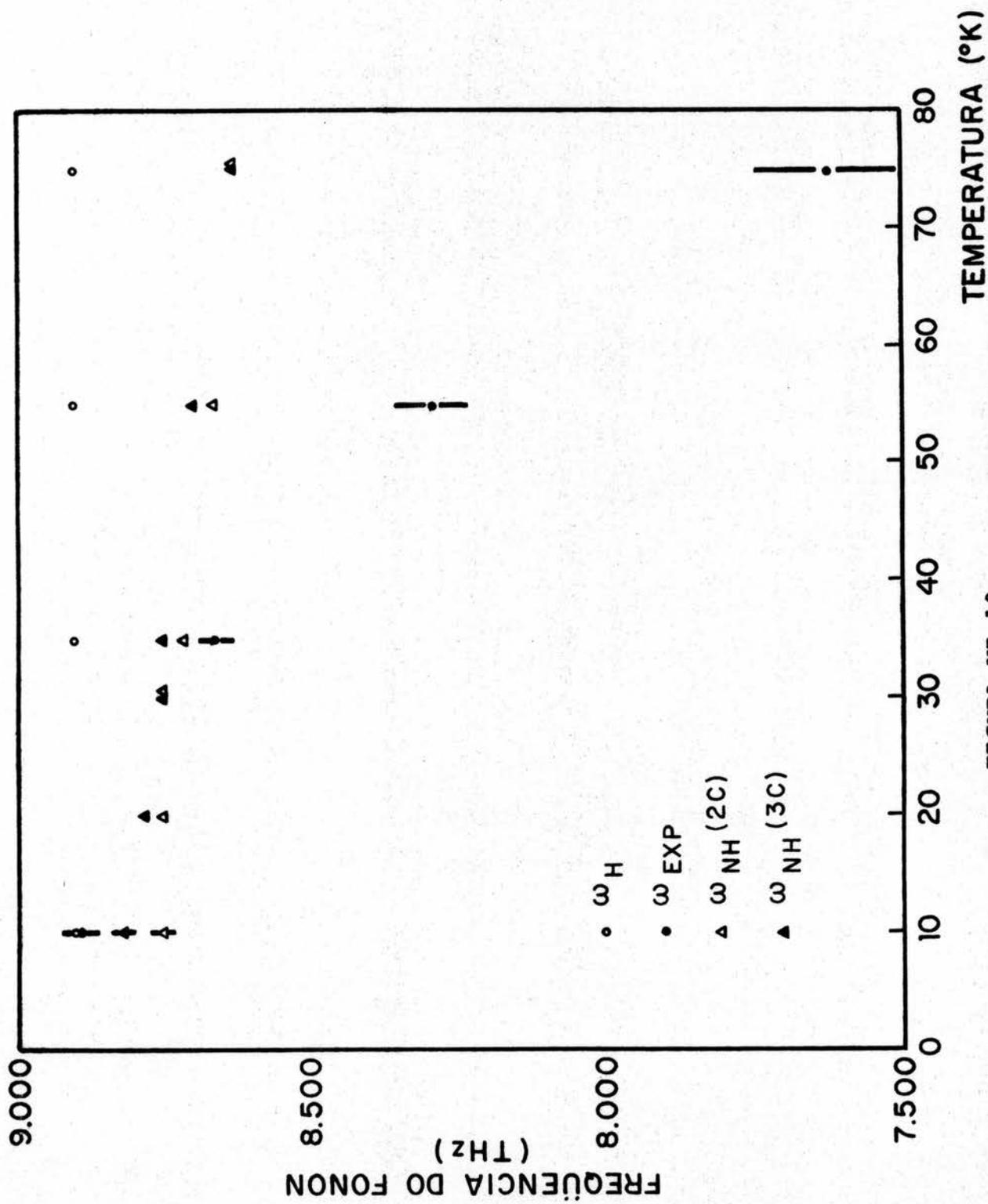


FIGURA VI.10

Além disso, pensamos que a temperaturas mais altas o acoplamento de modos normais talvez não seja suficiente para descrever a dinâmica de rede, outras interações podendo assumir importância.

