Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Física Moderna II

Profa. Márcia de Almeida Rizzutto

Conteúdo (P2)

– **Física Estatística**
  - Revisão de Teoria Cinética dos Gases,
  - Distribuição de Boltzmann, Distribuição de Maxwell (velocidades)
  - Estatística Quântica: Fermi-Dirac e Bose-Einstein
  - Gás de elétrons livres em metais
  - Potencial de contato
  - Condução Elétrica em metais
  - Calor Específico dos Gases e Sólidos
  - Gás de fótons, gás de fônons,
  - He liquido,
  - Laser

  Tipler – Cap. 8 (inteiro) Cap. 9 (9.5 e 9.6)
  Eisberg - Cap. 11 (inteiro) Cap. 13 (13.4) Apend. C

– **Estrutura e Espectros das Moléculas**
  - Ligação Iônica,
  - Ligação Covalente
  - Ligação Covalente pp, sp
  - Ligação Dipolo-Dipolo
  - Níveis de Energia (Rotacionais e Vibracionais)

  Tipler – Cap. 9 (9.1 a 9.6) inteiro
  Eisberg - Cap. 12 (inteiro)

Moléculas

Ligações iônicas

Quando dois átomos se combinam de tal modo que um ou mais e^- são transferidos de um para outro átomo

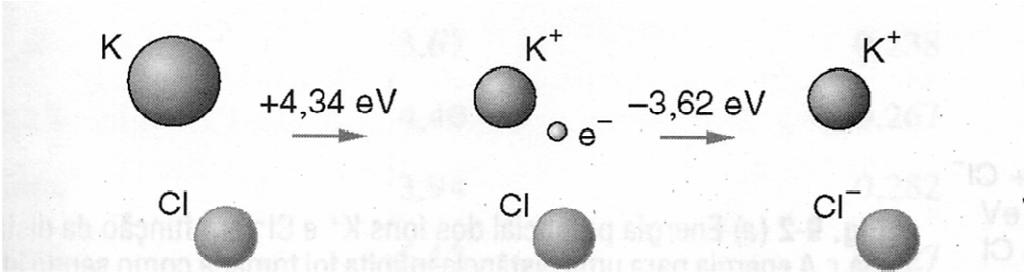
Este é o tipo mais forte de ligação e está presente na maioria dos sais

Tabela 9-1 Energias de ionização de metais alcalinos e afinidades eletrônicas de halogênios

Metal alcalino	Energia de ionização (eV)	Halogênio	Afinidade eletrônica (eV)
Li	5,39	F	3,40
Na	5,14	Cl	3,62
K	4,34	Br	3,36
Rb	4,18	I	3,06
Cs	3,89	At	2,8
Fr	4,0		

Fonte: Handbook of Chemistry and Physics, *75th ed., Chemical Rubber Co., New York, 1994.*

KCl



A energia potencial total U da molécula KCl:

Energia de repulsão (princípio de exclusão)

Potencial eletrostático

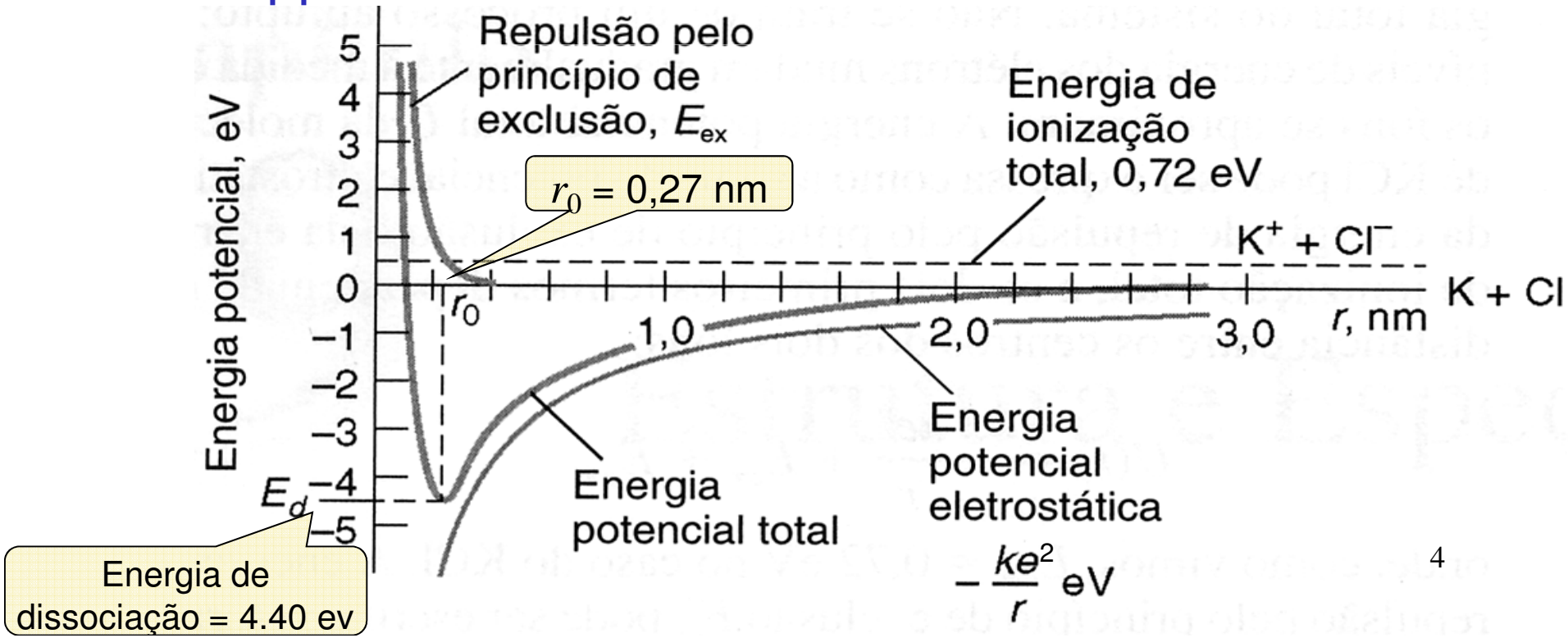
$$U(r) = -\frac{ke^2}{r} + E_{\text{Excl}} + E_{\text{Ion}}$$

Energia de ionização total

$E_{\text{Ion}} \rightarrow$ energia necessária para formar KCl a partir K^+ e Cl^- é: 4,34-3,62 = 0,72eV

$E_{\text{Excl}} \rightarrow$ energia de repulsão devida ao princípio de exclusão: $E_{\text{Excl}} = Ar^{-n}$ com A e n constantes para cada molécula.

Gráfico de Ep por distância entre os dois íons

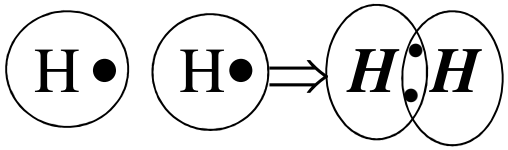


Para a maioria das moléculas vistas na tabela anterior a ligação não é exclusivamente iônica, pode ser uma mistura de covalente e iônica

Ligações Covalentes

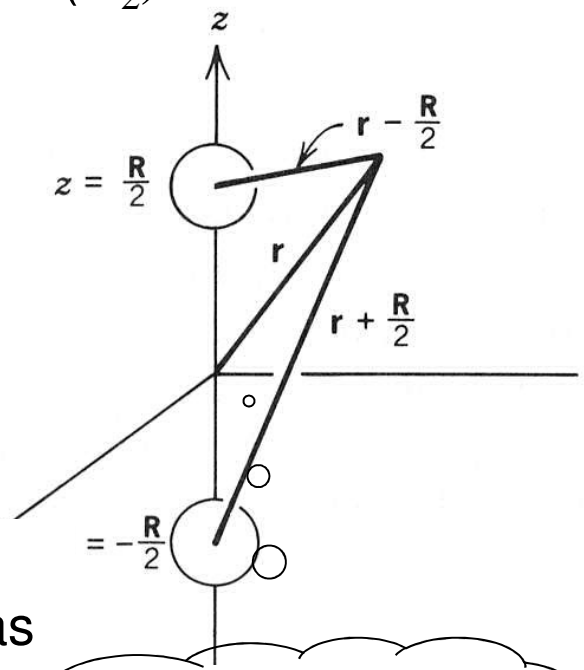
Quando os átomos se unem por compartilhamento de elétrons:

Vejamos o H: $1s^1$



Representação da molécula de Hidrogênio (H_2)

Começamos com a o sistema mais simples: H_2^+ que consiste de dois prótons (H) e apenas um elétron. Os dois prótons exercem uma repulsão coulombiana um sobre o outro e ambos exercendo uma atração coulombiana sobre o elétron.



Nesse caso vamos usar a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera os núcleos fixos, apenas os e^- se movimentam.

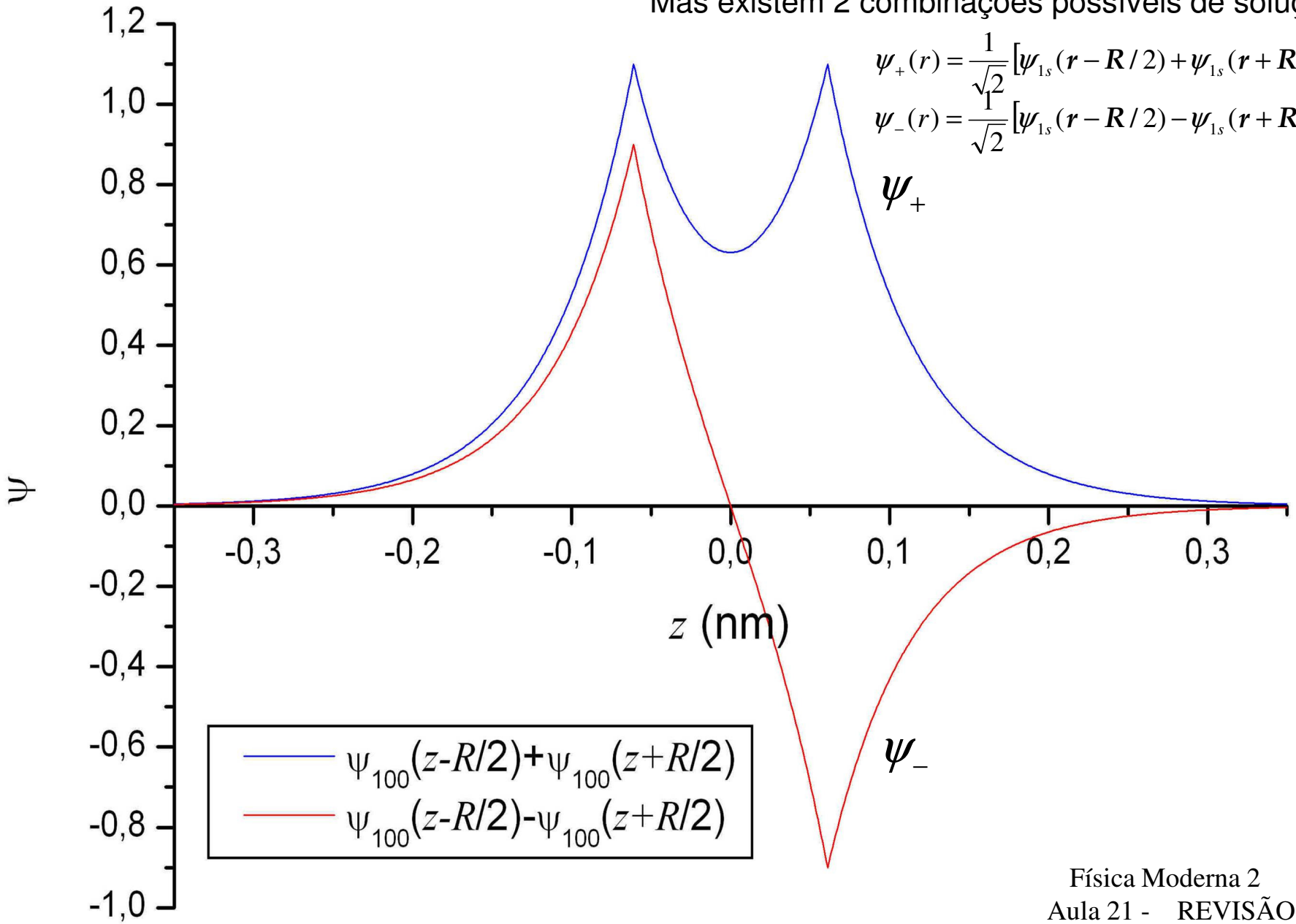
Núcleos separados por uma distância R um do outro

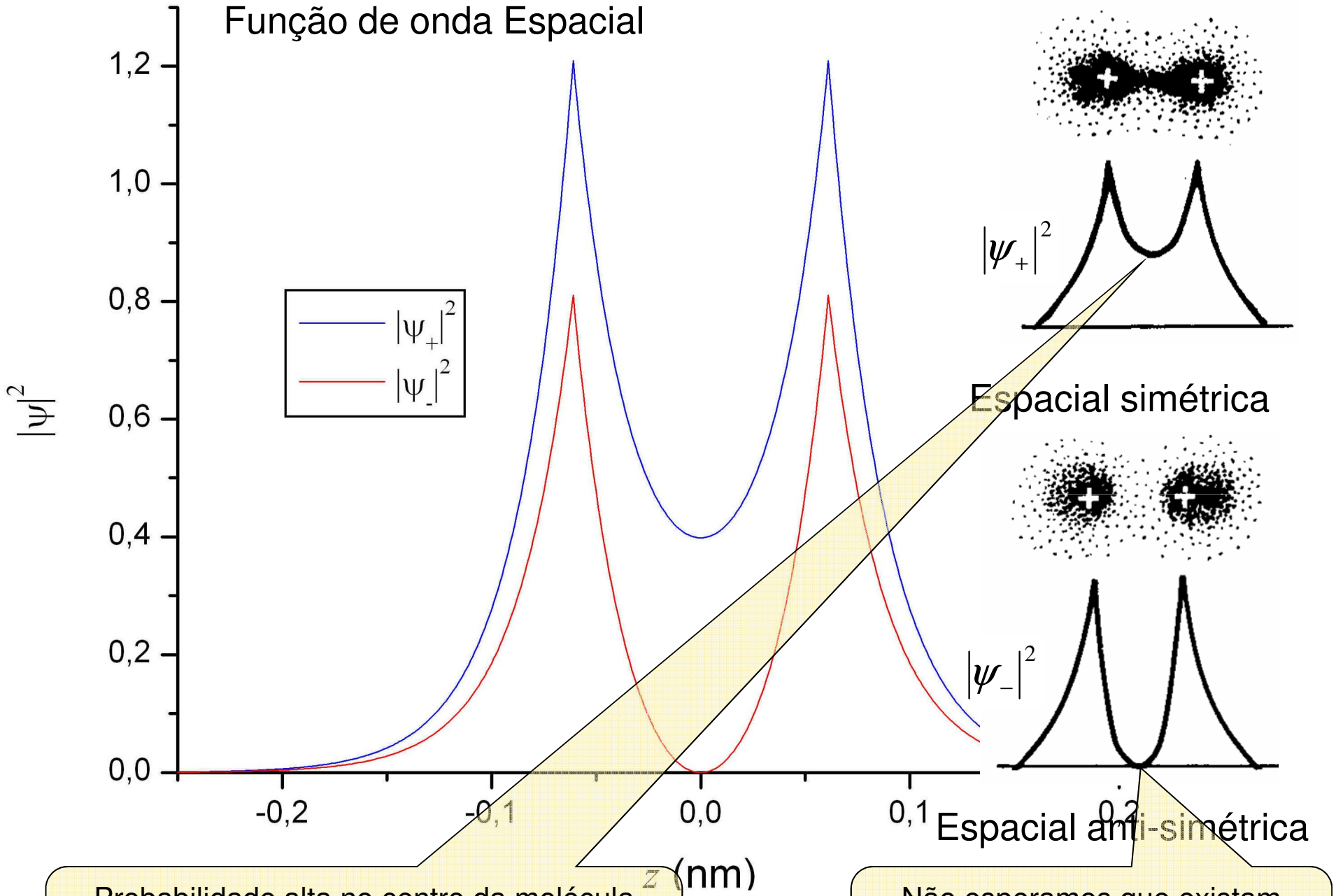
A solução do problema representado pelo potencial dos 2 prótons pode ser aproximado por uma combinação da autofunção para o e^- nas vizinhanças do próton em $z - R/2$ e da autofunção para o e^- no potencial em $z + R/2$.

