

# Aula 25

Professor:

*Mauricio Kischinhevsky*

## Estrutura da matéria (Parte 5)

Conteúdo:

Sólidos - Parte 1

# A estrutura dos sólidos e condução elétrica

## Primeiro modelo microscópico

**Paul Drude** (1900) e **Hendrick Lorentz** (1909): obtém-se corretamente que a corrente é proporcional à queda de potencial (**Lei de Ohm**), a partir do relacionamento da resistividade dos condutores à velocidade média e ao livre caminho médio dos elétrons livres no condutor. A *visão clássica* empregada conduz à descrição inadequada da dependência da resistividade dos metais em relação à temperatura. Ademais, falha na identificação de condutores, semicondutores e isolantes no que se refere a colisões de elétrons com os materiais.

## Modelo quântico

No caso da *interpretação quântica*, corrigem-se as deficiências e a resistividade e sua dependência com a temperatura são corretamente previstas, além de a identificação de um material ser isolante, semicondutor ou condutor também ser obtida de forma adequada.

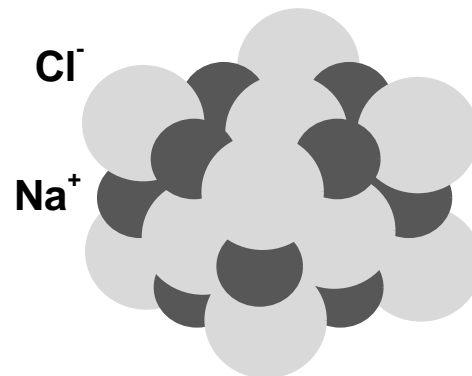
## **Fases da matéria e ordem molecular**

As forças de atração entre as moléculas e as energias térmicas delas "competem" e, dependendo da predominância, têm-se gases, líquidos e sólidos. Quando a energia cinética térmica prevalece, alta em relação às interações moleculares, tem-se o estado gasoso; quando a temperatura é reduzida, passa-se a um estágio em que há uma correlação maior entre as moléculas, na fase líquida; sendo ainda mais reduzida a energia cinética térmica tem-se uma correlação de maior alcance e a fase sólida.

A velocidade de resfriamento determina que um sólido seja amorfo (exemplo, vidro) ou tenha estrutura cristalina ou policristalina (gelo, por exemplo).

## Fases da matéria e ordem molecular

Monocristais ocorrem naturalmente e podem também ser criados em laboratório. A unidade básica que se repete ao longo de todo o monocristal é a célula unitária, cuja estrutura depende do tipo de ligação entre átomos, íons e moléculas. Há várias possibilidades de arranjo cristalino. Uma delas é a que ocorre no caso do cristal de NaCl (sal), denominada *cúbica de faces centradas (cfc)*.



As forças sobre os íons de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  determinam uma posição de equilíbrio para cada íon na estrutura. Observe que, fixado um íon no cristal, sua energia potencial em relação a um íon de sinal oposto é atrativa e proporcional ao inverso da distância. Ademais, como no caso da estrutura *cfc* há seis vizinhos mais próximos a cada íon, com carga oposta, à distância  $r$ , doze de carga igual à distância  $r\sqrt{2}$ , oito íons de carga oposta a distância  $r\sqrt{3}$ , estas parcelas se somam e resultam em

$$U_{\text{atrativa}} = -\alpha \frac{k.e^2}{r} \text{ com } \alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots = 1,7476,$$

no caso da rede cúbica de face centrada. O valor  $\alpha$  é denominado constante de *Madelung*, e depende da estrutura do cristal.

Em decorrência da repulsão eletrônica os íons não podem se aproximar muito, sendo a energia potencial associada à repulsão empiricamente inversamente proporcional à distância elevada a um expoente  $n$ .

