

# Modelo de elétrons livres em um metal

Vamos considerar  $e^-$  em um poço 3D (limites da rede cristalina)

Número de estados (caso clássico x 2, pois 2 estados de spin em cada nível):

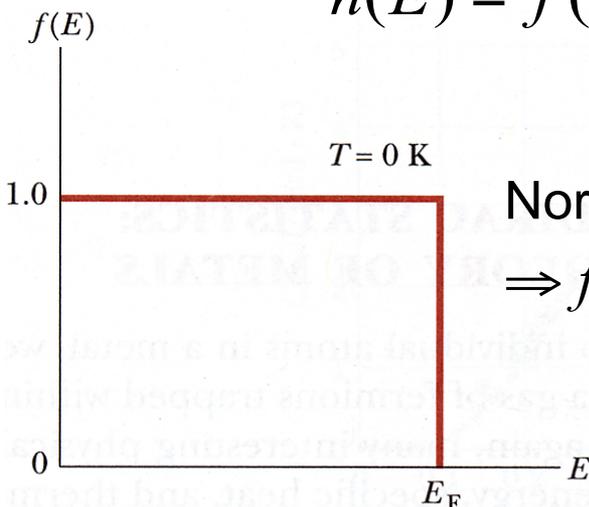
$$g(E)dE = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE$$

Probabilidade de ocupação dos estados (distribuição de Fermi):

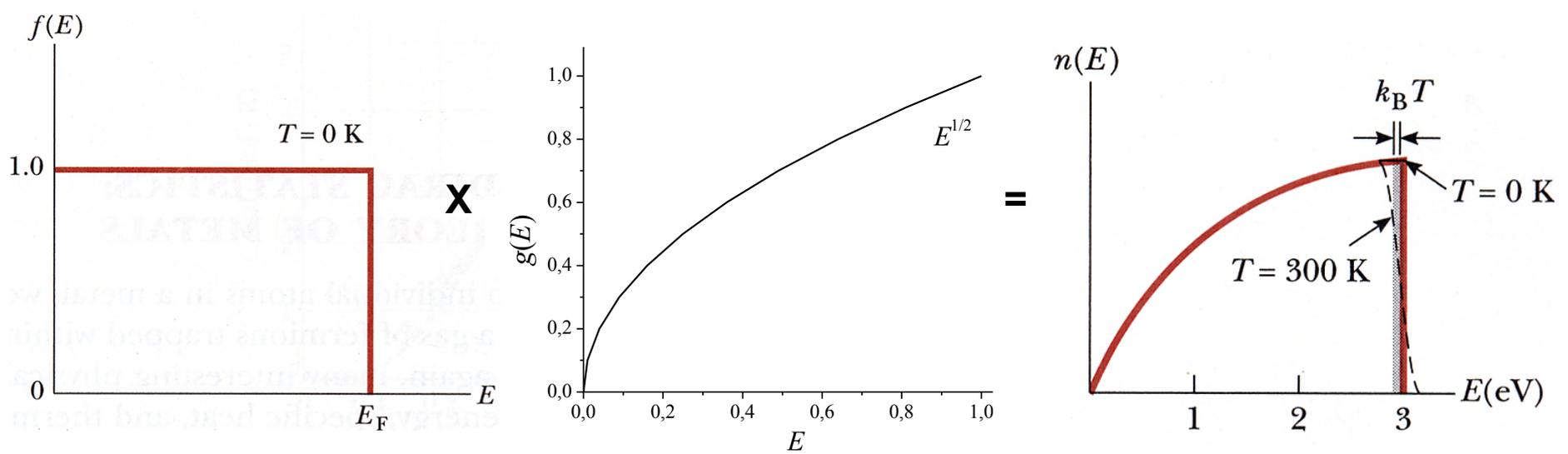
$$f(E) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{E/kT} + 1} = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}, \text{ com } E_F = -\alpha kT$$

Então a ocupação dos estados de energia do gás de  $e^-$ , fica:

$$n(E) = f(E)g(E)dE = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$



Normalização: se  $T = 0 \text{ K} \Rightarrow$  estados populados só até  $E_F$   
 $\Rightarrow f(E) = 1$ , se  $E < E_F$  e  $f(E) = 0$ , se  $E > E_F$ .