Mas existem 2 combinações possíveis de soluções:

$$\psi_+(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}/2)+\psi_{1s}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}/2)\right]$$

$$\psi_-(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}/2)-\psi_{1s}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}/2)\right]$$





Probabilidade alta no centro da molécula mostra que nesta região esperamos formar uma ligação molecular estável

Não esperamos que existam moléculas estáveis com os e^- neste estado

Em resumo: dois átomos se combinam para formar uma molécula devido a força atrativa entre eles. O mecanismo de ligação em uma molécula é inicialmente devido a forças eletrostáticas entre os átomos (ou íons) Quando dois átomos estão separados por uma distância infinita, a força entre eles é zero.

A energia potencial total do sistema de dois átomos é aproximadamente dada por:

$$U = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

onde r é a distância de separação internuclear entre os dois átomos e A e B são constantes associadas as forças atrativa e repulsiva, m e n valores inteiros pequenos.

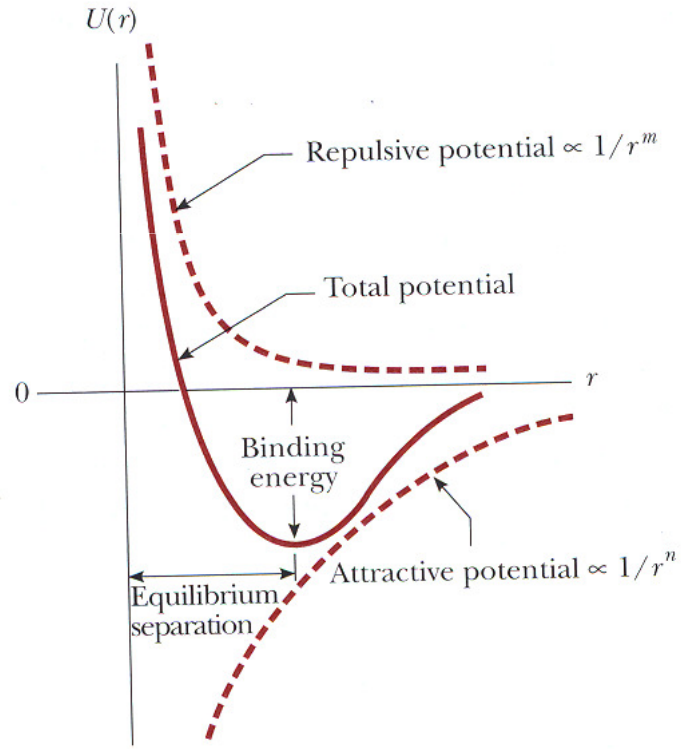
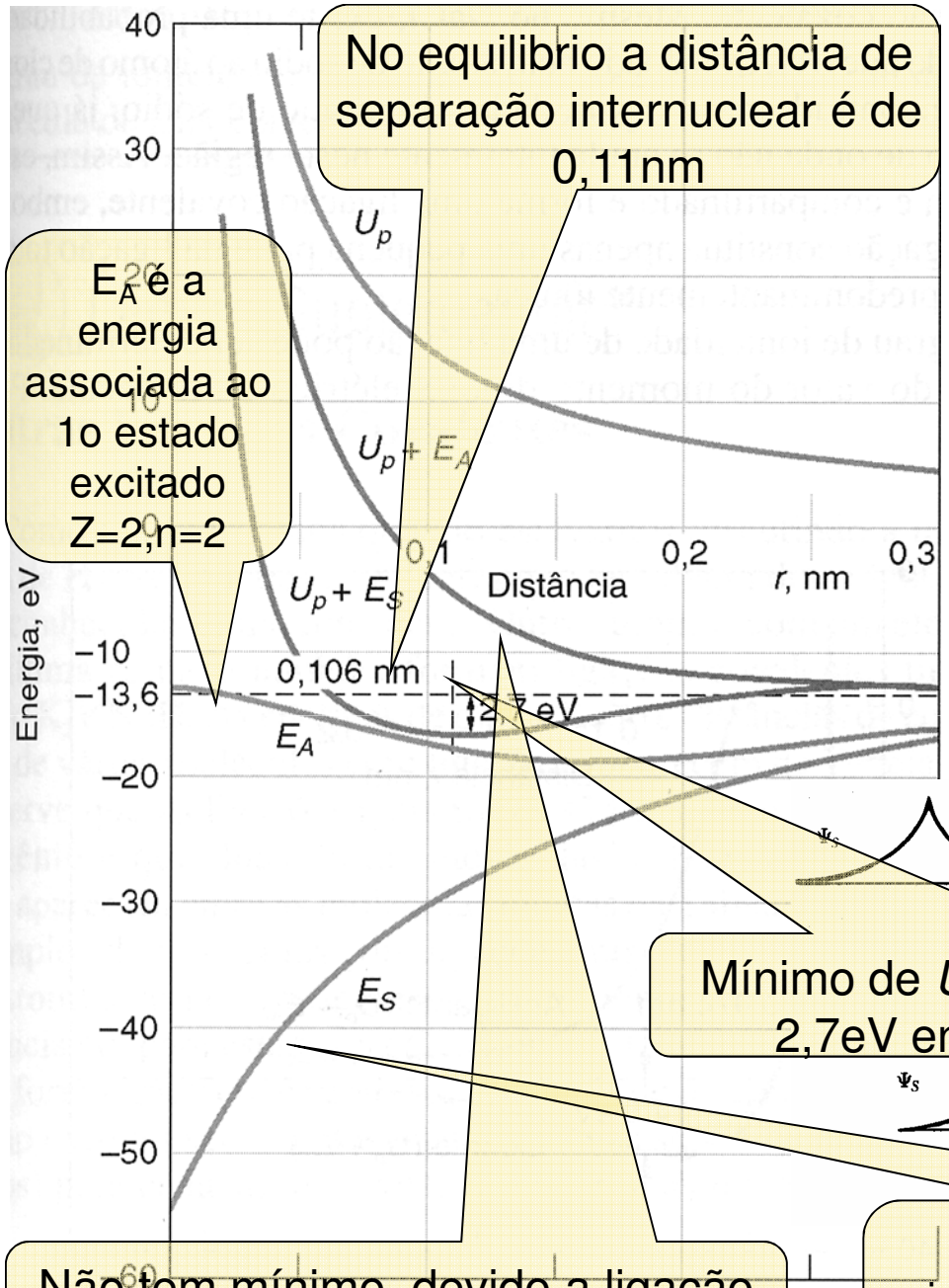


Figure 11.1 The total particle energy as a function of the internuclear separation for a system of two atoms.

O íon H2+

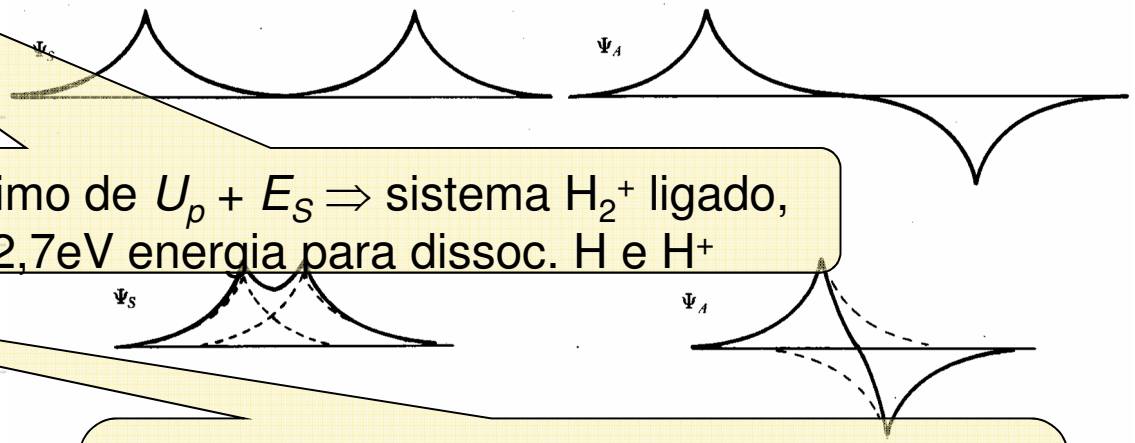
O sistema H_2^+ consiste de um H mais 1 próton, inicialmente muito afastados.

A energia do e^- no estado fundamental do H é -13,6 eV e a repulsão coulombiana entre os prótons, U_p, desprezível. Quando os prótons se aproximam, U_p aumenta, mas a mudança na energia do e^- vai depender se ele está no estado simétrico ou anti-simétrico, conforme mostra a figura abaixo.



No equilibrio a distância de separação internuclear é de 0,11nm

E_A é a energia associada ao 1o estado excitado Z=2,n=2



Mínimo de $U_p + E_S \Rightarrow$ sistema H_2^+ ligado, 2,7eV energia para dissoc. H e H^+

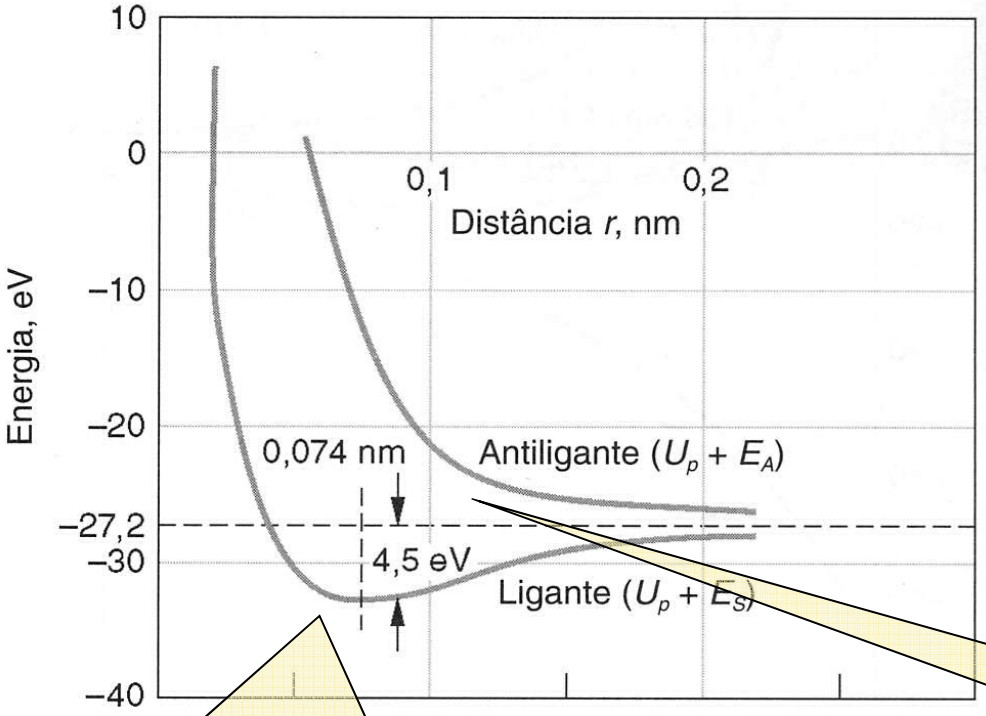
Não tem mínimo, devido a ligação do e^- no estado Ψ-(Ψ_A)

Es é a energia associada a função de onda simétrica quando r vai a zero a função de onda tende a função de onda para Z=2

$$E_s = -13.6Z^2/n^2 = -54.4eV, r \to 0, Z = 2$$

No caso da molécula H_2, com 2 e^-, a autofunção total do sistema eletrônico tem que ser anti-simétrica (espacial sim.)x(spin anti) ou (espacial anti)x(spin sim.).

O estado ligante será aquele com a função de onda espacial simétrica, que aumenta a densidade de carga negativa na região entre os prótons.



Essas ligações são denominadas ligações *s*, pois as autofunções dos e^- são autofunções *s*.

