

Estrutura da Matéria III

Módulo I: Física Estatística e Física dos Sólidos

Wagner Carvalho

Departamento de Física Nuclear e Altas Energias (DFNAE)
Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

October 3, 2019

Sumário

- 1 Introdução
- 2 Distribuição de Boltzmann
- 3 Indistinguibilidade
- 4 Estatísticas Quânticas
- 5 Aplicações

ESTATÍSTICA QUÂNTICA

Introdução

- À medida que o número de componentes de um sistema físico aumenta, torna-se difícil ou mesmo inviável a sua descrição pormenorizada.
- Em sistemas macroscópicos este número **N** é muito grande. Por exemplo, 1 mol de gás contém $6,02 \times 10^{23}$ moléculas!
- Em tais sistemas, o conhecimento detalhado do estado de cada ente deixa de ser relevante. Torna-se importante então o conhecimento de suas **propriedades** mais **gerais** e facilmente mensuráveis como, por exemplo, temperatura e pressão.
- Adota-se então uma abordagem **estatística** para os problemas.

Distribuição de Boltzmann

Descrita no apêndice C do livro texto [?], esta distribuição descreve, por exemplo, a distribuição das energia das moléculas de um gás em equilíbrio térmico à temperatura T .

Suponhamos um sistema **isolado** contendo N entes **idênticos** em equilíbrio à temperatura T . Algumas observações sobre este sistema:

- A energia total \mathcal{E}_T , que é uma **constante** pois trata-se de um sistema isolado, será repartida entre os N entes, de acordo com alguma distribuição estatística $f(\mathcal{E}, T)$.
- A energia média $\bar{\mathcal{E}}$ de um ente é uma função da temperatura, $\bar{\mathcal{E}} = g(T) \equiv \mathcal{E}_T/N$.
- Para que haja equilíbrio, estes entes devem necessariamente trocar energia entre si.

Distribuição de Boltzmann

Pergunta fundamental: Como a energia total do sistema é repartida entre os **N** entes?

Hipóteses:

- Entes idênticos são tratados como distinguíveis, exceto quando no mesmo estado de energia.
- todas as divisões possíveis da energia ocorrem com a mesma probabilidade.

Desenvolvendo-se este problema, chega-se à distribuição de Boltzmann:

$$n(\mathcal{E}) = Ae^{-\mathcal{E}/kT}$$

em que k é a constante de Boltzmann

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{J/K}$$

Indistinguibilidade

Na Mecânica Clássica as partículas de um sistema são tratadas como **distinguíveis** umas das outras, ainda que sejam idênticas.

A razão é que elas se encontram **separadas espacialmente**, isto é, a distância média d que separa duas destas partículas é muito maior que seus comprimentos de onda de de Broglie

$$d \gg \frac{h}{p}$$

e, portanto, suas funções de onda não se superpõem significativamente.

Indistinguibilidade

A função de onda de um sistema clássico de duas partículas pode ser escrita como

$$\psi^{clas} = \psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2)$$

onde α e β denotam autoestados de uma partícula e os índices (1) e (2) identificam as partículas.

Note que a troca dos índices das partículas dá origem à função

$$\psi^{clas} = \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2) ,$$

distinta da anterior, o que pode ser representado por $\psi_{1,2} \neq \psi_{2,1}$.

Isto está de acordo com o preceito segundo o qual duas partículas idênticas em diferentes estados são distinguíveis, do qual deriva a estatística de Boltzmann.

Indistinguibilidade

Quando a distância média entre as partículas de um sistema torna-se pequena, comparável ao comprimento de onda de de Broglie das mesmas,

$$d \sim \frac{h}{p}$$

ocorre uma **superposição** entre as funções de onda das partículas, as quais tornam-se então **indistinguíveis**.

Sob tais circunstâncias, os aspectos **quânticos** do sistema precisam ser levados em consideração.

Indistinguibilidade

As propriedades de um sistema de partículas indistinguíveis não podem depender dos índices atribuídos às mesmas.

Consequentemente, a densidade de probabilidade $|\psi^*\psi|$, assim como outros observáveis, deve permanecer inalterada sob troca dos índices (**1** \Leftrightarrow **2**) de quaisquer duas partículas do sistema.

Tal exigência implica em que a autofunção total ψ que descreve um sistema quântico deve ter **paridade definida** sob troca de índices:

- Autofunção simétrica: $\psi_{2,1} = +\psi_{1,2}$
- Autofunção anti-simétrica: $\psi_{2,1} = -\psi_{1,2}$

Indistinguibilidade

No caso particular de sistemas quânticos com duas partículas idênticas, as seguintes autofunções são adequadas para descrevê-los:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) \pm \psi_{\beta}(1)\psi_{\alpha}(2)]$$

Os sinais +/- representam as autofunções **simétrica/anti-simétrica**.

Outro efeito da indistinguibilidade é que a presença de uma partícula em um estado quântico influencia a probabilidade de que outra partícula venha a ocupar o mesmo estado, diferentemente do que ocorre na mecânica clássica.

Indistinguibilidade

Por exemplo, em sistemas de partículas descritas por autofunções anti-simétricas (como elétrons), a presença de uma partícula em um dado estado implica na **impossibilidade de que uma segunda partícula venha a ocupar o mesmo estado quântico (princípio da exclusão de Pauli)**.

Portanto, a indistinguibilidade de partículas idênticas na mecânica quântica tem como consequência a inadequação da estatística de Boltzmann para o tratamento dos sistemas quânticos.

A indistinguibilidade tem consequências na estatística apropriada para descrever um sistema de partículas idênticas!!

Estatísticas Quânticas

Nas estatísticas quânticas, as partículas são classificadas em dois grupos, dependendo da simetria da autofunção que as descreve:

- **Férmions** - Partículas que obedecem ao princípio de exclusão, sendo portanto representadas por autofunções anti-simétricas. Observa-se experimentalmente que estas partículas possuem spin **semi-inteiro**:

$$s = (n + \frac{1}{2})\hbar ,$$

em que $n = 0, 1, 2, \dots$

- **Bósons** - Partículas que **não** obedecem ao princípio de exclusão e são representadas por autofunções simétricas. Possuem spin **inteiro**:

$$s = n\hbar .$$

Estatísticas Quânticas

Conforme mencionado anteriormente, a presença de um férmion em um estado quântico inibe totalmente a presença de outros férmions no mesmo estado.

Isto pode ser representado através de um **fator de inibição** $(1 - n)$, em que n é o número de férmions inicialmente presentes no estado, tal que

$$(1 - n) = (1 - 0) = 1, \quad \text{se } n = 0$$

$$(1 - n) = (1 - 1) = 0, \quad \text{se } n = 1$$

Ou seja:

- se ainda não há um férmion em um estado, então o fator é **1** e não há inibição;
- se já há um férmion ocupando o estado então o fator é **0** e a inibição é total.

Note-se que para um sistema de férmions idênticos há apenas dois valores possíveis de ocupação de um estado quântico: **0** ou **1**.

Estatísticas Quânticas

Vejam agora o que ocorre quando dois bósons ocupam o mesmo estado quântico.

O nosso exemplo simples de um sistema de dois bósons idênticos é representado pela autofunção:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) + \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)]$$

Quando as duas partículas encontram-se no mesmo estado, isto é, $\alpha = \beta$, obtém-se:

$$\psi_S = \sqrt{2} \psi_\beta(1)\psi_\beta(2)$$

Caso a exigência de indistinguibilidade da mecânica quântica não houvesse sido levada em conta, a autofunção seria

$$\psi = \psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2)$$

e no caso em que $\alpha = \beta$, obter-se-ia:

$$\psi = \psi_{\beta}(1)\psi_{\beta}(2)$$

Estatísticas Quânticas

As densidades de probabilidades associadas são

$$|\psi_S^* \psi_S| = 2 \psi_\beta^*(1) \psi_\beta^*(2) \psi_\beta(1) \psi_\beta(2)$$

e

$$|\psi^* \psi| = \psi_\beta^*(1) \psi_\beta^*(2) \psi_\beta(1) \psi_\beta(2) ,$$

respectivamente.

Comparando-se as duas expressões, vê-se que:

$$|\psi_S^* \psi_S| = 2 |\psi^* \psi|$$

Estatísticas Quânticas

Podemos interpretar este resultado dizendo que a **probabilidade de dois bósons se encontrarem no mesmo estado é o dobro da de duas partículas clássicas.**

Ou seja, a presença de um bóson num estado quântico particular **duplica** a chance de que um segundo bóson esteja no mesmo estado, em comparação com o caso clássico, em que não há nenhuma correlação entre as partículas.

Estatísticas Quânticas

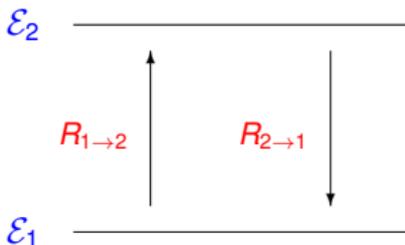
Pode-se mostrar que a probabilidade de que mais um bóson venha a ocupar um estado populado por n outros bósons idênticos é $(1 + n)$ vezes maior do que ocorreria se estas partículas se comportassem classicamente.

Chama-se a este termo de **fator de reforço**. Ele é o correspondente para bosóns ao fator de inibição para os férmions.

Funções de Distribuição Quânticas

Vamos estudar agora as taxas de transição entre os níveis de energia de um sistema de partículas idênticas em equilíbrio térmico e extrair as funções de distribuição apropriadas para descrever sistemas de férmions e bósons.

Consideremos dois níveis do sistema, conforme o seguinte diagrama:



Funções de Distribuição Quânticas

Em que:

- $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ - energias dos níveis 1 e 2;
- n_1, n_2 - número médio de partículas nos estados 1 e 2;
- $R_{1 \rightarrow 2}, R_{2 \rightarrow 1}$ - taxas de transição por partícula entre os dois estados.

1. Partículas Clássicas

Consideremos inicialmente a situação de partículas clássicas.

Se o sistema está em equilíbrio então o número médio de partículas transitando do estado 1 para o 2 deve ser igual ao de partículas transitando do estado 2 para o 1.

Esta condição de equilíbrio pode ser escrita como:

$$n_1 R_{1 \rightarrow 2} = n_2 R_{2 \rightarrow 1}$$

Funções de Distribuição Quânticas

Como as partículas clássicas obedecem à estatística de Boltzmann, $n(\mathcal{E}) = Ae^{-\mathcal{E}/kT}$, a condição de equilíbrio pode ser reescrita como:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{R_{2 \rightarrow 1}}{R_{1 \rightarrow 2}} = \frac{e^{-\mathcal{E}_1/kT}}{e^{-\mathcal{E}_2/kT}}$$

Este resultado será usado no desenvolvimento das expressões apropriadas para partículas quânticas.

2. Bósons

A condição de equilíbrio para um sistema de bósons é análoga ao caso clássico. A única modificação que se faz necessária é o uso da taxa de transição para bósons

$$R_{a \rightarrow b}^{boson} = (1 + n_b) R_{a \rightarrow b}$$

no lugar da taxa clássica.

O fator $(1 + n_b)$ é o fator de reforço para bósons discutido anteriormente.

Portanto, a condição de equilíbrio pode ser escrita como:

$$n_1 R_{1 \rightarrow 2}^{boson} = n_2 R_{2 \rightarrow 1}^{boson}$$

$$n_1 (1 + n_2) R_{1 \rightarrow 2} = n_2 (1 + n_1) R_{2 \rightarrow 1}$$

Funções de Distribuição Quânticas

Desenvolvendo:

$$\frac{n_1(1 + n_2)}{n_2(1 + n_1)} = \frac{R_{2 \rightarrow 1}}{R_{1 \rightarrow 2}} = \frac{e^{-\mathcal{E}_1/kT}}{e^{-\mathcal{E}_2/kT}}$$

$$\frac{n_1}{(1 + n_1)} e^{\mathcal{E}_1/kT} = \frac{n_2}{(1 + n_2)} e^{\mathcal{E}_2/kT} = f(T) = e^{-\alpha(T)}$$

Como o primeiro termo da igualdade depende apenas da partícula 1, além da temperatura, e o segundo termo apenas da partícula 2, além da temperatura, então ambos devem corresponder a uma mesma função $f(T)$ da temperatura, parametrizada como $e^{-\alpha(T)}$.

Funções de Distribuição Quânticas

Resolvendo-se a equação

$$\frac{n}{(1+n)} e^{\mathcal{E}/kT} = e^{-\alpha(T)}$$

para n , obtém-se:

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\alpha(T)} e^{\mathcal{E}/kT} - 1}$$

que é a **distribuição de Bose-Einstein**, a qual especifica o número médio (ou provável) de bósons no estado de energia \mathcal{E} de um sistema em equilíbrio térmico.