$f(E) = 1$ , se  $E < E_F$  e  $f(E) = 0$ , se  $E > E_F$ . Assim:

$$N = \int_0^{E_F} n(E) dE = \frac{8\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = \frac{16\pi V (2m^3)^{1/2}}{3h^3} E_F^{3/2} \Rightarrow$$

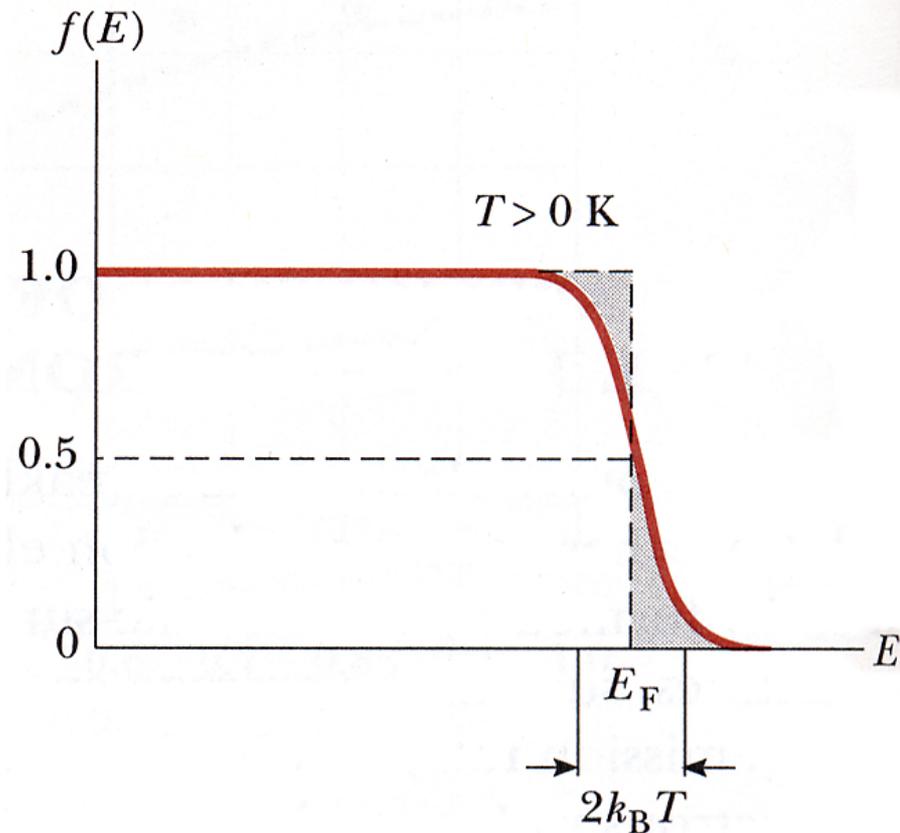
$$\Rightarrow E_F(0) = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

Expressão define  $E_F$  em  $T = 0 \text{ K}$

$$E_F(0) = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3\rho}{\pi} \right)^{2/3}$$

com  $\rho = N/V$ .

Excelente aprox. para  $kT \ll E_F$  (até milhares de K, para metais comuns, veja tabela na próxima transparência).



Vemos também que, à medida que mais partículas são adicionadas ao sistema,  $E_F$  cresce. Se a temperatura estiver ligeiramente acima de 0 K,  $E_F$  deixa de ser a energia do último estado ocupado e é definida como a energia em que  $n(E) = 1/2$ ; à medida que  $T$  aumenta,  $E_F$  diminui.

Para temperaturas suficientemente altas,  $E_F < 0$ , implicando que todos os estados, em média, têm ocupação menor que  $1/2$ .

A energia total do sistema, em  $T = 0$  K, é:

$$E = \int_0^{E_F} n(E) E dE = \frac{8\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE = \frac{16\pi V (2m^3)^{1/2}}{5h^3} E_F^{5/2} \quad (0)$$

Mas  $N = \frac{16\pi V (2m^3)^{1/2}}{3h^3} E_F^{3/2} \Rightarrow E = \frac{3}{5} N E_F$

Notem que, mesmo em  $T = 0$  K, o último férmion adicionado, aquele com energia  $E_F$ , tem velocidade dada por:

$$\frac{1}{2} m v_F^2 = E_F \Rightarrow v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}$$

No caso de 1  $e^-$  de condução em um metal típico ( $E_F \sim 5$  eV) a velocidade de Fermi é da ordem de  $10^6$  m/s (a 0 K!).