Para o H_2 a energia de ligação é de cerca de 4,5eV (-27,2-(-31,7)) e a distância de separação inter-nuclear no equilíbrio é de 0,074nm

Assim o H_2 é mais compacto e mais fortemente ligado do que H_2^+

Spins anti-paralelos e autofunção espacial simétrica → estado ligado

Spins paralelos e autofunção espacial anti-simétrica

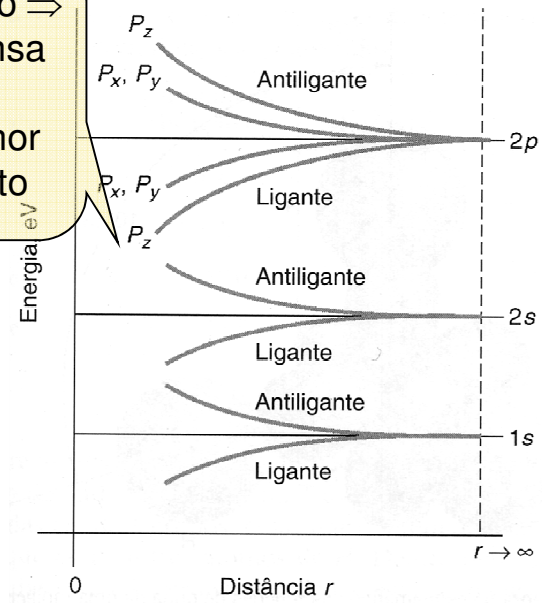
Para o H_3 : Quando os 3 átomos de H se aproximam o terceiro elétron não pode ocupar o estado 1s e ficar com o spin anti-paralelo aos outros dois elétrons, por isto tem que ocupar um estado de maior energia do tipo antiligante. Não pode existir

Ligações *p-p*

Tabela 9-4 Propriedades de algumas moléculas covalentes com ligações *pp*

	N_2	O_2	F_2
Número total de elétrons 2*p*	6	8	10
Energia de ligação (eV)	9,8	5,1	1,6
Distância de equilíbrio (nm)	0,11	0,12	0,14

Maior superposição ⇒ ligação mais intensa para P_z o que possui menor energia e portanto mais estável



N_2 (N, Z=7, $1s^2,2s^2,2p^3$) é mais estável que o O_2 (O, Z=8, $1s^2,2s^2,2p^4$) e assim por diante..

Por quê?

- A molécula N_2 possui 6 e^- no orbital 2p, suficiente para completar os orbitais ligantes p_z,p_x e p_y. Deste modo N_2 é estável e pouco reativo.

- A molécula O_2 possui 8 e^- no orbital 2p, 6e^- no orbital ligante e os outros 2 no estado antiligante p_x e p_y. Então o O_2 é menos estável (mais reativo) que o N_2

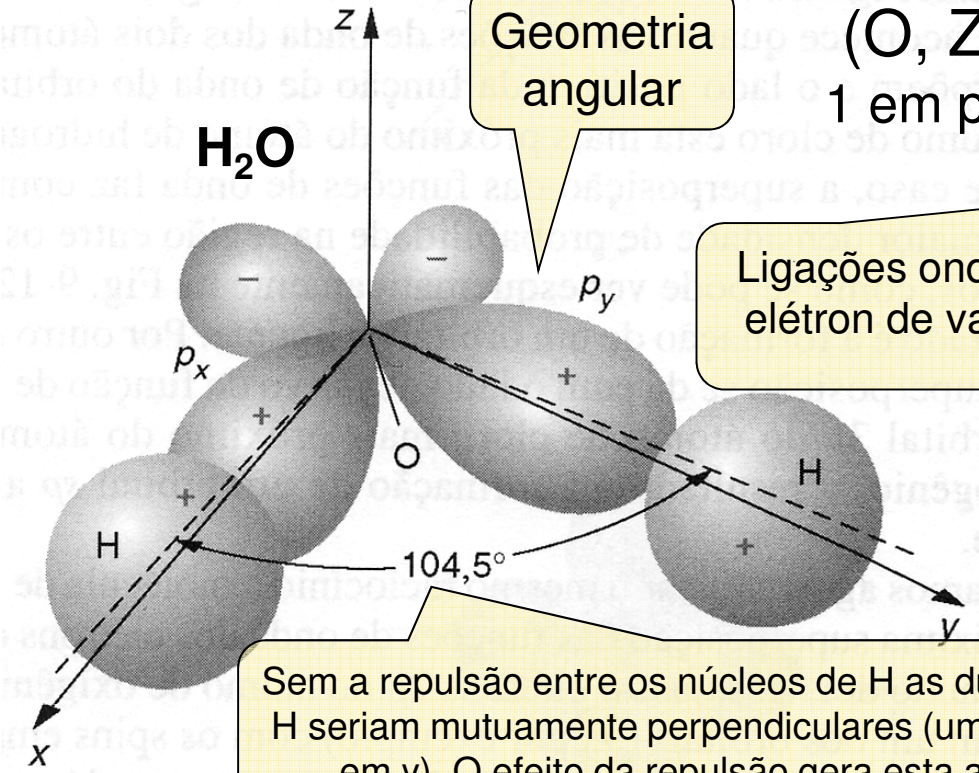
- O flúor tem 5 elétrons (10 na molécula) logo 4 estão no estado antiligante px e py. É menos estável que os outros e possuir energia de ligação de 1.6eV está sujeito a interação com fótons do visível, logo a molécula se decompõe quando exposta a luz.

Ligações *s-p* direcionais

(O, Z=8, $1s^2,2s^2,2p^4$) , 2 em pz, 1 em px e 1 em py se ligam com H (no orb. s)

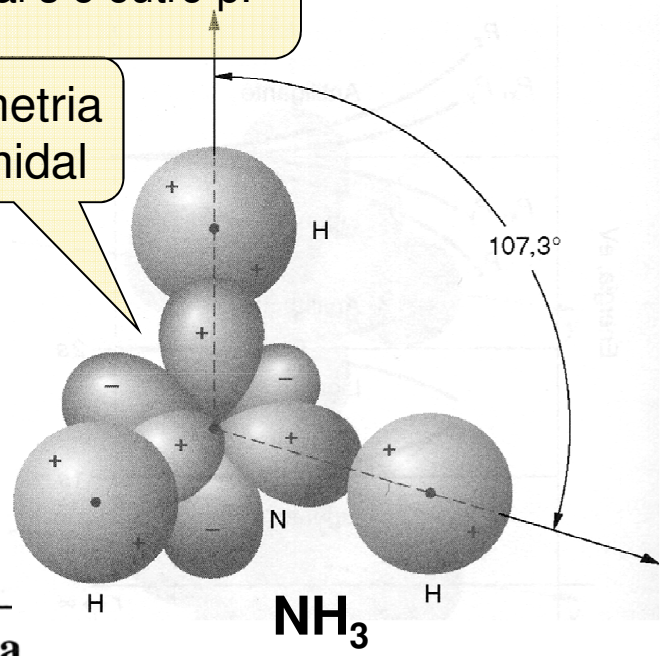
Geometria angular

Ligações onde um dos átomos possui um elétron de valência no orbital s e outro p.



Sem a repulsão entre os núcleos de H as duas ligações O-H seriam mutuamente perpendiculares (uma em x e outra em y). O efeito da repulsão gera esta angulação .

Geometria piramidal



N, Z=7, $1s^2,2s^2,2p^3$, os $3e^-$ desemparelhados que se unem aos átomos de H, forma a estrutura tridimensional devido a repulsão entre os H temos um θ=107,3

Tabela 9-6 Ângulos entre as ligações de várias moléculas poliatômicas com ligações *sp* dirigidas

Molécula	Ângulo da ligação (°)	Molécula	Ângulo da ligação (°)
H_2O	104,5	NH_3	107,3
H_2S	93,3	PH_3	93,3
H_2Se	91,0	AsH_3	91,8
H_2Te	89,5	SbH_3	91,3

Covalente/Iônica ?

Moléculas formadas por dois átomos idênticos: H_2, N_2 e O_2, apresentam ligações puramente covalentes, devido à simetria entre as distribuições de carga presentes nos 2 átomos.

Moléculas heteroatômicas, devido às diferenças entre os potenciais coulombianos, as ligações são uma mistura de iônica e covalente. Mesmo nas ligações iônicas típicas, como NaCl, há uma fração covalente, pois o e^- "cedido" tem probabilidade não nula de ser achado no Na.

O grau de "ionicidade" de uma molécula pode ser determinado pelo seu momento de dipolo elétrico. $p_{\text{ion}} = er_0$, onde r_0 é a distância de equilíbrio entre os íons.

Exemplo NaCl: se a ligação fosse puramente iônica, o centro das cargas positivas estaria nos íons de Na^+ e o centro das negativas estaria nos íons de Cl^- mas temos $p_{\text{ion}} = 3{,}78\text{x}10^{-29}$ C.m (r_0 = 0, 24 nm)
No entanto, o valor medido é: $p_{\text{exp}} = 3{,}00\text{x}10^{-29}$ C.m.
Dessa forma, podemos definir o grau de ionicidade como a razão:

$$\frac{p_{\text{exp}}}{p_{ion}}$$

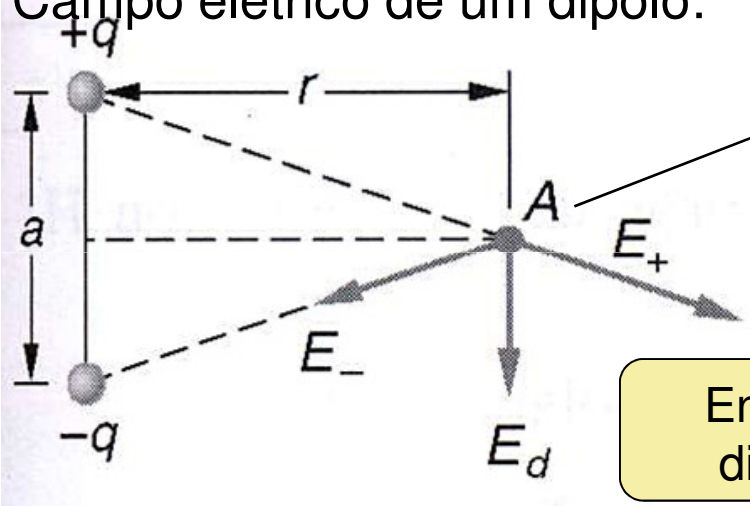
3,00/3,78 = 0,79 (x100) = 79 % iônica.
Portanto deve ser 21 % covalente.

Ligações de van der Waals (dipolo–dipolo)

J. D. van der Waals (1873): moléculas próximas deveriam estar sujeitas a uma força de origem eletrostática. Mesmo átomos que não formam ligações iônicas ou covalentes estão sujeitos a esse tipo de força.

T baixa substâncias onde os efeitos da agitação térmica possam ser desprezados ⇒ líquidos e depois sólidos (não o He).

Campo elétrico de um dipolo:



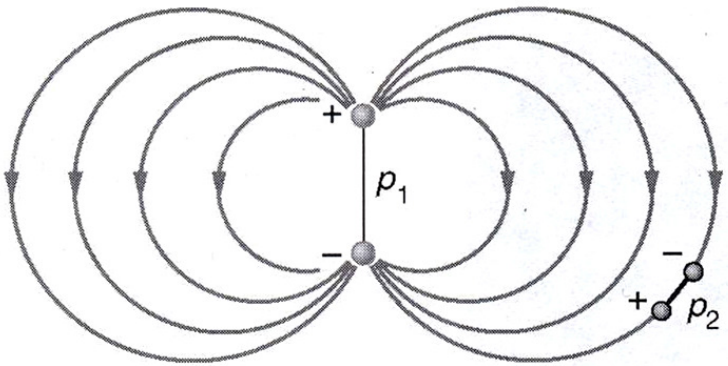
$$\vec{E}_d = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{\vec{p}}{r^3} - \frac{3(\vec{p}\cdot\vec{r})}{r^5}\vec{r}\right]$$

|p|=qa módulo dipolo elétrico

$$\text{Se } r >> a \Rightarrow E_d = \frac{kqa}{r^3} = \frac{kp}{r^3}$$

Campo produzido cai com $1/r^3$ muito + rápido que a força Coulombiana

Energia potencial do segundo dipolo no campo devido a p_1



$$U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_d \Rightarrow \vec{F} = -\vec{\nabla} U \propto \frac{1}{r^4}$$

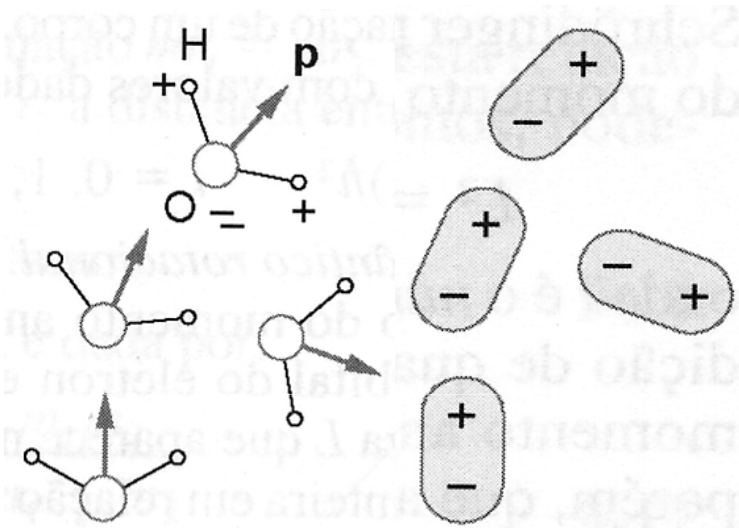
Força entre os dipolos é proporcional a $1/r^4$. Força é atrativa (F negativa) relativamente fraca e de curto alcance

Moléculas polares:

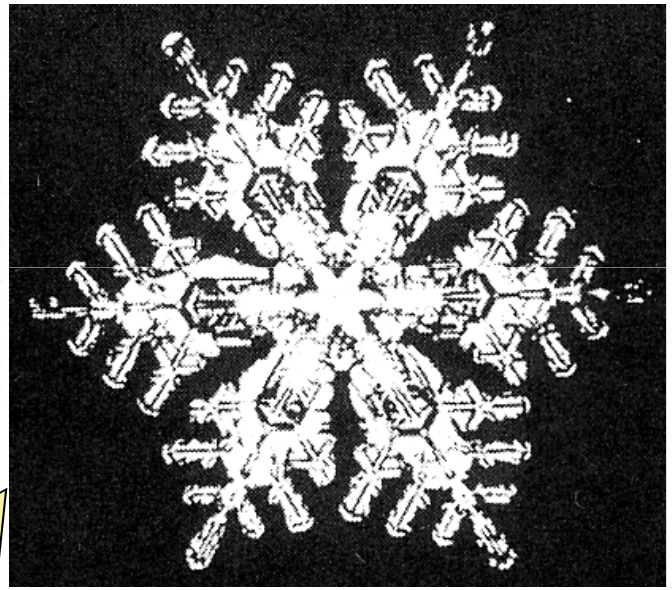
Moléculas que possuem momentos dipolares elétricos permanentes
$\Rightarrow$ H_2O e NaCl atraem outras moléculas polares

Água:

Molécula é eletricamente neutra, parcialmente iônica e os e^- tendem a se concentrar nas vizinhanças do átomo de O (extremidade negativa do dipolo e os dois prótons a extremidade positiva)



Há uma atração elétrica entre as moléculas e as moléculas próximas



Dipolos induzem organização

A energia de ligação resultante é ~0,5eV por molécula. Isto corresponde a 10% da energia de ligação H-OH, mas esta força dipolo-dipolo faz com que as moléculas de H_2O se condensem para formar o gelo (simetria hexagonal dos flocos de neve).