3. Férmions

Seguindo um raciocínio análogo para os férmions, a condição de equilíbrio é:

$$n_1 R_{1 \rightarrow 2}^{\text{fermion}} = n_2 R_{2 \rightarrow 1}^{\text{fermion}}$$

$$n_1(1 - n_2)R_{1 \rightarrow 2} = n_2(1 - n_1)R_{2 \rightarrow 1}$$

que fornece:

$$\frac{n_1(1 - n_2)}{n_2(1 - n_1)} = \frac{R_{2 \rightarrow 1}}{R_{1 \rightarrow 2}} = \frac{e^{-\varepsilon_1/kT}}{e^{-\varepsilon_2/kT}}$$

Funções de Distribuição Quânticas

do qual se obtém:

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\alpha(T)} e^{\mathcal{E}/kT} + 1}$$

que é a **distribuição de Fermi-Dirac**, a qual especifica a ocupação média do estado de energia \mathcal{E} de um sistema de férmions em equilíbrio térmico.

Costuma-se reescrever a distribuição de Fermi-Dirac em termos de um parâmetro chamado de **energia de Fermi**, \mathcal{E}_F , definido como:

$$\mathcal{E}_F = \alpha kT$$

Funções de Distribuição Quânticas

Com a introdução da energia de Fermi, a distribuição de Fermi-Dirac torna-se

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F)/kT} + 1}$$

e a ocupação média do estado correspondente a esta energia é 1/2. Isto é:

$$n(\mathcal{E}_F) = 1/2$$

Comparação entre as Distribuições Quânticas

Distribuição	$n(\mathcal{E})$
Boltzmann	$\frac{1}{e^{\alpha(T)} e^{\mathcal{E}/kT}}$
Bose-Einstein	$\frac{1}{e^{\alpha(T)} e^{\mathcal{E}/kT} - 1}$
Fermi-Dirac	$\frac{1}{e^{\alpha(T)} e^{\mathcal{E}/kT} + 1}$

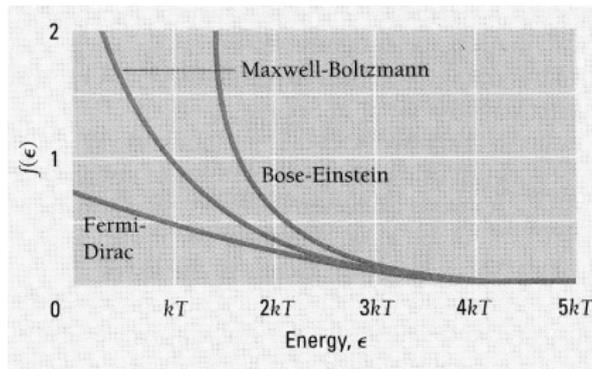
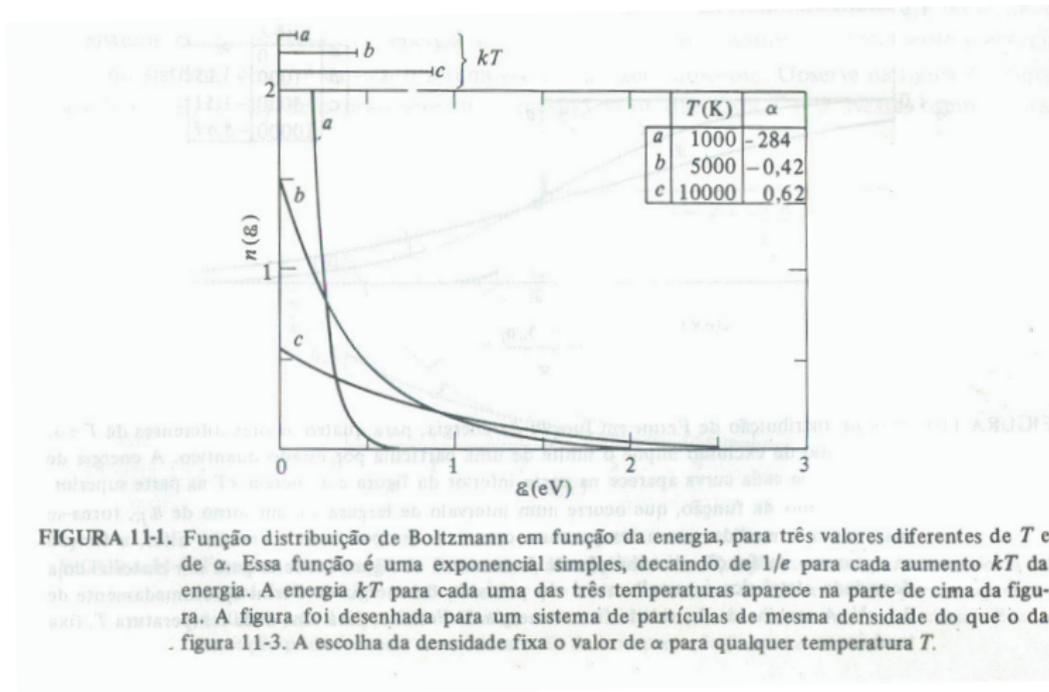


Figure: Distribuições estatísticas. (Fonte: Beiser)

Comparação entre as Distribuições Quânticas

Distribuição de Maxwell-Boltzmann



1. Gás de Fótons

Os fótons em equilíbrio térmico com as paredes de uma cavidade (problema do espectro de emissão de radiação de um corpo negro) podem ser tratados como um **gás de fótons** governados pela distribuição de Bose

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^\alpha e^{\mathcal{E}/kT} - 1} .$$

Conforme mencionado anteriormente, o parâmetro α é especificado pelo número total de partículas no sistema. Mas, nesse caso, tal número não é constante. Tanto pode um fóton ser absorvido pela parede da cavidade e desaparecer quanto pode a parede emitir um novo fóton a qualquer instante.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

A distribuição de Bose $n(\mathcal{E})$ para este sistema não pode, portanto, conter o termo e^α e assume a forma

$$n(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\mathcal{E}/kT} - 1}$$

fazendo-se $\alpha = 0$.

Para se calcular a densidade de radiação por intervalo de energia $\rho(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ na cavidade, conforme feito no estudo da radiação de um corpo negro, é necessário conhecer-se a **densidade de estados quânticos** por intervalo de energia $N(\mathcal{E})d\mathcal{E}$.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Este resultado foi obtido no Capítulo 1 do livro texto para o número de estados por intervalo de frequência ν da radiação:

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu ,$$

onde V é o volume da cavidade.

Reescrevendo esta expressão em termos da energia $\mathcal{E} = h\nu$ do fóton obtém-se:

$$N(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\mathcal{E}^2 d\mathcal{E}}{h^2} .$$

Aplicações das Estatísticas Quânticas

A densidade total de energia dos fótons com energia entre \mathcal{E} e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ é então dada por

$$\rho(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})d\mathcal{E}}{V} = \frac{8\pi\mathcal{E}^3d\mathcal{E}}{c^3h^3(e^{\mathcal{E}/kT} - 1)},$$

resultado idêntico ao obtido através da abordagem feita por Planck, quantizando os modos de vibração da cavidade e aplicando a estatística de Boltzmann.

2. Condensado de Bose

Consideremos a aplicação da distribuição de Bose ao caso de um **gás ideal**.

Neste caso, o número de partículas \mathcal{N} do sistema permanece fixo e o parâmetro α que aparece na expressão da distribuição de Bose $n(\mathcal{E})$ pode ser determinado impondo-se a condição de normalização

$$\int_0^{\infty} n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \mathcal{N} .$$

Aplicações das Estatísticas Quânticas

$N(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ é o número de estados quânticos do sistema entre \mathcal{E} e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ e pode ser obtido pela determinação e contagem dos níveis de energia permitidos pela equação de Schrodinger para um poço de potencial quadrado tridimensional infinito com lado a . A energia dos níveis é dada pela expressão

$$\mathcal{E} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad , \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$$

Após algum desenvolvimento, chega-se à seguinte expressão para a densidade de estados de energia por intervalo de energia e por unidade de volume:

$$N(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{4\pi V}{h^3}(2m^3)^{\frac{1}{2}}\mathcal{E}^{\frac{1}{2}}d\mathcal{E} .$$

Aplicações das Estatísticas Quânticas

A condição de normalização pode então ser reescrita como:

$$\int_0^{\infty} \frac{4\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \frac{\mathcal{E}^{\frac{1}{2}} d\mathcal{E}}{e^{\alpha} e^{\mathcal{E}/kT} - 1} = \mathcal{N}.$$

Esta integral pode ser resolvida através de uma expansão em série de potências do parâmetro $e^{-\alpha}$:

$$\mathcal{N} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} e^{-\alpha} \left(1 + \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} e^{-\alpha} + \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} e^{-2\alpha} + \dots \right).$$

Supondo-se grande o termo $\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3}$ (isto é, m e/ou T grande), $e^{-\alpha}$ deve ser pequeno, já que \mathcal{N} é fixo.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

No caso em que termos maiores do que o de primeira ordem na expansão em série possam ser desprezados, obtém-se o resultado

$$e^{-\alpha} = \frac{\mathcal{N}h^3}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}$$

que reproduz um resultado clássico obtido através da distribuição de Boltzmann.

A energia deste sistema é dada pela integral

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon n(\varepsilon) N(\varepsilon) d\varepsilon$$

Aplicações das Estatísticas Quânticas

e o resultado é mais uma vez expresso por uma série de potências

$$E = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \left(\frac{3}{2} kT \right) e^{-\alpha} \left(1 + \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} e^{-\alpha} + \frac{1}{3^{\frac{5}{2}}} e^{-2\alpha} + \dots \right).$$

Usando-se a expressão obtida anteriormente para $e^{-\alpha}$ e considerando-se somente os termos até segunda ordem, obtém-se

$$\bar{E} = \frac{E}{\mathcal{N}} = \frac{3}{2} kT \left[1 - \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} \frac{\mathcal{N} h^3}{V (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \right]$$

para a energia média por partícula do gás de Bose.

Note que esta energia é menor do que $\bar{E} = \frac{3}{2} kT$ associada a uma partícula clássica. O desvio é representado pelo segundo termo entre colchetes, que é chamado de **termo de degenerescência**.

3. Gás de Elétrons

De forma análoga ao feito para um gás de bósons, podemos aplicar também a distribuição de Fermi a um gás ideal de férmions.

O resultado correspondente para a energia média das partículas é

$$\bar{E} = \frac{E}{\mathcal{N}} = \frac{3}{2}kT \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\mathcal{N}h^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \right].$$

Neste caso, o **termo de degenerescência** é tal que a energia média por férmion é maior do que aquela associada a uma partícula clássica.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Um exemplo de sistema que pode ser considerado um **gás de férmions** são os elétrons de condução em um metal.

Um resultado interessante é a obtenção do valor da energia de Fermi \mathcal{E}_F para $T = 0$, dado pela expressão

$$\mathcal{E}_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3\mathcal{N}}{\pi V} \right)^{2/3}$$

Este resultado permanece uma ótima aproximação enquanto $kT \ll \mathcal{E}_F$, o que para os metais comuns significam temperaturas da ordem de vários milhares de graus.

4. O Laser

A palavra laser representa as iniciais do termo em inglês para "amplificação de luz por emissão estimulada de radiação": *light amplification by stimulated emission of radiation*.

Para se compreender o funcionamento do laser é preciso antes entender os processos de **emissão espontânea**, **absorção estimulada** e **emissão estimulada** de radiação.

Emissão espontânea: Transição espontânea do estado E_2 para o estado E_1 , sendo $E_2 > E_1$, com a conseqüente emissão de um fóton de frequência $\nu = (E_2 - E_1)/h$.

Absorção Estimulada: Absorção de um fóton de um campo eletromagnético aplicado com a conseqüente transição do estado E_1 para o estado E_2 .

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Emissão Estimulada: Transição de um átomo que se encontra no estado E_2 para o estado E_1 , estimulada pela incidência de um fóton de frequência ν , com a conseqüente emissão de um fóton coerente com o primeiro (mesma frequência, fase, direção).

