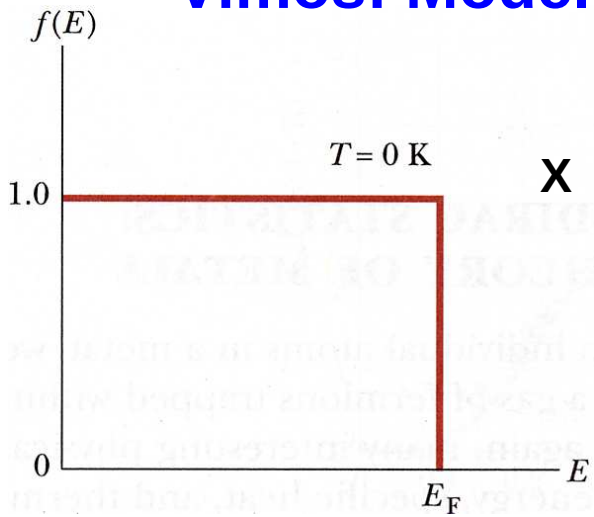
Universidade de São Paulo
Instituto de Física

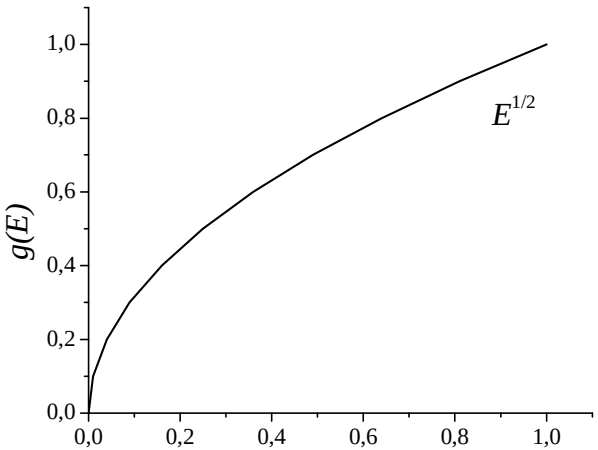
Física Moderna II

Profa. Márcia de Almeida Rizzutto

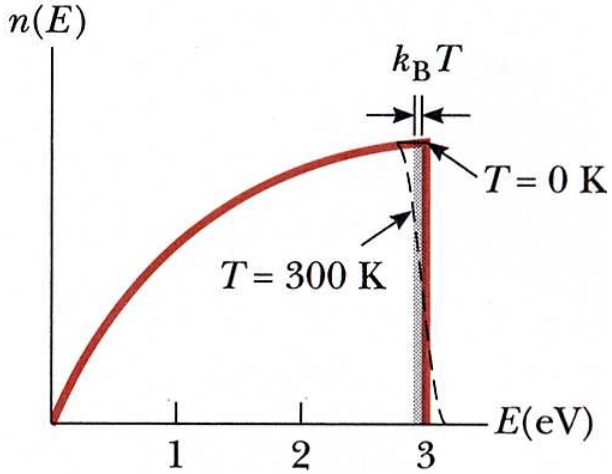
Vimos: Modelo de elétrons livres em um metal



X



=



$$n(E)dE = f(E)g(E)dE = \frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}\frac{E^{1/2}dE}{e^{(E-E_F)/kT}+1}$$

$$n(E)dE = \begin{cases} g(E), E < E_F \\ 0, E > E_F \end{cases}$$

$$N = \int_0^{E_F} n(E)dE = \frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}\int_0^{E_F} E^{1/2}dE = \frac{2}{3}\frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}E_F^{3/2} \Rightarrow$$

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

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

Expressão define a energia de Fermi (E_F) em T = 0 K

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

Em resumo:

Em T=0 os férmions ocupam o nível de energia mais baixo disponível para eles, mas eles não podem estar todos neste nível (princípio de Pauli). Os férmions ocuparão os níveis de energia disponíveis até uma energia particular (*Energia de Fermi*). Com o aumento da temperatura a partir de T=0, mais e mais férmions poderão ocupar níveis mais altos. Para valores de T>0 tem-se uma pequena probabilidade da agitação térmica mandar o férmion para uma energia maior que E_F.

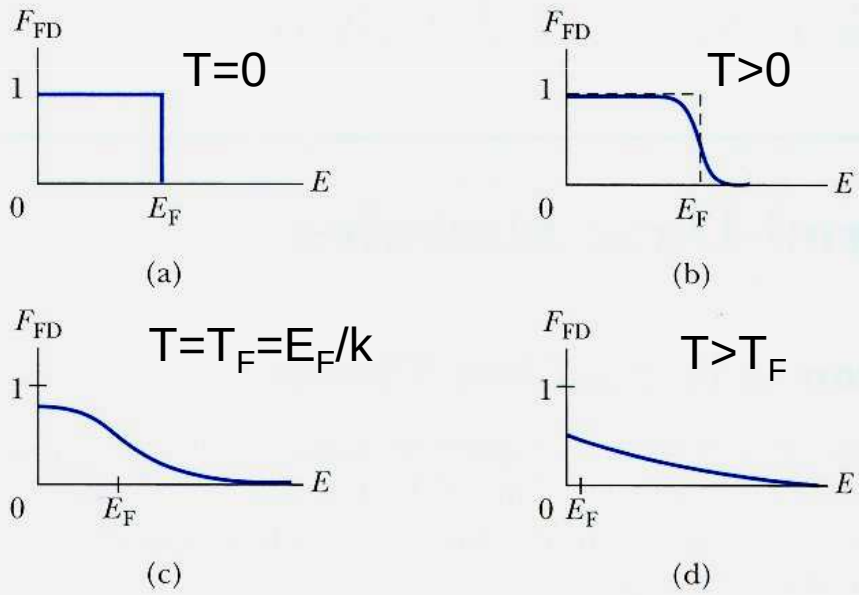
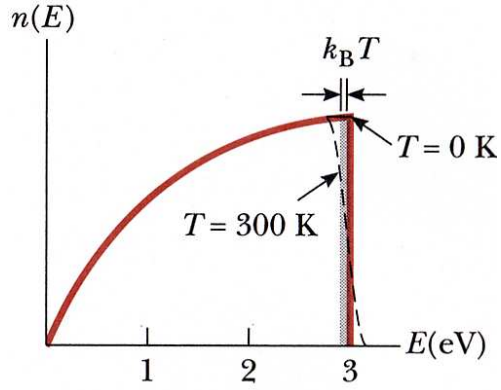


Figure 9.9 The Fermi-Dirac factor F_{FD} at various temperatures: (a) $T = 0$, (b) $T > 0$, (c) $T = T_F = E_F/k$, and (d) $T \gg T_F$. At $T = 0$ the Fermi-Dirac factor is a step function. As the temperature increases, the step is gradually rounded. Finally, at very high temperatures, the distribution approaches the simple decaying exponential of the Maxwell-Boltzmann distribution.

Vimos que a função distribuição n(E) para elétrons é descrita pela figura ao lado. E o nº exato de e^- depende da temperatura (forma da curva) que muda com T.



