



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO MARAJÓ – BREVES
FACULDADE DE CIÊNCIAS NATURAIS

YASMIM CARNEIRO MONTEIRO ARAÚJO

**INTRODUÇÃO À CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NOS SÓLIDOS
METÁLICOS NOS CONTEXTOS CLÁSSICO E SEMI-CLÁSSICO**

BREVES – PA
2019

YASMIM CARNEIRO MONTEIRO ARAÚJO

**INTRODUÇÃO À CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NOS SÓLIDOS
METÁLICOS NOS CONTEXTOS CLÁSSICO E SEMI-CLÁSSICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências Naturais da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciado em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Oliveira do Nascimento.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A658i Araújo, Yasmim Carneiro Monteiro.
Introdução à condutividade elétrica nos sólidos metálicos nos contextos clássico e semi-clássico / Yasmim Carneiro Monteiro Araújo, . — 2019.
40 f. : il.

Orientador(a): Prof. Dr. Leandro Oliveira do Nascimento
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), Campus Universitário de Breves,
Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

1. Elétron livre. 2. Condução elétrica . 3. Condução térmica . I. Título.

CDD 530.41

YASMIM CARNEIRO MONTEIRO ARAÚJO

**INTRODUÇÃO À CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NOS SÓLIDOS
METÁLICOS NOS CONTEXTOS CLÁSSICO E SEMI-CLÁSSICO**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado à Faculdade de Ciências Naturais da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Ciências Naturais, aprovado com o Conceito _____.

Data de aprovação: 10/01/2019.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Leandro Oliveira do Nascimento
UFPA-FACIN-BREVES (Orientador)

Manolo Cleiton Costa de Freitas
UFPA-FACIN-BREVES (MEMBRO)

Prof. Dr. Silvio Carlos Ferreira Pereira Filho
UFPA-FACIN-BREVES (MEMBRO)

Prof. Edielson dos Santos Barbosa
(MEMBRO EXTERNO)

Aos meus pais, pelo zelo e dedicação incondicionais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu bom Deus, por ser rocha e escudo, e me conceder sabedoria para usar o conhecimento que me foi repassado. Aos meus pais, Almir e Ercy, minha tia, Ruth, e meus irmãos, Kalebe e Lucas, por sempre ensinarem a ser uma pessoa melhor. À Universidade Federal do Pará - Campus Universitário do Marajó e à PROEX, que me proporcionaram muito mais que conhecimento, mas também amor pela docência. À todos os professores da Faculdade de Ciências Naturais, em especial ao meu orientador, professor Dr. Leandro Oliveira do Nascimento, por me apresentar os belos caminhos da física, sempre me instigando a trilhá-los com seriedade e principalmente pela paciência e dedicação. Aos meus colegas de turma pela parceria nessa caminhada. Aos meus amigos Jana Júlian Gome, João Duarte, Laiany Ricardo, Michelly Souza, Tebias Toledo e, em especial, à Yeremyh Alencar, por dividirem comigo a carga emocional dessa longa jornada.

“Há uma coisa mais importante que as mais belas descobertas: o conhecimento do método pelo qual são feitas”

Leibnitz

RESUMO

São em três que se dividem os períodos de estudos sobre a condução elétrica: clássico, semi-clássico e quântico. O presente trabalho aborda, de forma introdutória, através de revisão bibliográfica, os estudos sobre a condução elétrica nos sólidos metálicos nos contextos clássico e semi-clássico, enfatizando os principais contribuintes para o entendimento atual sobre a condução elétrica. Drude tem destaque no período clássico, com a utilização da teoria cinética dos gases aplicada aos metais, neste contexto os elétrons se movem livremente pelo metal, sendo desprezadas as interações elétron-elétron e elétron-íon, podendo assim ser considerado um gás de elétrons livres. As contribuições de Sommerfeld para o período semi-clássico foram essenciais para sanar lacunas encontradas no modelo de Drude, através da aplicação da estatística de Fermi-Dirac, sendo consideradas certas propriedades quânticas do gás de elétrons. O estudo sobre essas teorias se faz necessário para que se entenda a formulação da teoria quântica atual, que deverá ser o próximo passo para os que desejam estudar a condução elétrica.

Palavras-chave: Elétron livre, Condução elétrica, Condução térmica.

ABSTRACT

There are three periods of study on electric conduction: classic, semi-classical and quantum. This paper introduces, through a literature review, the studies on electrical conduction in metallic solids in classical and semi-classical contexts, emphasizing the main contributors to the current understanding of electrical conduction. Drude is highlighted in the classical period, with the use of the kinetic theory of gases applied to metals, in this context electrons move freely through the metal, being neglected the interactions electron-electron and electron ion, thus being considered a free electron gas. Sommerfeld's contributions to the semi-classical period were essential to remedy gaps found in the Drude model through the application of Fermi-Dirac statistics, considering certain quantum properties of electron gas. The study of these theories is necessary to understand the formulation of the current quantum theory, which should be the next step for those who wish to study electric conduction..

Keywords:Free electron, Electric conduction, Thermal conduction.

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1-	Célula unitária do cloreto de sódio (NaCl), considerado um sólido cristalino por apresentar periodicidade em sua estrutura.....	12
Figura 2-	a) Esquema de um átomo isolado; b) Um metal, onde a organização interna é conservada, porém os elétrons de valência se despendem para formar o gás de elétrons.....	14
Figura 3-	Modelo simplista sobre o mecanismo de espalhamento para Drude, onde as colisões ocorrem apenas entre os elétrons de condução e os íons.....	15
Figura 4-	Experimento de Bagnato, utilizando uma tábua inclinada e uma rede de pregos para mostrar que o Modelo de Drude pode ser considerado um análogo mecânico da Lei de Ohm.....	16
Figura 5-	Visão esquemática do experimento de Hall.....	19
Figura 6-	Barra de metal em contato com dois corpos de temperaturas diferentes, formando um fluxo de calor da extremidade quente para a fria.....	22
Figura 7-	Demonstração do espaço dos momentos k , através de um sistema de eixos triortogonais.....	29
Figura 8-	Probabilidade de ocupação, segundo a distribuição de Fermi-Dirac para $T=0$	33
Figura 9-	Mudança da probabilidade de ocupação somente em torno de E_F , para $T \ll T_F$	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	Objetivo geral.....	13
2.2	Objetivos específicos.....	13
3	O MODELO DE DRUDE DOS METAIS.....	14
3.1	A condução elétrica no metal para Drude.....	16
3.2	Efeito Hall e magnetor resistência.....	19
3.3	A condição térmica no metal para Drude.....	22
3.4	Falhas do modelo do elétron livre.....	23
4	O MODELO SEMI-CLÁSSICO DO GÁS DE ELÉTRONS.....	26
4.1	Propriedades do estado fundamental do gás de férmions.....	27
4.2	A esfera de fermi.....	30
4.3	Propriedades térmicas de um gás de férmions.....	33
4.4	Condutividade elétrica no gás de férmions.....	36
5	CONCLUSÃO.....	39
	REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

Os sólidos tem importância inegável para o ser humano. Na história se mostraram ferramentas essenciais para a adaptação humana. Isso pode ser observado quando relacionam-se períodos inteiros de tempo à termos como: Idade da Pedra, Idade do Bronze e Idade do Ferro. Este fenômeno se perpetuou e hoje a compreensão sobre as propriedades e aplicações desses materiais os tornaram elementos cada vez mais presentes no cotidiano moderno, tendo em vista a participação de computadores, celulares e aparelhos eletrônicos em geral na vida da sociedade.

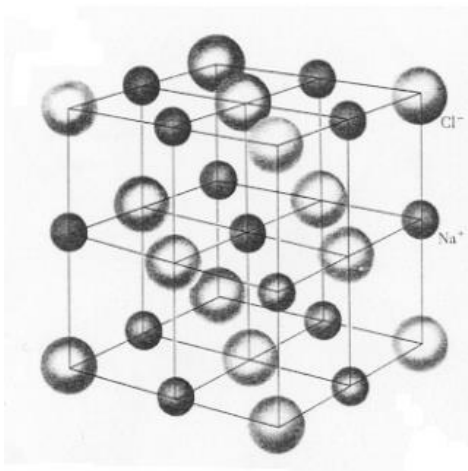
A base científica para o desenvolvimento de aparelhos eletrônicos é a Física, mais especificamente a Física do Estado Sólido, que mediante compreensão de fenômenos elétricos, impacta diretamente o desenvolvimento tecnológico. A Física parte do pressuposto de que a natureza é passível de compreensão, ou seja, as regras que regem o comportamento do espaço-tempo e da matéria são universais e podem ser desvendadas (CHAVES; SHERLLARD, 2005). Nesse sentido, são realizados esforços para a compreensão e demonstração dos mecanismos pelos quais um material conduz eletricidade, e como diferenciar materiais condutores e não condutores. O que, plenamente, não foi alcançado devido a necessidade de aplicação da mecânica quântica a um elevado número de partículas, concentradas em um pequeno volume, interagindo de diversas formas (HALLIDAY *et. al.*, 2009).