**Table 9.1** Calculated Values of Various Parameters for Metals Based on the Free-Electron Theory

Metal	Electron Concentration ( $m^{-3}$ )	Fermi Energy (eV)	Fermi Speed (m/s)	Fermi Temperature (K)
Li	$4.70 \times 10^{28}$	4.72	$1.29 \times 10^6$	$5.48 \times 10^4$
Na	$2.65 \times 10^{28}$	3.23	$1.07 \times 10^6$	$3.75 \times 10^4$
K	$1.40 \times 10^{28}$	2.12	$0.86 \times 10^6$	$2.46 \times 10^4$
Cu	$8.49 \times 10^{28}$	7.05	$1.57 \times 10^6$	$8.12 \times 10^4$
Ag	$5.85 \times 10^{28}$	5.48	$1.39 \times 10^6$	$6.36 \times 10^4$
Au	$5.90 \times 10^{28}$	5.53	$1.39 \times 10^6$	$6.41 \times 10^4$

A temperatura de Fermi é definida como:  $T_F = E_F/k$ .

# Parênteses termodinâmico

Lembrando de 1 dos limites de validade da distribuição de Maxwell-Boltzmann:  $\lambda \ll d$ , sendo  $\lambda$  o comprimento de onda de de Broglie da partícula.

Podemos então definir o comprimento de onda térmico de de Broglie, como aquele associado ao momento médio de uma partícula em equilíbrio térmico no sistema, cuja energia cinética é  $3kT/2$ :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Consideremos um sistema com um número grande de partículas, com energia total  $E$ , em equilíbrio térmico à temperatura  $T$ . Suponhamos que esse sistema seja um gás e que ele seja comprimido, lentamente, reduzindo seu volume em  $dV$ .

Isso provoca um aumento nos níveis de energia, pois diminuimos o tamanho da caixa. Assim, um nível  $\varepsilon_i$  passa a  $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$  e as partículas nesse estado ganham energia  $d\varepsilon_i$ . O ganho total do sistema será:

$$dE = \sum_i n_i d\varepsilon_i$$

Esse ganho de energia veio do trabalho realizado para comprimir o sistema. Se uma das arestas do cubo for reduzida de  $dL$  por uma força  $F$ , teremos:  $dW = -FdL$ .

A força  $F$  é necessária para se opor à pressão do gás. Assim,  $F = PA$ . Substituindo na expressão do trabalho:  $dW = -PA dL = -PdV$ . Como o trabalho deve ser igual ao aumento de energia do sistema, temos:

$$-PdV = dE = \sum_i n_i d\varepsilon_i \Rightarrow P = -\sum_i n_i \frac{d\varepsilon_i}{dV}$$

Os níveis de energia de uma caixa cúbica são dados por:

$$\varepsilon_{n_1 n_2 n_3} = \left( n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \right) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \Rightarrow \varepsilon_i = C_i V^{-2/3}$$

$$\text{Assim: } \frac{d\varepsilon_i}{dV} = \frac{d(C_i V^{-2/3})}{dV} = -\frac{2}{3} C_i V^{-5/3} = -\frac{2}{3} \frac{C_i V^{-2/3}}{V} = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon_i}{V}$$

Dessa forma, para um gás ideal, seja ele clássico, fermiônico ou bosônico, temos:

$$P = -\sum_i n_i \frac{d\varepsilon_i}{dV} = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \sum_i n_i \varepsilon_i = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \text{ onde } E \text{ é a energia total média do gás.}$$

No caso de um gás clássico (Boltzmann) a energia média, por partícula, é:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT$$

A energia total do sistema é, então:  $E = N\langle \varepsilon \rangle \Rightarrow PV = NkT = nRT$  que nos remete à conhecida expressão da lei dos gases ideais.

Nós vimos que as distribuições quânticas se reduzem à clássica quando  $\alpha$  é muito grande. Podemos escrever as funções de distribuição como:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \pm 1} = \frac{e^{-\alpha} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{1 \pm e^{-\alpha} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

com o sinal de cima valendo para férmions e o de baixo para bósons.