A energia total do sistema nos gás de Fermi a qualquer temperatura:

$$E = \int_0^\infty n(E)EdE = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3}\int_0^\infty E^{3/2}\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}}+1}dE \cong \frac{3}{5}NE_F + \alpha N\frac{kT}{E_F}kT$$

Sommerfield obteve na temperatura ambiente $\alpha=\pi^2/4$

Constante >1

a contribuição do gás de elétrons para o calor específico molar:

$$C_V = \frac{dE}{dT} = 2\alpha N_A k^2 \frac{T}{E_F} \qquad E_F = kT_F \qquad C_V = 2\alpha R\frac{T}{T_F}$$

A contribuição eletrônica ao calor específico molar do (T=293K)

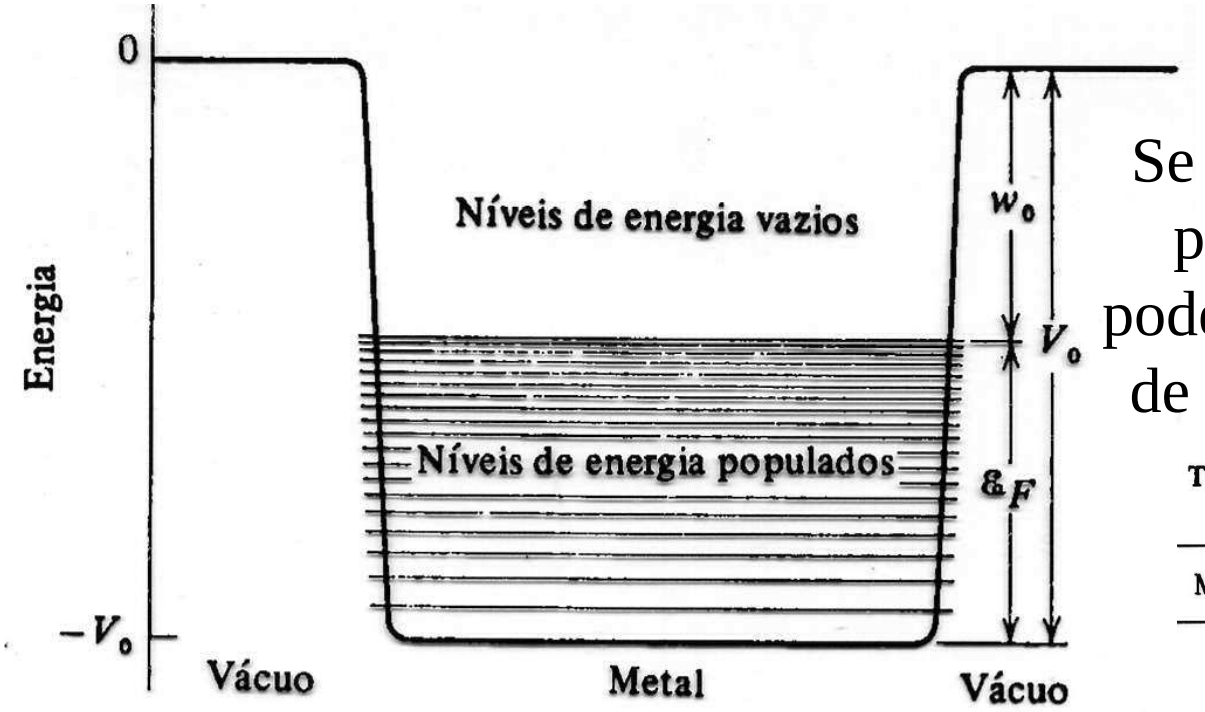
- A) cobre $T_F=8.12x10^4$K

$$c_V = 2\left(\frac{\pi^2}{4}\right)R\frac{293}{8.12x10^4} \cong 0.018R$$

Vemos que a contribuição eletrônica para o calor específico molar é muito pequeno comparado com 3R

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 do metal) para serem arrancados, podemos avaliar a profundidade do poço.



Se temos a profundidade do poço e a função trabalho podemos determinar a energia de Fermi pois: $V_0 = E_F + W$.

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

Metal	w_0 (eV)	$\mathcal{E}_F$ (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

Calor específico dos gases e sólidos (C_v)

Vimos que a distribuição clássica de Maxwell de velocidades:

$$F(v)dv = 4\pi C \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m v^2\right) v^2 dv$$

$$C = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2}$$

Nessa distribuição a velocidade média é:

$$\bar{\mathbf{v}} = \int_0^\infty \mathbf{v} F(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 4\pi C \int_0^\infty \mathbf{v}^3 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m \mathbf{v}^2\right) d\mathbf{v} = \frac{4}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

A velocidade quadrática média é:

$$\overline{\mathbf{v}^2} = \int_0^\infty \mathbf{v}^2 F(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 4\pi C \int_0^\infty \mathbf{v}^4 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m \mathbf{v}^2\right) d\mathbf{v} = \frac{3kT}{m}$$

A energia média é: $\overline{E_K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$

Em equilíbrio, cada grau de liberdade contribui com *kT*/2 para a energia média de cada molécula

Pelo teorema de eqüipartição: em um sistema em equilíbrio a uma temperatura *T*, existe uma energia média de *kT*/2, por molécula, associada a cada termo quadrático (cada grau de liberdade) independente na energia da molécula

Este teorema permitiu prever com sucesso o valor de C_v de muitos gases e sólidos, mas também levou a fracassos.

Molécula diatômica, translação em x, y e z

Molécula diatômica, rotação em torno do eixo x´ e y´

Calor específico dos gases (C_v)

E energia da molécula é dada por:

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_{x'}\omega_{x'}^2 + \frac{1}{2}I_{y'}\omega_{y'}^2$$

Molécula com 5 graus de liberdade (3 translação e 2 de rotação) e pelo teorema a energia total é igual a 5kT/2 por molécula. A energia por mol, U, é:

$$U = \frac{5}{2}N_A kT = \frac{5}{2}RT \text{ , e } C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}R$$

$$R = 1{,}987\, cal/(mol.K)$$

Calor específico dos gases (C_v)

Valores experimentais

gás	C_v(cal/mol.K)
H_2	4,87
N_2	4,93
O_2	5,04
Cl_2	5,93
Ar	2,98
He	2,98

$$U = \frac{5}{2} N_A kT = \frac{5}{2} RT \text{ , e } C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2} R$$

$$R = 1{,}987\, cal\,/(mol.K)$$

Gases devem ser compostos por moléculas diatômicas (podem girar e sofrer movimento translacional)

DÚVIDA: porque algumas moléculas diatômicas sofreriam vibrações e outras não

Moléculas diatômicas se não são rígidas poderiam sofrer também vibração : 7 graus de liberdade (3 translação e 2 de rotação e 2 vibração) C_v= 7R/2 (mas não é o que se observa na tabela)

Somente o Cl_2 que esta com valor entre uma molécula rígida e o valor para moléculas capazes de vibrar ao longo de sua direção

O que se observa dos dados experimentais é Cv=1,5R

As moléculas dos gases monoatômicos deveriam ter 3 graus de liberdade associados a rotação (e não 2) C_v= 6R/2

Experimentalmente C_v varia com a temperatura

H_2 é um típico exemplo desta variação com T

Conclusão: O Teorema de eqüipartição não é capaz de explicar as anomalias porque usa mecânica clássica .
Para explicarmos o comportamento de sistema constituídos de pequenas partículas como átomos e moléculas precisamos da mecânica quântica