## VII - CONCLUSÕES

O método desenvolvido neste trabalho difere do procedimento usualmente encontrado na literatura relativa à dinâmica de redes dos cristais de gases inertes.

A renormalização da frequência do fonon é obtida pela consideração de interações de dois corpos, constituindo a parte central de um potencial interatômico, e de três corpos, que corresponde a um termo não-central no mesmo potencial. No entanto, não tivemos a preocupação de supor um potencial interatômico específico o que, naturalmente, implicaria em perda de generalidade.

O modelo teórico é uma rede FCC, com interações de dois e três corpos, até segundo vizinho, cuja dinâmica é descrita pela aproximação não-harmônica através da permanência na expansão da energia potencial do primeiro termo não-harmônico.

Partindo deste modelo foi possível, através de relações de simetria e invariância, satisfeitas por um potencial interatômico genérico, fisicamente consistente, determinar os tensores de força e os correspondentes tensores dinâmicos.

Os tensores dinâmicos obtidos são gerais, e permitem particularização para qualquer direção e polarização.

De posse desses tensores é possível, utilizando o programa PHONO, calcular as correções não-harmônicas de terceira ordem da frequência do fonon, e obter a frequência renormalizada.

Este cálculo foi realizado particularizando-se a direção [100] e polarização L, devido à redução que acarreta no tempo de processamento, em razão da diminuição de elementos não nulos no tensor dinâmico, e ainda por ser a direção para a qual encontramos dados experimentais mais precisos.

Os resultados numéricos foram obtidos com dados experimentais relativos ao  $^{36}\text{Ar}$ . Infelizmente, para os demais CGI a literatura experimental é muito pobre, impedindo-nos de explorar integralmente o programa PHONO, o qual é bastante geral.

Os gráficos resultantes mostram claramente a dependência da frequência do fonon, bem como das funções  $\Delta$ ,  $\Gamma$  e  $\chi$ , com a temperatura. Fica também explícita a influência da interação de três corpos na frequência do fonon e a necessidade de ser considerada nas temperaturas mais baixas.

O ajuste procedido constou da variação gradual dos parâmetros de terceira ordem, os de segunda ordem sendo obtidos na literatura, de maneira a obter uma boa concordância com os valores experimentais da frequência para baixas temperaturas, onde deve-se esperar menor intensidade dos efeitos não-harmônicos.

Um trabalho mais amplo, e que pode agora facilmente ser feito envolveria fonons com vetores de onda nas direções [110] e [111] e diversas polarizações. As aplicações para os demais CGI estão, de certa forma, condicionadas à existência de maior quantidade de dados experimentais.

É fundamental salientarmos aqui que consideramos somente a contribuição não-harmônica de terceira ordem, e que

naturalmente um ajuste perfeito para as frequências a distintas temperaturas não teria sentido físico, pois a medida que se aumenta a temperatura as contribuições não-harmônicas de ordens superiores passam a ter efeitos que deveríamos considerar.

Entretanto, o cálculo da contribuição não-harmônica de quarta ordem é de execução mais simples, e tal poderá ser realizado assim que determinarmos os tensores dinâmicos de quarta ordem.

O resultado obtido neste trabalho parece sugerir que as correções em temperaturas altas não são devidas essencialmente às interações de três corpos. De qualquer forma, a região de temperaturas altas deve ser mais analisada, tanto experimental quanto teoricamente. E, acreditamos ser este trabalho uma contribuição também neste sentido.

Para finalizar, salientamos que o método aqui desenvolvido tem a possibilidade de ser estendido para o cálculo de propriedades termodinâmicas dos CGI, o que temos a intenção de realizar brevemente.