O estudo sobre a condução metálica, segundo Bassalo (1994), está dividido em três períodos: o *clássico*, que vai de 1900 à 1926, nos quais predominaram os modelos de Drude e de Lorenz; o *semi-clássico*, no intervalo de 1926-1928, caracterizado pela aplicação estatística de Fermi-Dirac ao modelo de Drude-Lorenz, com especial destaque aos trabalhos de Pauli e de Sommerfeld; e o *quântico*, a partir de 1928, quando Boch usou a Mecânica Quântica de Heisenberg-Born-Jordan-Schrödinger para entender os metais. Devido a esses trabalhos tem-se uma compreensão abrangente sobre a condução metálica, que continua a ser revisada e explanada didaticamente por estudiosos como Ashcroft & Mermin (1976), Kittel (1978), Tipler & Gene (2006), Oliveira & Jesus (2011), entre outros que buscam a disseminação desse conhecimento essencial para a compreensão e desenvolvimento do mundo.

Atualmente os sólidos são classificados do ponto de vista estrutural como cristalinos, quando os átomos do elemento estão dispostos em uma estrutura periódica tridimensional conhecida como rede cristalina (Figura 1); ou amorfos, quando essa periodicidade não é observada em sua estrutura interna como, por exemplo, vidro, borracha, madeira, etc (HALLIDAY *et. al.*, 2009). Para este trabalho considerar-se-á apenas os sólidos

crystalinos, devido os átomos tenderem a arranjar-se de forma que a energia livre por unidade de volume é minimizada, ou seja, preserva-se a neutralidade elétrica, minimiza-se as repulsões íon-íon e, além disto os átomos agrupam-se o mais compactamente possível (Padilha, 2000). Características essas que favorecem a condução elétrica.

Figura 1: célula unitária do cloreto de sódio (NaCl), considerado um sólido cristalino por apresentar periodicidade em sua estrutura



a.

Fonte: <https://neetescuela.org/solidos-cristalinos-y-amorfos/>.

Do ponto de vista elétrico, Halliday (2009) classifica os sólidos de acordo com três propriedades básicas: a resistividade à temperatura ambiente (ρ), cuja unidade no SI é o ohm-metro ($\Omega \cdot m$); coeficiente de resistividade (α), definido através da relação $\alpha = (1/\rho) (d\rho/dT)$, cuja a medida no SI é o inverso de Kelvin (K^{-1}); e a concentração de portadores de carga (n), definida como o número de portadores de carga por unidade de volume, cuja unidade no SI é o inverso do metro cúbico (m^{-3}). Essas grandezas foram detalhadamente trabalhadas pelos físicos desenvolvedores dos estudos sobre condução elétrica.

No presente trabalho, será abordado em dois capítulos, através de revisão bibliográfica, uma introdução sobre os estudos clássicos e semi-clássicos da condução metálica realizados por Drude e Sommerfeld. No primeiro capítulo apresentar-se-á as principais hipóteses do modelo clássico, considerado um análogo mecânico para a *Lei de Ohm*, e concordante com as deduções de Wiedemann-Franz, serão demonstradas suas contribuições para a compreensão da condução elétrica através da aplicação da teoria cinética dos gases aos metais, bem como suas limitações. No segundo capítulo será demonstrado os mecanismos propostos pela teoria semi-clássica, que visava sanar as limitações da teoria anterior através da aplicação da estatística de Fermi-Dirac. Buscamos com esse trabalho salientar as colaborações dos modelos clássico e semi-clássico para a compreensão atual da condutividade elétrica.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Salientar as colaborações dos modelos clássico e semi-clássico para a compreensão atual da condutividade elétrica através de uma apresentação introdutória dos estudos realizados por Drude e Sommerfeld, realizando revisão bibliográfica de diversos autores, a fim de formular um trabalho basal para o estudo da condutividade elétrica nos sólidos metálicos e suporte para um posterior estudo sobre o modelo quântico da condução elétrica.

2.2 Objetivos específicos

- Expor a visão clássica do modelo de Drude, tratando dos benefícios e limitações dessa teoria;
- Expor a visão semi-clássica do modelo de Sommerfeld, e sua busca por compreender as limitações da teoria de Drude;

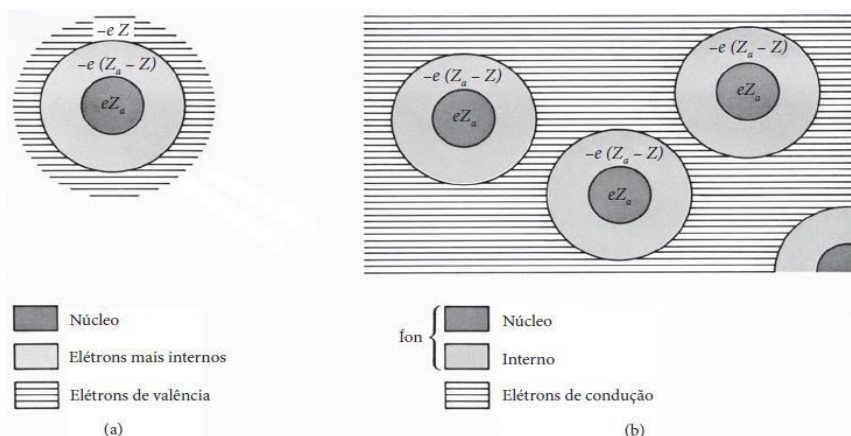
3 O MODELO DE DRUDE DOS METAIS

Em 1900, Paul Karl Ludwing Drude (1863-1906) realizou uma série de trabalhos nos quais procurou estudar a condução metálica (elétrica e térmica), aplicando a teoria cinética dos gases aos metais. Neste contexto, as partículas de um gás são tratadas como esferas sólidas idênticas, que se movem em linha reta até colidirem com outra. Drude considerou que não há interações entre elas a não ser no momento da colisão, e que o tempo entre essas colisões é desprezível. Ao tratar o metal como um gás de elétrons, ele criou um modelo simples, conhecido como modelo do elétron livre que, mesmo com imprecisões, nos ajuda ainda hoje a compreender as propriedades dos metais. Nesta seção serão descritas as hipóteses básicas dessa teoria e suas limitações.

O modelo do elétron livre preconiza que, ao ocorrer a união de átomos para formar um metal, os elétrons das camadas mais superficiais são desprendidos, deixando-os livres para percorrer o metal e, eventualmente, colidirem com os íons sendo, assim, chamados de elétrons de condução. Enquanto os elétrons de caroço ficam ligados ao núcleo, formando os íons pesados e compensadores de carga que permanecem estáticos formando uma rede cristalina.

Na Figura 2a podemos observar, de forma esquemática, o átomo isolado de um elemento metálico: o núcleo possui carga eZ_a , sendo Z_a o número atômico e e a magnitude da carga eletrônica. Em volta do núcleo estão os elétrons, os mais internos são fortemente ligados ao núcleo, enquanto a força de ligação dos mais externos é menor. Quando há a condensação de átomos para formar um metal (Figura 2b), os elétrons mais internos permanecem ligados ao núcleo para formar o íon metálico, enquanto os elétrons de valência podem passear bem longe de seus átomos de origem. Formando assim o gás de elétrons.

Figura 2:a) Esquema de um átomo isolado; b) Um metal, onde a organização interna é conservada, porém os elétrons de valência se despendem para formar o gás de elétrons



Fonte: (ASCHROFT & MERMIN, 1976).

A densidade desse gás é mil vezes maior que de um gás clássico a temperatura e pressão normal. Um elemento metálico contém $6,022 \times 10^{23}$ átomos a cada mol (constante de Avogadro) e ρ_m/A moles por cm^3 , onde ρ_m é a densidade de massa e A é a massa atômica do elemento. Como cada átomo contribui com Z elétrons, pode-se calcular a densidade desse gás, em elétrons por centímetros cúbicos, $n = N/V$, como segue:

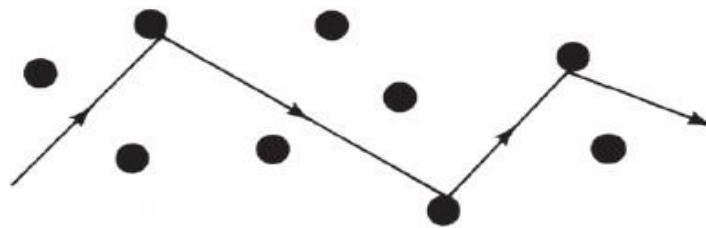
$$n = 6,022 \times 10^{23} \frac{Z\rho_m}{A} \quad (3.1)$$

Mesmo com a diferença significativa de densidade e a presença de fortes interações elétron-elétron e elétron-íon, Drude trata esse gás de elétrons como um gás ideal, sendo esta a primeira das quatro hipóteses sobre as quais ele fundamenta sua teoria.