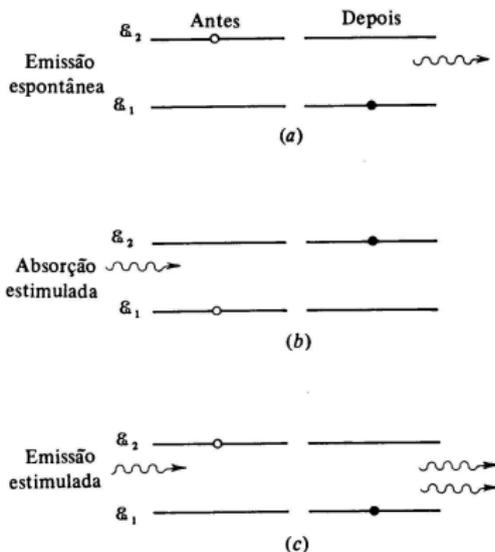


Figure: Transições entre dois estados de energia. (Fonte: Eisberg & Resnick)

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Sejam:

- $\rho(\nu)$ - densidade espectral da radiação eletromagnética à qual o átomo está submetido.
- n_1 e n_2 - número médio de átomos nos estados E_1 e E_2 , respectivamente, sendo $E_1 < E_2$.
- $R_{1 \rightarrow 2}$ - taxa de transição por átomo do estado 1 para o estado 2 (absorção estimulada).
- $R_{2 \rightarrow 1}$ - taxa de transição por átomo do estado 2 para o estado 1, proporcional à $\rho(\nu)$.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

A probabilidade por unidade de tempo de que ocorra uma transição do estado 1 para o estado 2, isto é, uma absorção estimulada, é proporcional à densidade de radiação espectral:

$$R_{1 \rightarrow 2} = B_{12} \rho(\nu)$$

sendo B_{12} um coeficiente que guarda as características dos estados 1 e 2.

Já a probabilidade de que ocorra uma transição do estado 2 para o 1 é dada por:

$$R_{2 \rightarrow 1} = A_{21} + B_{21} \rho(\nu)$$

em que o coeficiente A_{21} está relacionado à emissão espontânea e o coeficiente B_{21} à emissão estimulada.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Supondo-se que o sistema esteja em equilíbrio térmico à temperatura T com o campo de radiação, então a taxa total de absorção será igual à taxa total de emissão:

$$n_1 R_{1 \rightarrow 2} = n_2 R_{2 \rightarrow 1}$$

Desenvolvendo:

$$\begin{aligned} n_1 B_{12} \rho(\nu) &= n_2 [A_{21} + B_{21} \rho(\nu)] \\ \left(\frac{n_1}{n_2} B_{12} - B_{21} \right) \rho(\nu) &= A_{21} \\ \rho(\nu) &= \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{n_1}{n_2} \frac{B_{12}}{B_{21}} - 1} \end{aligned}$$

Aplicações das Estatísticas Quânticas

No equilíbrio térmico, a razão n_1/n_2 é dada pelo fator de Boltzmann

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{(E_2 - E_1)/kT} = e^{h\nu/kT}$$

e a densidade espectral de radiação assume a forma:

$$\rho(\nu) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\frac{B_{12}}{B_{21}} e^{h\nu/kT} - 1}$$

Este resultado deve ser equivalente ao resultado obtido por Planck para a radiação do corpo negro,

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \left(\frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \right)$$

pois trata-se do mesmo problema.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Comparando-se as duas expressões, obtém-se:

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = 1 \quad e \quad \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi\nu^3}{c^3}$$

Estes resultados foram primeiramente obtidos por Einstein e A e B são por isso chamados coeficientes de Einstein. Analizando-os, chega-se às seguintes constatações:

- Os coeficientes de absorção estimulada e emissão estimulada têm o mesmo valor.
- A razão entre o coeficiente de emissão espontânea e o coeficiente de emissão estimulada é proporcional a ν^3 , sendo que $\nu \propto E_2 - E_1$, a diferença de energia entre os níveis.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Portanto, a probabilidade de emissão espontânea em relação à emissão estimulada aumenta com a diferença de energia entre os estados. Esta razão é também dada pela expressão:

$$\frac{A_{21}}{B_{21}\rho(\nu)} = e^{h\nu/kT} - 1$$

Assim, para átomos em equilíbrio térmico com a radiação:

- se $h\nu \gg kT$, a emissão espontânea é muito mais provável do que a emissão estimulada;
- se $h\nu \approx kT$, a emissão espontânea e a emissão estimulada são ambas significativas;
- se $h\nu \ll kT$, a emissão estimulada é muito mais provável do que a emissão espontânea;

5. Calor Específico de um Sólido Cristalino

As experiências de Dulong e Petit, cujos resultados foram enunciados em 1819, mostraram um valor semelhante para o calor específico de todos os sólidos à temperatura ambiente:

$$C_V = 6 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} .$$

Em termos da teoria clássica, isto era explicado pelo fato de cada átomo na rede se comportar como um oscilador harmônico independente com 3 graus de liberdade, sendo $\bar{\mathcal{E}} = kT$. Assim:

$$E = 3N_0kT = 3RT. \quad (\text{Lei de Dulong - Petit})$$

e

$$\frac{dE}{dT} \equiv C_V = 3R = 6 \text{ cal/mol} \cdot \text{K} .$$

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Experiências posteriores mostraram que:

$$C_V = C_V(T) .$$

e que

$$C_V \propto T^3 \quad \text{quando } T \rightarrow 0 .$$

Einstein aplicou a idéia de quantização da energia de Planck ao problema do calor específico, substituindo:

$$kT \rightarrow \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} ,$$

tal termo fornecendo a energia associada com cada um dos $3N_0$ graus de liberdade, tratados como osciladores independentes.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Neste caso, a expressão para a energia total do sistema torna-se:

$$E = \frac{3N_0 h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = 3RT \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

- O calor específico calculado a partir desta fórmula mostra acordo qualitativo com a experiência, a temperaturas razoavelmente baixas.
- Embora a curva $C_V \times T$ tenha a mesma forma para todas as substâncias, um valor particular de frequência ν deve ser usado para cada uma.
- A fórmula obtida por Einstein falha em descrever o comportamento $\propto T^3$ observado a temperaturas muito baixas.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Peter Debye encontrou uma abordagem teórica apropriada para descrever as observações experimentais.

Considerou o sólido não como N_0 átomos vibrando independentemente em 3 dimensões, mas como um sistema de $3N_0$ vibrações acopladas.

Debye usou uma superposição dos modos de vibração elásticos do sólido como um todo para tratar do problema.

A questão a ser resolvida é então determinar o espectro de frequência dos modos elásticos das vibrações longitudinais.

Cada modo pode ser tratado como um oscilador independente, com autovalores quantizados conhecidos, e a energia total do sistema obtida por uma soma.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Para se obter o espectro de frequência dos modos de vibração, considera-se que o sólido se comporta como um corpo tridimensional, contínuo e elástico.

Os modos permitidos correspondem às vibrações longitudinais que apresentam nós nas extremidades, e são caracterizados por um conjunto (n_x, n_y, n_z) de números quânticos.

O cálculo, que é idêntico ao dos modos de vibração das ondas eletromagnéticas numa cavidade (radiação do corpo negro), fornece o seguinte número de modos entre ν e $\nu + d\nu$:

$$N(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{v^3} \nu^2 d\nu$$

sendo v e V , a velocidade de propagação das ondas elásticas e o volume do sólido, respectivamente.

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Outra hipótese feita por Debye foi que o número de modos deveria ser limitado a $3N_0$ por mol, igual ao número de graus de liberdade translacionais de N_0 átomos, para levar em conta a natureza atômica do sólido.

Tal hipótese, impõe uma frequência de corte, isto é, uma frequência máxima para os modos de vibração, a qual pode ser obtida resolvendo-se a integral:

$$\int_0^{\nu_m} N(\nu) d\nu = 3N_0 .$$

Obtém-se:

$$\nu_m = v \left(\frac{9N_0}{4\pi V} \right)^{1/3} .$$

Aplicações das Estatísticas Quânticas

Tratando-se cada modo como um oscilador unidimensional de energia

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

a energia elástica total do sólido é dada por

$$E = \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \frac{4\pi V}{v^3} v^2 dv,$$

que pode ser escrita de forma mais compacta, introduzindo-se a variável adimensional

$$x_m = \frac{h\nu_m}{kT}.$$

PROBLEMA

Mostre que, em termos da nova variável x_m , a expressão para a energia pode ser escrita como:

$$E = 3RT \frac{3}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx .$$

A quantidade $h\nu_m/k$ tem dimensão de temperatura e é chamada de **temperatura característica de Debye**, Θ . E pode então ser reescrita em termos de Θ :

$$E = 9R \frac{T^4}{\Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx .$$

PROBLEMA

A partir da expressão anterior e da definição de calor específico a volume constante, obtenha a fórmula de Debye para o calor específico de um sólido:

$$C_V = 9R \left[4 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{\Theta}{T} \frac{1}{e^{\Theta/T} - 1} \right].$$

O parâmetro Θ pode ser obtido independentemente do calor específico, a partir de outras propriedades do sólido.

FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO

Introdução

A física do estado sólido é uma vasta área da física quântica que busca compreender as propriedades da matéria sólida.

No estado sólido as moléculas/átomos que compõem uma substância encontram-se separadas por pequenas distâncias que são tipicamente da ordem da própria dimensão molecular.

Neste caso, ao contrário do que ocorre com as substâncias no estado gasoso, as interações entre as moléculas passam a ser importantes e já não podem mais ser desprezadas.

As moléculas/átomos da matéria no estado sólido não podem ser tratadas como partículas isoladas.

Tipos de Sólidos

Uma primeira grande divisão dos materiais no estado sólido é entre **cristalinos** e **não cristalinos**.

Nos sólidos cristalinos o arranjo dos átomos é regular numa configuração recorrente ou periódica denominada **rede cristalina**. A estrutura específica do sólido é determinada pelo arranjo de núcleos e elétrons que produz um sistema quanticamente estável.

Nos sólidos não cristalinos a estrutura não mantém sua regularidade para grandes distâncias, embora localmente a estrutura seja ordenada.

Estudaremos apenas os sólidos cristalinos, isto é, aqueles com alto grau de regularidade em sua estrutura. Eles são classificados em função do tipo predominante de ligação química entre moléculas/átomos, nas seguintes categorias: **molecular**, **iônico**, **covalente** e **metálico**.

Tipos de Sólidos

1. Sólidos Moleculares

Constituídos por moléculas muito estáveis que se mantêm quase inalteradas quando próximas umas às outras.

Todos os elétrons na molécula se encontram emparelhados e, portanto, os átomos das diferentes moléculas não formam ligações covalentes uns com os outros.

A força de ligação é a fraca **atração de van der Waals**, que é uma interação eletromagnética residual, entre dipolos elétricos.

As energias de ligação são da ordem de 10^{-2} eV e a força varia com o inverso da sétima potência da separação intermolecular.

1. Sólidos Moleculares (cont.)

Propriedades: facilmente deformáveis e compressíveis, pobres condutores de calor e eletricidade.

Exemplos: compostos orgânicos, gases inertes, O_2 , N_2 , H_2 .

Tipos de Sólidos

2. Sólidos Iônicos

Consistem em uma formação regular tridimensional de íons positivos e negativos que se alternam.

A estrutura é estável porque a energia de ligação devido à atração eletrostática resultante é superior à energia gasta na criação dos íons.

A força de ligação entre os íons é forte, porém, não direcional, devido à simetria dos íons. A geometria exata do cristal depende do tipo de arranjo espacial que minimiza a energia do sistema, o que depende por sua vez do tamanho relativo dos íons envolvidos.

Apresentam propriedades de absorção nas faixas do infravermelho (modos vibracionais da rede) e ultravioleta (absorção ótica devido às excitações eletrônicas).

2. Sólidos Iônicos (cont.)

Propriedades: duros e pouco compressíveis, alto ponto de fusão, pobres condutores de calor e eletricidade, pois não dispõem de elétrons livres.

Exemplos: *NaCl*.

3. Sólidos Covalentes

Formados por átomos ligados entre si por elétrons de valência compartilhados, como nas ligações covalentes nas moléculas. As ligações são direcionais e determinam a geometria da estrutura cristalina.

Sua estrutura é rígida, o que explica propriedades como a dureza e resistência à deformação. Alguns sólidos covalentes, como o silício e o germânio têm propriedades semicondutoras.

À temperatura ambiente, alguns sólidos covalentes, como o diamante, são transparentes pois a energia necessária para excitar seus estados eletrônicos é superior à dos fótons da região visível do espectro eletromagnético.

3. Sólidos Covalentes (cont.)

Propriedades: duros e pouco compressíveis, alto ponto de fusão, pobres condutores de calor e eletricidade, pois não dispõem de elétrons livres.

Exemplos: diamante, *Si*, *Ge*.

Tipos de Sólidos

4. Sólidos Metálicos

Exibem uma ligação que pode ser vista como um caso limite da ligação covalente em que os elétrons da camada mais externa dos átomos são compartilhados por todos os íons do cristal.

Exibem tal tipo de ligação os elementos cujos átomos têm poucos elétrons (tipicamente um ou dois) na camada eletrônica incompleta e que não podem, portanto, formar ligações covalentes.