Moléculas apolares

A molécula pode ser polarizada pelo campo de uma molécula polar e adquirir um momento de dipolo induzido, e ser atraída pela molécula polar.

Dipolo induzido: $\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E}_d$

Indução é proporcional ao campo externo

Constante característica da molécula apolar → polarizabilidade

A energia potencial de interação:

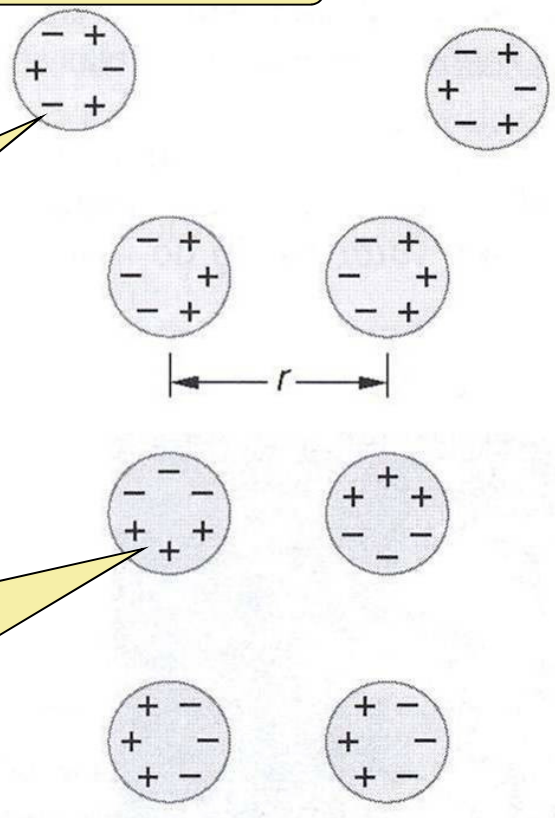
$$U = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_d = -\alpha E_d^2 = -\alpha k^2 p_1^2 / r^6$$

$$\Rightarrow \vec{F} = -\vec{\nabla} U \propto \frac{1}{r^7}$$

Distribuição aleatória com média nula

Energia negativa e a força atrativa de curtíssimo alcance. Força de atração entre as moléculas apolares ---- Força de van der Walls

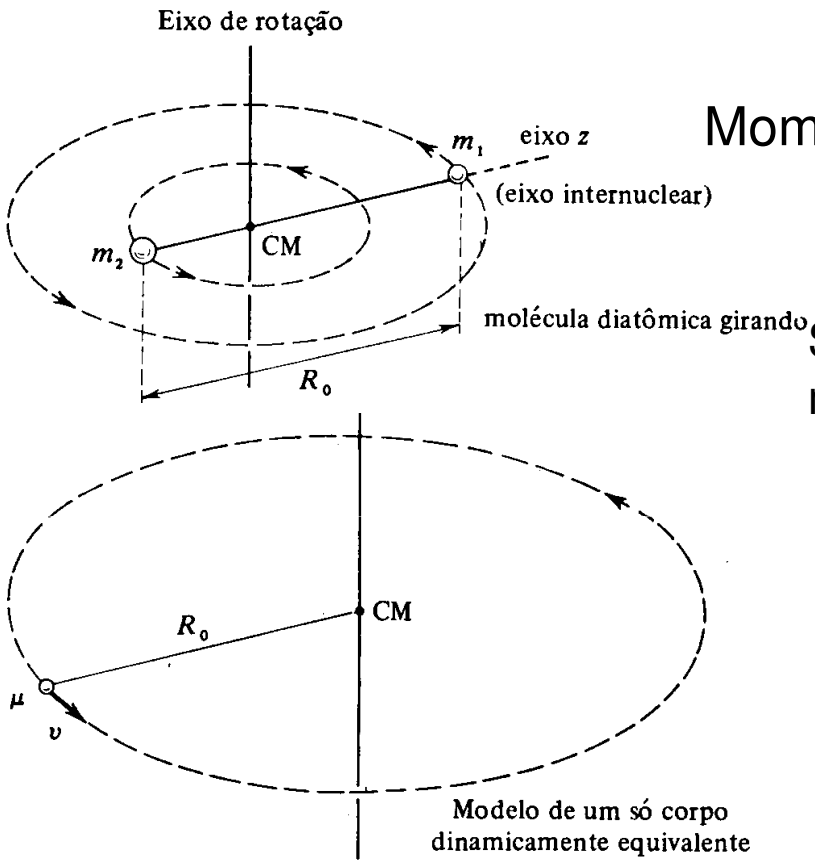
Correlação com moléculas próximas, força de dipolo-dipolo



Níveis Moleculares

As moléculas também emitem radiação eletromagnética pois sofrem transições de estados excitados para estados de menor energia

Rotacionais:



$$v_1 = \omega r_1 \quad \text{e} \quad v_2 = \omega r_2$$

Momento angular: $L = m_1 v_1 r_1 + m_2 v_2 r_2 = \left(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2\right)$

$$L = I\omega$$

I momento de inércia e ω é a velocidade angular

Se o eixo de rotação passa pelo centro de massa, temos: $m_1 r_1 = m_2 r_2$ e podemos escrever:

$$R_0 = r_1 + r_2 = \left(\frac{m_2}{m_1} + 1\right) r_2 = \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) r_1$$

E o momento de inércia: $I = \mu R_0^2$

A energia cinética de rotação:

$$E_r = \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2 + \tfrac{1}{2} m_2 v_2^2 = \tfrac{1}{2} I\omega^2 = L^2 / 2I$$

MQ $\Rightarrow L^2 = r(r+1)\hbar^2$, com r = 0, 1, 2, 3,...

quantizado! E r é o no. quântico rotacional

Então: $E_r = \dfrac{\hbar^2}{2I} r(r+1)$

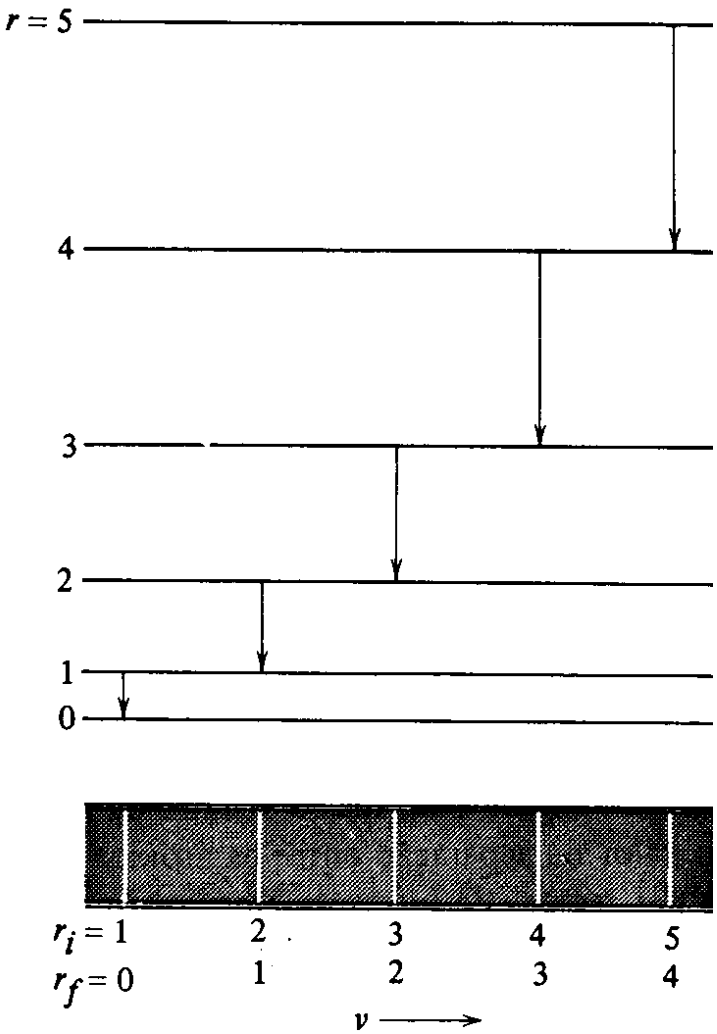
Os níveis de energia rotacionais de uma molécula

Rotacionais

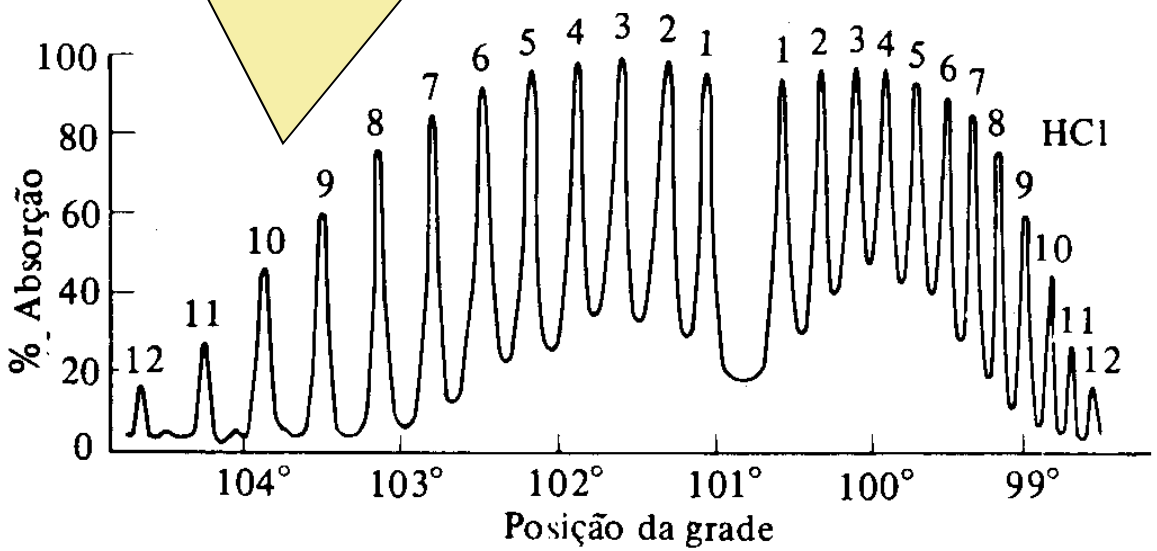
$$\Delta E_r = E_r - E_{r-1} = \frac{\hbar^2}{2I}\left[r(r+1)-(r-1)r\right] = \frac{\hbar^2}{I} r$$

As variações de energia crescem com r

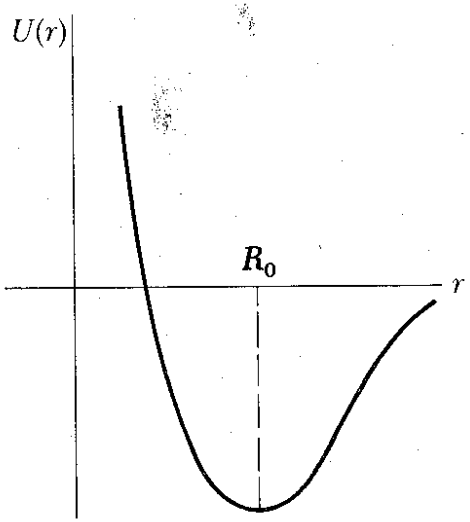
$$\Delta E_r = hf \Rightarrow \frac{\hbar^2}{I} r = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{2\pi Ic} r, \qquad \frac{\hbar^2}{I} \approx 10^{-3} - 10^{-4}\ \text{eV}$$

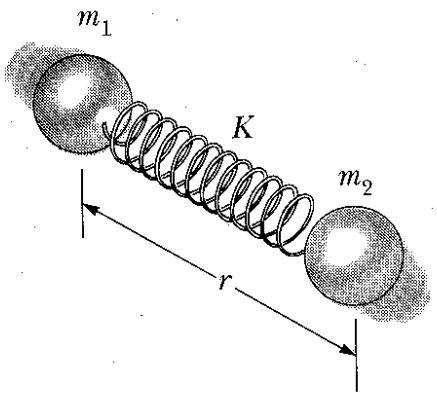


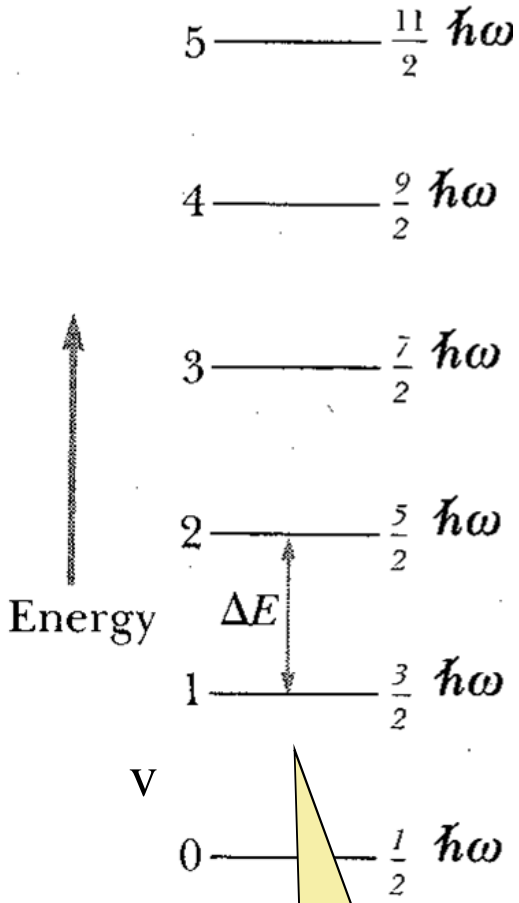
Espectro de absorção rotacional do HCl gasoso, os picos são duplos pela existência de dois isótopos, ^{35}Cl e ^{37}Cl (momento de inércia ligeiramente diferentes) cada pico corresponde a um r. A intensidade das linhas aumenta com r pequeno e diminui com r grandes



Vibracionais







ξ_1 e ξ_2 são os deslocamentos do equilíbrio de m_1 e m_2, respectivamente. O deslocamento efetivo "da mola" é dado por: $\xi_1 - \xi_2 = \xi$. Assim a energia potencial elástica do par é: $U = ½K(\xi_1 - \xi_2)^2 = ½K\xi^2$. A energia cinética, no centro de massa, é:

$$E_{C_v} = p_1^2\left(\frac{1}{2m_1} + \frac{1}{2m_2}\right) = \frac{p_1^2}{2\mu}$$

. Resolvendo a eq. de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \tfrac{1}{2}K\xi^2\psi = E_v\psi$$