## REFERÊNCIAS

1. LONDON, F. - Zeit.F.Phys.Chem., 11, 222 (1930)
2. REISSLAND, J.A., The Physics of Phonons (John Wiley & Sons, New York, 1973)
3. MARGENAU, H., Rev.Mod.Phys., 11, 1 (1939)
4. BORN, M., and HUANG, K., Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford University Press, London, 1954)
5. DOBBS, E.R., and JONES, G.O., Rept.Prog.Phys., XX, 516 (1957)
6. HORTON, G.K., Am.J.Phys., 36, 93 (1968)
7. KEELER, G.J., and BATCHELDER, D.N., J.Phys. C:Solid St.Phys., 3, 510 (1970)
8. AXILROD, B.M., J.Chem.Phys., 17, 1349 (1949)
9. BOBETIC, M.V., and BARKER, J.A., Phys.Rev. B, 2, 4169 (1970)
10. KLEIN, M.L., BARKER, J.A., and KOEHLER, T.R., Phys.Rev. B, 4, 1983 (1971)
11. SLATER, J.C., Quantum Theory of Molecules and Solids  
Electronic Structure of Molecules (McGraw Hill Book, New York, 1963)
12. ZIMAN, J.M., Principles of the Theory of Solids (Cambridge University Press, Cambridge, 1964)
13. COCHRAN, W., and COWLEY, R.A., Encyclopedia of Physics, XXV/2a, 59 (1967)
14. COWLEY, R.A., Adv. in Phys., 12, 421 (1963)
15. PLACZEK, G., and VAN HOVE, L., Phys.Rev., 93, 1207 (1954)
16. SKALYO, J.Jr., ENDOH, Y., and SHIRANE, G., Phys.Rev. B, 9, 1797 (1974)

17. ECKERT, J., DANIELS, W.B., and AXE, J.D., Phys.Rev. B, 14, 3649 (1976)
18. MARADUDIN, A.A., and FEIN, A.E., Phys.Rev., 128, 2589 (1962)
19. BAYM, G., and MERMIN, N.D., J.Math.Phys., 2, 2 (1961)
20. GIROTTI, H.O., Métodos da Física Teórica I (IF-UFRGS - 1977 not published)
21. MARADUDIN, A.A., and FLYNN, P.A., Annals of Physics: 15, 337 (1961)
22. JANSEN, L., and LOMBARDI, E., Chem.Phys.L., 1, 33 (1967)
23. COPELAND, D.A., and KESTNER, N.R., J.Chem.Phys., 49, 5214 (1968)
24. LEIBFRIED, G., and LUDWIG, W., Solid St.Phys., 12, 275 (1961)
25. BOHLIN, L., and HÖGBERG, T., J.Phys.Chem.Solids, 29, 1805 (1968)
26. KITTEL, C., Introduction to Solid State Physics (John Wiley & Sons, New York, 1971)
27. STEWART, G.W., CACM, 384-P (1970)
28. FUJII, Y., LURIE, N.A., PYNNE, R., and SHIRANE, G., Phys.Rev. B, 10, 3647 (1974)
29. DANIELS, W.B., SHIRANE, G., FRAZER, B.C., UMEBAYASHI, H., LEAKE, J.A., Phys.Rev.Let., 18, 548 (1967)
30. LEAKE, J.A., DANIELS, W.B., SKALYO, J.Jr., FRAZER, B.C., and SHIRANE, G., Phys.Rev., 181, 1251 (1969)
31. SKALYO, J.Jr., MINRIEWICZ, V.J., SHIRANE, G., and DANIELS, W.B., Phys.Rev. B, 6, 4766 (1972)
32. PETER, H., SKALYO, J.Jr., GRIMM, H., LÜSCHER, E., and KORPIUN, P., J.Phys.Chem.Solids, 34, 255 (1973)

33. PALMER, B.J., SAUNDERSON, D.H., and BATCHELDER, D.H., J.Phys. C: Solid State Phys., 6 L313 (1973)
34. GORNALL, W.S., and STOICHEFF, B.P., Solid St. Communications, 8, 1529 (1970)
35. EGGER, H., GSÄNGER, M., LÜSCHER, E., and DORNER, B., Phys. Letters, 28A, 433 (1968)
36. BATCHELDER, D.N., HAYWOOD, B.C.G., and SAUNDERSON, D.H., J.Phys. C: Solid St.Phys., 4, 910 (1971)
37. BATCHELDER, D.N., COLLINS, M.F., HAYWOOD, B.C.G., and SIDEY, G.R., J.Phys. C: Solid St.Phys., 3, 249 (1970)