Os elétrons compartilhados se comportam como elétrons “quase livres”, movendo-se sobre a ação do campo elétrico combinado dos íons positivos e demais elétrons da rede, o que pode ser aproximado por um poço de potencial tridimensional cujas paredes são as bordas do metal.

4. Sólidos Metálicos (cont.)

Conforme veremos em breve, de fato estes elétrons ocupam níveis de energia que se formam na rede e que definem a banda de condução, caracterizada por um número muito grande de níveis com pequena separação entre eles.

Propriedades: bons condutores de calor e eletricidade devido aos elétrons livres, absorvem a radiação incidente em uma ampla gama do espectro eletromagnético, inclusive na região do visível, sendo por isso opacos.

Exemplos: elementos alcalinos, alcalinos terrosos e outros metais.

Revisão: Ligações Moleculares

Nesta seção, apresentamos uma breve discussão sobre ligações moleculares e a estrutura de níveis energéticos decorrente das interações entre os átomos que participam de uma ligação.

Sua compreensão será fundamental para o entendimento das bandas de energia que surgem em um sólido cristalino.

As ligações moleculares podem ser consideradas sob dois pontos de vista:

- arranjo estável de um grupo de **núcleos** e **elétrons**;
- estrutura estável formada pela associação de dois ou mais **átomos**.

Ambas abordagens são úteis e complementares.

Revisão: Ligações Moleculares

Os seguintes efeitos devem ser considerados quando dois átomos se juntam para formar uma molécula:

- os elétrons das camadas internas permanecem fortemente ligados ao núcleo original e são pouco perturbados pela proximidade com o outro átomo;
- os elétrons das camadas externas, fracamente ligados ao núcleo, são mais fortemente perturbados pelas partículas que compõem o sistema (íons + elétrons).

As funções de onda dos elétrons externos são significativamente modificadas quando os átomos se aproximam.

Essa interação proporciona o estabelecimento da ligação, pois a energia do sistema é minimizada quando os átomos encontram-se próximos.

Revisão: Ligações Moleculares

Denominada **força interatômica**, essa interação tem origem eletromagnética.

Do exposto anteriormente, vê-se que os elétrons de valência desempenham um papel predominante na ligação molecular.

A seguir, analisaremos brevemente os dois principais tipos de ligação molecular: a ligação **iônica** e a ligação **covalente**.

Exemplos de ligações iônica e covalente são as moléculas NaCl e H₂, respectivamente.

Revisão: Ligações Moleculares

2. Ligações Covalentes

Formação de uma molécula de H_2^+ (Paridade da autofunção):

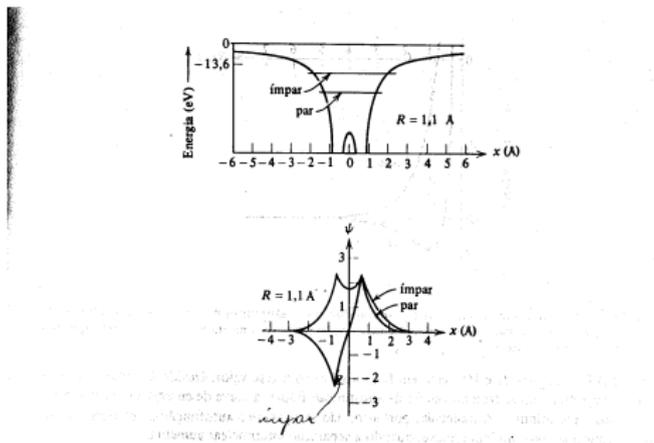


FIGURA 12-2. *Em cima:* A função potencial e os dois níveis de menor energia de um elétron numa molécula H_2^+ de distância internuclear $R = 1,1 \text{ \AA}$. A função potencial foi calculada ao longo da reta que passa pelos dois núcleos. *Embaixo:* Autofunções par e ímpar correspondentes aos dois níveis de energia, calculadas ao longo da reta internuclear. Próximo de cada um dos núcleos, ambas as autofunções têm intensidades que são exponenciais decrescentes com a distância a partir dos núcleos, como no estado fundamental do átomo de hidrogênio.

Figure: Diagrama energético de uma ligação covalente. (Fonte: Eisberg & Resnick)

Revisão: Ligações Moleculares

Formação de uma molécula de H_2 (Energia vs. Paridade)

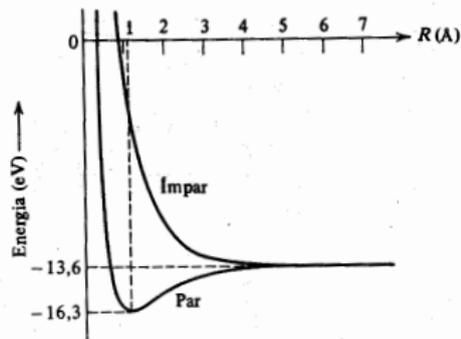


FIGURA 12-3. Energia total da molécula H_2 para os dois níveis eletrônicos de menor energia, em função da distância internuclear. A molécula encontra-se ligada somente no estado de autofunção eletrônica par.

Figure: Dependência da energia com a paridade da autofunção. (Fonte: Eisberg & Resnick)

Revisão: Ligações Moleculares

Formação de uma molécula de H_2 (Energia vs. Spin)

Quando se leva em conta a contribuição do spin dos elétrons, conclui-se que somente a configuração com spins antiparalelos é capaz de formar um estado ligado do H_2 .

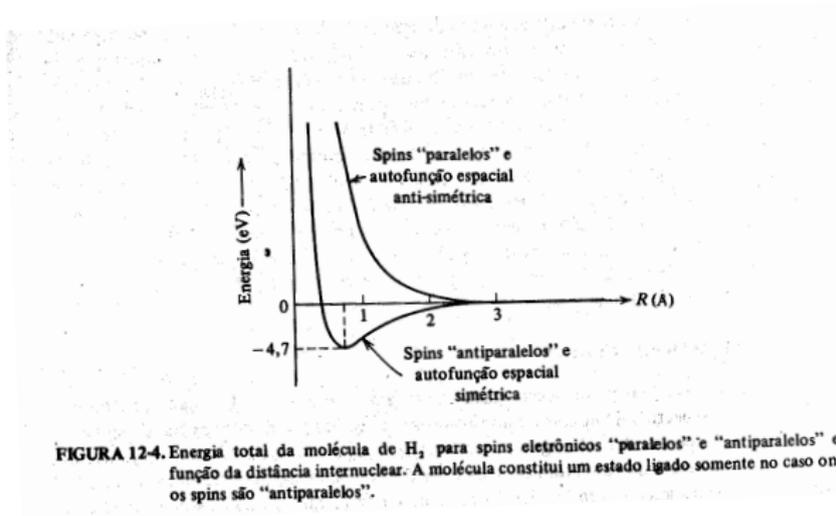


Figure: Dependência da energia com a autofunção de spin. (Fonte: Eisberg & Resnick)

Teoria de Bandas nos Sólidos

Para se entender o que ocorre quando vários átomos são próximos uns aos outros, devemos começar por dois átomos, inicialmente distantes um do outro.

Como visto na formação da ligação covalente em uma molécula de H_2 , todos os níveis de energia deste sistema de dois átomos têm uma dupla **degenerescência de troca**.

Estados do sistema com autofunção espacial simétrica e autofunção espacial antisimétrica têm a mesma energia.

Quando os átomos se aproximam, a degenerescência de troca é **removida**, ou seja, um mesmo nível de energia se desdobra em dois níveis distintos.

O grau de desdobramento aumenta em função da superposição das autofunções dos átomos.

Teoria de Bandas nos Sólidos

Se começássemos com três átomos, haveria uma tripla degenerescência de troca.

A figura a seguir mostra esquematicamente o que ocorre para um nível de energia típico de um sistema com 6 átomos.

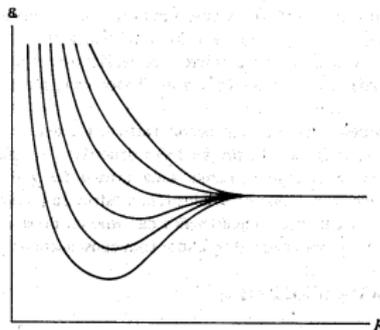


FIGURA 13-1. Desenho esquemático do desdobramento de um nível de energia num sistema de seis átomos, em função da separação R entre átomos adjacentes.

Figure: Desdobramento dos níveis de energia de um sistema com 6 átomos.
(Fonte: Eisberg & Resnick)

Teoria de Bandas nos Sólidos

O desdobramento dos níveis começa quando a separação R entre os centros dos átomos torna-se suficientemente pequena para que suas autofunções comecem a se superpor.

À medida que R decresce, ocorre a diminuição da energia para as autofunções correspondentes a configurações mais favoráveis da carga eletrônica e o aumento da energia para as autofunções correspondentes a configurações menos favoráveis.

Os níveis são espalhados pelo efeito da indistinguibilidade e do princípio de exclusão agindo sobre os elétrons.

Quando se considera um sistema de N átomos idênticos postos em proximidade, cada nível de energia dos átomos isolados dá origem a N níveis de energia desdobrados.

Teoria de Bandas nos Sólidos

Constata-se que a diferença de energia $\Delta\mathcal{E}$ entre o nível desdobrado mais alto e o nível desdobrado mais baixo correspondente ao mesmo nível de energia do átomo isolado:

- depende da separação R entre os átomos do sistema;
- não depende significativamente do número N de átomos.

Em condições concretas, com N muito grande ($\sim 10^{23}$) e $\Delta\mathcal{E}$ da ordem de alguns elétrons-volt, para R da ordem de alguns angstroms, a separação entre níveis consecutivos de energia é tão pequena que a distribuição torna-se praticamente um contínuo, uma **banda de energia**.

A próxima figura mostra a distribuição dos níveis de energia para uma rede formada por átomos de sódio (Na) em função da distância de separação interatômica.

Teoria de Bandas nos Sólidos

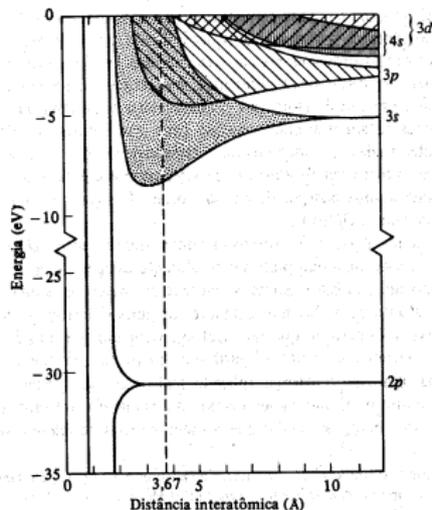


FIGURA 13-3. Mostrando a formação das bandas de energia a partir dos níveis de energia do átomo de sódio isolado à medida que a separação interatômica diminui. A linha tracejada indica a separação interatômica observada no sódio sólido. As várias bandas superpostas que constituem cada banda *p* ou *d* não estão indicadas.

Figure: Formação das bandas de energia no sódio. (Fonte: Eisberg & Resnick)

Teoria de Bandas nos Sólidos

Observa-se a formação de **bandas permitidas** de níveis de energia e **bandas proibidas**, que são regiões em energia nas quais não se encontram níveis possíveis de serem ocupados por elétrons.

As bandas proibidas são comumente denominadas *gaps*.

A linha tracejada representa a distância interatômica de equilíbrio no sódio sólido. Note que a esta distância, os níveis 3s e 3p dos átomos da rede desdobram-se produzindo bandas de níveis energia, inclusive superpondo-se uma à outra.

Mesmo desconsiderando-se a sobreposição das bandas 3s e 3p, a banda 3s no sódio encontrar-se-á parcialmente ocupada pois cada átomo contém um único elétron neste subnível, que comporta dois elétrons. Portanto, dos $2N$ níveis na banda 3s, somente N estão ocupados.

Teoria de Bandas nos Sólidos

Sólidos formados por átomos alcalinos monovalentes como o sódio comportam-se portanto como **condutores**, em razão dos elétrons de valência formarem uma banda semiocupada.

Conseqüentemente, um campo elétrico aplicado será capaz de ceder energia aos elétrons e pô-los em movimento.

Em átomos alcalinos terrosos o número de elétrons de valência é suficiente para preencher toda a **banda de valência**.

Porém, se esta banda se superpõe a uma outra, como no caso das bandas 3s e 3p no sódio, então os elétrons encontrarão níveis vazios para os quais transitarem sob a ação de um campo elétrico, e o material também será um condutor.

Teoria de Bandas nos Sólidos

Por outro lado, mesmo quando a banda de valência está ocupada e um *gap* a separa da **banda de condução** (próxima banda de energia), há uma chance de que os elétrons possam saltar da primeira para a segunda, por excitação térmica, quando $T > 0$.