(oscilador unidimensional), temos:

$$\boxed{E_v = (v + ½)\hbar\omega}$$

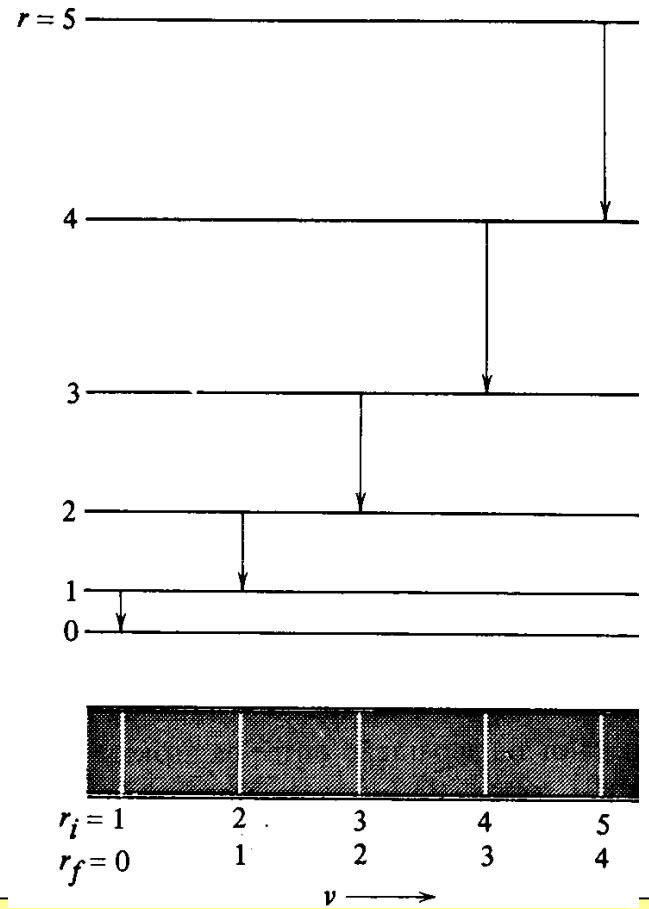
, com v = 0, 1, 2, 3,... e $\omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

Os níveis de energia são igualmente espaçados

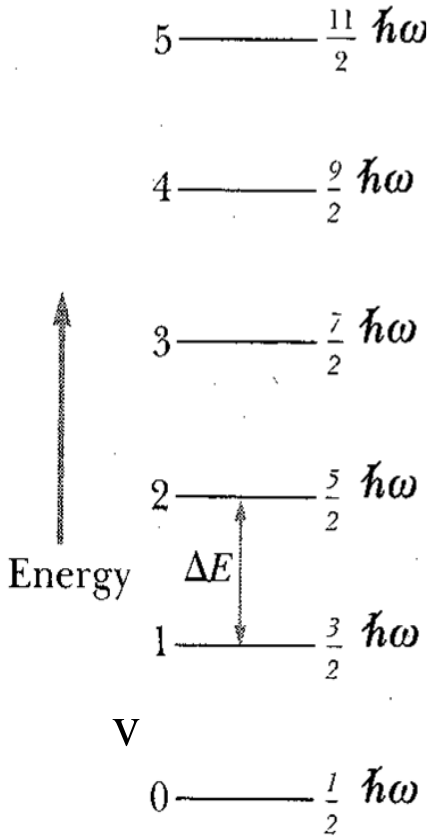
$$\Delta E = \hbar\omega$$

Valor típico: $\hbar\omega \approx 0{,}04$ eV (NaCl).

Rotacionais e Vibracionais



As energias dos estados rotacionais são muito menores que as energias dos estados eletrônicos (1eV). Para o O_2 é ~ 2,59 x10^{-4} eV. Também são pequenas em comparação com a energia térmica kT~ 0.025eV. Nas temperaturas normais uma molécula pode ser excitada por colisões com outras moléculas para níveis de energia rotacionais mais elevados



A energia típica das transições entre estados vibracionais ~0,2 eV, isto é 1000x maior que a energia rotacional e 8x maior que a energia térmica (T_{amb}) o que significa que os estados vibracionais não são facilmente excitados por colisões em T_{amb}. A maioria das moléculas se encontram no estado vibracional de menor energia

Espectros moleculares

$$E_{r+\mathrm{v}} = \frac{\hbar^2}{2I}\left[r(r+1)\right] + \left(\nu + \tfrac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

Transições ópticas (emissão ou absorção de fótons) entre os níveis E_1 e E_2:

$f = |E_2 - E_1|/h$ ou $\Delta E = \pm hf$.

Regras de seleção continuam valendo:

$\Delta r = \pm 1$ e $\Delta \mathrm{v} = \pm 1$.

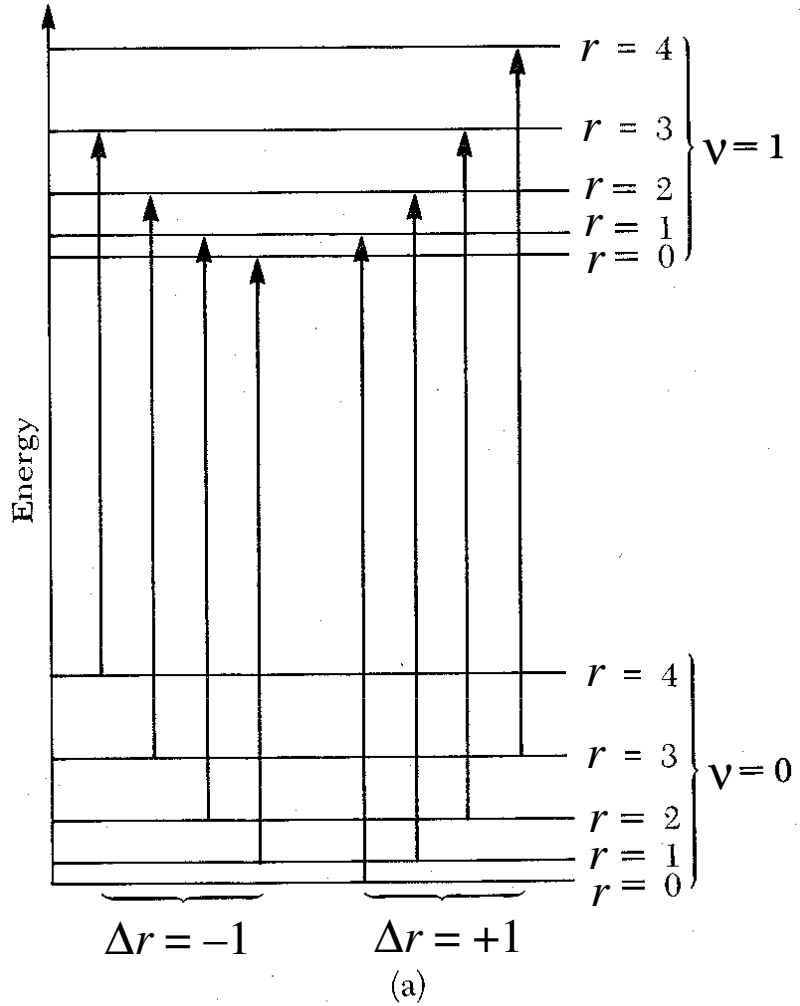
Portanto não existem transições puramente rotacionais (pois $\Delta \mathrm{v} = 0$) nem puramente vibracionais (pois $\Delta r = 0$).

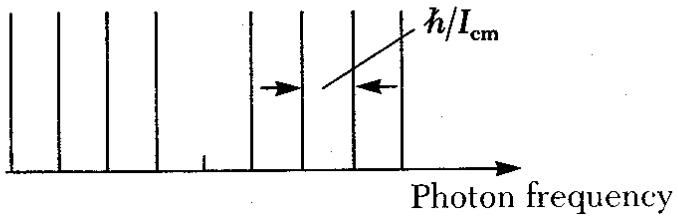
$$\Delta E = \hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2I}2(r+1), \text{ com } r = 0, 1, 2, \ldots$$

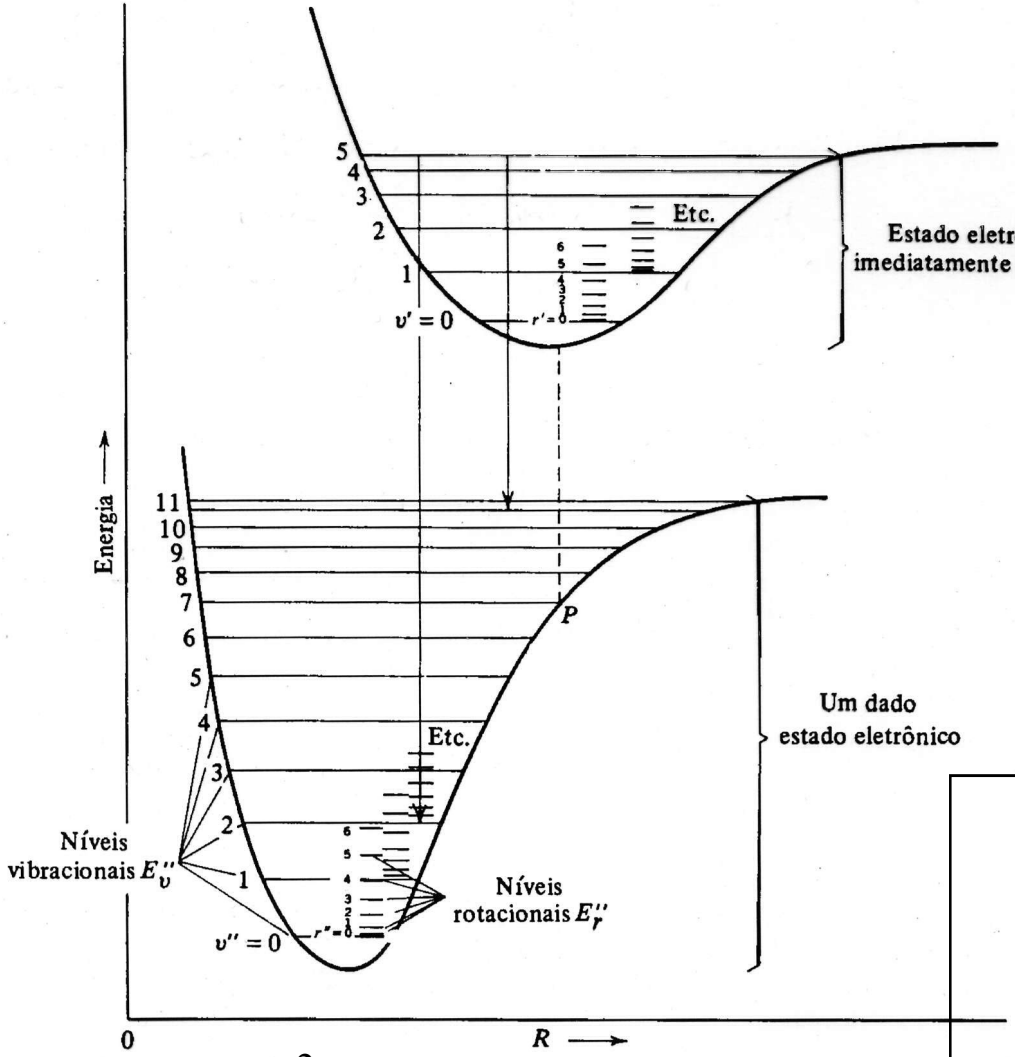
para $(\Delta r = +1)$

$$\Delta E = \hbar\omega - \frac{\hbar^2}{2I}2r, \text{ com } r = 1, 2, 3, \ldots$$

para $(\Delta r = -1)$







Níveis de energia eletrônicos, vibracionais e rotacionais de uma molécula diatômica

Em T_{amb}, as energias dos estados vibracionais são muito maiores que a energia térmica kT, logo a maioria das moléculas se encontra no estado vibracional de menor energia v=0, e como as energias rotacionais são muito menores que kT o que faz que com muitos estados de diferentes energias sejam populados por moléculas

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I}\left[r(r+1)\right] + \tfrac{1}{2}\hbar\omega$$

v=1 e r+1

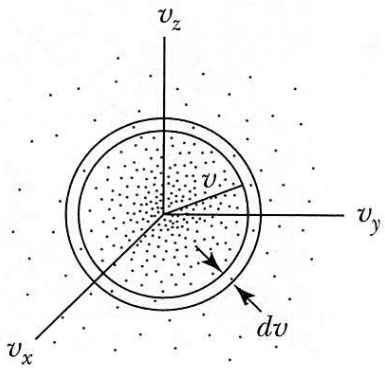
$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I}\left[(r+1)(r+2)\right] + \tfrac{3}{2}\hbar\omega$$

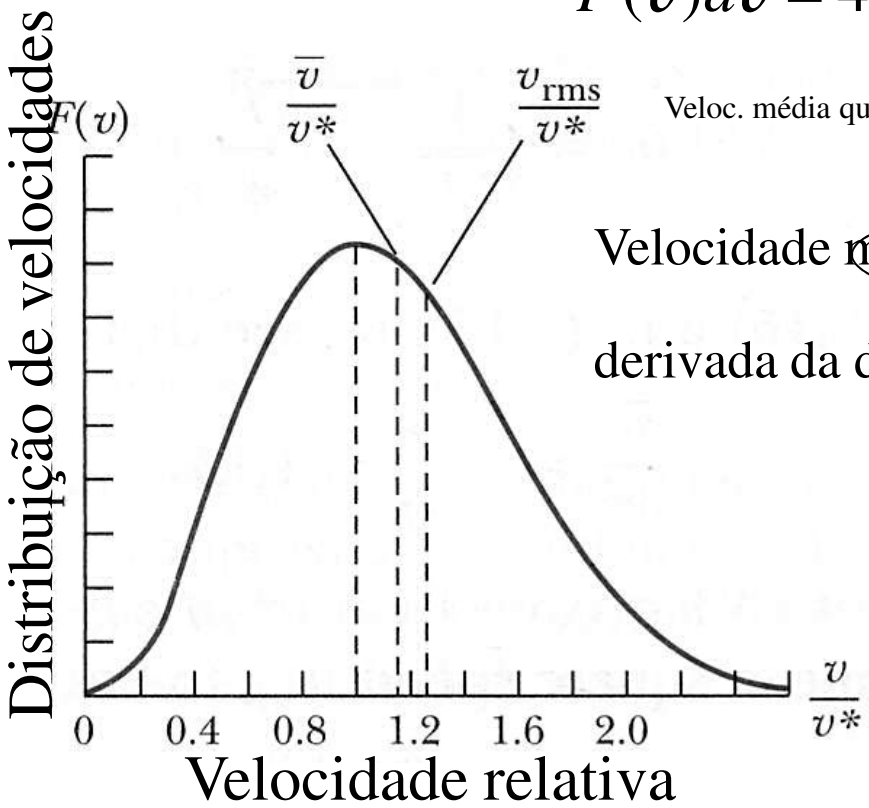
v=1 e r-1

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I}\left[(r(r-1)\right] + \tfrac{3}{2}\hbar\omega$$

Distribuição de Maxwell de velocidades

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





Veloc. média quadrática

Função é máxima

Velocidade mais provável, v^*, $\Rightarrow$ ponto em que a derivada da distribuição é nula:

$$v^* = \sqrt{\frac{2}{\beta m}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

A energia cinética de uma molécula que se move com a velocidade mais provável é exatamente 2/3 da energia cinética média:

$$E_K^* = \frac{1}{2} m (v^*)^2 = kT$$

Nessa distribuição (que não é mais centrada em 0), a velocidade média é:

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

$$v_{rms} = \left(\overline{v^2}\right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \Rightarrow \frac{v_{rms}}{v^*} = \sqrt{\frac{3}{2}} \approx 1{,}22 \qquad \frac{\bar{v}}{v^*} = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \approx 1{,}13$$

Resumidamente

As diferentes distribuições podem ser escritas como:

Distribuição de Boltzmann $$f_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

Distribuição de Bose $$f_{BE}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$$

Distribuição de Fermi: $$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\alpha} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}$$ $\varepsilon_F = -\alpha kT$

Onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura de equilíbrio do sistema e

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

$\Rightarrow e^{-\alpha} << 1$ pode utilizar Boltzmann.