A distribuição de Boltzmann é obtida fazendo o denominador igual a 1, o que é equivalente a  $e^{-\alpha} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \ll 1$

Vamos tentar uma aproximação um pouco melhor e fazer uma expansão binomial (para  $x \ll 1$ ):

$$\frac{1}{1 \pm x} = 1 \mp x + x^2 \dots$$

Nesse caso a distribuição fica:  $f(\varepsilon) = e^{-\alpha} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \left( 1 \mp e^{-\alpha} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + \dots \right)$

A partir desse resultado, seguindo um caminho um pouco trabalhoso, pode-se mostrar que a lei dos gases pode ser escrita como:

$$PV = NkT \left( 1 \pm \frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{2^{5/2}} + \dots \right)$$

No caso da energia média, por partícula, do sistema, temos:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT \left( 1 \pm \frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{2^{5/2}} + \dots \right)$$

Substituindo o valor do comprimento de onda térmico:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT \left( 1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} + \dots \right)$$

<p>+ → férmions - → bósons</p>
------------------------------------

Daí pode-se perceber que a energia média de um gás de férmions é um pouco superior à de um gás ideal, enquanto à de um gás de bósons é um pouco menor.

O valor do termo de correção é boa indicação da necessidade, ou não, de se usar as distribuições quânticas. Se o termo de correção  $\ll 1$  a distribuição de Boltzmann (e os resultados decorrentes dela) são OK.

## EXEMPLO 11-5

Considere a prata no estado metálico, com um elétron (de condução) livre por átomo.

(a) Calcule a partir de (11-57) a energia de Fermi.

A densidade da prata é  $10,5 \text{ g/cm}^3$  e seu peso atômico é 108. Assim

$$E_F(T=0) = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}$$

$$n = \frac{\mathcal{N}}{V} = \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomo/mol} \times 10,5 \text{ g/cm}^3}{108 \text{ g/mol}} \times 1 \text{ elétron livre/átomo}$$

$$= 5,9 \times 10^{22} \text{ elétron livre/cm}^3 = 5,9 \times 10^{28} /\text{m}^3$$

Portanto

$$E_F(0) = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} = \frac{h^2 c^2}{8mc^2} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} = \frac{(1,24)^2 (\text{keV} \cdot \text{nm})^2}{8 \cdot 0,5 \text{ MeV}} \left( \frac{3 \cdot 5,9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}}{\pi} \right)^{2/3}$$

$$= 8,8 \times 10^{-19} \text{ J} = 5,5 \text{ eV}$$

(b) Calcule o termo de degenerescência para os elétrons de condução na prata metálica a 300 K. Temos