Dependendo do tamanho do *gap*, os materiais são classificados como **semicondutores** ou **isolantes**.

Nos materiais semicondutores, o *gap* é da ordem de 1 eV, ao que corresponde uma quantidade não desprezível de elétrons migrando para a banda de condução.

Já os materiais isolantes apresentam um *gap* da ordem de alguns eV, o que torna desprezível a probabilidade de ocupação da banda de condução.

Condução Elétrica em Metais

A seguir, apresentamos um modelo clássico simplificado para a condução dos elétrons em um metal.

Primeiramente, assume-se que na ausência de campo elétrico aplicado, os elétrons movem-se aleatoriamente em função das colisões com a rede cristalina do metal, sujeita a vibrações devidas à agitação térmica.

Estas colisões podem ser caracterizadas por um **livre caminho médio**, λ , sendo esta a distância média percorrida por um elétron entre duas colisões sucessivas.

Sob a ação de um campo elétrico, os elétrons adquirem uma velocidade na direção do campo, chamada **velocidade de arrasto** v_d . Esta velocidade é muito menor do que a **velocidade instantânea** \bar{v} (e aleatória) do elétron, devida á agitação térmica.

Condução Elétrica em Metais

A velocidade de arrasto pode ser calculada em função de \bar{v} , λ e do do campo elétrico E aplicado.

Sob a ação de E , surge uma força eE sobre o elétron, à qual corresponde uma aceleração $a = eE/m$.

O intervalo de tempo médio entre duas colisões do elétron com a rede é, por sua vez, $t = \lambda/\bar{v}$.

Portanto, a velocidade de arrasto pode ser escrita como:

$$v_d = at = \frac{eE\lambda}{m\bar{v}}$$

Condução Elétrica em Metais

Se no condutor houverem n elétrons livres por unidade de volume, então, a densidade de corrente j será

$$j = nev_d = \frac{ne^2 E \lambda}{m\bar{v}},$$

em que usamos a expressão anteriormente obtida para v_d .

Combinando esta expressão com a definição de **resistividade** $\rho = E/j$, obtém-se:

$$\rho = \frac{m\bar{v}}{ne^2 \lambda}.$$

Este resultado pode ser considerado uma expressão em termos de variáveis microscópicas para a lei de Ohm, pois o valor da resistividade independe do campo elétrico aplicado.

Condução Elétrica em Metais

Frequentemente, ao invés da resistividade, utiliza-se o seu inverso, que é a **condutividade**

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\lambda}{m\bar{v}} .$$

Outra grandeza elétrica útil é a **mobilidade** μ , que é a razão entre a velocidade de arrasto dos elétrons e o campo elétrico aplicado:

$$\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{e\lambda}{m\bar{v}} .$$

Observe-se que a condutividade assume uma forma simples, em termos da mobilidade:

$$\sigma = ne\mu .$$

Condução Elétrica em Metais

Se a condução no metal ocorre também através de portadores positivos de carga, além dos negativos, então a expressão para a condutividade torna-se:

$$\sigma = nq_n\mu_n + pq_p\mu_p ,$$

em que q_n e q_p são as cargas elétricas dos portadores negativos e positivos, n e p suas densidades volumétricas e μ_n e μ_p as respectivas mobilidades.

É possível se determinar o sinal do portador da carga elétrica em um metal utilizando-se uma fina lâmina de metal percorrida por uma e com um campo magnético ortogonal à ela.

Condução Elétrica em Metais

Sob a ação do campo magnético, surge uma força ortogonal tanto ao campo quanto ao deslocamento das cargas, fazendo com que estas se acumulem em uma das extremidades do metal.

Medindo-se a diferença de potencial entre as extremidades da placa, pode-se deduzir o valor da grandeza $1/nq$, sendo n o número efetivo de portadores de carga por unidade de volume e q a carga efetiva destes portadores.

Este efeito é chamado de **efeito Hall** e $1/nq$ é denominado coeficiente Hall.

Medidas mostram que, em alguns metais, predominam efetivamente os portadores de carga positiva, o que é interpretado como fruto da mobilidade dos "buracos" deixados na camada de valência destes metais pela transição dos elétrons para a banda de condução.

O modelo Quântico de Elétrons Livres

Na seção "Gás de Elétrons", aplicamos a teoria quântica e a distribuição de Fermi aos elétrons de condução de um metal.

Utilizamos uma aproximação na qual o potencial em que se movem os elétrons de condução foi representado por um poço de potencial retangular.

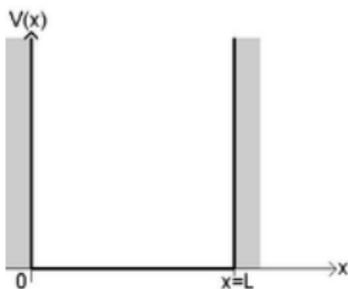


Figure: Poço de potencial retangular.

O modelo Quântico de Elétrons Livres

Neste modelo, as variações periódicas reais devidas aos íons na rede são aplainadas e o efeito médio de todos os elétrons restantes sobre o potencial é incluído.

Esta aproximação simplifica enormemente os cálculos e descreve muito bem várias propriedades dos sólidos como potenciais de contato e calor específico eletrônico.

A seguinte distribuição de energia dos elétrons foi obtida neste modelo

$$n(\mathcal{E})N(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{8\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \frac{\mathcal{E}^{\frac{1}{2}} d\mathcal{E}}{e^{(\mathcal{E}-\mathcal{E}_F)/kT} + 1} .$$

e será usada na discussão sobre o modelo quântico de elétrons livres.

O modelo Quântico de Elétrons Livres

Assume-se que a distribuição dos estados de energia numa banda é aproximadamente a mesma que para elétrons livres, desde que a energia de Fermi \mathcal{E}_F não se encontre próxima do topo da banda.

Esta condição aplica-se, por exemplo, aos metais alcalinos, em que a banda de condução encontra-se parcialmente cheia.

Na próxima figura, mostra-se a distribuição em energia dos elétrons desta banda em duas situações distintas: $T = 0$ e $T > 0$.

Nesta figura, $\mathcal{E} = 0$ representa a base da banda de energia, sendo \mathcal{E}_{max} o valor da maior energia permitida na banda. Observe-se que $\mathcal{E}_F < \mathcal{E}_{max}$.

O modelo Quântico de Elétron Livres

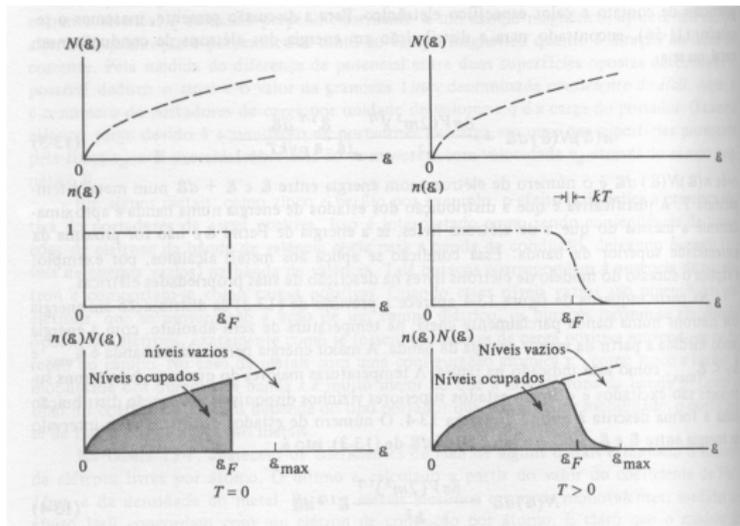


Figure: Distribuição de energia dos elétrons em uma banda parcialmente ocupada. (Fonte: Eisberg & Resnick)

O modelo Quântico de Elétrons Livres

A densidade de estados de energia $N(\mathcal{E})$ por unidade de volume entre \mathcal{E} e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$

$$N(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{8\pi V(2m^3)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}} d\mathcal{E}$$

é representada pela linha tracejada nos diagramas do topo da figura.

Já os diagramas do meio representam a ocupação média $n(\mathcal{E})$ de um estado de energia, dada pela distribuição quântica apropriada, neste caso, a de Fermi-Dirac.

Por fim, os diagramas de baixo mostram a convolução da densidade de estados com a ocupação média dos estados, que fornece a distribuição média dos elétrons nos níveis de energia da banda.

O modelo Quântico de Elétrons Livres

Na temperatura de zero absoluto, todos os níveis até a energia de Fermi estão preenchidos e todos os níveis acima deste limite encontram-se desocupados.

A temperaturas maiores do que zero, elétrons que ocupam níveis de energia próximos a \mathcal{E}_F são excitados e migram para níveis de energia superiores.

O modelo Quântico de Elétrons Livres

A largura da banda de energia pode ser estimada a partir do modelo de potencial assumido para o sistema.

Por simplicidade, vamos estimar sua largura usando um modelo de metal unidimensional e potencial tipo poço retangular com largura L .

A resolução da equação de Schrödinger para os elétrons sujeitos a este potencial fornece autofunções representadas por ondas senoidais estacionárias:

$$\Psi(x) = A \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) = A \cos kx$$

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) = A \sin kx$$

em que $k = 2\pi/\lambda$ é o número de onda.

O modelo Quântico de Elétrons Livres

As autofunções devem ser nulas na região fora do poço, o que implica na condição de contorno

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0$$

e, conseqüentemente,

$$\frac{n\lambda}{2} = L \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Os autoestados de energia correspondentes são dados por

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

O modelo Quântico de Elétrons Livres

O menor valor de n corresponde à energia na base da banda enquanto o maior valor de n corresponde ao nível de maior energia na banda.

Neste modelo unidimensional com N íons na rede distanciados de a temos que $N = L/a$ e $n = N$ é máximo valor de n nesta banda, que corresponde à energia:

$$E_{max} = \frac{h^2}{8ma^2}$$

que é a largura da banda de energia.

Portanto, a largura da banda depende do espaçamento entre os íons da rede mas não do número de íons.

O modelo Quântico de Elétrons Livres

Usando a relação $k = 2\pi/\lambda$, a energia de um autoestado pode ser escrita como

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Comparando-se esta expressão com a expressão anterior para E_{max} ,

$$E_{max} = \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

obtêm se os valores limite para o número de onda k :

$$k = \pm \frac{\pi}{a} .$$

Ou seja, o domínio de valores possíveis para o número de onda é $-\pi/a < k < \pi/a$.

O modelo Quântico de Elétrons Livres

Podemos agora estender este modelo para o caso bidimensional, com íons espaçados da mesma distância a tanto na direção x quanto na direção y .

De forma análoga ao caso unidimensional, os valores permitidos para os vetores de onda k_x e k_y encontram-se uniformemente distribuídos no intervalo $-\pi/a < k < \pi/a$.

Cada par k_x, k_y representa um estado quântico diferente de um elétron livre no metal. Os estados permitidos podem ser representados no plano k_x - k_y , formando um quadrado, conforme ilustrado na próxima figura.

O modelo Quântico de Elétron Livres

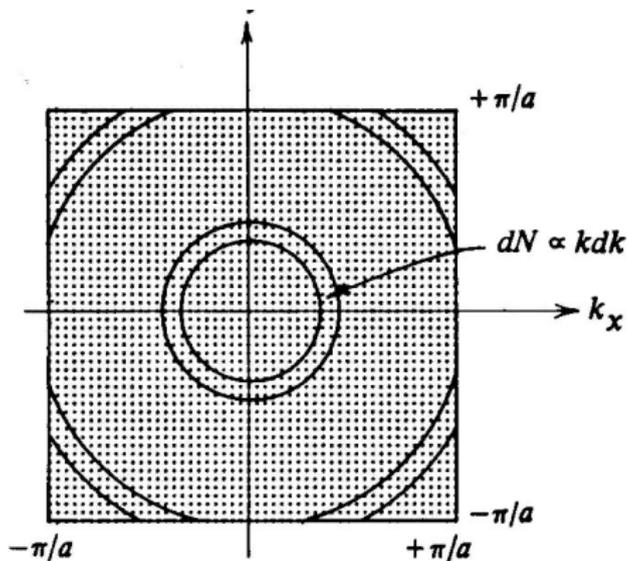


Figure: Distribuição dos valores permitidos dos vetores de onda k_x e k_y em uma banda de energia. (Fonte: Eisberg & Resnick)

O modelo Quântico de Elétrons Livres

Note-se que a densidade de pontos, ou estados, está uniformemente distribuída no interior do quadrado.

Uma circunferência de raio k dado por $k^2 = k_x^2 + k_y^2$ passa, portanto, por estados com a mesma energia:

$$E = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

O número de estados dN , com valores de k entre k e $k + dk$, é igual ao número de pontos na área delimitada pelas circunferências k e $k + dk$.