A primeira hipótese desconsidera a existência de forças de interações elétron-elétron e elétron-íon durante as colisões. Desta forma todos os cálculos são realizados como se os elétrons livres pudessem percorrer qualquer parte do interior do metal. A energia total do sistema é a energia cinética, e a energia potencial é desprezada. A exclusão da interação elétron-elétron chama-se *aproximação de elétron independente*, e a exclusão da interação elétron-íon chama-se *aproximação do elétron livre*.

A segunda hipótese estabelece que as colisões são eventos instantâneos que alteram amplamente a velocidade dos elétrons. Considera-se somente as colisões entre os elétrons de condução e os íons da rede cristalina (Figura 3). Uma imagem que está longe da realidade, mas que satisfaz uma compreensão prática da condução elétrica.

Figura 3: Modelo simplista sobre o mecanismo de espalhamento para Drude, onde as colisões ocorrem apenas entre os elétrons de condução e os íons



Fonte: (ASCHROFT & MERMIN, 1976).

A terceira hipótese considera a existência de um tempo livre médio entre as colisões, também chamado de tempo de relaxação. Esse tempo τ , é o tempo que o elétron percorreu até a colisão atual, e o tempo que percorrerá até a próxima colisão. Em uma aplicação simples do modelo de Drude, esse tempo de relaxação é considerado independente da velocidade e da posição do elétron.

A quarta hipótese atribui o equilíbrio térmico do sistema às colisões entre os elétrons livres e os íons da rede cristalina. Sendo que após cada colisão o elétron move-se em uma direção aleatória e com uma velocidade independente da velocidade anterior ao choque,

mas de módulo semelhante à temperatura no lugar da colisão, ou seja, quanto maior a temperatura local maior a velocidade após a colisão.

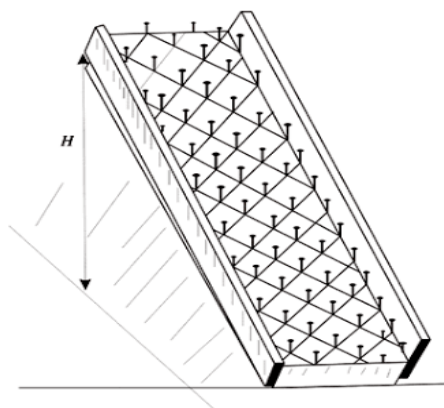
3.1 A condução elétrica no metal para Drude

Através de um experimento macroscópico (Figura 4), Bagnato (1994), mostra que o Modelo de Drude descreve bem eventos que ocorrem microscopicamente durante a condução elétrica, podendo ser considerado um *Análogo Mecânico para a Lei de Ohm*. O experimento realizado por Bagnato (1994) seguiu os seguintes procedimentos:

- Em uma tábua de 50 cm, foi montado uma rede de pregos pré-estabelecida, que simula as cargas positivas imóveis descritas pelo modelo de Drude;
- Esta sofreu uma inclinação de altura h em relação ao extremo inferior, através de um suporte de madeira. Causando uma diferença de potencial gravitacional com a intenção de simular o campo elétrico;
- Uma esfera comum de vidro, que simula os elétrons livres, foi posicionada no extremo superior da tábua, para que a percorresse em um tempo τ , medido por um relógio digital comum.

Desta forma a esfera de vidro posicionada no extremo superior da tábua percorre o caminho até o extremo inferior sofrendo colisões e sendo acelerada pelo campo gravitacional, o que se aproxima muito do modelo de Drude para a condução elétrica nos metais.

Figura 4: Experimento de Bagnato, utilizando uma tábua inclinada e uma rede de pregos para mostrar que o Modelo de Drude pode ser considerado um análogo mecânico da Lei de Ohm.



Fonte:

https://www.researchgate.net/publication/240972561_Analogo_mecanico_para_condutividade_eletrica_dos_metalis_efeito_da_temperatura Acesso em: 08/01/2019.

A Lei de Ohm afirma que a diferença de potencial V entre os extremos de um condutor é igual a corrente I que flui através do condutor multiplicada pela sua resistência R ($V = IR$) (Pérez, 2000). Hewitt (2002) salienta que a resistência de um material depende de fatores

geométricos, como forma e comprimento. Drude leva em consideração essa relação, e fornece uma estimativa para a resistividade.

Para eliminar a dependência de R geralmente insere-se uma grandeza que está sujeita apenas ao tipo de material do condutor (Ashcroft & Mermin, 1976). A resistividade ρ é definida como a constante de proporcionalidade entre o campo elétrico \mathbf{E} em um ponto no metal e a densidade de corrente \mathbf{j} que ela induz:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}. \quad (3.2)$$

A magnitude de \mathbf{j} , paralelo ao fluxo de carga, é a quantidade de carga por unidade de tempo que passa por uma área perpendicular ao fluxo. Desta forma, considerando uma corrente I uniforme fluindo através de um fio de comprimento L e de uma área transversal A , a densidade de corrente será $\mathbf{j} = I/A$. Sendo que a diferença de potencial ao longo do fio será $V = EL$, através da equação (3.2) podemos obter $V = I\rho L/A$, e conseqüentemente $R = \rho L/A$.

Ao n elétrons por unidade de volume, moverem-se com velocidade \mathbf{v} , produzirão uma densidade de corrente paralela a \mathbf{v} , e avançarão em um tempo dt uma distância $\mathbf{v}dt$ nessa direção (Ashcroft & Mermin, 1976). Deste modo $n(\mathbf{v}dt)A$ elétrons cruzarão uma área A perpendicular à direção do fluxo, com carga $-nevAdt$ e, conseqüentemente, a densidade de corrente será:

$$\mathbf{j} = -nev\mathbf{v}. \quad (3.3)$$

Tipler & Gene (2006) mostram que, na ausência do campo E os elétrons se movem aleatoriamente no metal, portanto a densidade de corrente resultante é determinada por (3.3), onde \mathbf{v} , na ausência do campo E é anulada, pois existe a mesma probabilidade dos elétrons se moverem em qualquer direção, e como esperado não existirá densidade de corrente resultante. No entanto, com o campo elétrico presente a velocidade média será dirigida no sentido oposto à ele, podendo ser calculada considerando-se um elétron típico no instante t igual a zero.

A velocidade desse elétron será sua velocidade imediatamente após a colisão mais a velocidade adquirida subsequentemente $-eEt/m$. Como admitido na quarta hipótese de Drude, a velocidade v_0 não contribui para a velocidade eletrônica média, portanto ela deve ser dada pela média de v_1 . A média de t é o tempo de relaxação τ , portanto:

$$\mathbf{v}_{méd} = -\frac{eE\tau}{m} ; \mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right) \mathbf{E}. \quad (3.4)$$

Este resultado normalmente é determinado em termos do inverso da resistividade, a condutividade $\sigma = 1/\rho$:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} ; \sigma = \left(\frac{ne^2\tau}{m} \right). \quad (3.5)$$

A equação (3.5) estabelece a dependência linear da densidade de corrente e o campo elétrico e dá uma estimativa da condutividade σ em termo de quantidades conhecidas, exceto o tempo de relaxação τ . Pode-se então usar os valores experimentais das resistividades e estimar τ como sendo:

$$\tau = \frac{m}{\rho ne^2}. \quad (3.6)$$

O valor de τ para metais à temperatura ambiente, situa-se entre 10^{-14} s e 10^{-15} s tipicamente (Ashcroft & Mermin, 1976). Para determinar se esse é um valor razoável é prudente verificar o caminho livre médio λ , que é a distância média que um elétron se desloca entre colisões, sendo v_0 a velocidade média eletrônica:

$$\lambda = v_0\tau. \quad (3.7)$$

Drude (1900) usou a equipartição clássica de energia ($1/2mv_0^2 = 3/2k_B T$) para calcular v_0 . Utilizando a massa eletrônica conhecida, ele encontrou um v_0 da ordem de 10^7 cm/seg à temperatura ambiente e, conseqüentemente, um λ de 1 a 10 \AA . Uma vez que esse valor é comparável ao espaçamento interatômico, o resultado é bastante consistente com a visão original sobre o choque dos elétrons com os íons da rede cristalina.