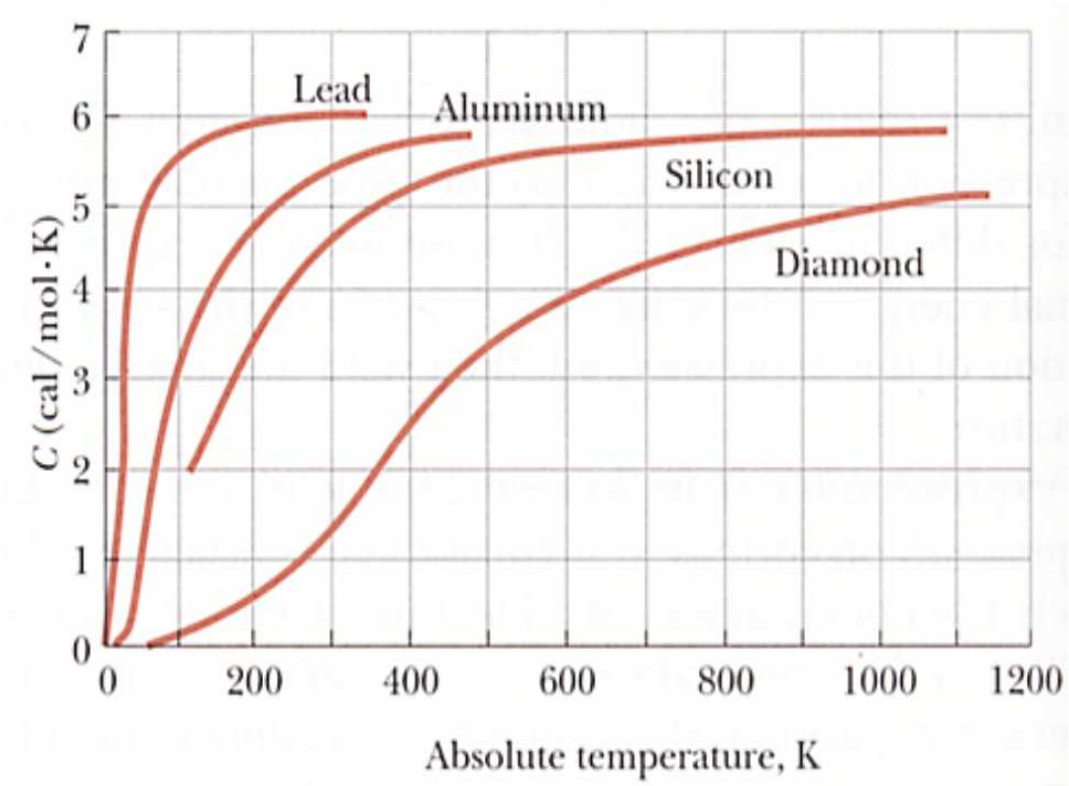
Calor específico de um sólido cristalino

Em 1819 Dulong-Petit observaram que o C_v (calor específico molar) para a maioria dos sólidos tinha valor ~3R (6 cal/Kmol) e ficou conhecida como Lei de Dulong-Petit

No entanto medidas experimentais posteriores mostraram que o calor específico varia ao se abaixar a temperatura. Na realidade

$$C_V \rightarrow 0 \text{ se } T \rightarrow 0 \text{ K},$$

para todos os sólidos



A Lei de Dulong-Petit foi usada por muitos pesquisadores para calcular as massas moleculares de várias moléculas a partir de Cv.

Calor específico de um sólido cristalino

Energia interna de um sólido é constituída por energia de vibração dos átomos (energia cinética + energia potencial das vibrações)

E energia de cada átomo é dada por:

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}k_1x^2 + \frac{1}{2}k_2y^2 + \frac{1}{2}k_3z^2$$

Pelo teorema de eqüipartição: a energia média de *kT*/2, por molécula, associada a cada termo quadrático (cada grau de liberdade)

Modelo clássico: N_A átomos, com 3 graus de liberdade de oscilação. A expressão acima contem 6 termos, assim a

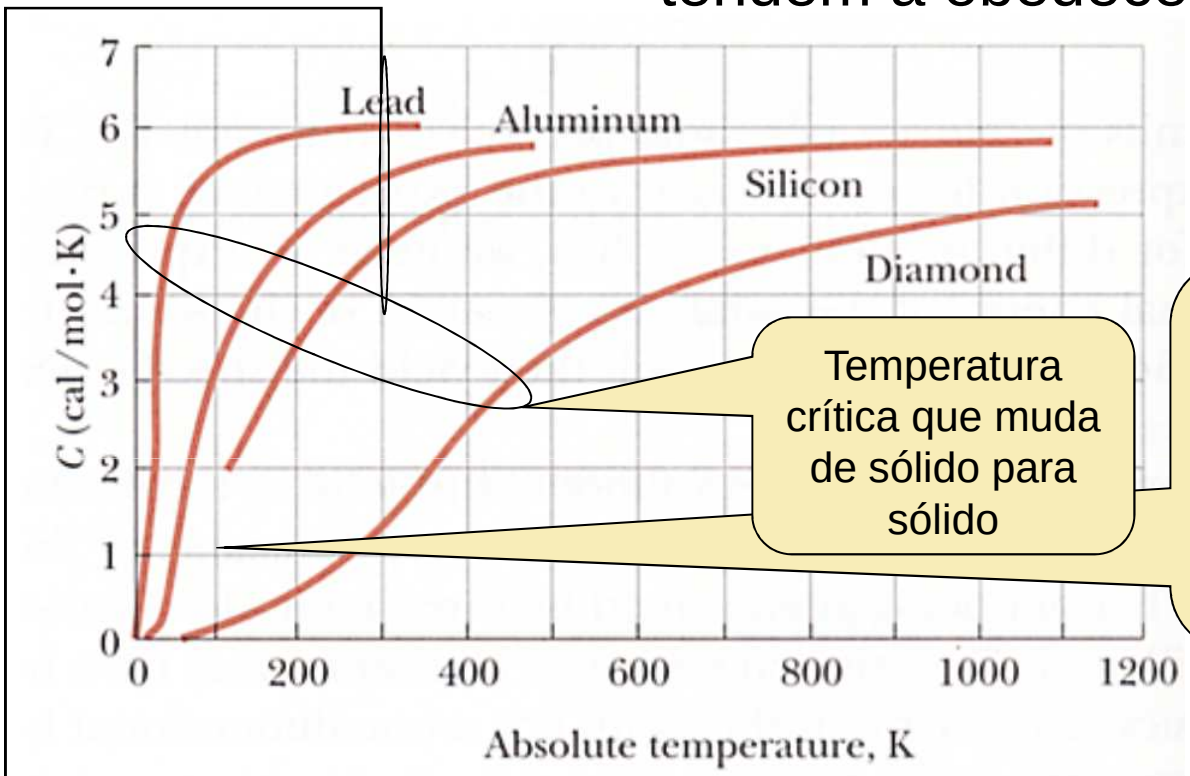
A energia média por átomo é $3kT$ e a energia total contida em um mol é:

$$U = 3N_A kT = 3RT \text{ . Mas } C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d(3RT)}{dT} = 3R$$

Calor específico de um sólido cristalino

Lei de Dulong-Petit

Para altas temperaturas os sólidos tendem a obedecer a lei de Dulong-Petit



$C_V \rightarrow 0$ se $T \rightarrow 0$ K,

Temperatura crítica que muda de sólido para sólido

Teoria e valores experimentais não concordam e isto se tornou um grande problema para a física clássica, a busca por estas explicações levaram a quantização da energia do início do século

Einstein (1907): osciladores quantizados, as energias dos átomos nos sólidos pode assumir apenas certos valores.