Assim, escreve-se

$$U_{repulsiva} = \frac{A}{r^n}, \text{ gerando } U = -\alpha \frac{k.e^2}{r_o} \left[ \frac{r_o}{r} - \frac{1}{n} \left( \frac{r_o}{r} \right)^n \right],$$

$r_o$  o valor para o qual a derivada de  $U$  em relação a  $r$  se anula. Assim, no ponto  $r_o$  obtém-se

$$U(r_o) = -\alpha \frac{k.e^2}{r_o} \left[ 1 - \frac{1}{n} \right].$$

Conhecendo-se a distância de separação no equilíbrio pode-se obter  $n$  a partir da energia de dissociação do cristal, aquela necessária para dividir o cristal em átomos.

### Exemplo:

Calcule a distância de equilíbrio para o cristal NaCl a partir de sua massa específica medida, que é de  $\rho = 2,16\text{g/cm}^3$ . Sabendo que a energia de dissociação medida do NaCl é de  $770\text{kJ/mol}$ , obtenha o expoente  $n$  do potencial repulsivo.

**Resposta:**

Considera-se que cada íon tenha seu centro no vértice de um cubo de lado  $r_o$ . A massa de 1 mol de NaCl é 58,4g, que é a soma das massas atômicas do sódio e do cloro. Existem  $2N_A$  íons em 1 mol de NaCl, onde  $N_A$  é o número de Avogadro. O volume por mol de NaCl é o número de íons multiplicado pelo volume por íon. Assim, relaciona-se o raio de equilíbrio  $r_o$  à massa específica,  $\rho$ :

$$\rho = \frac{M}{v} = \frac{M}{2N_A r_o^3},$$

$$r_o^3 = \frac{M}{2N_A \rho} = \frac{58,4g}{2(6,02 \times 10^{23})(2,16g/cm^3)} = 2,25 \times 10^{-23} cm^3$$
$$\rightarrow r_o = 2,82 \times 10^{-8} cm = 0,282 nm.$$



## Resposta(continuação)

Sabendo a energia de dissociação do NaCl, a equivalência de eV para J, além de 1 mol de NaCl conter  $N_A$  pares de íons tem-se:

$$1 \frac{\text{eV}}{\text{par de íons}} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ pares de íons}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1,602 \times 10^{-19} \text{ J}}{1 \text{ eV}},$$

$$\rightarrow 1 \frac{\text{eV}}{\text{par de íons}} = 96,47 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Portanto, a partir da expressão para a energia potencial no equilíbrio pode-se obter o valor de  $n$ :

$$U(r_o) = -\alpha \frac{k.e^2}{r_o} \left[ 1 - \frac{1}{n} \right] = -7,98 \text{ eV}$$

$$r_o = 0,282 \text{ nm}, \quad \alpha = 1,75 \rightarrow n = 9,35 \approx 9.$$

Vários cristais , como LiF e KCl , assim como vários sólidos (exemplo: prata, alumínio, ouro, níquel) têm estrutura cfc. Outros materiais têm estrutura cúbica de corpo centrado (exemplo: ferro, bário).

# Aspectos microscópicos da condução

Considera-se um metal como uma rede tridimensional regular de íons, que ocupa um volume  $V$  e contém um grande número  $N$  de elétrons, livres para se mover por todo o metal.

De acordo com a Lei de Ohm, a resistividade é independente tanto da densidade de corrente quanto do campo elétrico. Pode-se obter a velocidade média, ou velocidade de migração dos elétrons na forma

$$\vec{v}_d = -\frac{e \cdot \vec{E}}{m_e} \tau,$$

onde  $\tau$  é o tempo médio entre colisões. Pode-se, portanto, obter o livre caminho médio, a distância média percorrida por um elétron entre duas colisões ( $\lambda$ ). Finalmente, tem-se a resistividade expressa por

$$\rho = \frac{m_e \cdot v_{med}}{n_e e^2 \lambda}, \text{ onde } \lambda = v_{med} \tau.$$

