

A Crônica da Física do Estado Sólido:

II. Teoria dos Metais *†

(The chronicle of Solid State Physics II: Theory of Metals)

José Maria Filardo Bassalo

Departamento de Física, Universidade Federal do Pará

66075-900 - Guamá - Belém - Pará

Recebido em 01 de Setembro de 1992; Aceito em 30 de Novembro de 1992

Resumo

Nesta segunda parte da Crônica da Física do Estado Sólido mostramos como evoluíram os conceitos relacionados à Teoria dos Metais. Iniciamos com o estudo de trabalhos nos quais o metal é tratado classicamente (Drude, Lorentz, Bohr), bem como estudamos sua aplicação no entendimento do calor específico (Einstein, Debye, Born, von Kármán). Em seguida, analisamos a aplicação da estatística de Fermi-Dirac aos elétrons de condução nos metais, cujos movimentos são tratados semi-classicamente (Pauli, Sommerfeld). Analisamos, também, a emissão termiônica (Edison), quer classicamente (Richardson, Wilson, Dushman), quer semi-classicamente (Sommerfeld, Nordheim, Fowler). Por fim, estudamos o tratamento puramente quântico dos metais (Bloch).

Abstract

In this second part of the Chronicle of Solid State Physics we show how the concepts related to the Theory of Metals evolved. We start with studies which approach metals classically (Drude, Lorentz, Bohr) and we discuss their application to the understanding of specific heat (Einstein, Debye, Born, von Kármán). Then, we analyse the application of Fermi-Dirac statistics to the conduction electrons, whose motions are treated semi-classically (Pauli, Sommerfeld). We also analyse the thermionic emission both classically (Richardson, Wilson, Dushman) and semi-classically (Sommerfeld, Nordheim, Fowler). Finally, we approach the purely quantum treatment of metals (Bloch).

I. Introdução

Em prosseguimento à Crônica da Física do Estado Sólido¹, estudaremos neste artigo a Teoria dos Metais. Basicamente, o estudo dessa teoria está dividido em três períodos²: o *clássico*, que vai de 1900-1926, no qual predominaram os modelos de Drude e de Lorentz; o *semi-clássico*, no intervalo de 1926-1928, caracterizado pela aplicação da estatística de Fermi-Dirac ao modelo de Drude-Lorentz, com especial destaque aos trabalhos

de Pauli e de Sommerfeld; e o *quântico*, a partir de 1928, quando Bloch usou a Mecânica Quântica de Heisenberg-Born-Jordan-Schrödinger para entender os metais. O conhecimento adquirido por Bloch no estudo dos metais foi estendido por ele próprio e por outros físicos aos sólidos, de um modo geral, no sentido de compreender suas propriedades condutoras, semi-condutoras e não-condutoras. Porém, esse estudo será objeto da próxima Crônica desta série, na qual trataremos a Teoria das Bandas.

Em 1853³, o físico-químico alemão Gustav Heinrich Wiedemann (1826-1899), com a colaboração do químico alemão Johann Carl Rudolph Franz (1826-1902), descobriu que para um intervalo de temperaturas absolutas

*Este artigo é em homenagem a PAULO DE TARSO SANTOS ALENCAR, professor da Universidade Federal do Pará, um dos primeiros físicos paraenses da UFPA a fazer uma Tese de Mestrado em Física do Estado Sólido.

†PROJETO DE PESQUISA - CONSEP 0959/83 - Textos em Física.

(T) não muito baixas, a condutividade elétrica (σ) dos metais é aproximadamente proporcional a sua condutividade térmica (κ), proporção essa, mais tarde, observada pelo físico dinamarquês Ludwig Valentin Lorenz (1829-1891), em 1881, como sendo relacionada à temperatura T ⁴. Essa relação ficou então conhecida como a *lei de Wiedemann-Franz*: $\kappa/\sigma \propto T$ ^{5,6}.