$\Rightarrow e^{-\alpha} >> 1$ Boltzmann.

O caso de 2 bósons

A autofunção simétrica (indistinguibilidade) é dada por:

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

2 partículas no mesmo estado $\Rightarrow$ basta fazer $\alpha \rightarrow \beta$ igual a n:

$$\psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_n(1)\psi_n(2) + \psi_n(1)\psi_n(2)\right] = \frac{2}{\sqrt{2}}\psi_n(1)\psi_n(2) = \sqrt{2}\psi_n(1)\psi_n(2)$$

Portanto a probabilidade de encontrar as partículas é:

$$P_S = \psi_S^*\psi_S = |\psi_S|^2 = 2\psi_n^*(1)\psi_n^*(2)\psi_n(1)\psi_n(2) = 2|\psi_n(1)|^2|\psi_n(2)|^2$$

$$\Rightarrow \quad P_S = 2P_{\text{clássica}}.$$

Assim, se já existirem n bósons no estado, a probabilidade de entrar mais 1 sofre um reforço de $(1 + n)P_1$. A presença de um bóson em um estado quântico aumenta a probabilidade e um bóson idêntico ocupar o mesmo estado : é como se um bóson atraísse outros bóson para o mesmo estado

O caso de 2 férmions

A autofunção anti-simétrica (indistinguibilidade) é dada por:

$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) - \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\right]$$

2 partículas no mesmo estado $\Rightarrow$ basta fazer $\alpha \rightarrow \beta$ igual a n:

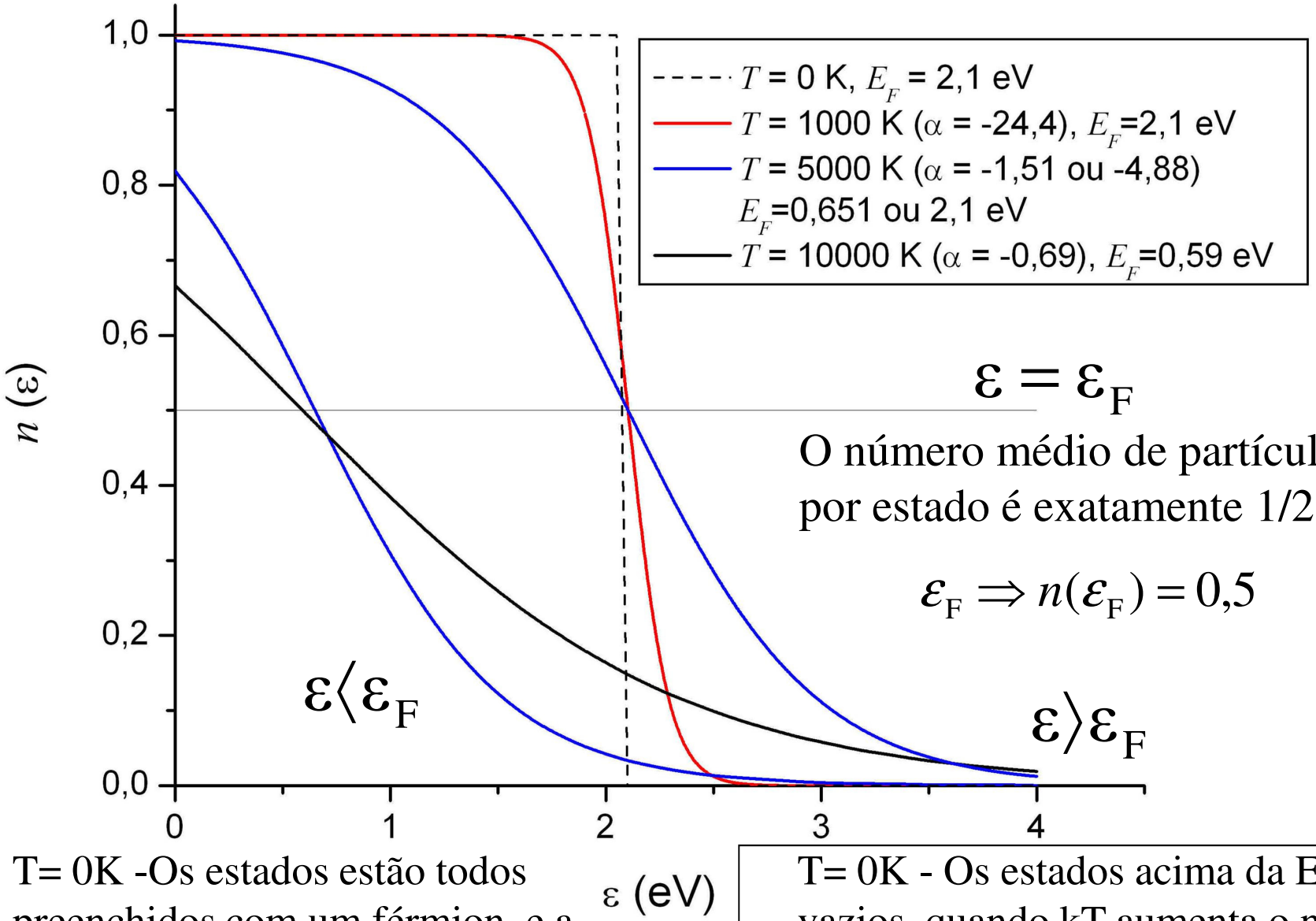
$$\psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_n(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_n(2)\right] = 0$$

Portanto a probabilidade de encontrar as partículas é zero:

$$P_A = \psi_A^* \psi_A = \left|\psi_A\right|^2 = zero$$

A presença de um férmion em um estado quântico impede que um férmion idêntico ocupe o mesmo estado $\longrightarrow$ é como se os férmions se repelissem

Distribuição de Fermi



O número médio de partículas por estado é exatamente 1/2

$$\varepsilon_F \Rightarrow n(\varepsilon_F) = 0{,}5$$

T= 0K -Os estados estão todos preenchidos com um férmion, e a energia de fermi e dada pela energia do ultimo estado quântico preenchido

T= 0K - Os estados acima da EF estão vazios, quando kT aumenta o número médios de partículas por estado é muito menor que um

Modelo de elétrons livres em um metal

Considerarmos o e^- em um poço 3D (limites da rede cristalina)

Número de estados (2 estados de spin em cada nível):

4x2

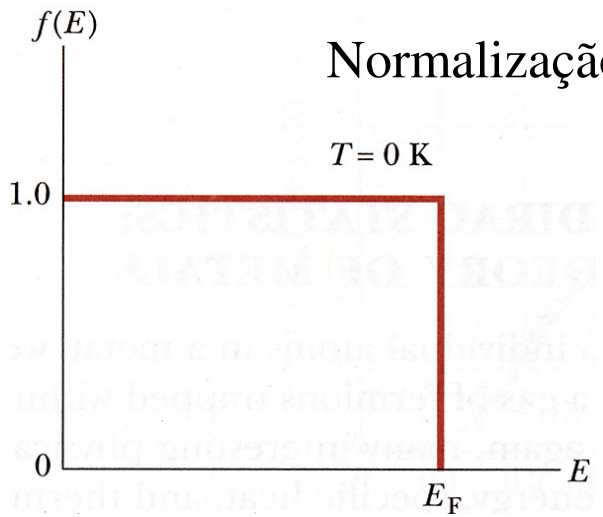
$$g(E)dE = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE$$

Ocupação dos estados (distribuição de Fermi):

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

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

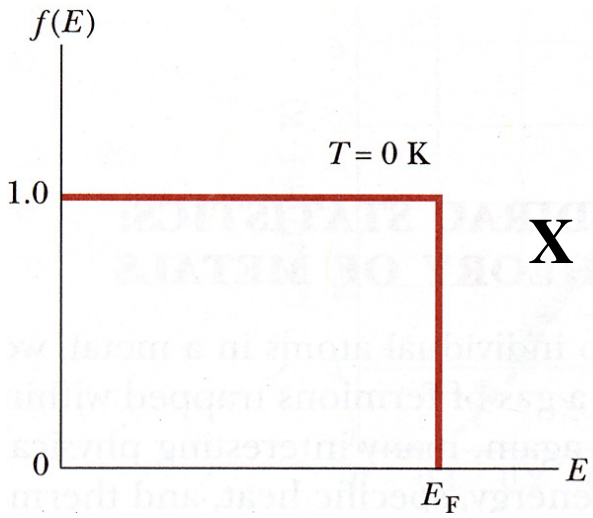
$$n(E) = f(E)g(E)dE = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$



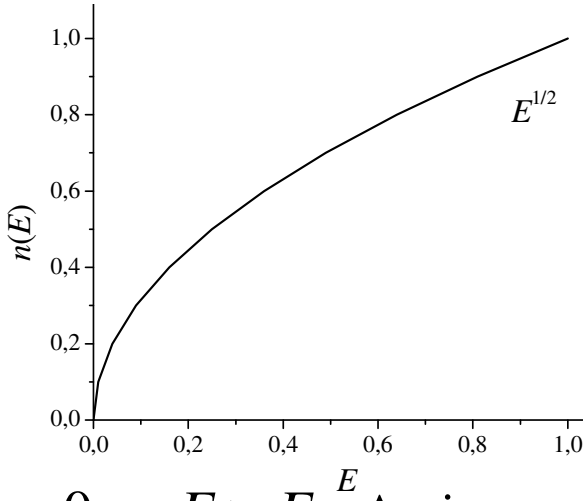
Normalização: se $T = 0$ K $\Rightarrow$ estados populados só até $E_F \Rightarrow$

$\Rightarrow f(E) = 1$, se $E < E_F$ e

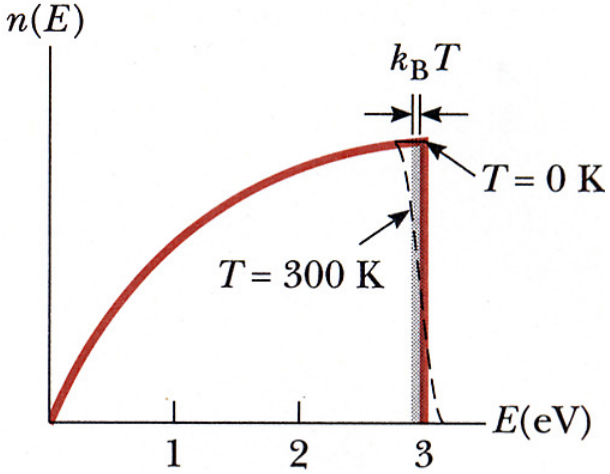
$f(E) = 0$, se $E > E_F$.



X



=



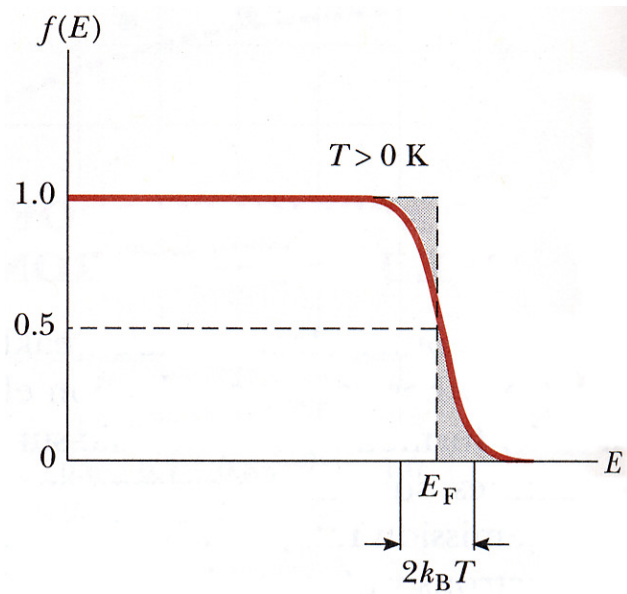
$f(E) = 1$, se $E < E_F$ e $f(E) = 0$, se $E > E_F$. Assim:

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

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

Expressão define E_F em $T = 0$ K

Temos 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 $n(E) = ½$; à medida que T aumenta, E_F diminui.



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

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

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

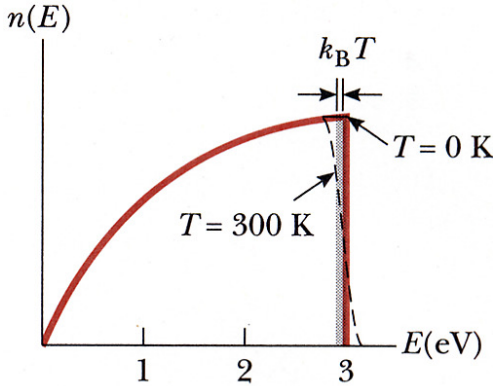
Notem que, mesmo em $T = 0$ K, o último férmion adicionado, aquele com energia E_F, tem velocidade dada por:

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

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!).