Para obter a equação de movimento dos elétrons segundo o modelo de Drude, é preciso supor que no instante t o momento linear dos elétrons seja $p(t)$. Sendo que colisões ou forças externas $f(t)$ podem alterar este momento linear $p(t)$ (ASHCROFT; MERMIN, 1976). A probabilidade de um elétron sofrer uma colisão é de dt/τ , sendo assim a de não sofrer uma colisão é de $1-dt/\tau$. Portanto a contribuição para o momento linear $p(t+dt)$ dos elétrons que não colidem é:

$$p(t + dt) = p(t) + f(t)dt \left(1 - \frac{dt}{\tau} \right). \quad (3.8)$$

Os elétrons que sofreram colisão no intervalo de tempo considerado também contribuem para $p(t+dt)$, já que após a colisão eles continuam sendo acelerados pela força $f(t)$. Podemos dizer que a contribuição desse elétrons é menos que $f(t)dt \cdot dt/\tau$, já que não se sabe o instante exato das colisões. Este termo contribui apenas em ordem de $(dt)^2$ para o momento médio final. Mantendo apenas os termos lineares em dt , tem-se:

$$p(t + dt) - p(t) = f(t)dt - \frac{p(t)dt}{\tau} \quad (3.9)$$

Que permite encontrar a equação de movimento:

$$\frac{dp}{dt} = f - \frac{p(t)}{\tau} \quad (3.10)$$

Descrevendo-se assim o movimento médio dos elétrons, porém não de um elétron específico.

3.2 Efeito Hall e magnetorresistência

Em 1879, antes da descoberta do elétron, E. H. Hall tentou determinar se a força experimentada por um fio de corrente elétrica era exercida em todo o fio ou somente no que conhecemos hoje como, elétrons de condução (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Ele considerou que se um ímã atrai a corrente de eletricidade em um condutor fixo, esta deve ser levada para um lado do fio e, devido a isso, a resistência experimentada deve ser aumentada. E baseou seu experimento nessa afirmação.

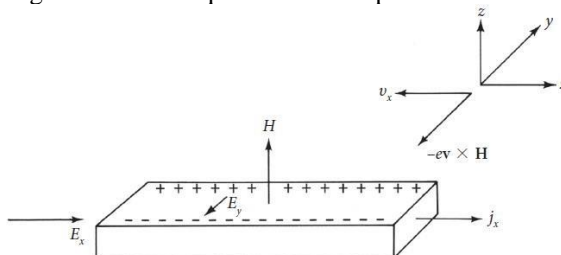
Hall não conseguiu observar a resistência extra, no entanto não considerou o resultado conclusivo. O ímã poderia tender a desviar a corrente sem ser capaz de fazê-lo, neste caso existiria um estado de estresse no condutor, devido a eletricidade pressionar um dos lados do fio (HALL, 1879). Este estresse aparece como uma voltagem transversa (Voltagem de Hall), que foi observada por ele.

No experimento de Hall (Figura 5) é aplicado um campo elétrico E_x a um fio que se estende na direção x onde flui uma densidade de corrente j_x . Além disso um campo magnético H aponta na direção z positiva. Como resultado, a força de Lorentz age para desviar os elétrons na direção y negativa

$$-\frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}. \quad (3.11)$$

Porém os elétrons não conseguem percorrer um caminho longo na direção y , pois logo esbarram nas laterais do fio. Enquanto eles se acumulam nesta região um campo elétrico é produzido na direção y , que se opõem ao seu movimento e posterior acumulação. No equilíbrio esse campo transversa (Campo de Hall) E_y equilibrará a força de Lorentz, e a corrente fluirá apenas na direção x .

Figura 5: Visão esquemática do experimento de Hall



Fonte: (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Há duas grandezas de interesse, a magnetorresistência, que é a razão do campo E_x ao longo do fio para a densidade de corrente j_x , que Hall descobriu ser independente do campo:

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x}. \quad (3.12)$$

A outra é o tamanho do campo transversal E_y . Já que ele equilibra a força de Lorentz, pode-se esperar que seja proporcional tanto ao campo H aplicado quanto a corrente ao longo do fio j_x . Define-se então, a grandeza conhecida como coeficiente de Hall por:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H}. \quad (3.13)$$

Já que o campo Hall encontra-se na direção y negativa, R_H deve ser negativo. Se, porém, os carregadores de carga fossem positivos, então o sinal de sua velocidade x seria invertido, assim a força de Lorentz não seria alterada. Nesse caso o campo de Hall ficaria na direção oposta àquela que tem para carregadores negativos. Isso é de grande importância, pois a medição do campo de Hall determina o sinal dos carregadores de carga. Sendo assim os dados originais de Hall estavam de acordo com o sinal da carga eletrônica que mais tarde seria determinada por Thomson.

Nesta seção será calculado o coeficiente de Hall e a magnetorresistência considerando as análises propostas pelo modelo de Drude. Para isso precisa-se encontrar as densidades de corrente j_x e j_y na presença de um campo elétrico com componentes arbitrários E_x e E_y e na presença de um campo magnético \mathbf{H} ao longo do eixo z . A força (independente da posição) que atua em cada elétron é $\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \frac{\mathbf{H}}{c})$, assim a equação (3.10) para o momento por elétron se torna:

$$\frac{dp}{dt} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{mc} \cdot \mathbf{H} \right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau} \quad (3.16)$$

No estado estacionário a corrente é independente do tempo, portanto p_x e p_y satisfarão:

$$\begin{aligned} 0 &= -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau} \\ 0 &= -eE_y - \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Onde:

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}. \quad (3.16)$$

Multiplicam-se essas equações por $-net/m$ e introduzimos as componentes da densidade de corrente dadas em (3.3) para encontrar:

$$\begin{aligned}\sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_0 \tau j_x + j_y.\end{aligned}\tag{3.17}$$

Onde σ é a condutividade no modelo de Drude, na ausência de um campo magnético, dado por (3.5).

O campo de Hall E_y é determinado pela condição de que não há nenhuma corrente transversal j_y . Fazendo j_y igual a zero na segunda equação de (3.17), tem-se:

$$E_y = - \left(\frac{\omega_0 \tau}{\sigma_0} \right) j_x = - \left(\frac{-H}{nec} \right) j_x.\tag{3.18}$$

Portanto o coeficiente de Hall (3.13) é:

$$R_H = - \frac{1}{nec}.\tag{3.19}$$

Este é um resultado de grande valor, pois demonstra que o coeficiente de Hall não depende de nenhum parâmetro do metal a não ser da densidade de portadores de carga. No entanto, ao tentar-se calcular n através do Coeficiente de Hall encontram-se barreiras, pois diferente do que (3.19) prevê o coeficiente se mostra depender da temperatura, do campo magnético e do cuidado com que a amostra foi preparada. O que para Ashcroft & Mernin é inesperado, pois o tempo de relaxação τ que depende fortemente da temperatura não aparece em (3.19), segundo eles o valor do Coeficiente de Hall pode se aproximar da predição de Drude, mas não para todos os metais, somente para os muito puros, à temperaturas muito baixas e campos muito altos.

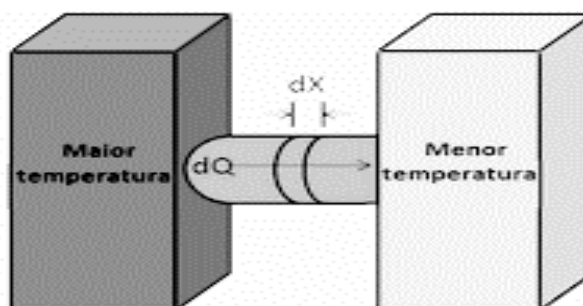
O resultado de Drude confirma a observação de Hall que o campo não depende da resistência, pois quando $j_y = 0$ a primeira equação de (3.17) reduz-se a $j_x = \sigma_0 E_x$, que é a condutividade elétrica esperada para campos magnéticos nulos.

3.3 A condução térmica no metal para Drude

As experiências cotidianas mostram que metais conduzem melhor o calor em relação aos isolantes. Ao analisar as estruturas básicas desses materiais encontra-se uma diferença básica: os elétrons livres (presente somente nos metais). Devido a isso Drude concluiu ser deles a responsabilidade da condução de calor, enquanto os íons (presente em metais e isolantes) são de menor importância nessa condução.

Para definir e estimar quantitativamente a condução térmica Pérez (2000) propõem a visualização de uma barra metálica, em t igual a zero, cujas extremidades são mantidas em contato com dois reservatórios térmicos (Figura 6), um quente e um frio, após um tempo t a temperatura da barra varia ao longo do seu comprimento, onde a energia térmica flui do extremo quente para o extremo frio, ou seja, no sentido contrário ao gradiente de temperatura. Após um tempo suficientemente longo pode estabelecer-se um estado estacionário, devido a existência de um gradiente de temperatura e um fluxo constante de calor.

Figura 6: Barra de metal em contato com dois corpos de temperaturas diferentes, formando um fluxo de calor da extremidade quente para a fria.



Fonte: http://pt.m.wikipedia.org/wiki/Gradiente_de_temperatura. Acesso em: 23/11/2018.

Define-se a densidade de corrente (j^q) como um vetor paralelo ao fluxo de calor, cujo valor é a energia térmica por unidade de tempo que atravessa uma área unitária perpendicular ao fluxo (ASHCROFT & MERMIN, 1976).