Para $k < \pi/a$, dN cresce com k , sendo dado por $dN = 2\pi k dk$, até atingir seu valor máximo para $k = \pi/a$. Para valores $k > \pi/a$, dN começa a decrescer até atingir o valor 0 para $|k_x| = |k_y| = \pi/a$.

O modelo Quântico de Elétrons Livres

O mesmo comportamento é obtido quando convertemos a densidade de estados em k para a densidade de estados em \mathcal{E} . $N(\mathcal{E})$ aumenta de zero na base da banda até atingir um máximo e então decresce até voltar a zero no topo da banda.

Em termos gerais, este é o comportamento observado em um metal tridimensional.

O passo seguinte para obter uma descrição mais precisa do movimento dos elétrons na rede, seria levar em conta a periodicidade desta rede.

O modelo Quântico de Elétrons Livres

Um modelo simplificado, mas que, no entanto, leva em conta a periodicidade da rede, consiste em aproximar o potencial periódico por uma sucessão de potos retangulares e barreiras, conforme ilustrado a seguir para um modelo unidimensional.

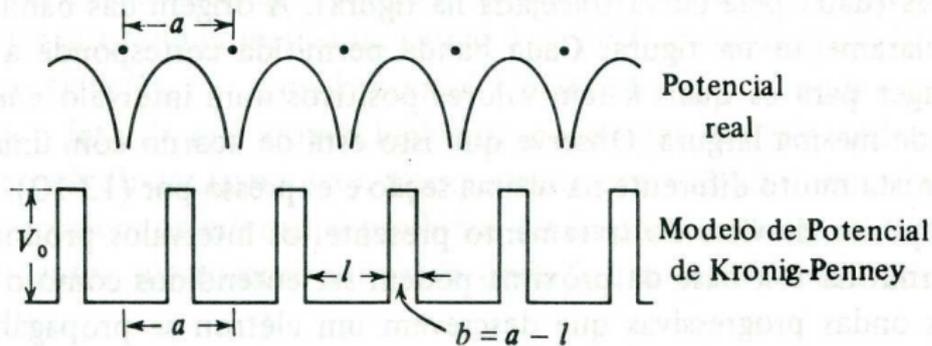


Figure: Modelo simplificado do potencial periódico de uma rede. (Fonte: Eisberg & Resnick)

O modelo Quântico de Elétrons Livres

O efeito da periodicidade do potencial é alterar a forma da autofunção da partícula livre (onda progressiva), introduzindo uma modulação com período igual ao espaçamento a dos átomos da rede:

$$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx}$$
$$u_k(x) = u_k(x + a) = u_k(x + na)$$

A resolução da equação de Schroedinger para este potencial fornece soluções senoidais em certos intervalos (bandas permitidas) e ondas exponenciais reais decrescentes em outros intervalos (bandas proibidas).

Semicondutores

Os materiais semicondutores são extremamente importantes pois suas propriedades permitem a confecção de variados dispositivos eletrônicos, como diodos e transistores.

Por outro lado, no aspecto teórico, constituem uma excelente ilustração das idéias desenvolvidas sobre a formação de bandas de energia nos sólidos.

Os semicondutores são sólidos covalentes que podem ser considerados "isolantes" pois, a $T = 0$ K, sua banda de valência encontra-se cheia e a de condução totalmente vazia.

No entanto, o intervalo entre estas bandas é inferior a 2 eV, o que contrasta com materiais isolantes clássicos cuja banda proibida é da ordem de vários elétronvolts. Estas diferenças na estrutura de bandas dos sólidos estão representadas na próxima figura 14.

Semicondutores

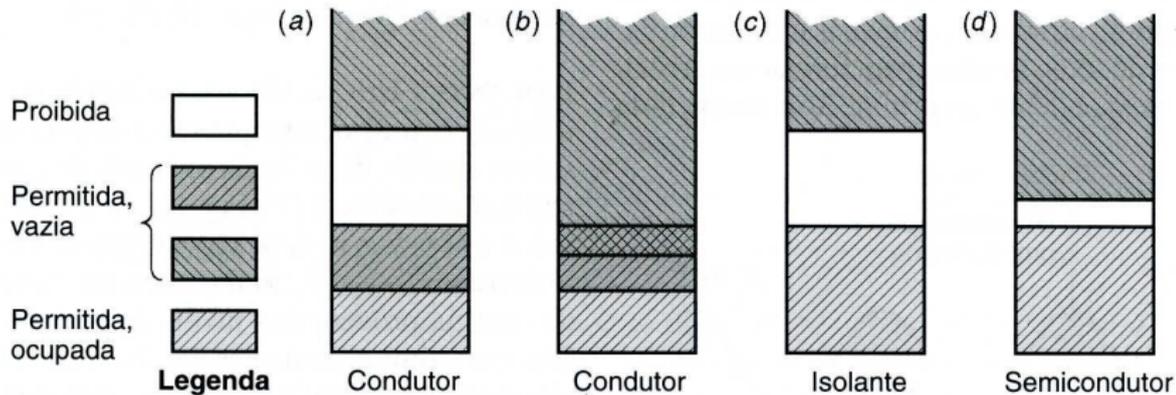


Figure: Estrutura das bandas de energia nos sólidos. (Fonte: ?)

Semicondutores

A tabela a seguir mostra a largura do *gap* para o silício e para o germânio, os dois principais materiais semicondutores.

Semicondutor	E_g (eV)	$\exp(-E_g/kT)$
Si	1,14	$\sim 10^{-20}$
Ge	0,67	$\sim 10^{-12}$

A população relativa entre um nível energético da base da banda de condução e um nível energético do top da banda de valência é governada pela função de distribuição de Fermi-Dirac e depende da largura do *gap*, E_g .

À temperatura ambiente, $kT \simeq 0,025$ eV e, portanto, $E_g \gg kT$ para os semicondutores. Sob estas condições, a população relativa será extremamente pequena, dada aproximadamente por

$$\exp(-E_g/kT) \ll 1 .$$

Semicondutores

Na terceira coluna da tabela anterior são mostrados os valores da população relativa dos níveis para o silício e para o germânio, à temperatura de 300 K.

Estes valores são muito pequenos. Porém, como tanto o número de estados disponíveis na banda de condução quanto o número de elétrons existentes no topo da banda de valência são muito grandes, haverá uma quantidade significativa de elétrons, excitados termicamente, transitando para a banda de condução, mesmo à temperatura ambiente.

Como resultado, ainda que pequena, a condutividade do semicondutor será não-nula.

Semicondutores

Esta condutividade de origem térmica é denominada **intrínseca** e cresce rapidamente com a temperatura, sua variação sendo dada pelo fator $\exp(-E_g/kT)$.

Para se ter uma idéia, no caso do silício, o número de elétrons excitados aumenta por um fator da ordem de 10^9 (!!) quando a temperatura dobra, passando de 300 K para 600 K.

Outra contribuição à condutividade de um semicondutor vem dos “buracos” deixados na banda de valência pelos elétrons excitados para a banda de condução. Estes buracos comportam-se como **portadores de carga elétrica positiva**.

Semicondutores

Uma outra maneira de reforçar a condutividade de um semicondutor é através da **fotoexcitação**, já que o intervalo de energia proibida nos semicondutores corresponde à energia dos fótons na região do espectro visível. Esta contribuição aumenta com a intensidade da fonte de luz e cai a zero quando cessa a iluminação.

A condutividade pode ser aumentada ainda de uma outra maneira: pela adição de impurezas ao semicondutor. Este processo é denominado de **dopagem**.

O processo de dopagem consiste em substituir alguns átomos do semicondutor por átomos de outro elemento, com tamanho aproximadamente igual mas diferente valência. Costuma-se chamar de **impureza**, o elemento adicionado à rede.

Semicondutores

O elemento dopante é classificado de acordo com o número de elétrons de valência, o que determina o tipo de semicondutor: **tipo-n** ou **tipo-p**.

Um semicondutor do **tipo-n** é formado quando se adiciona arsênio (As) ao silício (ou germânio). O arsênio tem cinco elétrons por átomo na banda de valência. Conseqüentemente, um destes elétrons não formará uma ligação covalente com átomos de silício vizinhos e ficará praticamente livre.

Estes elétrons “excedentes” provenientes dos átomos de arsênio darão origem a níveis de energia próximos à base da banda de condução.

Devido à proximidade, os elétrons destes níveis podem facilmente transitar para a banda de condução.

Semicondutores

A figura seguinte mostra a estrutura da rede de um semicondutor **tipo-n**.

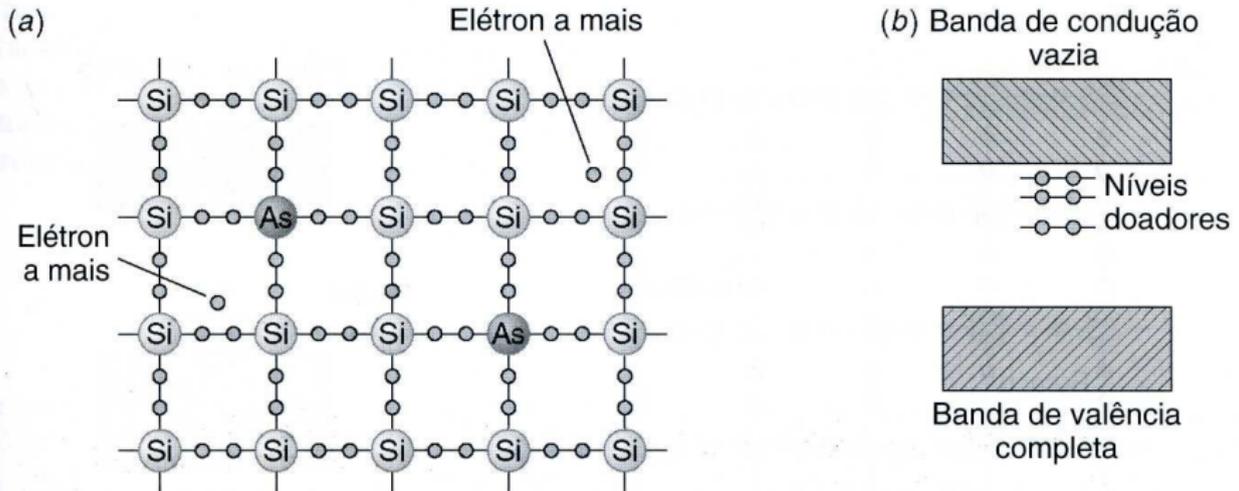


Figure: Semicondutor tipo-n. (Fonte: Tipler & Llewellyn)

Semicondutores

Um semicondutor do **tipo-p** é formado adicionando-se gálio (Ga) ao silício (ou germânio). O gálio tem apenas três elétrons por átomo na banda de valência. Consequentemente, não formará ligação covalente com um dos átomos de silício vizinhos.

Estes “buracos” provenientes dos átomos de gálio introduzem níveis de energia vazios ligeiramente acima do topo da banda de valência.

Analogamente ao caso dos semicondutores tipo-n, a proximidade faz com que elétrons da banda de valência possam facilmente transitar para estes níveis.

Semicondutores

A figura seguinte mostra a estrutura da rede de um semiconductor **tipo-p**.

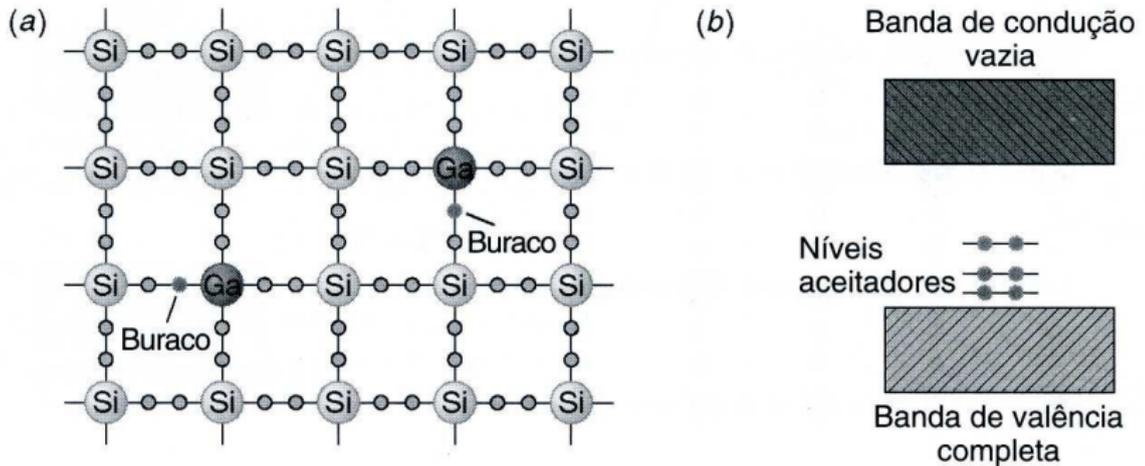


Figure: Semiconductor tipo-p. (Fonte: Tipler & Llewellyn)

Semicondutores

Denominam-se **impureza doadora** e **impureza aceitadora** àquelas adicionadas aos semicondutores tipo-n e tipo-p, respectivamente.