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

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:

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

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

Constante >1

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

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

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

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

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

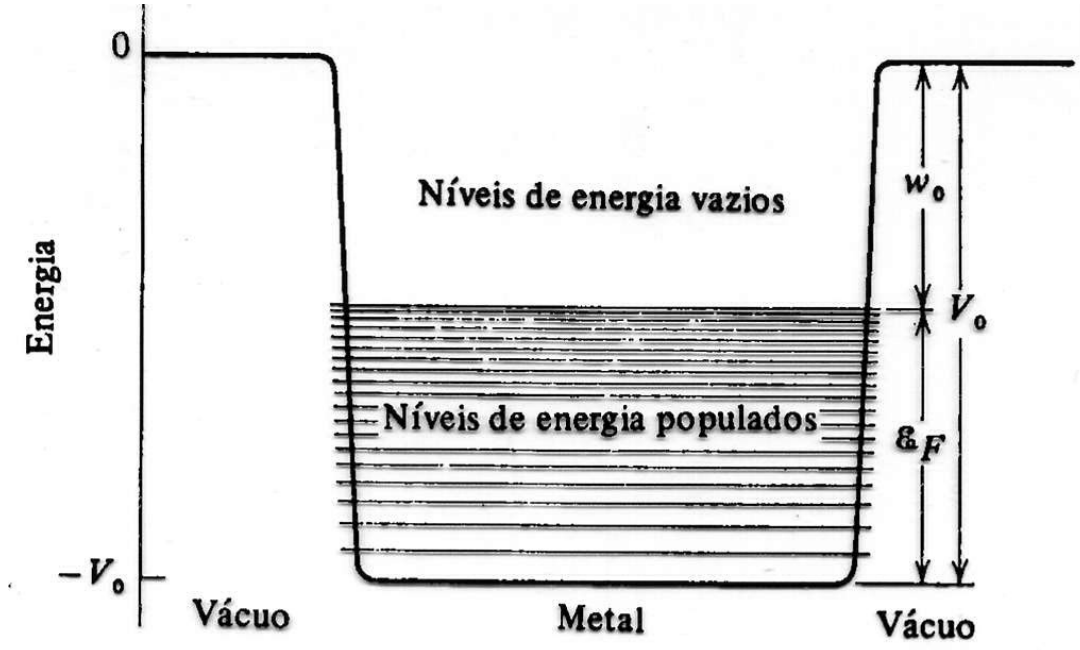
$+ \longrightarrow$ férmions
$- \longrightarrow$ bósons

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

Elétrons livres em um metal – final

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 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: $V_0 = E_F + W$.

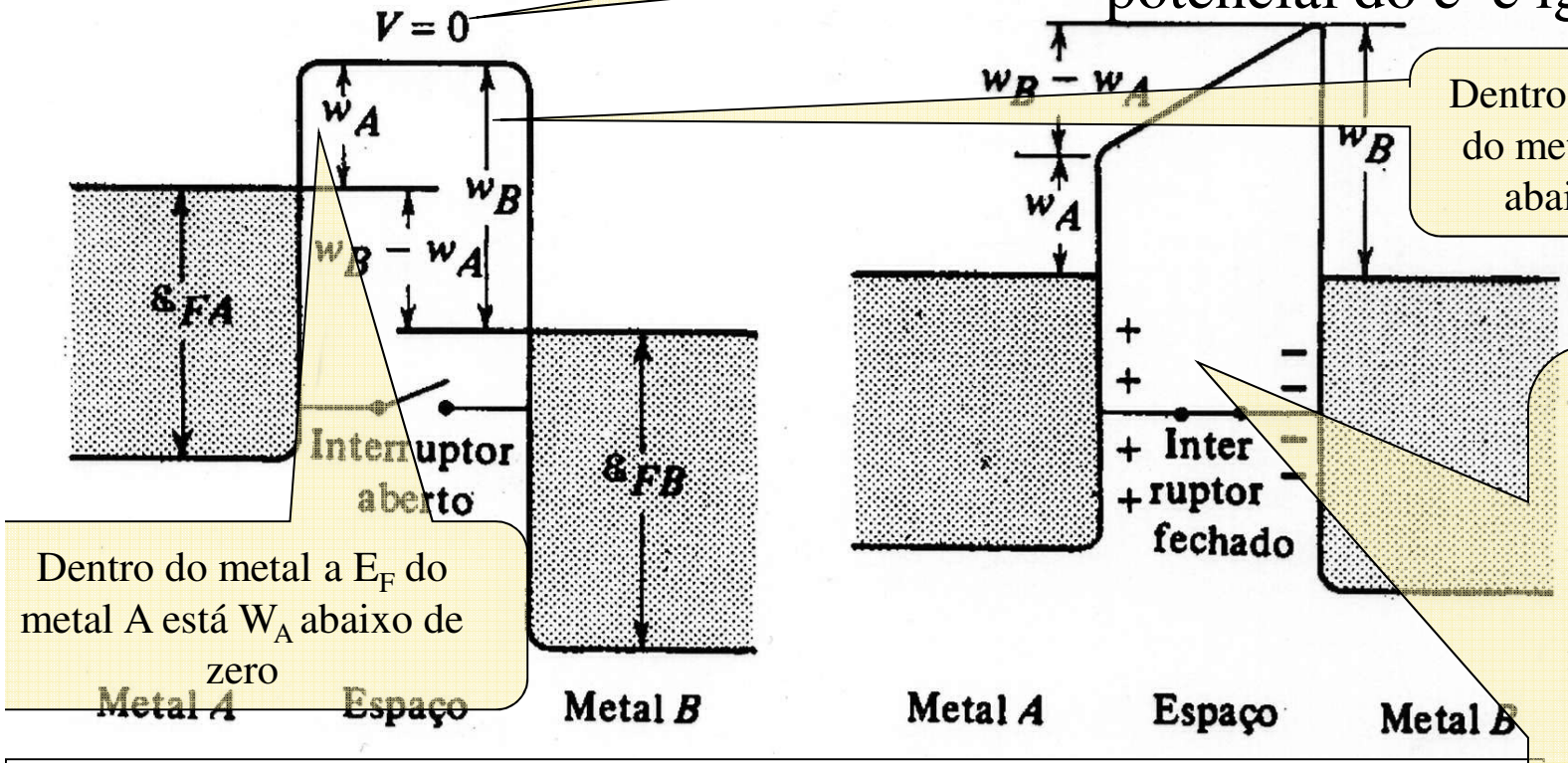
Com esse modelo podemos entender fenômenos como o potencial de contato entre metais e a emissão termiônica (processo de emissão de elétrons de um filamento aquecido)

Para a Ag W=4,7eV E_F=5,5eV de tal modo que V_o=10,2 eV.

Para a maioria dos metais V_o está entre 5 e 15eV

Potencial de contato

Fora do metal a energia potencial do e⁻ é igual a zero



Dentro do metal a E_F do metal B está W_B abaixo de zero

Dentro do metal a E_F do metal A está W_A abaixo de zero

Conectando os metais, os e- mais energéticos de A vão fluir para B enchendo os níveis de energia , até o equilíbrio. O metal A fica positivo e o B negativo aparece então uma ddp de $(W_B-W_A)/e$

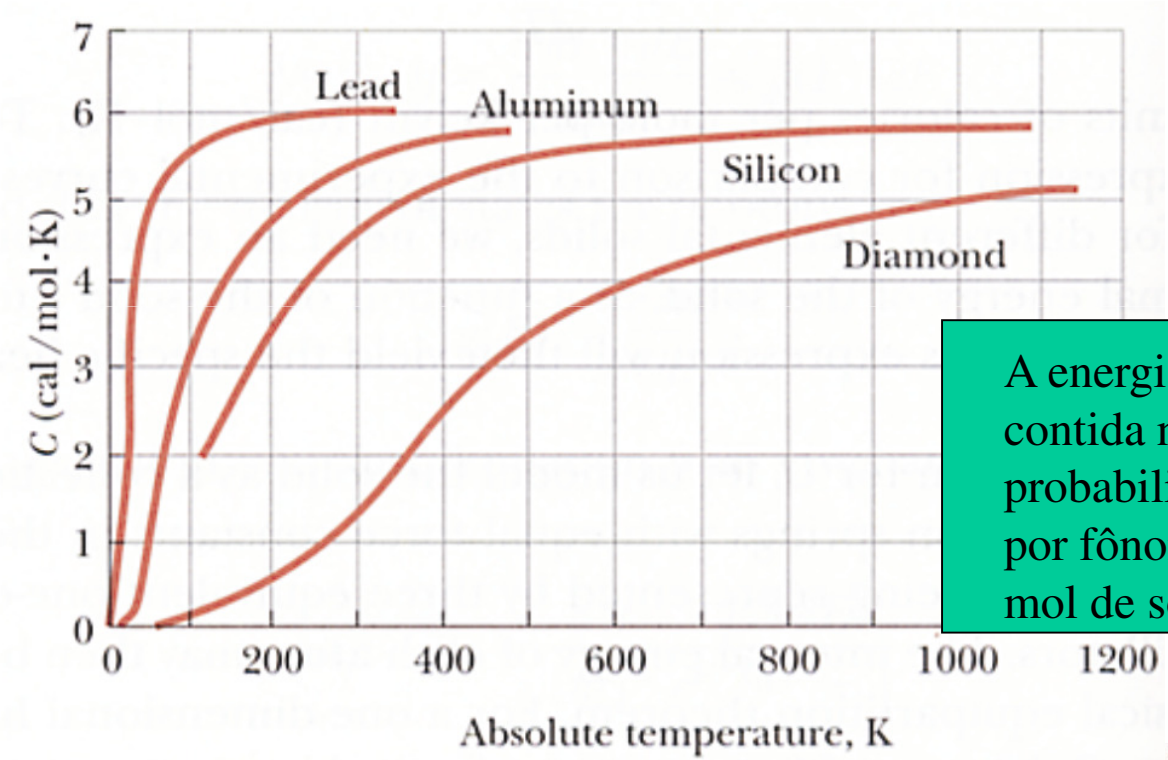
Podemos entender a diferença de potencial de contato entre dois metais e deste modo entender o processo de emissão termiônico. A T>>0 a distribuição de estados de energia vai até energia bem acima de E_F, e os e^- podem adquirir energia cinética maior que V_0 (E_F + W) e deste modo escapar do metal

Calor específico de um sólido cristalino

Modelo clássico: N_A átomos, com 3 graus de liberdade de oscilação. Cada oscilador unidimensional tem 2 gdl, com $kT/2$ de energia em cada um. Assim,

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

Lei de Dulong-Petit



$C_V \to 0$ se $T \to 0$ K, variando com T^3 para baixas T.

A energia interna do sólido deve ser a energia contida nos fônons Isso deve ser a probabilidade do fônon existir, vezes a energia por fônon, $\hbar\omega$, vezes o peso estatístico para 1 mol de sólido, $g = 3N_A$. Assim,

$$U = 3N_A \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \qquad C = \frac{dU}{dT} = 3R\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2}$$

Einstein (1907): osciladores quantizados.

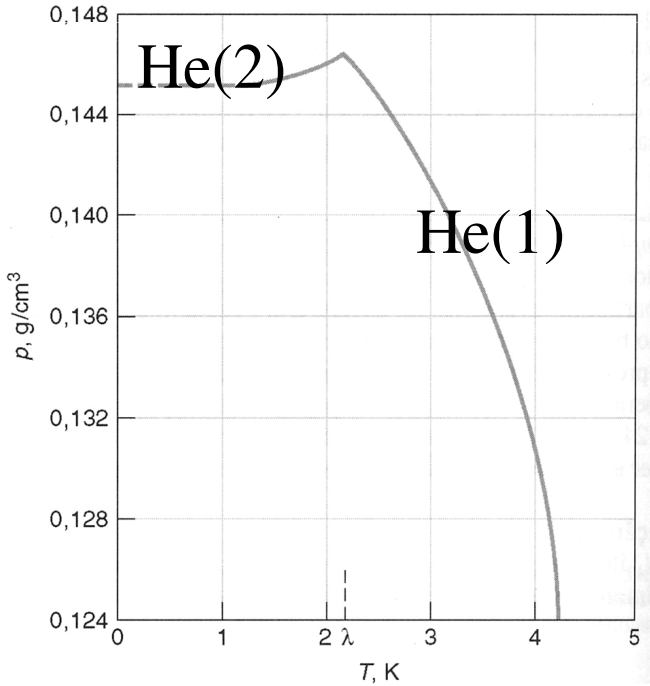
Não funciona para baixas $T \Rightarrow$
$\Rightarrow$ Debye $\Rightarrow$ **osciladores acoplados**

O He Líquido

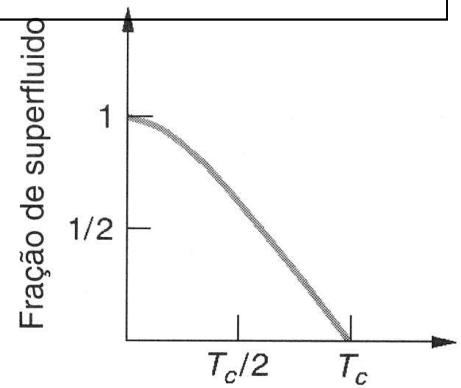
O He é um elemento químico com propriedades marcantes:

- A pressão atmosférica o He gasoso se liquefaz a 4,2K
- A T=2,17K ponto que a ebulição cessou violentamente
- 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. O He(2) conduz melhor o calor que qualquer metal (2000 vezes maior do que a do cobre à Tamb).

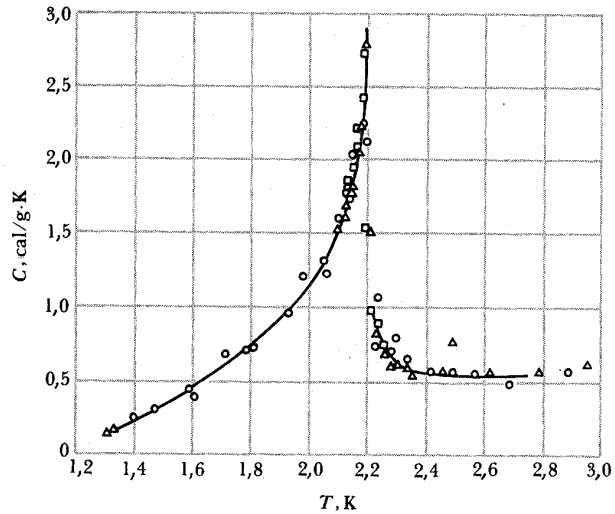
curva relacionada a transição de fase (He1 → He2).