Pb como Au para T_{amb} obedecem a Lei de Dulong-Petit

um gás de fótons

A expressão proposta por Planck para o espectro e radiação de corpo negro de uma cavidade pode ser tratada como fótons que existem no interior da cavidade como sendo um gás de bósons:

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

O termo α está relacionado ao número total de partículas que o sistema contém. Mas neste caso estamos tratando de fótons no interior de uma cavidade que não é constante pois podemos tanto criar como absorver fótons ou fônons, logo para esta distribuição não podemos ter o termo e^{α}. Isto vale para a distribuição de Bose para fótons ou outros bósons que podem ser criados ou destruídos dentro do sistema

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

O número de fótons com energia E:

$$n_{fo}(\varepsilon) = \frac{g_{fo}(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$$

Densidade de energia U(E):

$$g_{fo}(\varepsilon) = \frac{8\pi V \varepsilon^2 d\varepsilon}{h^3 c^3} \quad \Rightarrow \quad U(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\varepsilon g_{fo}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon}{V} = \frac{8\pi \varepsilon^3 d\varepsilon}{h^3 c^3 (e^{\varepsilon/kT} - 1)}$$

Volume da cavidade

$$\boxed{\varepsilon = h\nu} \qquad U(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

O sólido contem um gás de fônons assim como a cavidade de corpo negro contem um gás de fótons

Considerar N_A átomos contidos em um mol de sólido e que estes átomos estão livres para vibrar em três dimensões em relação a um ponto fixo. Einstein supôs que todos os átomos estariam vibrando com a mesma freqüência ν. Cada um destes osciladores só poderia assumir valores

$$E_n = nh\nu$$

Einstein ⟶ energia média dos osciladores usando o mesmo procedimento de Planck para radiação de corpo negro

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty E n_B(E) dE = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Altas temperaturas ħω/kt é pequeno: $e^x = 1 + x + x^2/2...$

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{h\nu}{h\nu/kT}$$

$$e^{h\nu/kT} - 1 \approx \left(1 + \frac{h\nu}{kT} + ...\right) - 1 \approx \frac{h\nu}{kT}$$

$$\langle E \rangle = kT \longrightarrow$$

Como previsto pelo teorema de eqüipartição de energia:

A energia total dos $3N_A$ osciladores é:

$$U = 3N_A\langle E\rangle = \frac{3N_A h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \qquad C_V = \frac{dU}{dT} = 3N_A k\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}$$

$C_V \to 0$ se $T \to 0$ K e $C_V \to 3N_A k = 3R$ se $T \to \infty$.

Tenho uma faixa de temperatura em que o resultado clássico pode ser usado, temperatura critica: $T_E = \frac{h\nu}{k}$

Conhecida como temperatura de Einstein.
Como as forças de ligação dos átomos são maiores nos sólidos duros, que nos sólidos macios (chumbo)

A freqüência de oscilação dos átomos e a temperatura de Einstein devem ser maiores nos sólidos duros como o diamante

Exercício

1) Qual a energia média de vibração das moléculas de um sólido
(a) para $T = h\nu / 2k$ *e* *(b) para* $T = 4h\nu / k$

Vimos que: $$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

a) A temperatura dada é menor que a temperatura critica: $T_E = \dfrac{h\nu}{k}$

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{2kT}{e^{-2} - 1} = 0{,}31kT$$

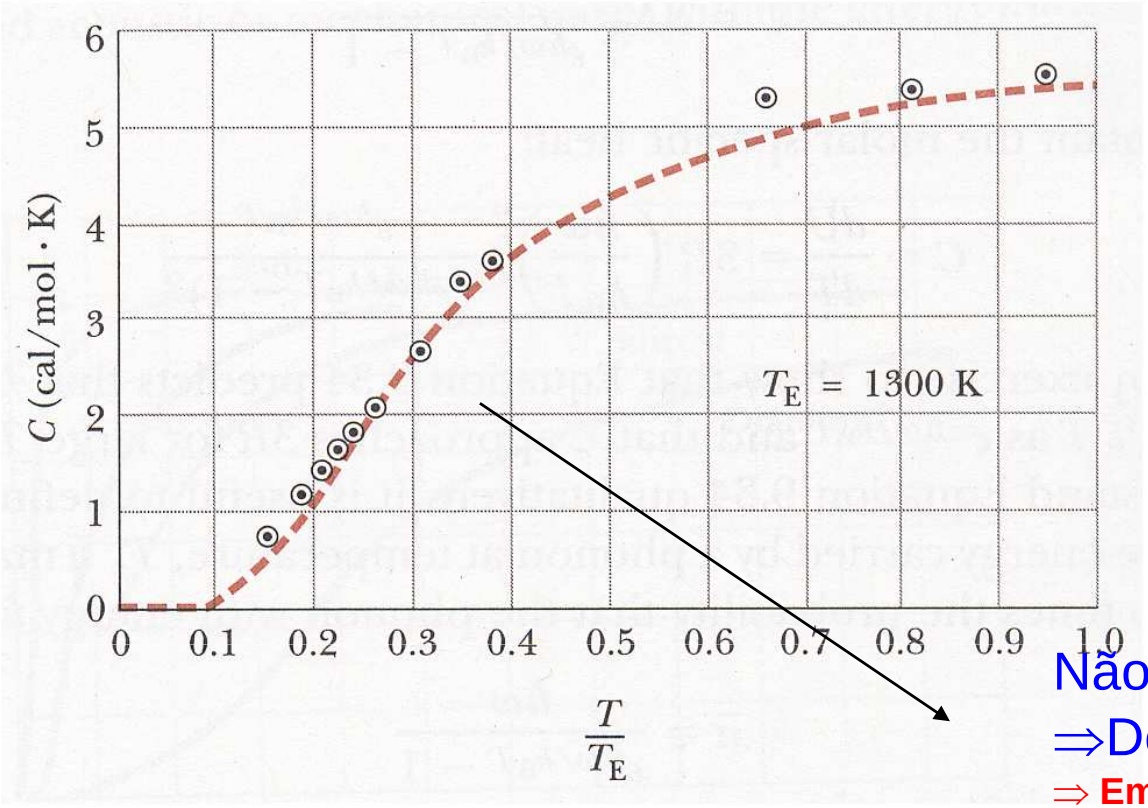
valor menor que o previsto pela teorema da eqüipartição (kT)

b) Aqui a temperatura dada é 4 vezes maior que a temperatura critica:

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{kT}{4(e^{0{,}25} - 1)} = 0{,}88kT$$

valor próximo de (kT)

Calor específico molar do diamante



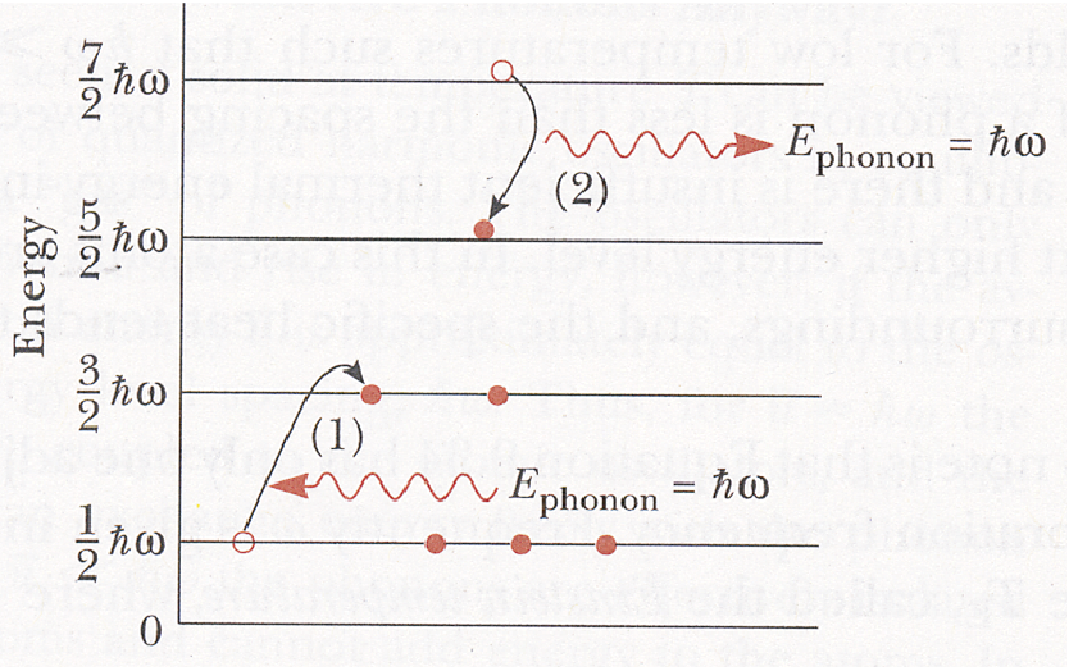
Como vimos no Au e Pb T_E = 50 a 100K, a Tamb é elevada para estes então obedecem Dulong-Petit
No diamante , temos T_E= 1300K e portanto a 300K (ambiente) C_V é muito menor que 6 cal/molK