Analogamente, os níveis de energia originados destas impurezas são denominados **níveis doadores** e **níveis aceitadores**.

A separação em energia entre estes níveis e as bandas de condução (\mathcal{E}_c) ou valência (\mathcal{E}_v) são fornecidos nas tabelas seguintes para diferentes semicondutores e elementos dopantes.

Em ambos os casos, a separação é da ordem do fator $kT \simeq 0,025$ eV à temperatura ambiente. Consequentemente, nos semicondutores tipo-n uma fração significativa dos elétrons dos níveis doadores migrarão para a banda de condução, enquanto nos semicondutores tipo-p ocorrerá a ocupação dos níveis aceitadores por elétrons provenientes da banda de valência.

Semicondutores

Impurezas Doadoras

Semicondutor	Arsênio	Antimônio
Si	0,049	0,039
Ge	0,0127	0,0096

Table: Separação em energia (eV) entre a base da banda de condução e os níveis doadores ($\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_{doador}$).

Impurezas Aceitadoras

Semicondutor	Gálio	Índio
Si	0,065	0,16
Ge	0,0108	0,0112

Table: Separação em energia (eV) entre o topo da banda de valência e os níveis aceitadores ($\mathcal{E}_{aceitador} - \mathcal{E}_v$).

Semicondutores

Energia de Fermi em um Semicondutor

Em um semicondutor intrínseco, a energia de Fermi se situa no meio da banda proibida. Já em semicondutor extrínseco, ela se desloca em função da presença dos níveis doadores/aceitadores.

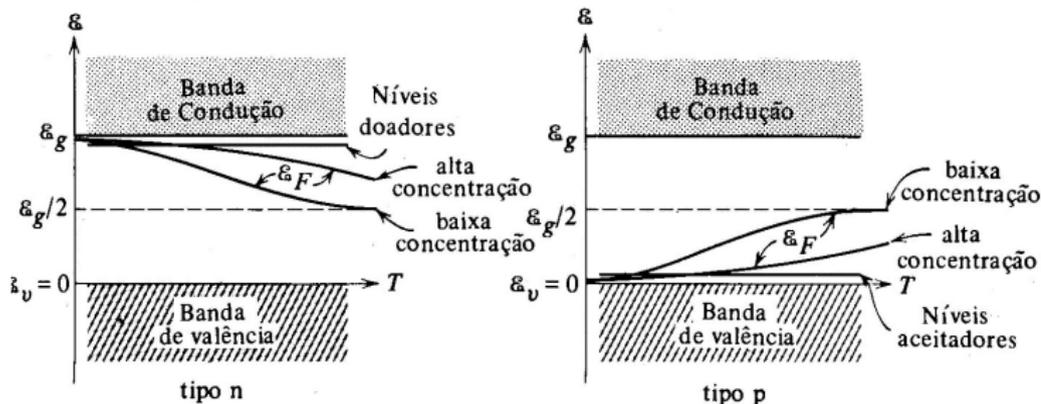


Figure: Energia de Fermi em função da temperatura para semicondutores extrínsecos. (Fonte: Eisberg & Resnick)

Semicondutores

...

Propriedades Magnéticas dos Sólidos

Os materiais podem ter momento de dipolo magnético:

- **Intrínseco**;
- **Induzido** por um campo magnético externo.

Na presença de um campo de indução magnética \vec{B} , os dipolos elementares (intrínsecos e induzidos) reagirão de forma a produzir um campo de indução próprio que modificará o campo original.

Pode-se escrever

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M}$$

em que:

\vec{M} - **Magnetização**, é a densidade volumétrica de momentos de dipolo magnéticos;

\vec{H} - **Intensidade do campo magnético**, está associado somente com correntes macroscópicas.

Propriedades Magnéticas dos Sólidos

Em certos materiais magnéticos, observa-se empiricamente que

$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

sendo χ chamada de **susceptibilidade magnética**.

O principal problema no estudo das propriedades magnéticas destes materiais consiste em determinar χ e sua dependência com a temperatura T e \vec{H} .

Para tais materiais, pode-se expressar a magnetização em termos de χ e \vec{B} :

$$\vec{M} = \frac{\chi \vec{B}}{\mu_0(1 + \chi)}$$

Se $\chi \ll 1$, então $\vec{M} \simeq \chi \vec{B} / \mu_0$, e a contribuição dos momentos magnéticos para \vec{B} será pequena. Isto se aplica a materiais que são **diamagnéticos** ou **paramagnéticos**.

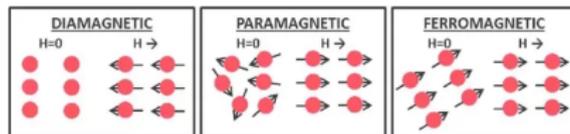
Propriedades Magnéticas dos Sólidos

- **Diamagnetismo** ($\chi < 0$): A magnetização tem sentido oposto ao do campo de indução, de modo que χ é **negativo**. O diamagnetismo é explicado em termos da **lei de Lenz** pelo fato de os momentos de dipolo magnéticos induzidos por um campo se oporem a este campo. Um supercondutor é um diamagnético perfeito que exclui todo fluxo de seu interior, tal que $\chi = -1$ e $\vec{B} = 0$. Diamagnéticos comuns exibem valores típicos de $\chi < 10^{-5}$;
- **Paramagnetismo** ($\chi > 0$): A existência de átomos com momento de dipolo magnético intrínseco faz com que o valor da susceptibilidade resultante seja **positivo**, devido à tendência dos dipolos de se orientarem na direção do campo de indução aplicado. \vec{M} terá então a mesma direção de \vec{B} . Materiais paramagnéticos típicos têm $\chi \simeq 10^{-4}$.

Propriedades Magnéticas dos Sólidos

Uma observação importante é que todas as substâncias são diamagnéticas. Porém, no paramagnetismo a contribuição **positiva** à susceptibilidade χ dos momentos de dipolo intrínsecos se sobrepõe à contribuição **negativa** diamagnética.

Um terceiro tipo de magnetismo é o **Ferromagnetismo**, que se caracteriza pela presença de magnetização espontânea, mesmo na ausência de um campo de indução externo. Os únicos elementos ferromagnéticos são: ferro, cobalto, níquel, gadolínio e disprósio. Materiais ferromagnéticos podem apresentar valores de susceptibilidade maiores do que 10^5 .



Paramagnetismo

- O momento de dipolo magnético permanente $\vec{\mu}$ dos átomos de materiais paramagnéticos está associado com o spin e o movimento orbital dos elétrons.
- Um campo de indução magnética externo \vec{B} aplicado tenderá a orientar esses momentos de dipolo paralelamente ao campo.
- Como a energia é menor quando $\vec{\mu}$ é paralelo ao campo do que antiparalelo, a orientação paralela é preferida.
- A consequência é um campo de indução que se soma ao campo aplicado, sendo $\chi > 0$.

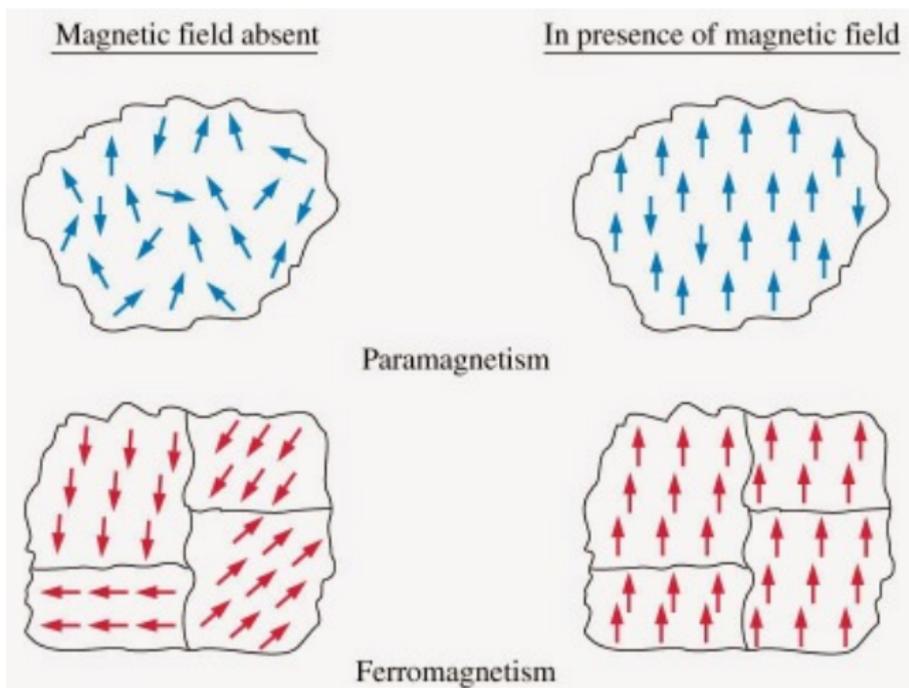
Paramagnetismo

- Porém, a tendência dos momentos de se orientarem na direção do campo é contrariada pela agitação térmica, que tende a tornar aleatória a direção dos dipolos.
- A susceptibilidade será portanto dependente de T e dependerá da relação entre a energia de interação magnética $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ e a energia térmica kT .
- Espera-se que χ decresca com a temperatura.
- Curie observou que para campos fracos e temperaturas não muito baixas

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{Lei de Curie})$$

em que C é uma constante positiva característica do material paramagnético.

Propriedades Magnéticas dos Sólidos



Propriedades Magnéticas dos Sólidos

...

Supercondutividade

Em 1911, o físico holandês **H. Kamerlingh Onnes** descobriu que a resistência elétrica do mercúrio cai abruptamente para um valor incommensuravelmente baixo ao ser resfriado abaixo da **temperatura crítica** de 4,2 K, conforme ilustrado na figura abaixo. A este fenômeno, deu-se o nome de **supercondutividade**.

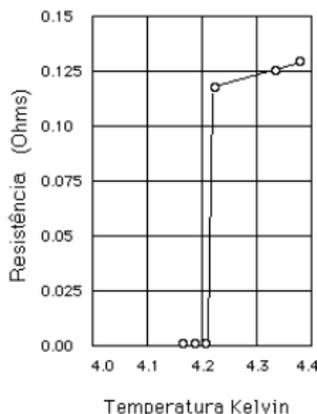


Figure: Resistência do mercúrio em função da temperatura. (Fonte: Tipler & Llewellyn)

Supercondutividade

Posteriormente, identificaram-se vários outros elementos e ligas que apresentam esta propriedade.

Porém, nem todos os elementos tornam-se supercondutores a baixas temperaturas. A figura abaixo ilustra o diferente comportamento de materiais supercondutores e não-supercondutores, a baixas temperaturas.

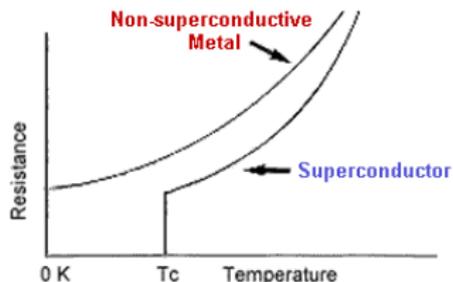


Figure: Comportamento a baixas temperaturas de materiais supercondutores e não-supercondutores. (Fonte: ?)

Supercondutividade

Na presença de um campo magnético, a temperatura crítica é menor do que na sua ausência.

Há um valor **crítico de campo magnético**, B_c , acima do qual o material não mais apresenta propriedades supercondutoras, não importando quão baixa seja a temperatura. Este efeito está representado no gráfico abaixo.

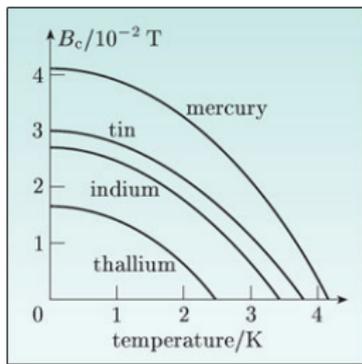


Figure: Variação da temperatura crítica com o campo magnético. (Fonte: <http://openlearn.open.ac.uk/mod/oucontent/view.php?id=398540>)

Supercondutividade

A tabela seguinte relaciona alguns materiais supercondutores e os respectivos valores de temperatura crítica, T_c , e campo magnético crítico, B_c .