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 transição de fase He(1) → He(2) é clara na curva do calor específico em função da temperatura. O ponto de transição é conhecido como ponto λ:

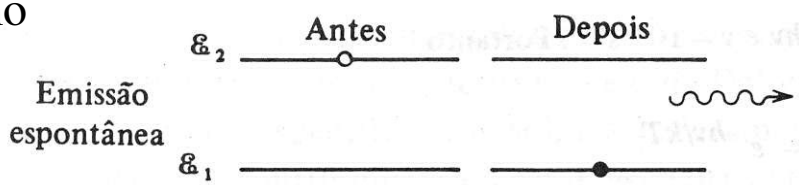


Processos para transição entre 2 estados atômicos:

fóton de $\nu = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/h$

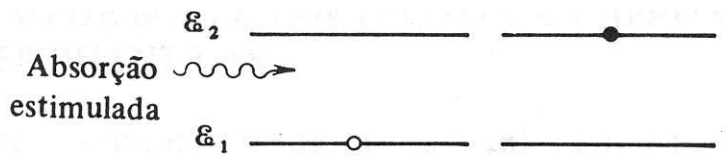
A probabilidade por unidade de tempo de que um átomo no estado 2 emita um fóton espontaneamente é dado pelo coeficiente de Einstein A. N_2 átomos produzem fótons por este processo a uma taxa de:

$$\frac{dN(2)}{dt} = N_2 A$$



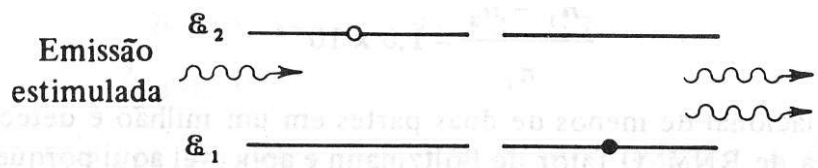
A probabilidade por unidade de tempo de que um átomo no estado 1 absorva um fóton é dado por Bρ(ν). O coeficiente de absorção é idêntico ao coeficiente de emissão estimulada. N_1 átomos absorvem fótons a uma taxa de:

$$\frac{dN(1)}{dt} = N_1 B\rho(\nu)$$



A probabilidade por unidade de tempo de que um átomo no estado 2 emita um fóton estimulada-mente é dada por Bρ(ν) onde ρ(ν) é a densidade de fótons. A taxa de produção de fótons por emissão estimulada:

$$\frac{dN(2)}{dt} = N_2 B\rho(\nu)$$



Os coeficientes de Einstein são A e B.
O resultado $B_{12} = B_{21}$ mostra que os processos de emissão e absorção (estimulados) só dependem das características físicas do átomo. A taxa líquida de produção de fótons:

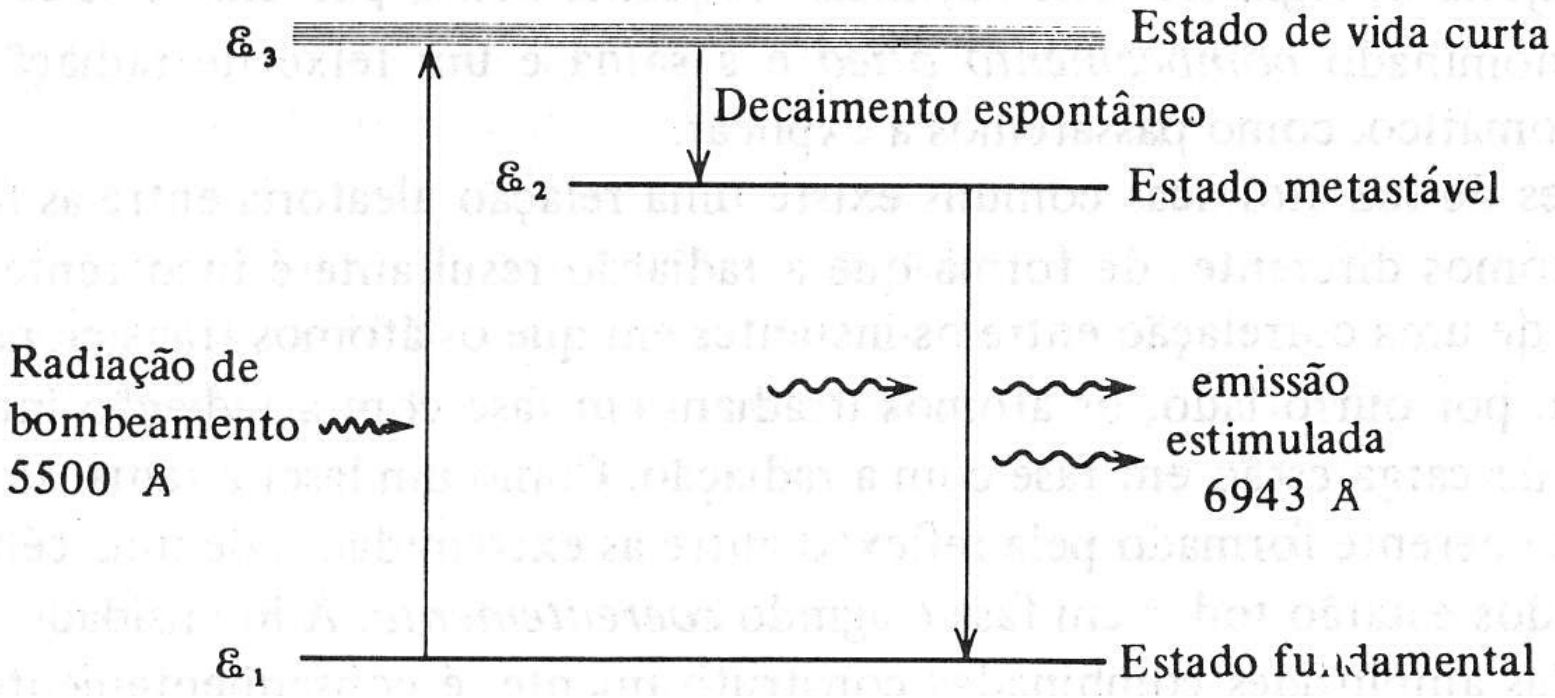
$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = 1 \Rightarrow B_{12} = B_{21} \text{ e } \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

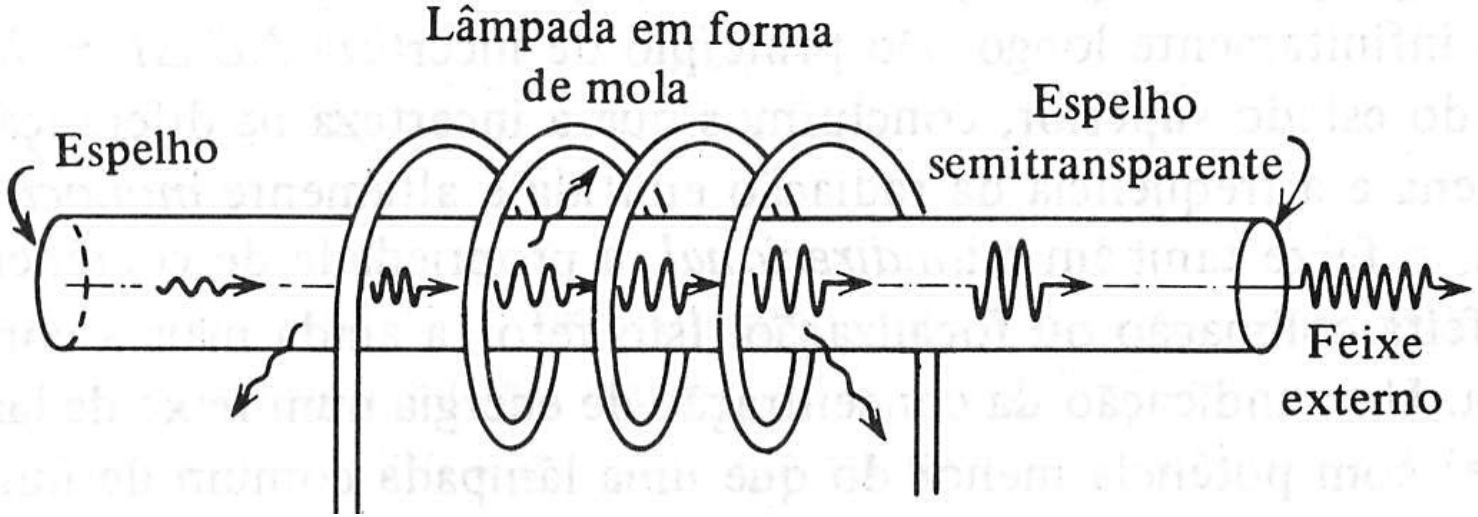
$$\frac{dN}{dt} = N_2(A + B\rho(\nu)) - N_1 B\rho(\nu)$$

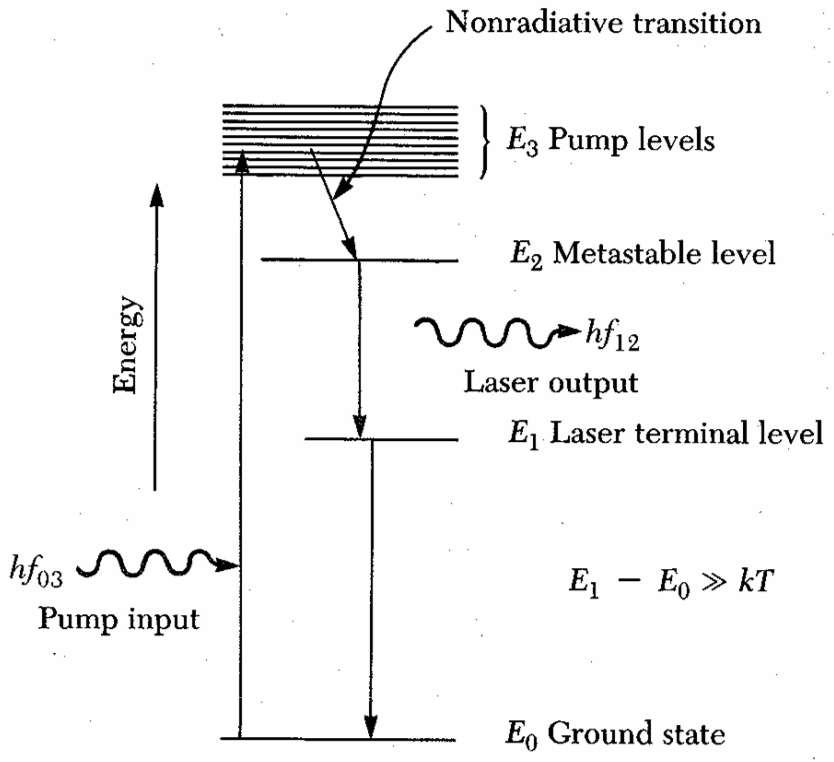
Light **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation

Existem vários tipos de laser, mas todos têm algumas características comuns:

1) Uma fonte de energia (pulsada ou contínua) capaz de produzir inversão de população entre níveis atômicos. No caso do laser de He-Ne essa fonte é uma descarga elétrica, que transfere energia aos átomos por meio de colisões atômicas. No caso de lasers que usam cristais, é usada iluminação intensa e de espectro largo, processo conhecido como bombeamento ótico.
2) Um material cujos átomos tenham pelo menos 3 níveis de energia: o estado fundamental; um estado intermediário com meia-vida, t_s, relativamente longa (metaestável); e um terceiro estado, de energia mais alta, para bombeamento.
3) Um método que contenha os fótons emitidos inicialmente no meio, de forma que eles possam estimular transições em outros átomos. Isso, em geral, é feito por meio de espelhos nas extremidades do sistema, de forma que os fótons atravessem o meio muitas vezes. Dessa forma, o laser pode ser entendido como um ressoador ótico. a oscilação consiste de uma onda plana refletida entre os espelhos das extremidades. Essas ondas que caminham em direções opostas formam uma onda estacionária com nós nos espelhos. Para que luz de alta intensidade seja extraída, um dos espelhos é semi-transparente.

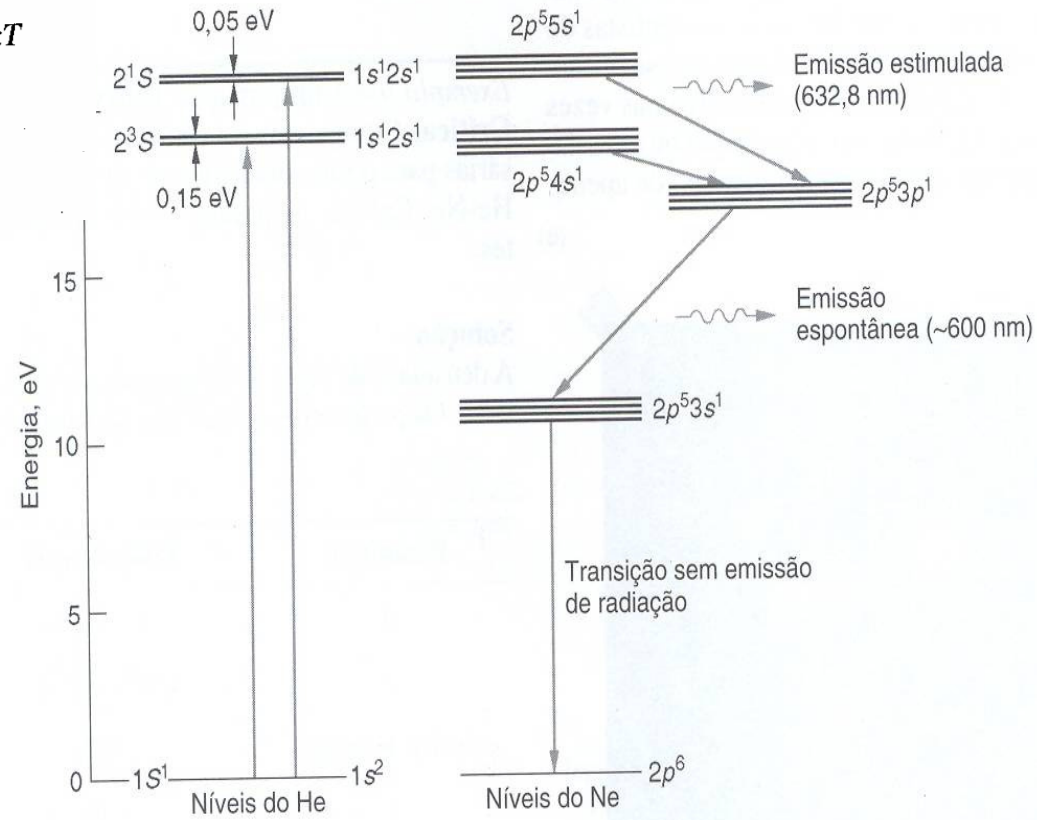

$\mathcal{E}_3$
Estado de vida curta
Decaimento espontâneo
$\mathcal{E}_2$
Estado metastável
Radiação de
bombeamento
5500 Å
emissão
estimulada
6943 Å
$\mathcal{E}_1$
Estado fundamental


Lâmpada em forma
de mola
Espelho
Espelho
semitransparente
Feixe
externo



Lasers de 4 níveis

Nesse caso, como $E_1 - E_0 >> kT$, o nível E_1 é praticamente despopulado, ou seja, $N_1 \sim 0$ $\Rightarrow$ que a inversão de população é muito fácil de ser atingida.

os lasers de 4 níveis são muito mais eficientes que os de 3 níveis.

Laser de He-Ne