Não funciona para baixas $T \Rightarrow$
$\Rightarrow$Debye $\Rightarrow$ **osciladores acoplados**
$\Rightarrow$ **Em vez de No átomos vibrando em três dimensões independentes na mesma freqüência temos 3No vibrações acopladas**

A concordância entre a teoria
e os dados experimentais mostra a que a proposta feita por Einstein está correta, mas para temperaturas muito baixas os pontos experimentais estão acima da curva $\longrightarrow$ Modelo de Einstein usou modelo simplificado

$\Downarrow$

todos os átomos oscilam com a mesma freqüência independentemente



$$\hbar\omega = h\nu = kT_{\mathrm{E}}$$

A energia média, por fônon, num sólido à temperatura T, é: $\langle E \rangle = \dfrac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$

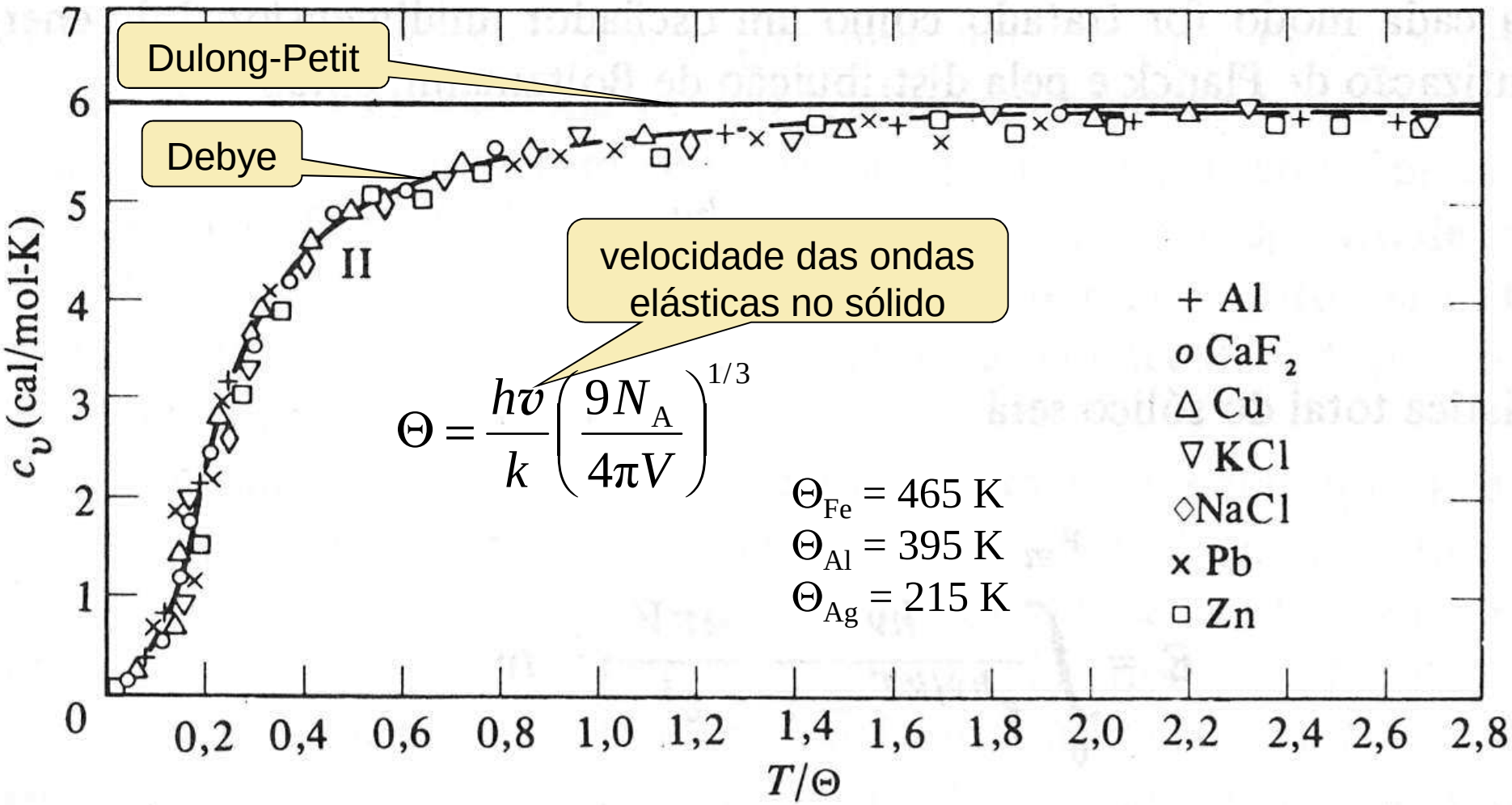
Para altas temperaturas, $h\nu << kT$ e, nesse caso, $\langle E \rangle \approx kT$, os níveis parecem contínuos e o resultado clássico $C = 3R$ vale. Quando $h\nu >> kT$, a energia média de um fônon é muito menor que o espaçamento dos níveis e ele não consegue trocar energia com os átomos. Nessa situação os átomos não conseguem absorver energia e C_V tende a zero.

Um modelo mais realista foi proposto por Debye

Tratou o sólido como um sistema de osciladores acoplados, capazes de oscilar com qualquer freqüência entre 0 e o valor máximo ν_D usada para definir a temperatura de Debye

$\Theta \rightarrow$ temperatura de Debye

$\Theta = h\nu_D/k$



$$\Theta = \frac{hv}{k}\left(\frac{9N_A}{4\pi V}\right)^{1/3}$$

Exercício

1) Sabendo que temperatura de Debye para a prata é 215K. Calcule a freqüência de Debye da prata

Vimos que: $$T_D = \frac{h\nu_D}{k}$$

$$\nu_D = \frac{kT_D}{h} = \frac{1{,}38x10^{-23}(J/K)x215K}{6{,}63x10^{-34}(J.s)} = 44{,}75x10^{-23}x10^{34}Hz$$

$$\nu_D = 4{,}4x10^{12}Hz$$

O He Líquido

Qual a melhor distribuição para o He líquido, a 4,2 K, cuja densidade é de 0,124 g/cm³:

Vimos que $$e^{\alpha} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3 N} \Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{h^3 N}{(2\pi mkT)^{3/2}V}$$

$\Rightarrow e^{-\alpha} << 1$ para que a função de distribuição de Boltzmann possa ser usada.

