

Estudo computacional das propriedades térmicas de sólidos - Software Design Document

Ana Luz Damasceno Gonçalves Silva

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais

11 de outubro de 2022

1 Objetivo

O projeto desenvolvido pretende estudar, comparar e analisar computacionalmente algumas propriedades térmicas de sólidos cristalinos.

Por meio de programas em Python será calculada a capacidade térmica a volume constante de um sólido em função da temperatura com base em dois modelos teóricos diferentes e comparar os resultados com dados de experimentos reais, como forma de compreender a funcionalidade de cada modelo e em quais situações melhor se aplicam.

A partir do cálculo da capacidade térmica é possível calcular a condutividade térmica causada pelos fônons para determinados sólidos. Assim, será possível encontrar para qual faixa de temperatura um sólido, tradicionalmente isolante, se comporta como um condutor.

O cálculo dessas propriedades de materiais é de extrema importância para o desenvolvimento da física da matéria condensada, a qual ainda está longe de ser uma área completamente conhecida e possui diversos problemas em aberto. Com a melhor compreensão das propriedades de sólidos, é possível manipular e criar materiais para melhor atender às necessidades tecnológicas do homem, em busca de materiais mais sustentáveis e eficientes para processos que satisfaçam os mais diversos interesses, como o desenvolvimento de materiais mais eficientes na produção de energias renováveis, a escolha dos melhores tecidos para desenvolvimento de uma moda mais consciente, a escolha dos melhores materiais para desenvolver um novo modelo de computador, entre outros.

Uma das importantes aplicações dos cálculos aqui realizados é no desenvolvimento de materiais termoeletrônicos, os quais têm a característica de, quando aplicados a uma diferença de temperatura, gerarem uma diferença de potencial elétrico, e a eficiência deste processo está, entre outros fatores, relacionada à condutividade térmica causada pelos fônons.

2 Metodologia Teórica

2.1 Cristais

Cristais são sólidos formados por um arranjo tridimensional de átomos, ou grupos de átomos, que se repetem periodicamente, formando uma estrutura geométrica bem definida.

Define-se a **base** de um cristal como o menor arranjo de átomos que se repete e a **rede cristalina** como uma construção geométrica que descreve a simetria dos átomos do espaço.

A partir desses conceitos, é possível definir a **célula primitiva**, que é uma única unidade formada pelos vetores que abrangem os pontos da rede e que possui um único ponto desta.

2.2 Fônons

Um fônon é uma excitação coletiva em um arranjo periódico e elástico de átomos ou moléculas e que designa um quantum de vibração em um retículo cristalino. Os fônons desempenham um papel importante

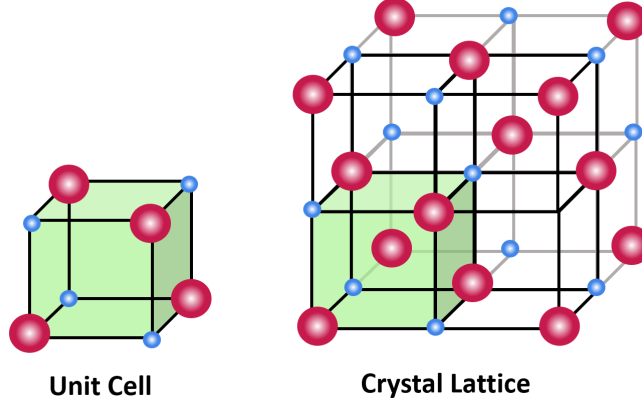


Figura 1: Célula primitiva e rede cristalina para um cristal

em muitas das propriedades físicas da matéria condensada, como condutividade térmica e condutividade elétrica.

Considerando a propagação de uma onda elástica para cristais cúbicos na direção de uma aresta do cubo, da diagonal de uma face ou da diagonal do cubo, quando uma onda se propaga numa dessas direções, planos inteiros de átomos se movem em fase, de modo que pode-se descrever com uma única coordenada u_s o deslocamento do plano s em relação à posição de equilíbrio.

A partir da lei de Hooke pode-se determinar a força causada sobre o plano s pelo deslocamento dos planos $s_{\pm 1}$ (consideramos apenas as interações entre vizinhos mais próximos para simplificar o problema):

$$F_s = C(u_{s+1} - u_s) + C(u_{s-1} - u_s) \quad (1)$$

Sendo C a chamada **constante de força**.

Podemos reescrever (1) como

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2)$$

Em que M é a massa do átomo.

Resolvendo a equação (2) ao substituir $\frac{d^2 u_s}{dt^2} = -\omega^2 u_s$ (ω é a velocidade angular das oscilações), processo que será realizado simbolicamente na execução do projeto, e sabendo que

$$u_{s\pm 1} = u e^{i s K a} e^{\pm i K a} \quad (3)$$

Em que K é o vetor de onda e a é a distância entre os planos.