Para pequenos gradientes de temperatura, o transporte de calor é dado pela lei de Fourier:

$$j^q = -k\nabla T. \quad (3.20)$$

Onde k é a constante de proporcionalidade, conhecida como condutividade térmica, sendo sempre positiva devido a energia fluir no sentido oposto ao gradiente de temperatura T .

Para examinar isso, é necessário lembrar que a quarta hipótese do modelo de Drude atribui o equilíbrio térmico às colisões, de forma que após cada colisão o elétron emerge com uma velocidade que depende apenas da temperatura no local da colisão, ou seja, quanto maior a temperatura maior será a energia com que o elétron emergirá.

Observado isto, pode-se obter uma estimativa quantitativa considerando o modelo do elétron livre, admitindo que os elétrons podem mover-se apenas na direção x , de modo que em um ponto x , metade dos elétrons vem do ponto de maior temperatura e a outra metade, do ponto menor temperatura. Sendo $\xi(T)$ a energia térmica por elétron em um metal em equilíbrio térmico à temperatura T , então um elétron, cuja última colisão ocorreu no ponto x' , terá em média uma energia térmica $\xi(T[x'])$ (PÉREZ, 2000).

Desta forma a troca de energia se dá por meio de colisões entre os pontos $x - vx\tau$, para os elétrons que vem do ponto de maior temperatura, e $x + vx\tau$, para os elétrons que vem do ponto de menor temperatura. A contribuição desses elétrons para a densidade de corrente térmica no ponto x , será o número de tais elétrons por unidade de volume ($n/2$), vezes a velocidade (v), vezes a energia, ou seja:

$$J_Q = \frac{1}{2}nv\{\xi(T[x - v\tau]) - \xi(T[x + v\tau])\}. \quad (3.21)$$

Ashcroft & Mermim (1976), consideram que a variação de temperatura em um livre caminho médio ($l = v\tau$) é muito pequena, podendo assim expandir essas expressões em torno do ponto x , encontrando:

$$J_Q = -nv^2\tau \frac{d\xi}{dT} \left(\frac{dT}{dx} \right). \quad (3.22)$$

Faltando apenas generalizar esse resultado para o caso tridimensional, substituindo v pela componente v_x da velocidade eletrônica, e fazer a média sobre todas as dimensões.

Como $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3}v^2$, e o calor específico eletrônico, $c_v = nd\xi/dT$, tem-se:

$$J_Q = \frac{1}{3}v^2\tau c_v \left(-\nabla T \right) = k \left(-\nabla T \right). \quad (3.23)$$

Este resultado demonstra que o modelo de Drude dá conta do comportamento da condutividade térmica do metais, e prediz que o coeficiente da condutividade térmica do material é dado por:

$$k = \frac{1}{3}v^2\tau c_v. \quad (3.24)$$

Pérez (2000) mostra que uma grandeza independente do tempo de relaxação pode ser obtida dividindo os valores fornecidos pelo modelo do elétron livre para os coeficientes da condutividade térmica (3.25) e elétrica (3.5).

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3}c_v m v^2}{n e^2}. \quad (3.25)$$

Para estimar o valor de k/σ Drude substituiu-se c_v e v^2 nessa equação pelos respectivos valores fornecidos pela teoria cinética dos gases: $c_v = \frac{3}{2}nk_B$ e $v^2 = \frac{3}{2}k_B T$, obtendo-se então:

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T. \quad (3.26)$$

Este resultado está em completa concordância com a lei de Wiedemann e Franz, enunciada em 1853, que estabelece que a razão k/σ para um grande número de metais é diretamente proporcional à temperatura absoluta e a constante de proporcionalidade é a aproximadamente a mesma para todos os metais.

O modelo de Drude também prediz que se o gás de elétrons livres tem uma distribuição clássica, ele deve ter uma energia cinética média igual a $\frac{3}{2}k_B T$, e a capacidade calorífica molar de um metal deve ter ser $\left(\frac{3}{2}R\right)$ mais elevada que a de um isolante, isto é:

$$C_v = 3R \quad \text{vibrações da rede} + \frac{3}{2}R \quad \text{gás de elétrons} \quad (3.27)$$

O que não é observado, já que na realidade a capacidade calorífica molar dos metais é bem próxima de $3R$.

3.4 Falhas do modelo do elétron livre

Apesar de o Modelo de Drude ser um grande aliado para uma fácil compreensão qualitativa sobre a condução elétrica, ele tem diversas falhas que impedem uma compreensão quantitativa. Tipler & Gene (2006) atribuem isto ao fato de os elétrons serem tratados por esse modelo como partículas clássicas, mesmo não os sendo, desta forma a natureza ondulatória dos mesmos deve ser considerada.

Pérez (2000) lista as principais falhas do modelo clássico, como sendo:

- Predizer a dependência errada da temperatura para a condutividade elétrica.
- Indicar que a capacidade calorífica dos metais deve ser maior que a dos isolantes por um fator $3/2 R$ por mol, conforme sugere a teoria cinética dos gases, isso não é observado.
- Não explicar por que existe uma distinção entre metais, semicondutores e isolantes.
- Fornecer valores positivos para o coeficiente Hall.
- Não prever o que determina o número de elétrons de condução; qual a relação que existe entre os elétrons de condução e os elétrons de valência nos átomos livres.

Mesmo assim pode-se entender um grande número de propriedades físicas dos metais, principalmente dos mais simples, nos termos desse modelo (Kittel, 1978). Podendo assim, ser considerado o grande propulsor das teorias que tentam explicar as propriedades dos metais em termos do comportamento dos elétrons livres. Bem como o modelo de Sommerfeld, ou modelo quântico, que será tratado no próximo capítulo.

4 O MODELO SEMI-CLÁSSICO DO GÁS DE ELÉTRONS

Sommerfeld foi o primeiro a considerar as propriedades quânticas dos elétrons em um metal, em 1928. Possibilitando que várias propriedades, não descritas pelo modelo de Drude, fossem explicadas. Diferente de Drude, ele não tratou o metal como um gás ideal clássico, mas como um gás ideal quântico: um gás de férmions (OLIVEIRA; JESUS, 2011). Kittel (1978), define esse gás como sendo um gás de elétrons livres que seguem o princípio de exclusão de Pauli.

Na maioria das aplicações o modelo de Smommerfeld é idêntico ao de Drude, com a única diferença de que distribuição clássica da velocidade eletrônica de Maxwell-Boltzmann (4.1) foi substituída pela distribuição quântica de Fermi-Dirac (4.2):

$$f_B(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}, \quad (4.1)$$

$$f_B(\mathbf{v}) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[(\frac{1}{2}mv^2 - k_B T_0)/k_B T] + 1}. \quad (4.2)$$

Sendo \hbar a constante de Planck dividida por 2π , e T_0 é uma temperatura tipicamente de dezenas de milhares de graus, determinada pela condição de normalização:

$$n = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v}). \quad (4.3)$$

Ashcroft & Mernim (1976), propõem ser necessário estudar as propriedades do estado fundamental do gás de elétrons ($T = 0$), pois a temperatura ambiente é ainda muito pequena para um metal, assim sendo a maioria das propriedades, à temperatura ambiente, quase não diferem de seus valores à $T = 0$.

Buscar-se-á neste capítulo, descrever o modelo baseado na distribuição de Fermi-Dirac e as implicações das estatísticas dessa distribuição para o gás de elétrons em metais.

4.1 Propriedades do estado fundamental do gás de férmions

No modelo de Sommerfeld os elétrons do gás são considerados partículas livres em uma caixa de volume V (OLIVEIRA; JESUS, 2011). Calcular-se-á então as propriedades do estado fundamental de N elétrons confinados nesse volume. Considerando que os elétrons não interagem entre si (*aproximação de elétron independente*) pode-se determinar o estado fundamental do sistema de N elétrons, definindo inicialmente os níveis de energia de um único elétron no volume V (Ashcroft & Mermin, 1976). Isso deve ser feito de forma consistente com o princípio de exclusão de Pauli, que determina que cada orbital seja ocupado por apenas um elétron no máximo (Kittel, 1978).