Calcule para 1 mol de He em CNTP

$$\frac{N}{V} = \frac{6\cdot 10^{23}}{4\,\text{g/mol}} \cdot 0{,}124\,\text{g/cm}^3 \cdot (10^2\ \text{cm/m})^3 = 1{,}9\cdot 10^{28}\ \text{atomos/m}^3$$

$$e^{-\alpha} = \frac{(1{,}24\,\text{keV.nm})^3 \cdot 1{,}9\cdot 10^{28}}{(2\pi\cdot 4\,\text{GeV}\cdot 0{,}025\,\text{eV})^{3/2}} =$$

$$= \frac{(1{,}24\,\text{eV.m})^3 \cdot 1{,}9\cdot 10^{10}}{(2\pi\cdot 4\,\text{eV}\cdot 25\,\text{eV})^{3/2}} = \frac{3{,}6\cdot 10^{10}}{1{,}5\cdot 10^4} \approx 10^6 >> 1$$

a distribuição de Boltzmann não descreve adequadamente o comportamento do He líquido: usar Bose-Einstein

O He Líquido

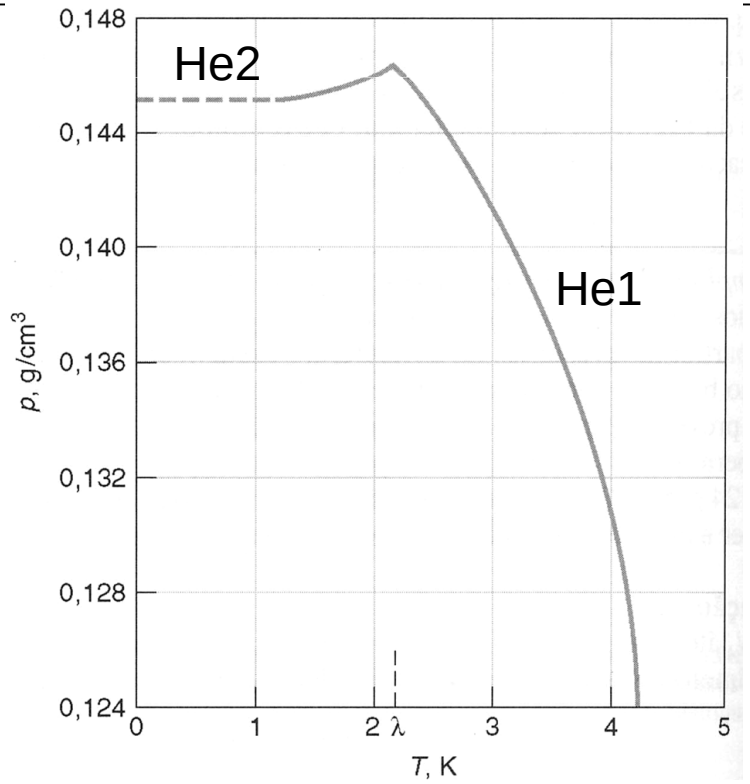
O He é um elemento químico com propriedades marcantes:

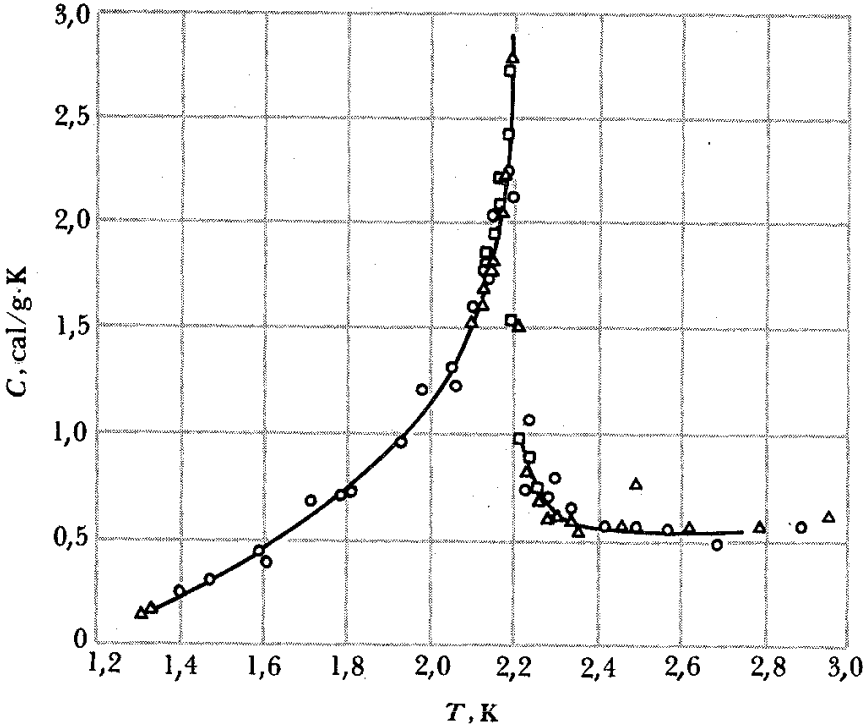
• A pressão atmosférica o He gasoso se liquefaz a 4,2K (descoberto em 1908 por Kamerlingh Onnes) e dias depois reduziu a sua temperatura ainda mais chegando a T=2,17K ponto que a ebulição cessou violentamente (deve ter notado este efeito mas não registrou esta informação).

•As aplicações de He líquido são grandes em criogenia pois pode ser usado para resfriar materiais a baixa temperaturas onde os efeitos de supercondutividade são interessantes.

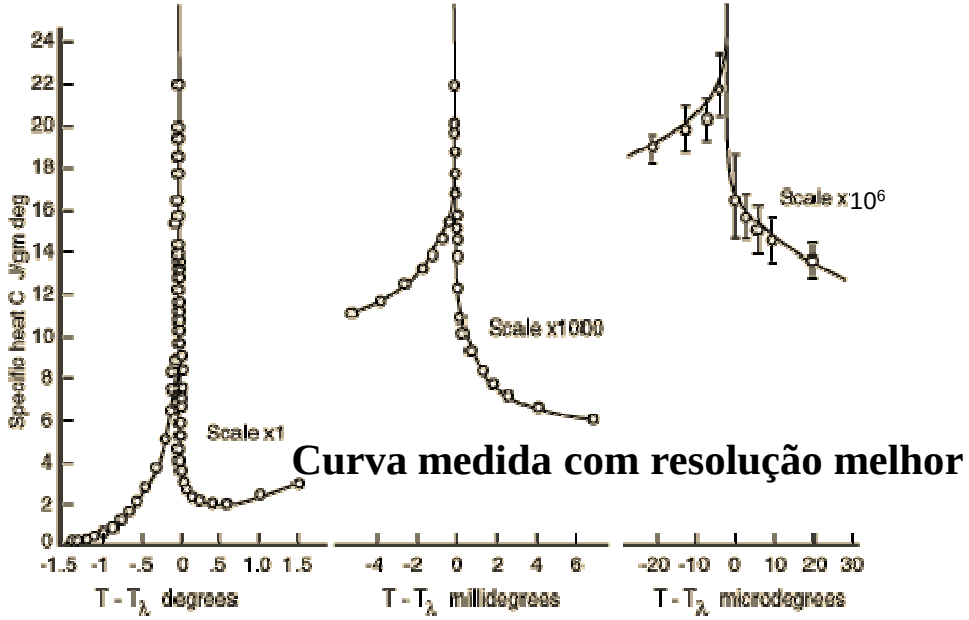
Em 1924, Kamerlingh-Onnes e Boks haviam medido a densidade do He liquido em função de T e observado uma anomalia em T=2,17K

Keesom e Wolfke (1928): descontinuidade da curva relacionada a transição de fase (He1 → He2).