A partir de uma manipulação algébrica, obtêm-se

$$\omega^2 M = -C(e^{i K a} + e^{-i K a} - 2) \quad (4)$$

Temos que $e^{i K a} + e^{-i K a} = 2\cos(Ka)$, assim

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}(1 - \cos(Ka)) \quad (5)$$

E, utilizando identidades trigonométricas, obtemos

$$\omega = \left(\frac{4C}{M}\right)^{1/2} \left| \sin\left(\frac{1}{2}Ka\right) \right| \quad (6)$$

Assim, derivando a equação (6) em relação a K obtemos a chamada velocidade de grupo $v_g = \frac{d\omega}{dK}$, que é a velocidade de transmissão de um pacote de ondas:

$$v_g = \left(\frac{Ca^2}{M} \right)^{1/2} \cos\left(\frac{1}{2}Ka\right) \quad (7)$$

2.2.1 Capacidade térmica de um gás de fônons

O termo “capacidade térmica” será usado para falar sobre a capacidade térmica a volume constante.

Chamamos de **capacidade térmica da rede cristalina**, C_{rede} , a contribuição dos fônons para a capacidade térmica de um cristal.

A energia total dos fônons em um cristal é dada por

$$U = \sum_K \sum_p U_{K,p} = \sum_K \sum_p \langle n_{K,p} \rangle \hbar \omega_{K,p} \quad (8)$$

Em que:

- K é o vetor de onda, cuja direção e sentido são os mesmos de propagação da onda e o módulo é o número de onda ($2\pi/\lambda$), em que λ é o comprimento de onda;
- p é a polarização, que especifica a orientação geométrica das oscilações;
- $\langle n_{K,p} \rangle$ é o número médio de fônons de vetor de onda K e polarização p .

O valor de $\langle n_{K,p} \rangle$ é dado pela distribuição de Planck:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (9)$$

Em que $\tau = k_B T$ (k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura).

Portanto, é possível reescrever (8) como

$$U = \sum_K \sum_p \frac{\hbar \omega_{K,p}}{e^{\hbar \omega_{K,p}/\tau} - 1} \quad (10)$$

Supondo que o cristal possua $D_p(\omega)d\omega$ modos a dada polarização p na faixa de frequências de ω a $\omega + d\omega$, podemos substituir o somatório por uma integral:

$$U = \sum_p \int d\omega D_p(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/\tau} - 1} \quad (11)$$

Sabendo que o calor específico é dado por $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$, podemos obtê-lo derivando a equação (11).

Todavia, ainda é preciso encontrar o valor de $D(\omega)$, que é chamada de **densidade de modos** ou **densidade de estados**.

2.2.2 Modelo de Einstein

Nesse modelo, Einstein assume uma única frequência de oscilação para os osciladores que compõe o sólido, ω_0 . Assim, a energia do sólido composto por N osciladores é

$$U = 3N \langle n \rangle \hbar \omega_0 = \frac{3N \hbar \omega_0}{e^{\hbar \omega_0/k_B T} - 1} \quad (12)$$

E o calor específico C_V será calculado a partir da derivada parcial dessa equação em relação à temperatura.

Pode-se utilizar também a função da densidade de estados do modelo de Einstein, que é dada por

$$D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_0) \quad (13)$$

Em que a função delta é centrada em ω_0 .

2.2.3 Modelo de Debye

O espectro de frequências próprias de um sólido vai desde baixas frequências (oscilações acústicas) até altas frequências (infravermelho). Para temperaturas muito altas ($\hbar\omega \ll k_B T \Rightarrow \langle n \rangle \cong \frac{k_B T}{\hbar\omega}$) o número de fônons excitados é proporcional à temperatura. Para temperaturas muito baixas ($\hbar\omega \gg k_B T \Rightarrow \langle n \rangle \ll 1$), a probabilidade de excitação de um fônon é muito pequena.

A temperaturas muito baixas (da ordem de 10K) somente os modos acústicos de vibração são termicamente excitados, o que nos leva à aproximação de Debye:

$$\omega = v_{som} K \quad (14)$$

Assim, obtemos que a densidade de estados no modelo de Debye é dada por:

$$D(\omega) = \frac{V K^2}{2\pi^2} \frac{1}{v_{som}} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_{som}^3} \quad (15)$$

Em que V é o volume do sólido.

É possível definir também a temperatura de Debye θ , dada por

$$\theta = \frac{\hbar v_{som}^3}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (16)$$

Em que N é o número total de modos acústicos de vibração.

2.3 Condutividade térmica

A transmissão de calor em cristais não metálicos é predominantemente causada pelas vibrações na rede cristalina (pelos fônons).

A energia térmica que atravessa uma área unitária por unidade de tempo, j_U é dada por

$$j_U = -K \frac{dT}{dx} \quad (17)$$

Em que $\frac{dT}{dx}$ é o gradiente de temperatura e K é o coeficiente de condutividade térmica do sólido.

Como estamos trabalhando com o que é considerado um "gás" de fônons, pela teoria cinética dos gases, o coeficiente de condutividade térmica pode ser escrito como

$$K = \frac{1}{3} C v l \quad (18)$$

Em que C é capacidade térmica a volume constante, v é a velocidade média das partículas e l é o livre caminho médio dos fônons, que é dado por $l = v\tau$, sendo τ o tempo médio entre colisões.