## Interpretação clássica

Na teoria clássica, à temperatura zero a energia cinética de todos os elétrons livres deveria ser nula. Uma vez aquecido, cada íon deveria ter energia cinética média de  $3kT/2$  (pelo teorema da equipartição), que é transmitida aos elétrons através das colisões elétron-íon. O gás de elétrons passaria a apresentar uma distribuição de Maxwell-Boltzmann similar à de um gás de moléculas. Assim, as velocidades *rms*, ligeiramente maiores que a velocidade média, valem,

$$v_{med} \approx v_{rms} = \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m_e}} = \sqrt{\frac{3 \cdot (1,38 \times 10^{-23} J/^{\circ}K) \cdot (300^{\circ}K)}{9,11 \times 10^{-31} kg}} = 1,17 \times 10^5 m/s.$$

Observe que esta velocidade é muito maior (9 ordens de grandeza) que a velocidade de migração causada pelo campo elétrico. Daí a velocidade média, que ocorre na expressão da resistividade (e, em consequência, a própria resistividade), não depender perceptivelmente do campo elétrico aplicado.

## Sucessos e falhas do modelo clássico

Na teoria clássica, a independência da resistividade em relação ao campo elétrico é coerente com as observações. Porém, a dependência em relação à temperatura prevista é incorreta. Efetivamente, a resistividade dependeria com a raiz quadrada da temperatura na teoria clássica, sendo observado experimentalmente que a dependência é linear com a temperatura. A teoria clássica falha principalmente em razão da característica ondulatória da matéria. Isto, aliado ao princípio de exclusão, afeta a forma como o espalhamento (em oposição às colisões clássicas) ocorre na descrição quântica. De qualquer forma, a distribuição dos elétrons livres em um metal não é semelhante à distribuição de Maxwell-Boltzmann.

# O gás de elétrons de Fermi

## Quantização da energia em uma caixa

Conforme visto anteriormente, desde a proposta de deBroglie, o comprimento de onda associado a um elétron multiplicado pela sua quantidade de movimento é igual à constante de Planck. Como somente alguns comprimentos de onda são permitidos, os níveis de energia também são *quantizados*, na forma

$$E_n = \frac{p_n^2}{2.m} = \frac{(h/\lambda_n)^2}{2.m} = \frac{h^2}{2.m} \frac{1}{(2L/n)^2} = n^2 \frac{h^2}{8mL^2},$$

sendo a função de onda de cada estado escrita como

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right).$$

O número quântico  $n$  caracteriza uma função de onda e sua energia correspondente. No caso tridimensional surgem 3 números quânticos, cada um associado a uma direção espacial.

## O Princípio da Exclusão

Como os números quânticos associados a *spin* possuem exatamente dois valores possíveis, pode-se enunciar:

**"Devem existir até dois elétrons com o mesmo conjunto de valores de números quânticos espaciais"**. Havendo mais de dois elétrons, os dois primeiros estarão no estado de mais baixa energia e depois devem ser preenchidos os estados de energia crescente.

*Bósons são partículas que "não se importam de ficar próximas", no mesmo estado, ainda que em grande número.*

### Exemplo:

Compare a energia total do estado de mais baixa energia para cinco bósons e para cinco férmions todos de massa  $m$  em uma caixa com a mesma dimensão,  $L$ .

**Resposta:**

Para os *bósons* a energia mínima seria permitida a todas as partículas. Portanto, a energia total seria cinco vezes a energia de um bóson no estado fundamental. No caso dos *férmions*, só poderiam estar dois no estado de mais baixa energia, em seguida, dois outros estariam no primeiro estado excitado, restando ainda um para o segundo estado excitado. Ou seja,

$$\begin{aligned}
 \text{Bosons: } E_B &= 5 \times E_1 = 5 \times (1)^2 \frac{h^2}{8mL^2}, \\
 \text{Fermions: } E_F &= 2 \times E_1 + 2 \times E_2 + E_3 = \\
 &= 2 \times (1)^2 \frac{h^2}{8mL^2} + 2 \times (2)^2 \frac{h^2}{8mL^2} + 1 \times (3)^2 \frac{h^2}{8mL^2} = \\
 &= 19 \times \frac{h^2}{8mL^2} = 19 \times E_1 = 3,8 \times E_B.
 \end{aligned}$$

## A energia de Fermi

Havendo muitos elétrons na caixa, em  $T=0$  todos estarão no estado de mais baixa energia possível. Assim, os  $N$  elétrons preencheriam os  $N/2$  níveis de energia mais baixa. A energia do nível mais baixo preenchido (ou preenchido pela metade) é chamada de energia de Fermi. Se se tratassem de elétrons em uma caixa, a energia de Fermi seria

$$E_F = \left(\frac{N}{2}\right)^2 \times \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{h^2}{32m_e} \times \left(\frac{N}{L}\right)^2.$$

Em uma caixa unidimensional, a energia de Fermi depende do número de elétrons livres por unidade de comprimento da caixa.