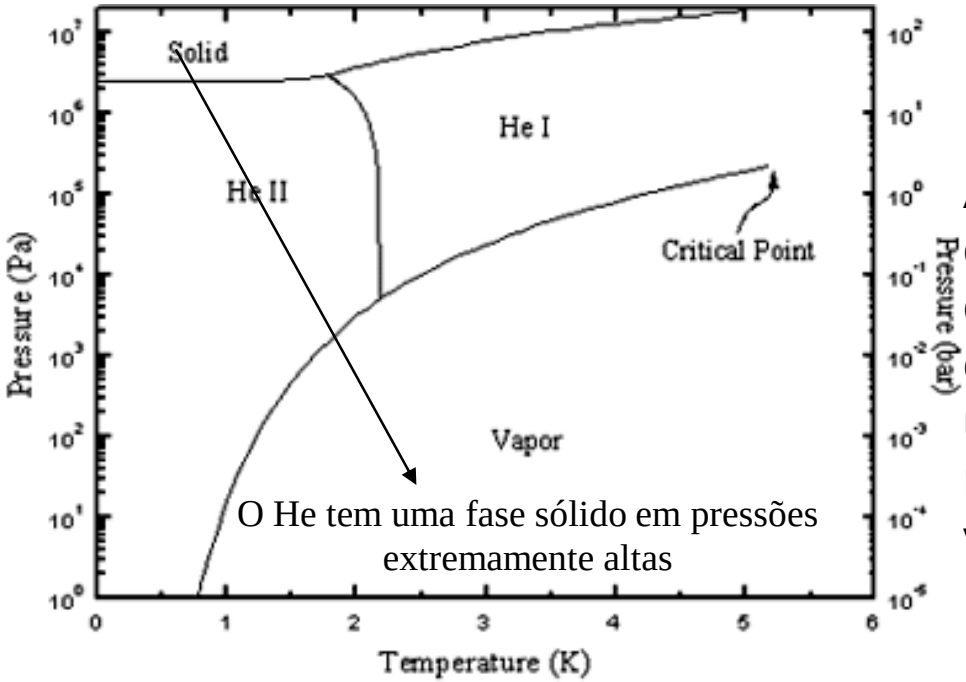




A transição de fase He1 → He2 é clara na curva do calor específico em função da temperatura. O ponto de transição é conhecido como ponto λ:



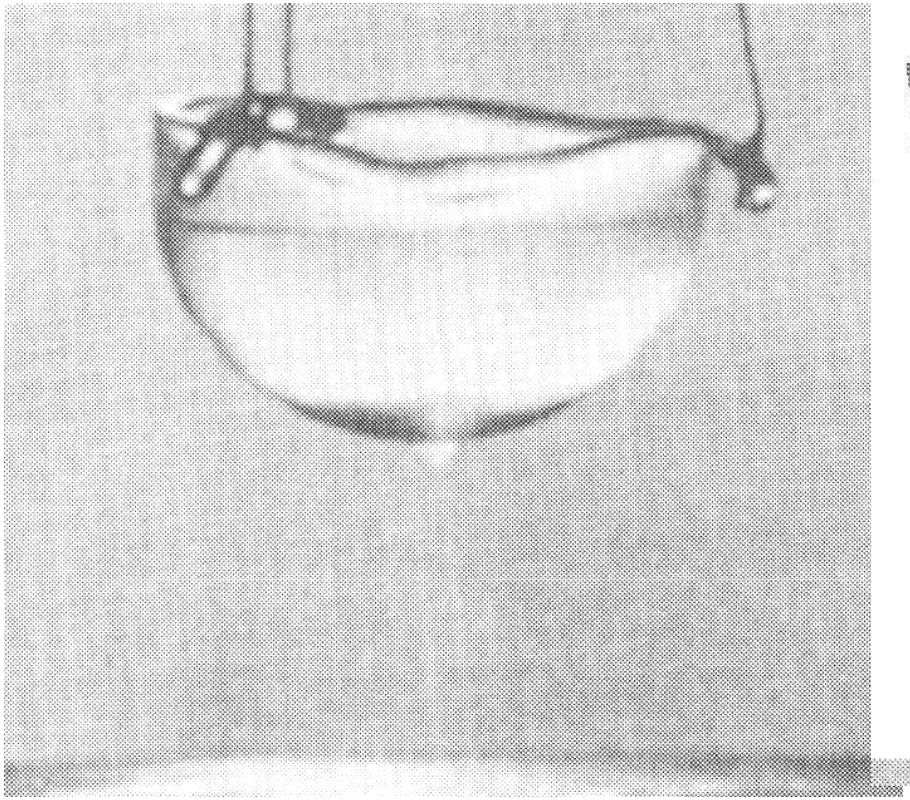
Curva medida com resolução melhor

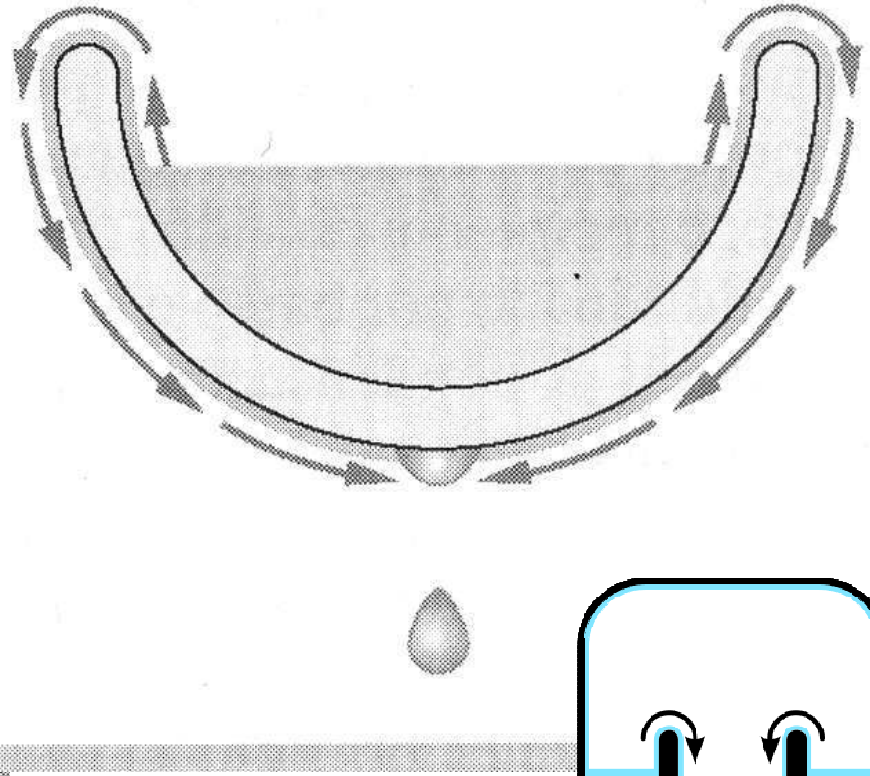


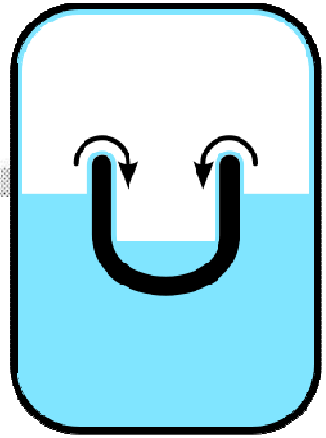
O He tem uma fase sólido em pressões extremamente altas

Acima do ponto λ o He ferve violentamente e deixa de fazê-lo abaixo, embora continue evaporando efeito devido ao aumento da condutividade térmica quando He ultrapassa o ponto λ. O He2 conduz melhor o calor que qualquer metal (2000 vezes maior do que a do cobre à T_{amb}).