2.3.1 Teoria de Callaway

Essa teoria propõe que a fórmula da condutividade térmica seja dada por:

$$K = \frac{k_B}{2\pi^2 v_{som}} (I_1 + \beta I_2) \quad (19)$$

Em que

$$I_1 = \int_0^{k_B \theta / \hbar} \tau_c \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \omega^2 d\omega \quad (20)$$

$$I_2 = \int_0^{k_B \theta / \hbar} \frac{\tau_c}{\tau_N} \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \omega^2 d\omega \quad (21)$$

Os termos de tempo médio entre colisões, τ equivalem a

$$\tau_c^{-1} = A\omega^4 + (B_1 + B_2)T^3\omega^2 + \frac{v_{som}}{L} \quad (22)$$

Em que A é uma constante relacionada às colisões causadas por impurezas do cristal, B_1 é uma constante relacionada a um dos processos de colisões entre fônons, os chamados processos umklapp, e que depende da temperatura, enquanto B_2 independe da temperatura, e L é o tamanho da amostra.

$$\tau_N^{-1} = B_2 T^3 \omega^2 \quad (23)$$

Essa teoria é uma das principais consideradas para encaixar os dados experimentais de condutividade, e será a utilizada para tal fim neste projeto.

3 Flowchart

O projeto será desenvolvido em módulos, de modo que:

- **Código principal:** Plotagem dos gráficos da capacidade e condutividade térmicas para os modelos de Einstein e Debye e para dados reais em função da temperatura, a fim de determinar em quais faixas de temperatura determinados sólidos têm a maior condutividade e a maior capacidade térmicas;
- **Notebook secundário:** Solução simbólica das principais equações utilizadas para o desenvolvimento da teoria em um notebook, arquivo de extensão .ipynb;
- **Módulo 1:** Cálculo numérico da capacidade térmica para o modelo de Einstein;
- **Módulo 2:** Solução numérica da integral que fornece a capacidade térmica para o modelo de Debye;
- **Módulo 3:** Análise e tratamento dos dados de valores da densidade de estados para diferentes sólidos e solução numérica da integral da capacidade térmica para estes;
- **Módulo 4:** Cálculo da condutividade térmica em função da temperatura utilizando a teoria de Callaway para diferentes sólidos;
- **Módulo 5:** Análise e tratamento de dados dos valores de condutividade coletados experimentalmente para diferentes sólidos.

4 Milestones e Linha do Tempo

O projeto será desenvolvido em quatro etapas, que consistirão em:

- **Primeira etapa:** Trabalho envolvendo o notebook secundário, com o desenvolvimento simbólico das equações principais da teoria trabalhada;
- **Segunda etapa:** Cálculo e plotagem dos gráficos das capacidades térmicas (módulos 1, 2 e 3);
- **Terceira etapa:** Cálculo e plotagem dos gráficos das condutividades térmicas (módulos 4 e 5);
- **Quarta etapa:** Ajustes em cima da visualização dos dados e conclusão (código principal).

A linha do tempo com o desenvolvimento mais detalhado de cada etapa pode ser visto no gráfico abaixo:

| TAREFA | SEMANA 1 | SEMANA 2 | SEMANA 3 | SEMANA 4 | SEMANA 5 | SEMANA 6 | SEMANA 7 | SEMANA 8 | SEMANA 9 |
|--|---------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| | 10/10 - 16/10 | 17/10 - 23/10 | 24/10 - 30/10 | 31/10 - 6/11 | 7/11 - 13/11 | 14/11 - 20/11 | 21/11 - 27/11 | 28/11 - 4/12 | 5/12 - 11/12 |
| Trabalhar a teoria e resolver simbolicamente as equações possíveis | | | | | | | | | |
| Cálculo da capacidade térmica para o modelo de Einstein | | | | | | | | | |
| Cálculo da capacidade térmica para o modelo de Debye | | | | | | | | | |
| Análise de dados para cálculo da capacidade térmica | | | | | | | | | |
| Cálculo da condutividade térmica por meio da teoria de Callaway | | | | | | | | | |
| Análise de dados para cálculo da condutividade | | | | | | | | | |
| Ajuste estético dos gráficos gerados e conclusão | | | | | | | | | |

Figura 2: Gráfico de Gantt para o desenvolvimento do projeto

Referências

- [1] John Sydney Blakemore. *Solid State Physics*. Cambridge University Press, 2nd edition, 1985.
- [2] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, 8th edition, 2005.
- [3] Wei Lv and Asegun Henry. Examining the validity of the phonon gas model in amorphous materials. *Nature Scientific Reports*, 2016.
- [4] J. Mucha; H. Misiorek; A. Je zowski; L.S. Parfen'ev and I.A. Smirnov. Appli- cation of the callaway theory to analysis of thermal transport by phonons in ceramic and biomorphic composites. *Solid State Communications*, 168:52– 55, 2013.
- [5] Amelia Carolina Sparavigna. The boltzmann equation of phonon thermal transport solved in the re- laxation time approximation – I – theory. *Mechanics, Materials Science and Engineering Journal*, 2016(3):34–45, 2016.