Oliveira & Jesus (2011) mostram que a equação que deve ser resolvida nesse caso é a equação de Schrödinger para uma partícula livre em três dimensões:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

Deve-se agora especificar as condições de contorno do problema. Se o gás está dentro de um cubo de volume $V = L^3$, requer-se que a função de onda satisfaça às condições de contorno periódicas, chamadas de *condições de Born-von Karman*:

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Com essas condições, a função de onda de um elétron será complexa e portanto haverá corrente elétrica. Oliveira & Jesus (2011) verificam que as soluções normalizadas de (4.4) são:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.6)$$

Com autoenergias iguais a:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (4.7)$$

Sendo \mathbf{k} qualquer vetor independente da posição. Segundo Ashcroft & Mermin (1976) a constante de normalização em (4.3), confere probabilidade um de se encontrar o elétron em qualquer posição dentro do volume V , isto é:

$$1 = \int d\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (4.8)$$

Para entender a significância de k , nota-se que o nível de $\psi_k(r)$ é um autoestado do operador momento:

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\hbar}{i} \nabla, (p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \text{etc.}). \quad (4.9)$$

Com autovalor $p = \hbar k$, pois:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} e^{ik \cdot r} = \hbar k e^{ik \cdot r}. \quad (4.10)$$

Sendo assim, um elétron no nível $\psi_k(r)$ tem um momento definido proporcionalmente a k :

$$p = \hbar k. \quad (4.11)$$

E uma velocidade $v = p/m$ de:

$$v = \frac{\hbar k}{m} \quad (4.12)$$

Observado isto, pode-se escrever a energia (4.7) da forma clássica:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2. \quad (4.13)$$

Desta forma k pode ser interpretada como um vetor de onda, sendo a onda plana $e^{ik \cdot r}$ constante em qualquer plano perpendicular a k e periódica numa direção paralela a k , com comprimento de onda conhecido como comprimento de onda de Broglie:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (4.14)$$

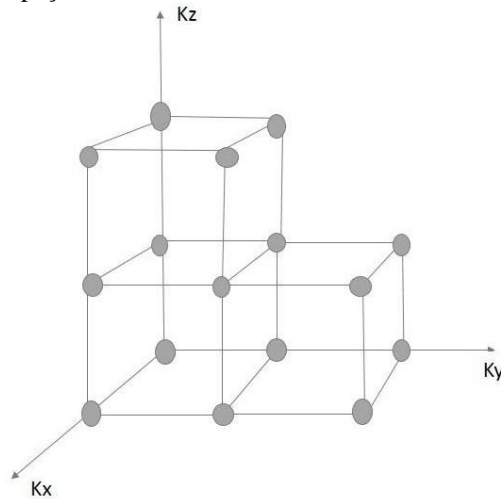
Substituindo (4.6) em (4.5), obtemos as condições de contorno para os componentes do vetor de onda k :

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1. \quad (4.15)$$

No entanto, tanto Ashcroft & Mermin (1976) quanto Oliveira & Jesus (2011) mostram que $e^z = 1$ exige que $z = 2\pi i n$, desta forma k_x , k_y e k_z devem ter valor iguais a:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \text{ com } n_x, n_y \text{ e } n_z \text{ inteiros.} \quad (4.16)$$

Figura 7: Demonstração do espaço dos momentos k , através de um sistema de eixos triortogonais



Fonte: (OLIVEIRA, JESUS, 2011).

Observa-se então que os valores de k_x , k_y e k_z são discretos ou quantizados, e possuem valor mínimo não nulo igual a $2\pi/L$. Para Oliveira & Jesus (2011), essas relações sugerem uma interessante maneira de visualizar os estados eletrônicos, através da representação dos possíveis valores de k_x , k_y e k_z , que pode ser feito por meio de um sistema de eixos coordenados triortogonais, demonstrado na Figura 7. Nessa representação geométrica, que é muito útil para o entendimento da dinâmica de elétrons nos metais, tem-se um conjunto regular de pontos de volume elementar igual a:

$$\Delta V_k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}. \quad (4.17)$$

4.2 A esfera de Fermi

Cada ponto no espaço de momentos, ou seja, cada conjunto de três números k_x , k_y e $k_z = 2\pi/L (n_x, n_y, n_z)$, representa um estado eletrônico possível que, por causa do princípio de exclusão de Pauli, pode acomodar no máximo dois elétrons com spins opostos. Kittel (1978) mostra que esses pontos podem ser estimados dentro de uma esfera de volume Ω , desta forma não estar-se-ia contando apenas os números de estados possíveis, como também o número de elétrons dentro de Ω . Halliday *et. Al.* (2009) aponta que o número de elétrons confinados em um metal é da ordem de 10^{23} por cm^3 . O que para Oliveira & Jesus justifica a aproximação do número de estados dentro do volume Ω por:

$$\frac{\Omega}{\Delta V_k} = \frac{\Omega V}{8r^3}. \quad (4.18)$$

Já que o volume no espaço- k necessário para acomodar todos esses elétrons deve ser muito maior que o volume elementar dado em (4.17), o número de elétrons dentro de Ω será duas vezes a expressão (4.18), devido ao valores permitido para o número quântico.

O estado fundamental do gás de férmions, ou seja, o seu estado de menor energia, é obtido distribuindo-se os N elétrons nos diversos estados k , em ordem ascendente de energia, obedecendo ao princípio de exclusão. Por exemplo, o estado de menor energia é o ponto $k = 0$, onde pode-se colocar dois elétrons. Depois tem-se seis estados com a mesma energia ε_1 , correspondendo a $(n_x, n_y, n_z) = (\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1)$:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2. \quad (4.19)$$

Onde poderão acomodar-se até 12 elétrons, e assim sucessivamente. O valor de k correspondente ao mais alto valor de energia é chamado de *vetor de onda de Fermi*, representado por k_F . O vetor de Fermi define o raio de uma esfera no espaço dos momentos, chamada *esfera de Fermi*, cujo volume é:

$$\Omega = \frac{4}{3}\pi. \quad (4.20)$$

O número total de elétrons no sistema será igual ao volume da esfera de Fermi dividido pelo volume elementar ΔV_k , vezes dois:

$$N = 2 \times \frac{4}{3}\pi k_F^3 \times \frac{V}{8\pi^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V. \quad (4.21)$$

De onde pode-se obter a seguinte expressão para k_F :

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (4.22)$$

Sendo $n = N/V$ a densidade eletrônica. Assim fica visível a dependência do vetor de Fermi em relação a densidade do gás.

A partir de k_F pode-se definir outras quantidades úteis, como a *energia de Fermi*:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (4.23)$$

A *velocidade de Fermi*:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m}. \quad (4.24)$$

E a *temperatura de Fermi*:

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}. \quad (4.25)$$

Pode-se agora calcular a energia do estado fundamental do gás. Para isso soma-se as energias de todos os níveis, ou seja, as energias de 0 até k_F :

$$U = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (4.26)$$

Ashcroft & Mermin (1976) mostram que de forma geral, para se fazer essa soma procede-se como segue:

Uma vez que o volume do espaço- k por valor permitido é Δk como mostra (4.17) é conveniente escrever:

$$\sum_k F(k) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_k F(k) \Delta k. \quad (4.27)$$

Para que no limite quando $\Delta k \rightarrow 0$, quando $V \rightarrow \infty$, a soma $\sum F(k) \Delta k$ aproxime-se da integral $\int dk F(k)$, com a condição de que $F(k)$ não varie com intensidade sobre distâncias no espaço- k da ordem de $2\pi/L$. Podendo, portanto, rearranjar (4.27) e escrever-se:

$$V \rightarrow \infty \lim \frac{1}{V} \sum_k F(k) = \int \frac{dk}{8\pi^3} F(k). \quad (4.28)$$

Quando se aplica essa equação a sistemas macroscopicamente grandes mas finitos (como um cubo de cobre de aresta 1cm e um cubo de cobre aresta 2cm), considera-se que os valores da energia são as mesmas para esses sistemas.

Usando ainda a equação (4.28) para calcular (4.26), encontra-se a densidade de energia do gás de elétrons:

$$\frac{u}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k < k_F} dk \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10m} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F. \quad (4.29)$$

Sendo assim, à $T = 0$ a energia do gás é uma fração da energia de Fermi, algo em torno de 5 eV por elétron. O que é um contraste com o gás ideal clássico, para o qual esse valor

é de $3/2Nk_B T$, e 0 para $T = 0$. Ou seja, classicamente os elétrons do gás estariam parados a $T = 0$, mas não quanticamente (OLIVEIRA; JESUS, 2011).

Em problemas de Estado Sólido, somas similares a (4.6) ocorrem frequentemente. Devido a isso se torna conveniente somar-se diretamente na energia E , ao invés de fazê-lo no vetor de onda k . Para elétrons livre, a mudança de variáveis de k para ε é feita a partir de (4.23), e podem ser escritas da forma que segue:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \varepsilon^{1/2}. \quad (4.30)$$

Logo:

$$dk = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon. \quad (4.31)$$

Com essa transformação, a integração de uma função qualquer de ε , $f[\varepsilon(k)]$, tornar-se:

$$\int \frac{d^3k}{4\pi^3} f[\varepsilon(k)] = \int \frac{k^2 dk}{\pi^2} f[\varepsilon(k)] = \int d\varepsilon g(\varepsilon) F(\varepsilon). \quad (4.32)$$

Sendo:

$$g(\varepsilon) = \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}. \quad (4.33)$$

Sendo (4.33) uma função importante chamada *densidade de estados*. Mas que não se apresenta nessa forma simplificada se existir interação entre os elétrons e a rede cristalina. Contudo, geralmente não há interesse sobre a forma funcional de $g(\varepsilon)$ e sim em seu valor no nível de Fermi, ou seja, $g(\varepsilon_F)$ que está relacionado a várias propriedades importantes dos metais.