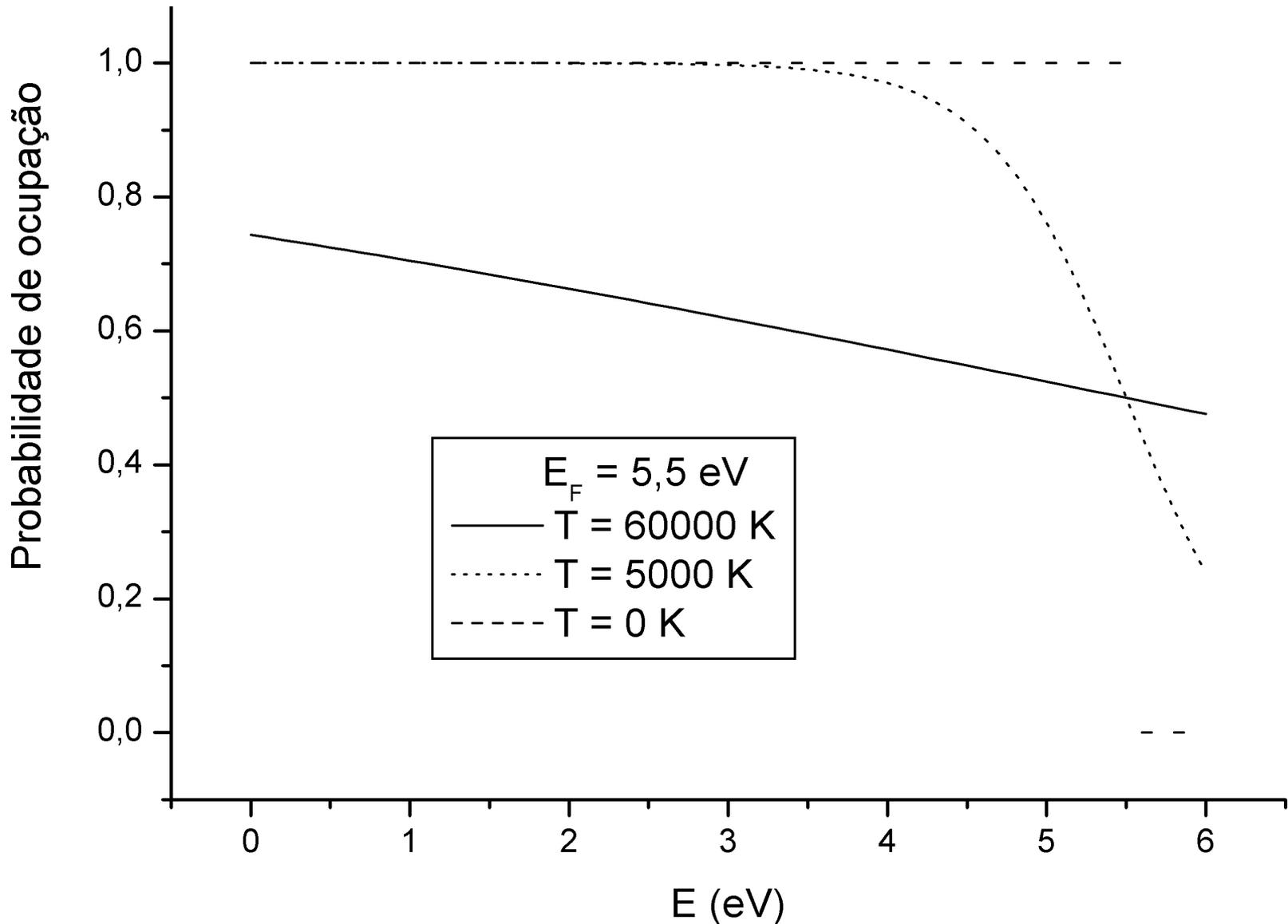
$$\frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} = \frac{5,9 \times 10^{28} / \text{m}^3 \times (6,6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^3}{(2\pi \times 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 300 \text{ K})^{3/2}}$$
$$\approx 4700$$

de modo que o segundo termo do parênteses de (11-54) tem como valor

$$\frac{1}{2^{5/2}} \frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \approx 820$$

O termo de degenerescência é portanto extremamente importante e supera totalmente o termo restante (clássico) de (11-54). O gás de elétron é dito um gás de Fermi totalmente degenerado; isto é, ele se comporta como se  $T \approx 0 \text{ K}$  com os elétrons ocupando a configuração de mais baixa energia. Um tal gás apresenta comportamento quântico (isto é, não clássico) até a temperatura mais alta atingida pelo metal, e o gás de elétrons na prata, por exemplo, permanece quase totalmente degenerado até a temperatura atingir  $10^5 \text{ K}$ . A essas e a mais altas temperaturas, o termo de degenerescência torna-se pequeno diante de um. ▲