Efeito do filme migrante:



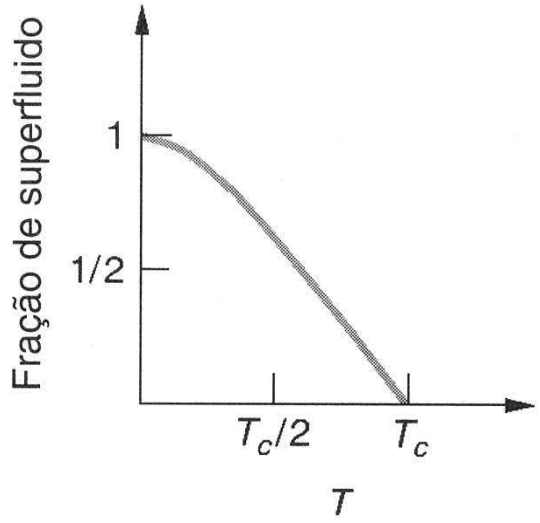




Quando um recipiente com He líquido a uma temperatura abaixo do ponto λ é mergulhado em um banho de He líquido a mesma temperatura e depois retirado, um filme de superfluído sobe pelas paredes internas do recipiente, desce pelas paredes externas e pinga no reservatório abaixo até o nível do liquido no interior se tornar igual ao nível de líquido no exterior ou o recipiente se esvaziar.

Na teoria de F. London (1938) ele sugeriu tratar o He como formado por dois componentes: um fluido normal (com propriedades semelhantes as do He1) e um superfluido (fluido de viscosidade nula que escoa sem nenhuma resistência). A densidade do He2 é igual a soma das densidades da fase normal e da superfluida.

$$\rho = \rho_s + \rho_n$$



Quanto a T é reduzida a partir do ponto λ a fração da fase superfluida na mistura aumenta e a fração da fase normal diminui, até que no ponto zero absoluto resta apenas a fase superfluida.

O ^{3}He superfluído

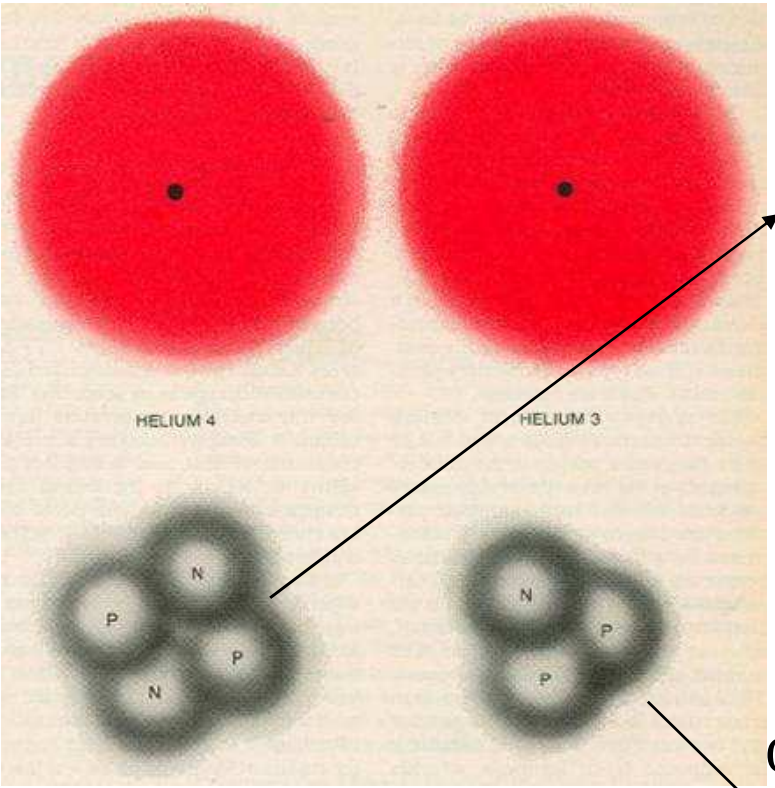
Durante muito tempo acreditava-se que o ^{3}He não podia se tornar um superfluído já que o núcleo de ^{3}He com spin ½ e portanto deve obedecer o princípio de exclusão de Pauli (pois é um férmion)

Mas a superfluidez do ^{3}He foi descoberta no início de 1970, Lee, Osheroff e Richardson mostraram que a uma temperatura de 2,7mK, os spins de pares de átomos de ^{3}He podem se alinhar paralelamente, criando bosons de spin 1, o que permite que o líquido passe para o estado superfluído

Mais tarde foram descobertos mais dois estados superfluídos do ^{3}He
Spin 0 (pares de átomos com spins antiparalelos) com T_c=1,8mK
Spin 1 (criado quando um campo magnético alinha os spins dos pares dos átomos)

Os três cientistas receberam o prêmio Nobel de física em 1996 pela descoberta

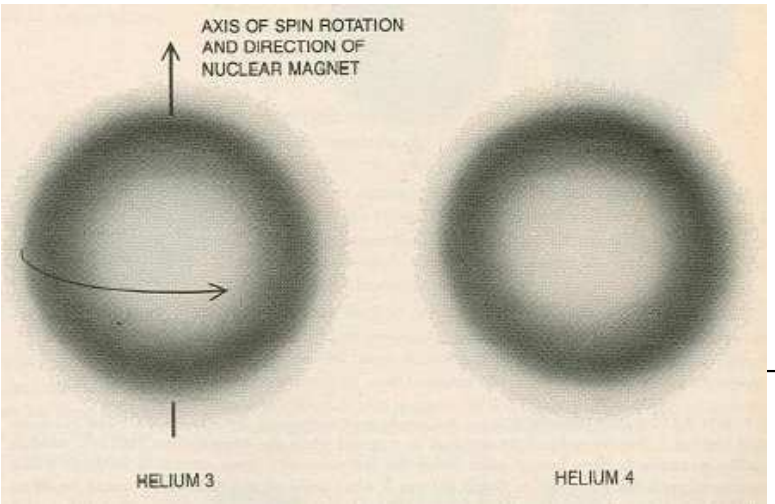
O ^{3}He é um isótopo natural do He (0,00013%)



O ^{4}He que possui 2 prótons, 2 nêutrons e 2 elétrons é um bóson e esta sujeito a estatística de Bose-Einstein. E com isto podemos explicar a sua superfluidez (condensado de Bose-Einstein)

- Bósons – não há limites para o número de bósons no mesmo estado quântico

Na fase superfluida, todos os átomos de He se encontram no estado de menor energia, estado fundamental.



O ^{3}He que possui 2 prótons, 1 nêutron e 2 elétrons é um férmion. Possui 3 partículas de spin ½ no núcleo (possui um momento magnético). E o mecanismo de superfluidez deste é radicalmente diferente do ^{4}He. Os pares de átomos de ^{3}He podem se alinhar paralelamente, criando bósons de spin 1, o que permite que o líquido passe para o estado superfluído

^{3}He e ^{4}He são bastante diferentes quanto ao mecanismo de fluidez, simplesmente por que um é férmion e o outro é bóson