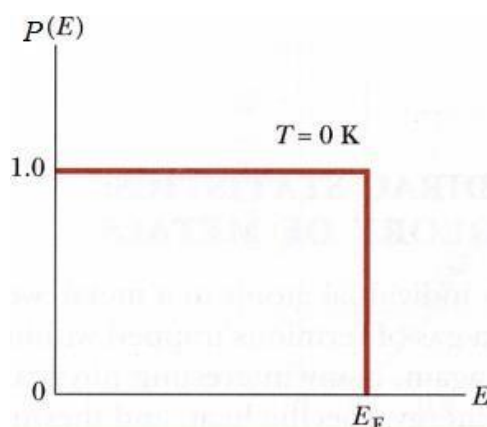
4.3 Propriedades térmicas de um gás de Férmions

Kittel (1978) explica que, o problema que causou dificuldades no desenvolvimento da teoria eletrônica dos metais se refere à capacidade calorífica dos elétrons de condução. A mecânica estatística clássica determina que a capacidade calorífica de uma partícula livre deve ser igual a $3/2k_B$, sendo k_B a constante de Boltzmann. Como visto no primeiro capítulo, cada N átomos contribuem com um elétron de valência para o gás de elétrons, permitindo que realizem um livre movimento, assim a contribuição eletrônica para a capacidade calorífica deveria ser de $3/2Nk_B$.

Entretanto o que se observa experimentalmente é que essa contribuição à temperatura ambiente é da ordem de 0,01 do valor esperado. A explicação para essa discrepância foi resultado da formulação do princípio de exclusão de Pauli e da distribuição de Fermi-Dirac (Kittel, 1978), o qual observou que o calor específico se anula no zero absoluto e que, para baixas temperaturas, ele é proporcional à temperatura absoluta.

Quando um espécime é aquecido a partir do zero absoluto, não são todos os elétrons que ganham uma energia $k_B T$, como se espera classicamente, mas somente os elétrons no interior de um intervalo de energia $k_B T$ do nível de Fermi podem ser termicamente excitados. Oliveira & Jesus (2011) demonstram isso através de dois gráficos, o primeiro (Figura 8) demonstra a probabilidade de ocupação $P(E)$ à $T = 0$, e o segundo com $T \neq 0$.

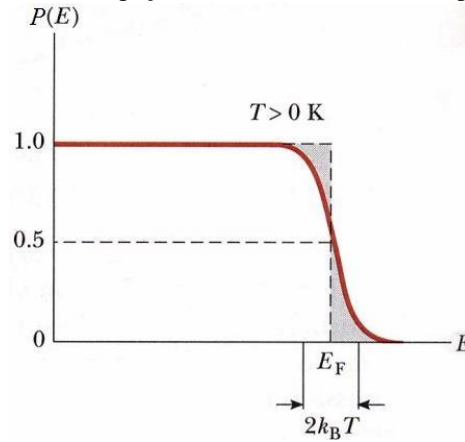
Figura 8: Probabilidade de ocupação, segundo a distribuição de Fermi-Dirac para $T = 0$.



Fonte: (Oliveira & Jesus, 2011)

Sendo T muito menor que T_F , apenas os elétrons que estejam numa faixa de energia da ordem de $k_B T$ em torno de E_F poderão ser termicamente promovidos para níveis mais altos de energia. Devido a isso o gráfico só é modificado em torno de E_F .

Figura 9: Mudança da probabilidade de ocupação somente em torno de E_F , para $T \ll T_F$



Fonte: (Oliveira & Jesus, 2011)

Os autores seguem explicando que a Física Estatística mostra que a função de distribuição da Figura 9 é dada por:

$$P(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu(T))/k_B T} + 1}. \quad (4.34)$$

Sendo $\mu(T)$ o potencial químico. Para $T = 0$, teremos $\mu = E_F$, e $P(E)$ será igual a 1 se $E < E_F$, e 0 se $E > E_F$.

Pode-se então calcular a energia interna e o calor específico da gás de elétrons. De acordo com (4.32) e (4.34) a energia interna (por unidade de volume) será dada por:

$$u = \int_{-\infty}^{+\infty} E g(E) P(E) dE. \quad (4.35)$$

Da forma que (4.35) se encontra, não possui uma forma analítica. Necessariamente, para $T = 0$, $P(E) = 1$ para valores abaixo da energia de Fermi, assim a integral acima se torna:

$$\int_0^{E_F} E g(E) dE. \quad (4.36)$$

Cujo resultado, segundo (4.29), é $3E_F/5$ por elétron. Na maioria dos casos a temperatura do sistema é muito menor que a temperatura de Fermi. Isso quer dizer que, nos casos de interesse, a probabilidade de ocupação será diferente de sua forma em $T = 0$ somente em uma região de largura $k_B T$ em torno de $E = \mu$. Consequentemente se pode realizar a expansão de Sommerfeld, que é a expansão do integrando de (4.35), a fim de se obter uma descrição satisfatória das propriedades do gás.

A expressão (4.35) tem a forma geral:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} h(E) P(E) dE. \quad (4.37)$$

Sendo $h(E) = E g(E)$, considera-se $h(E)$ como derivada de uma outra função $f(E)$, com a condição de que $f(-\infty) = 0$:

$$h(E) = \frac{df(E)}{dE} \quad (4.38)$$

Fazendo a substituição em (4.37) e integrando por parte terem-se:

$$I = P(E)f(E) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} f(E) \frac{dP(E)}{dE} dE. \quad (4.39)$$

Oliveira & Jesus (2011) explicam que a ideia por trás dessa operação é simples, pois nota-se que o primeiro termo é zero, devido $P(+\infty) = 0 = f(-\infty)$. Além disso, agora o integrando do segundo termo contém a derivada de $P(E)$. E como já dito, para $T \ll T_F$, $P(E)$ só varia significativamente em torno de μ , então esta integral só será diferente de zero neste intervalo. Expandindo $f(E)$ em torno de μ , e integrar termo a termo, após a substituição na integral teremos:

$$I \approx f(\mu) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d^2 f(E)}{dE^2} \Big|_{E=\mu} + \frac{(k_B T)^2}{6} + O(4). \quad (4.40)$$

O primeiro termo de correção na expansão de Sommerfeld para os efeitos térmicos será sempre quadrático em T , independente da forma do integrando de (4.37). O que demonstra os efeitos dramáticos impostos pelo princípio de exclusão sobre as propriedades do gás, já que a contribuição das partículas com energia E longe do nível de Fermi, para a integral I será nula.

Segundo Oliveira & Jesus a marca do princípio de exclusão de Pauli é que qualquer processo envolvendo absorção de energia por elétrons de condução ou processos de troca de energia entre os elétrons de condução e excitações na rede, envolverá o fator $k_B T g(E_F)$.

4.4 Condutividade elétrica no gás de Férmions

Mostra-se no modelo de Drude que a condutividade elétrica é dada por (3.25):

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

No entanto, o modelo de Drude é baseado na Teoria Cinética Clássica. Desta forma deve-se esperar variações fundamentais com relação ao resultado da teoria semi-clássica para a condutividade. Nesta seção então, buscar-se-á apresentar uma versão simplificada da teoria de Sommerfeld de transporte, para adquirir-se uma compreensão mais elaborada a respeito da condutividade elétrica nos metais.

O primeiro elemento que deve ser notado é que, sob a ação de um campo elétrico não é possível usar a equação (4.34) para calcular a corrente elétrica, pois esta descreve a probabilidade de ocupação no *equilíbrio térmico*, e o gás estará fora do equilíbrio quando estiver sob a ação de um campo elétrico. Chamar-se-á então de *função de distribuição de não equilíbrio* de $f(E)$. Portanto, a contribuição de uma carga $-e$ com velocidade $v(E)$ para a corrente elétrica no metal será dada por:

$$-ev(E)f(E). \quad (4.41)$$

Sendo $E = E(k)$. A corrente elétrica será simplesmente a integral de (4.41) para todos os valores de k (cada estado acomodando dois elétrons):

$$J = -e \frac{1}{4\pi^3} \int v(E)f(E)d^3k. \quad (4.42)$$

Para resolver essa equação é necessário conhecer $f(E)$. Podendo obtê-la através de uma equação diferencial chamada equação de Boltzmann, que é a base da teoria de transporte. Considerando que $f(E)$ e $P(E)$ serão idênticas na equilíbrio térmico, f também dependerá de k , de r , e explicitamente do tempo t : $f = (k, r, t)$ (OLIVEIRA; JESUS, 2011). A dependência com r pode surgir, por exemplo, devido a um gradiente de temperatura.