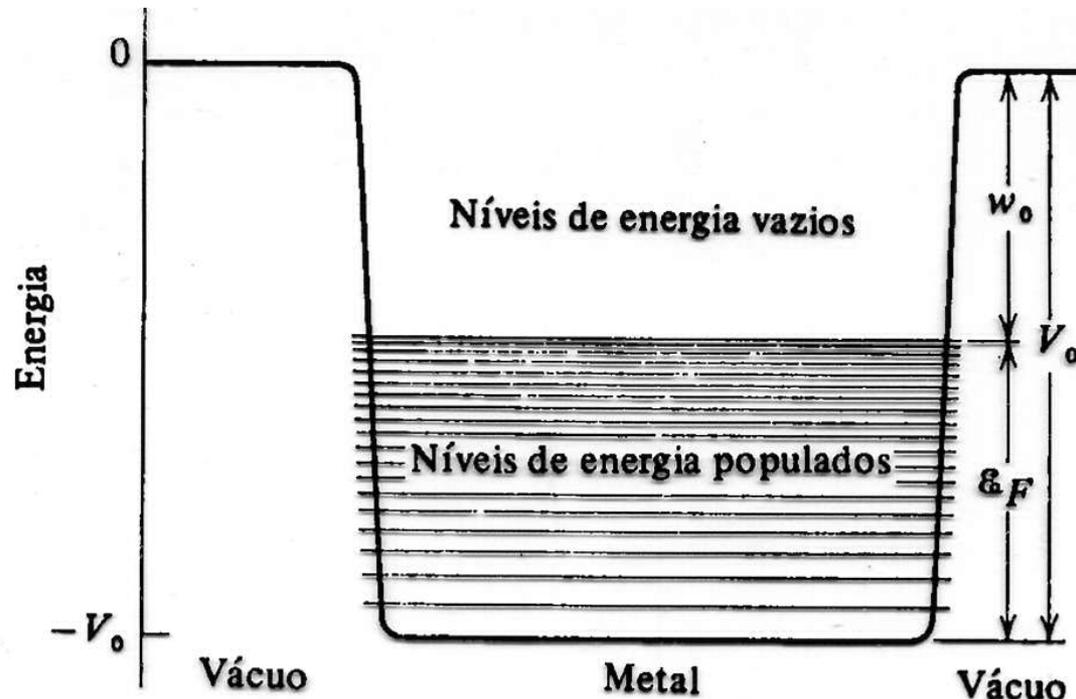
# Distribuição de Fermi para $e^-$ na prata



# Fim do parênteses – Elétrons livres em um metal

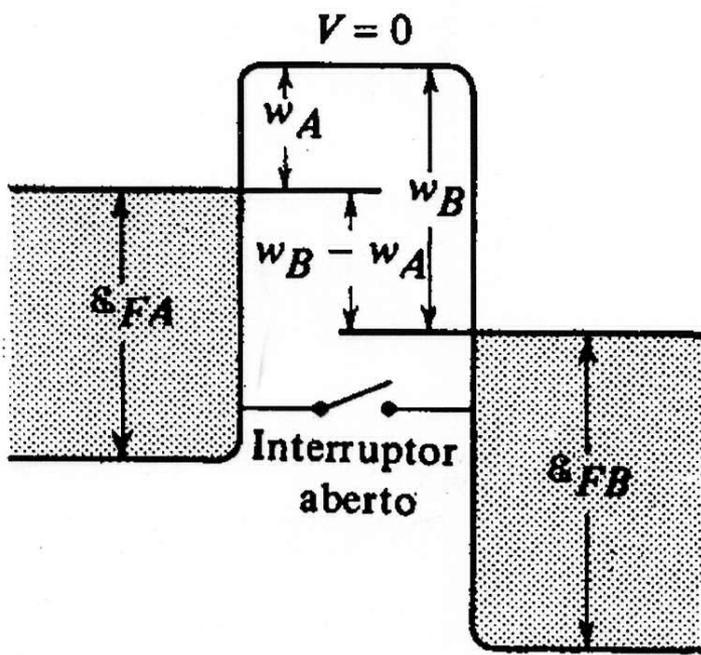
Analisamos os  $e^-$  como férmions em uma caixa 3D (poço infinito). Sabemos, no entanto, que  $e^-$  são capazes de deixar o metal (foto-elétrico, emissão termiônica, etc.), portanto o poço tem uma profundidade finita.

Sabendo que a ocupação dos estados deve obedecer a uma distribuição de Fermi e que os  $e^-$  de energia mais alta precisam de  $W$  (função trabalho) para serem arrancados, podemos avaliar a profundidade do poço.



Se o poço tem profundidade  $V_0$ , os  $e^-$  de energia mais alta têm  $E_F$  acima do fundo. São esses que precisam de  $W$  para serem arrancados.

Assim:  $V_0 = E_F + W$ . Com esse modelo podemos entender fenômenos como o potencial de contato entre metais, a emissão por efeito de campo e a emissão termiônica.



Metal A      Espaço      Metal B

TABELA 11-2. Função Trabalho e Energia de Fermi para Alguns Metais

Metal	$w_0$ (eV)	$\phi_F$ (eV)
Ag	4,7	5,5
Au	4,8	5,5
Ca	3,2	4,7
Cu	4,1	7,1
K	2,1	2,1
Li	2,3	4,7
Na	2,3	3,1

Potencial de contato entre 2 metais. Note que não é  $(W_B - W_A)/2$

## Potencial de contato