Por sua vez, em 1883, o inventor norte-americano Thomas Alva Edison (1847-1931) ao examinar a razão pela qual a *lâmpada incandescente* que inventara em 1879 enegrecia com o uso, descobriu que, em certas condições de vácuo e para algumas voltagens, havia um estranho clarão azulado na lâmpada, clarão esse causado por uma inexplicável corrente entre os fios que formavam o filamento da lâmpada. Essa corrente fluía na direção oposta à corrente principal que circulava no filamento, ou seja, ia do catodo para o anodo⁷. Esse fenômeno ficou conhecido como *efeito Edison* ou *efeito termiônico*⁸ que, contudo, não foi explicado por seu descobridor. Sua explicação só ocorreu muito mais tarde, a partir de 1926, conforme veremos mais adiante.

Uma das primeiras tentativas no sentido de explicar os metais por intermédio de uma teoria macroscópica⁹ foi realizada pelo físico alemão Paul Karl Ludwig Drude (1863-1906). Com efeito, em 1900, Drude realizou uma série de trabalhos nos quais procurou estudar as propriedades térmica e elétrica dos metais. Inicialmente¹⁰, considerou o metal como sendo um gás de íons (partículas elétricas positivas e negativas) móveis, caracterizados por suas cargas (e_i), massas (m_i), densidades (N_i), livre-caminhos médios (ℓ_i) e velocidades médias (v_i). Desse modo, calculou as condutividades elétrica (σ) e térmica (κ) dos metais como sendo: $\sigma = \sum(e_i^2 N_i \ell_i)/(2 m_i v_i)$ e $\kappa = \sum(\alpha N_i \ell_i v_i)/3$, onde α é uma constante universal¹¹. Logo depois¹², Drude simplificou seu modelo assumindo que somente os elétrons (de carga e e de massa m) eram móveis. Assim, usando a velocidade média do elétron calculada pela fórmula de Boltzmann ($(3 k_B T/m)^{1/2}$), onde k_B é a *constante de Boltzmann*, Drude deduziu a fórmula empírica de Wiedemann-Franz: $\kappa/\sigma = 3 (k_B/e)^2 T$ ¹³.

Antes, porém ainda em 1900¹⁴, o físico inglês Sir Joseph John Thomson (1856-1940; PNF, 1906) formulou pela primeira vez a hipótese de que as cargas vítrea (+) e resinosa (-) representavam diferentes papéis no pro-

cesso da condução elétrica¹⁵. Em sua opinião, a carga resinosa era constituída de raios catódicos (elétrons) e podiam se mover livremente entre os átomos do metal. Por sua vez, a carga vítrea permanecia mais ou menos fixa nos átomos metálicos. Essa hipótese foi confirmada numa experiência realizada por Riecke, em 1901¹⁶.

As idéias de Thomson, Riecke e Drude foram combinadas pelo físico holandês Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928; PNF, 1902) em uma série de artigos realizados entre 1904 e 1907¹⁷. Neles, admitiu que os átomos do metal eram fixos e que os elétrons se deslocam rapidamente entre seus interstícios. Além do mais, desprezou as colisões desses elétrons com os átomos fixos, os quais considerou como esferas elásticas e fixas. Admitindo que as velocidades dos elétrons eram descritas pela distribuição de Maxwell-Boltzmann, deduziu para a lei de Wiedemann-Franz a seguinte expressão: $\kappa/\sigma = 2(k_B/e)^2 T$ ¹⁸. Essa teoria de Lorentz foi generalizada pelo físico dinamarquês Niels Henrik David Bohr (1885-1962; PNF, 1922), em suas teses de mestrado (1909) e doutorado (1911), ambas defendidas na Universidade de Copenhague, ao considerar a força entre os elétrons e os átomos como dependendo inversamente de uma potência enésima de suas distâncias relativas¹⁹.