Elemento	T_c (K)	B_c (T)
Al	1,175	0,0105
Cd	0,517	0,0028
Hg	4,154	0,0411
In	3,408	0,0282
Nb	9,25	0,2060
Os	0,66	0,0070
Pb	7,196	0,0803
Sn	3,722	0,0305
Tl	2,38	0,0178
Zn	0,85	0,0054

Table: Supercondutores tipo I.

Supercondutividade

Como a resistência de um material supercondutor é nula, pode existir corrente no material mesmo na ausência de campo elétrico, já que não há dissipação de energia.

A ausência de resistência perceptível ao fluxo da corrente elétrica dá ensejo à utilização de materiais supercondutores em aplicações tecnológicas que demandam campos magnéticos muito intensos.

Na [medicina](#), encontram aplicação em equipamentos para ressonância magnética. Na [física de partículas](#) são usados na construção dos magnetos dos aceleradores, como o LHC, e também em magnetos que fazem parte dos sistemas de rastreamento de partículas dos detectores. Nos [transportes](#), são a base dos sistemas de levitação magnética de trens.

Supercondutividade

Efeito Meissner

Em 1933, H. W. Meissner e R. Oschenfeld descobriram que quando uma substância supercondutora é resfriada na presença de um campo magnético de intensidade menor do que o valor crítico B_c , ela expulsa todo o fluxo magnético de seu interior, ao atravessar a barreira da temperatura crítica.

Este fenômeno, hoje conhecido como **efeito Meissner**, é ilustrado na figura abaixo.

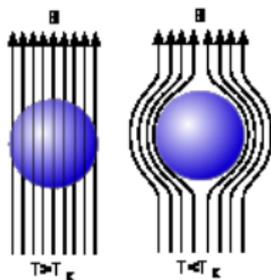


Figure: Efeito Meissner. (Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Supercondutividade>)

Supercondutividade

O supercondutor age, portanto, como um material diamagnético perfeito.

Quando o material se torna supercondutor, aparece uma **supercorrente** em sua superfície com a direção e intensidade apropriadas para anular o campo magnético no interior do supercondutor, decorrente da fonte externa.

Ao campo magnético criado pela supercorrente está associada uma energia que é proporcional a B^2 . Quando B torna-se maior que B_c , o material retorna ao estado não-supercondutor, por não ser capaz de produzir a supercorrente necessária para anular o fluxo magnético no seu interior.

Em outras palavras, quando $B > B_c$ é energeticamente mais vantajoso ao material permanecer na fase não-supercondutora.

Supercondutividade

A levitação mostrada na figura abaixo deve-se à repulsão entre o ímã permanente que produz o campo externo e o campo magnético produzido pelas correntes induzidas no material supercondutor.



Figure: Efeito Meissner. (Fonte: ?)

Supercondutores Tipo I e Tipo II

Nem todos os supercondutores apresentam as mesmas propriedades.

Por exemplo, apenas parte deles apresentam o efeito Meissner exatamente como descrito anteriormente. Estes supercondutores são denominados do **tipo I**. Quase todos são elementos metálicos muito puros.

Outros materiais, denominados supercondutores do **tipo II**, são caracterizados por dois valores de campo magnético crítico, B_{c1} e B_{c2} .

Supercondutividade

Enquanto $B < B_{c1}$, o material se comporta como um supercondutor do tipo I, expulsando todo o fluxo magnético de origem externa do seu interior.

Se $B > B_{c2}$, o campo penetra em toda a amostra e o material volta ao seu estado normal.

Entretanto, se $B_{c1} < B < B_{c2}$, ocorre a penetração parcial do campo magnético no material. As linhas de campo concentram-se em tubos de fluxo, denominados **vórtices**. Nesta situação, o material encontra-se no estado normal no interior dos vórtices e no estado supercondutor fora deles.

A próxima figura apresenta o diagrama de campos críticos versus temperatura crítica para um supercondutor tipo II.

Supercondutividade

Fig. 8

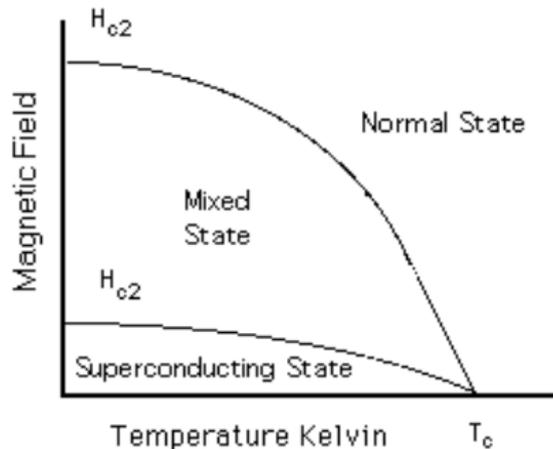


Figure: Campos magnéticos críticos para um supercondutor do tipo II. (Fonte: ?)

Supercondutividade

A maioria dos supercondutores tipo II são ligas metálicas ou metais com resistividade relativamente alta no estado normal. Alguns exemplos encontram-se relacionados na tabela abaixo. Observe-se que o valor de campo crítico destes materiais é tipicamente centenas de vezes maior do que para os supercondutores tipo I.

Elemento	T_c (K)	B_{c2} (T)
Nb ₃ Sn	18,1	24,5
Nb ₃ Ge	23,2	34,0
NbN	16,0	15,3
V ₃ Ga	16,5	35,0
V ₃ Si	17,1	15,6
PbMoS	14,4	6,0
CNb	8,0	1,7
Al ₂ CMo ₃	9,8	15,6
Rb ₃ C ₆₀	29,0	?
Cs ₂ RbC ₆₀	33,0	?

Table: Supercondutores tipo II.

Supercondutividade

Teoria BCS

A descoberta em 1950 de que cristais feitos com isótopos diferentes do mesmo elemento apresentam diferentes valores de temperatura crítica, indicou que as vibrações na rede desempenham um papel importante na supercondutividade.

O **efeito isotópico**, estabelece a seguinte relação entre a massa isotópica média M do sólido e a temperatura crítica, sendo $\alpha \simeq 0,5$ para vários materiais supercondutores:

$$M^\alpha T_c = \text{const}$$

Já se sabia que a supercondutividade estava associada ao comportamento coletivo dos elétrons de condução. Com a descoberta do efeito isotópico, ficou claro que as interações elétron-fônon não podiam ser ignoradas no estudo da supercondutividade.

Supercondutividade

Em 1957, J. Bardeen, L. Cooper e J. R. Schrieffer formularam uma teoria para a supercondutividade que ficou conhecida como **teoria BCS**.

A teoria BCS estabelece que os elétrons de um supercondutor formam pares correlacionados, denominados **pares de Cooper**, em baixas temperaturas.

A correlação entre os elétrons do par tem origem na sua interação mútua com a rede cristalina, através da troca de fônons com os átomos da rede.

Os elétrons que formam um par de Cooper têm spins opostos e momenta linear com mesmo módulo porém sentidos opostos. Tal sistema tem spin zero e comporta-se como um bóson. Daí o comportamento fortemente correlacionado relacionado ao fenômeno da supercondutividade.

Supercondutores de Altas Temperaturas

Em 1986, J. G. Bednorz e K. A. Müller descobriram que um óxido de lantânio, bário e cobre se tornava supercondutor a 30 K.

Posteriormente, uma série de outros compostos supercondutores com alto valor de T_c foram descobertos, como o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, que torna-se supercondutor abaixo de 92 K.

Supercondutividade

...

Supercondutividade

Vídeos relacionados à **supercondutividade** e à **superfluididez**:

- https://www.youtube.com/watch?v=h6FYs_AUCsQ
- <https://www.youtube.com/watch?v=2Z6UJbwxBZI>

EXERCÍCIOS

Questões

1. Descreva as diferenças fundamentais entre as estatísticas de Maxwell-Boltzmann, Fermi-Dirac e Bose-Einstein.
2. Explique o que são bósons e férmions.
3. Explique o que são os fatores de inibição e reforço.
4. Qual o significado da energia de Fermi?
5. Analise a distribuição de Fermi-Dirac quando a temperatura do sistema é $T = 0$ K, justificando a sua forma e valores.
6. Dados três recipientes à mesma temperatura, o primeiro contendo um gás de moléculas clássicas, o segundo um gás de férmions e o terceiro um gás de bósons, qual terá a maior pressão? Justifique sua resposta.
7. Explique o funcionamento do laser.

Problemas

- \mathcal{N} átomos distinguíveis estão distribuídos entre dois níveis de energia $\mathcal{E}_1 = 0$ e $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}$.
 - Calcule a razão entre as populações de partículas nos dois níveis de energia.
 - Mostre que a energia do sistema é dada por

$$E = \frac{\mathcal{N}\mathcal{E}e^{-\mathcal{E}/kT}}{1 + e^{-\mathcal{E}/kT}}$$

- O momento magnético de um núcleo atômico vale $1,4 \times 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{m}^2/\text{weber}$. Calcule a diferença relativa de população dos níveis nucleares Zeeman num campo magnético de 1 weber/m^2 , (a) à temperatura ambiente e (b) a 5 K.

3. Seja um gás de partículas clássicas em equilíbrio térmico à temperatura de 500K. (a) Calcule a razão entre as populações de partículas em duas diferentes energias, 2,4 e 2,6eV. (b) Calcule a mesma razão para um gás de fótons (bósons), usando a condição de normalização $\alpha = 0$. (c) Idem para um gás de férmions com energia de Fermi $\mathcal{E}_F = 2,5\text{eV}$. (d) Repita o cálculo anterior para $\mathcal{E}_F = 2,0\text{eV}$ e $\mathcal{E}_F = 3,0\text{eV}$.
4. Faça um gráfico da função de distribuição de Fermi-Dirac $n_{FD}(E)$ em função de E para (a) $T = 0,1 T_F$ e (a) $T = 0,5 T_F$, onde $T_F = E_F/k$.
5. (a) Se $T = 5800\text{K}$, para que energia a função de distribuição de Bose-Einstein n_{BE} será igual a 1, tomando-se a constante $\alpha = 0$? (b) Ainda para $\alpha = 0$, em que temperatura $n_{BE} = 0,5$ para a energia calculada no item (a)?

Questões

1. O que caracteriza um sólido cristalino?
2. Com relação ao tipo de ligação química, em que categorias se dividem os sólidos cristalinos?
3. Explique como surgem as bandas de energia em um sólido.
4. O que são bandas permitidas e bandas proibidas em um sólido?
5. O que caracteriza um sólido semiconductor?
6. Qual o principal efeito do aumento de temperatura em um sólido semiconductor?
7. Qual a diferença entre condutividade intrínseca e condutividade extrínseca em um semiconductor?

Física dos Sólidos

8. O que caracteriza um semicondutor tipo-n? E um tipo-p?
9. O que é temperatura crítica de um material supercondutor? E campo magnético crítico?
10. O que difere um supercondutor do tipo I de um supercondutor do tipo II?
11. O que é o efeito Meissner?
12. Explique o mecanismo físico que dá origem à supercondutividade do tipo I, segundo a teoria BCS.
13. Em que categorias se dividem os materiais, com relação às suas propriedades magnéticas? Explique quais são as principais características relacionadas a estas categorias.

Problemas

1. O cobre é um metal monovalente cuja densidade vale 8g/cm^3 e o peso atômico 64. (a) Calcule a energia de Fermi em eV a 0K. (b) Faça uma estimativa da largura da banda de condução.
2. Faça uma estimativa da largura da banda de condução em um metal cujo espaçamento internuclear tem o valor típico de $3,5 \times 10^{-10}\text{m}$.
3. Um fóton com um comprimento de onda de $3,35\mu\text{m}$ tem exatamente a energia suficiente para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução de um cristal de sulfeto de chumbo. (a) Determine a largura da banda proibida do sulfeto de chumbo. (b) Determine a temperatura T para a qual kT é igual à largura da banda proibida.

Física dos Sólidos

4. Considere um pequeno cristal de silício com 100nm de aresta. (a) Calcule o número total N de átomos de silício no cristal (a densidade do silício é $2,33\text{g/cm}^3$). (b) Sabendo que a banda de condução do silício tem uma largura de 13eV e lembrando que existem $4N$ estados nesta banda, estime o valor da distância entre estados adjacentes da banda de condução.
5. O chumbo tem três isótopos naturais, o ^{206}Pb , o ^{207}Pb e o ^{208}Pb . Consulte uma tabela de massas atômicas e obtenha os valores relativos das temperaturas críticas nas quais estes isótopos se tornam supercondutores.

Referências

- [1] R. Eisberg & R. Resnick, *Física Quântica*, Editora Campus, 1979.
- [2] P. A. Tipler & R. A. Llewellyn, *Física Moderna*, Editora LTC, 2001.