**Exemplo (energia de Fermi):**

Supondo que haja um elétron livre a cada 0,1nm em uma caixa unidimensional, qual a energia de Fermi?

Basta aplicar a expressão anterior, obtendo

$$E_F = \frac{h^2}{32m_e} \times \left(\frac{N}{L}\right)^2 = \frac{(h \cdot c)^2}{32m_e \cdot c^2} \times \left(\frac{N}{L}\right)^2 = \frac{(1240eV \cdot nm)^2}{32(0,511MeV)} \times \left(\frac{1}{0,1nm}\right)^2,$$

resultando  $E_F=9,4eV$ .

No caso tridimensional as contas são mais complexas e resulta

$$E_F^{3d} = \frac{h^2}{8m_e} \times \left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3} = (0,365eV \cdot nm^2) \times \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

## Exemplo (energia de Fermi):

Suponha que a densidade numérica dos elétrons no cobre seja de  $84,7/\text{nm}^3$ . Qual a energia de Fermi em  $T=0$ .

Basta aplicar a expressão anterior, obtendo

$$E_F^{3d} = (0,365\text{eV}\cdot\text{nm}^2) \times \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} = (0,365\text{eV}\cdot\text{nm}^2) \times \left(\frac{84,7}{\text{nm}^3}\right)^{2/3} = 7,04\text{eV}.$$

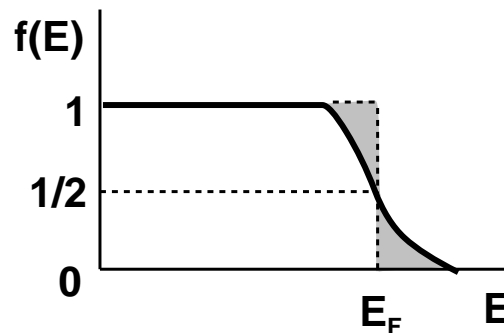
Observe que a energia de Fermi é muito maior do que  $kT$ . A  $300^\circ\text{K}$ , por exemplo,  $kT = 0,026\text{eV}$ .

## Fator de Fermi

É a probabilidade  $f(E)$  de um estado de energia ser ocupado. Em  $T=0$ , tem-se, simplesmente,

$$f(E) = 1, E < E_F \quad f(E) = 0, E > E_F$$

Para  $T>0$ , os elétrons que puderem (os mais próximos da energia de Fermi) vão ganhar energia da ordem de  $kT$  e se encontrar com energia aumentada. A energia de Fermi corresponde ao valor de  $E$  para o qual  $f(E)=1/2$ .



Define-se a temperatura de Fermi a partir de  $kT_F = E_F$ .

**Exemplo:**

Determine a temperatura de Fermi para o cobre.

**Resposta:**

Utilizando  $E_F = 7,04 \text{ eV}$  e  $k = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ , tem-se

$$T_F = E_F / k = (7,04 \text{ eV}) / (8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}) = 81.700 \text{ K}.$$

## Velocidade de Fermi

Corresponde à velocidade que produz, como energia cinética, a energia de Fermi:

$$u_F = \sqrt{\frac{2 \cdot E_F}{m_e}}.$$

### Exemplo:

Calcule a velocidade de Fermi para o cobre.

$$u_F = \sqrt{\frac{2 \cdot (7,04eV)}{9,11 \times 10^{-31}kg} \left( \frac{(1,6 \times 10^{-19}J)}{1eV} \right)} = 1,57 \times 10^6 m/s.$$