Se, sob a ação de um campo elétrico externo E , não houvessem efeitos das colisões, cada elétron, com vetor de onda k e posição r , deveria alcançar em um intervalo de tempo dt , uma posição $r + vdt$ com um vetor de onda $k - (e/\hbar)Edt$. O que transformaria a função de $f(k, r, t)$ para $f(k - (e/\hbar)E, r + vdt, t)$. No entanto esses efeitos fazem com que o número de elétron varie constantemente no tempo, em um elemento de volume $\Delta r \Delta k$ no espaço de fases. Oliveira & Jesus explicam que tais termos de “fonte” e de “fuga” causados pelas colisões são formalmente incorporados introduzindo-se o símbolo:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col}$$

A equação de Boltzmann identifica a taxa de variação temporal total de f a este termo de colisões:

$$\frac{df}{dt} = \nabla_r f \cdot r + \nabla_k f \cdot k + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} . \quad (4.43)$$

Onde $\nabla_r f$ representa o gradiente de f em relação às coordenadas, e $\nabla_k f$ em relação às componentes de k .

O termo de colisões dependerá do mecanismo de espalhamento, nos sólidos são exemplos desses mecanismos as impurezas, defeitos do cristal, vibrações elásticas da rede (fônons), vibrações magnéticas (mágnons), etc.

Através da aproximação de tempo de relaxação, pode-se obter uma solução aproximada da equação (4.43) sem considerar a natureza do espalhamento. Essa aproximação supõem que se o campo elétrico (ou qualquer outro campo externo) for desligado, $f(E)$ tenderá para $P(E)$ exponencialmente, com uma constante de tempo igual ao tempo de relaxação τ :

$$f(E) \rightarrow P(E) + e^{-t/\tau}. \quad (4.44)$$

Na ausência de um gradiente de temperatura ($\nabla f = 0$), e no regime estacionário ($\partial f / \partial t = 0$), a equação de Boltzmann, na aproximação de tempo de relaxação, para um campo elétrico aplicado ao longo da direção x se torna portanto:

$$\frac{e}{\hbar} \frac{E_x \partial f(E)}{\partial k_x} = \frac{f(E) - P(E)}{\tau(E)}. \quad (4.45)$$

A solução de (4.45) pode ser obtida, de modo aproximado, por um método iterativo. Em primeira ordem, consiste apenas em substituir $f(E)$ por $P(E)$ no termo de derivada em k_x :

$$f(E) \approx P(E) + \frac{e}{\hbar} \frac{E_x}{\tau(E)} \frac{\partial P(E(k))}{\partial k_x}. \quad (4.46)$$

Substituindo então (4.46) em (4.42), desprezando o primeiro termo pois $P(E)$ não contribui para a corrente elétrica, tem-se:

$$J_x \approx \left[- \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{4\pi^3} \int v_x(E) \tau(E) \frac{\partial P(E)}{\partial k_x} d^3k \right] E_x = \sigma E_x. \quad (4.47)$$

Obtendo assim uma equação geral para a condutividade na aproximação do tempo de relaxação:

$$\sigma = - \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{4\pi^3} \int v_x(E) \tau(E) \frac{\partial P(E)}{\partial k_x} d^3k. \quad (4.48)$$

Notando que:

$$\frac{\partial P(E)}{\partial k_x} = \hbar v_x(E) \frac{\partial P(E)}{\partial E}. \quad (4.49)$$

E lembrando do fato de que $P(E)$ só varia significativamente em um intervalo de $k_B T$ em torno de E_F , pode-se escrever:

$$\frac{\partial P(E)}{\partial E} \approx -\delta(E - E_F). \quad (4.50)$$

Sendo o elemento de volume d^3k :

$$d^3k = dS_E \frac{dE}{|\nabla E|} = dS_E \frac{dE}{\hbar v(E)}. \quad (4.51)$$

Onde dS_E o elemento de área em uma superfície de energia constante. Com isso, (4.48) torna-se:

$$\sigma = \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{4\pi^3} \int_{E=E_F} \frac{v_x^2(E)}{v(E)} \tau(E) dS_E. \quad (4.52)$$

Assim sendo, a condutividade elétrica está associada aos elétrons na superfície de Fermi (OLIVEIRA; JESUS,2011).

5 CONCLUSÃO

Através deste trabalho buscou-se, de forma introdutória, apresentar as principais teorias sobre a condução metálica, tendo em vista que o estudo da condução elétrica é essencial para o desenvolvimento de tecnologias, o que se associa diretamente ao progresso da sociedade. A compreensão das propriedades de um material favorece uma aplicação satisfatória, propulsando estudos ainda mais elaborados quanto as possibilidades e melhoramento das aplicações.

As teorias de Drude e Sommerfeld foram propulsores para a compreensão quântica sobre a condução elétrica, aceita atualmente. A aplicação inovadora da teoria cinética dos gases, por Drude, aos metais trouxe compreensão e suporte para teorias já formuladas, como a Lei de Ohm, podendo ser considerada um análogo mecânico para esta, e concordância surpreendente com a lei de Wiedemann e Franz. Mostrando-se excelente para explicar propriedades isoladas dos metais, deixando porém lacunas em uma compreensão geral sobre a matéria. Sua consideração de que, ao se unir para formar um metal, os átomos se ligam de forma que o elétrons de valência se desprendem e viajam pelo metal transportando carga negativa ao ser submetido à um campo externo. Esta é a explicação mais simples e intuitiva utilizada para a compreensão da condução elétrica. O fato de deixar lacunas em sua teoria serviu de start para pesquisadores ampliarem a compreensão sobre a condução nos sólidos.

Um destes pesquisadores foi Sommerfeld, que agiu de modo a sanar as lacunas deixas por Drude considerando propriedades antes ignoradas, modificando assim o olhar sobre o Modelo do Elétron Livre. Levando à compreensão da necessidade de um tratamento não clássico aos metais, ao utilizar a exclusão de Pauli e a estatística de Fermi-Dirac em sua teoria. Seus esforços transformaram o gás de elétrons livres em um gás de férmions, um gás quantizado em uma caixa. A explicação de Sommerfeld considera que o estado fundamental do gás de férmions, ou seja, o seu estado de menor energia, é obtido distribuindo-se os N elétrons em diversos estados k , em ordem ascendente de energia, obedecendo ao princípio de exclusão. Assim sendo, a condutividade elétrica está associada aos elétrons na superfície de Fermi.

Tendo em vista as discursões apresentadas neste trabalho pode-se notar que as lacunas deixada por cientistas em determinada teoria não devem ser encaradas como um fracasso, mas uma porta para novas descobertas. Sem esses estudos a teoria quântica, desenvolvida por Bloch em 1928 provavelmente, não existiria. Já que surgiu da observação das teorias de Drude e Sommerfeld bem como de suas limitações. Este fato é recorrente em diversas descobertas e deve ser incentivado pela comunidade científica, sendo a compreensão quântica a próxima a sofrer modificações e melhoramentos. Ao olhar para trás descobre-se o futuro.

REFERÊNCIAS

ASHCROFT, N. W & MERMIN, N. D. **Física do Estado Sólido**. Nova York: Holt, Rinehart e Winstone, 1976. 826p.

BAGNATO, V. S. O Análogo Mecânico da Lei de Ohm. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 16: 129-131. 1994.

BASSALO, J. M. F. A Crônica da Física do Estado Sólido. In: BASSALO, J. M. F **Crônicas da Física**. 1ª ed. Belém: Universidade Federal do Pará, p. 1184-1203. 1994.

CHAVES, A. & SHELLARD, R. C. **Física para o Brasil: pensando o futuro**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2005. 248 p.

DRUDE, P. A Teoria do Elétron de Metais. **Annalen der Physik**, 3: p. 566-613. 1900.

HALL, H. E. Uma nova ação do imã em correntes elétricas. **Jornal Americano de Matemática**, 2: p 287-292. 1879.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física vol. 4: óptica e física moderna**, 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 406p.

HEWITT, P. G. **Física conceitual**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 685p.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S. A., 1978. 572p.

OLIVEIRA, I. S. & JESUS, V. L. B. 2011. **Introdução à Física do Estado Sólido**. São Paulo: Ed. Livraria da Física, 507p.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: microestruturas e propriedades**. Curitiba: Ed. Hemus, 2000. 334p.

PÉREZ, C. A. S. O modelo do elétron livre de Drude completa 100 anos. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, 17: 348-359. 2000.

SOMMERFELD, A. Sobre a teoria eletrônica de metais com base na estatística Fermi. **Jornal de Física**, 47: 1-32. 1928.

TIPLER, P. A & GENE, M. **Física para cientistas e engenheiros vol. 3: física moderna: mecânica quântica, relatividade e a estrutura da matéria**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2006. 277p.