Apesar do relativo sucesso da teoria de Drude-Lorentz-Bohr na explicação dos metais, principalmente na dedução da lei de Wiedemann-Franz, essa teoria apresentava algumas dificuldades, além da ressaltada por Bohr, conforme vimos na nota (19). Por exemplo, essa teoria não permitia calcular separadamente κ e σ , devido à dificuldade na determinação da densidade eletrônica (N_e) e do livre-caminho médio (ℓ). Contudo, o maior embaraço enfrentado por aquela teoria, relacionava-se com o cálculo do calor específico dos sólidos, já que, segundo essa teoria, o calor específico por unidade de volume deveria ser $3 k_B (N_o + N_e)$, onde N_o é a densidade atômica, dada pelo número de Avogadro, enquanto que, experimentalmente, era observado o valor aproximado de $3k_B N_o \simeq 6 \text{ cal/mol.grau}$, expressão essa que traduz a *lei de Dulong-Petit*, de 1819²⁰. Além do mais, a hipótese de elétrons livres da teoria de Drude-Lorentz-Bohr também não foi necessária na explicação do que posteriormente foi observado com relação a esse mesmo calor específico, qual seja, de que o mesmo decrescia com a diminuição da temperatura.

Com efeito, o físico alemão-norte-americano Albert Einstein (1879-1955; PNF, 1921), em 1907, demonstrou a dependência em T do calor específico dos sólidos ao admitir que a vibração térmica dos átomos era quantizada. Para isso, considerou que os átomos funcionavam como osciladores harmônicos de frequência ν_0 , cuja energia era calculada pela teoria quântica de Planck, elaborada em 1900²¹. Desse modo, calculou o calor específico a volume constante como sendo: $c_v = 3 k_B N_0 \alpha / (\exp \alpha - 1)$, onde $\alpha = h \nu_0 / k_B T$, sendo h a constante de Planck. (Por essa expressão, vê-se que na temperatura ambiente para a qual $\alpha \ll 1$, então: $c_v = 3 k_B N_0$, que é justamente a lei de Dulong-Petit.) Apesar dessa fórmula de Einstein reproduzir a lei de Dulong-Petit, conforme vimos acima, no entanto, para temperaturas extremamente baixas ($T \Rightarrow 0$), essa fórmula conduz ao resultado $c_v \propto \exp(-\alpha)$, enquanto que experimentalmente se observava uma dependência com T^3 , isto é, $c_v \propto T^3$.

Essa dependência em T^3 do calor específico para ultra-baixas temperaturas foi explicada pelo holandês Petrus Joseph Wilhelm Debye (1884-1966; PNQ, 1936) e, independentemente, pelo físico alemão Max Born (1882-1970; PNF, 1954) e pelo engenheiro húngaro Theodore von Kármán (1881-1963), em trabalhos realizados em 1912. Em seu modelo, Einstein considerou um sólido como um conjunto de osciladores harmônicos vibrando independentemente, com a mesma frequência. Debye, contudo, considerou o sólido como um contínuo elástico, cujos osciladores harmônicos que os constituem vibram em diferentes frequências. Estas decorrem naturalmente de seu modelo, no qual o movimento dos átomos em um sólido provoca ondas sonoras que viajam para a frente e para trás, entre as fronteiras do sólido, resultando ondas estacionárias que têm, como sabemos, diversas frequências. Ao contar o número de modos normais de vibração das ondas estacionárias resultantes e utilizando a distribuição de Maxwell-Boltzmann²², acrescida da teoria de Planck, Debye demonstrou que para baixas temperaturas ($T \Rightarrow 0$), o calor específico é dado por: $c_v = (12/5) \pi^4 R (T/\theta)^3$, onde R é a constante universal dos gases ($R = k_B N_0$) e θ é hoje conhecida como temperatura característica de Debye. Como era de se esperar, o modelo de Debye reproduz a lei de Dulong-Petit, na região de altas temperaturas²³.

Por sua vez, Born e von Kármán abordaram esse

problema de outro ângulo. Ao invés de considerar o sólido como um meio elástico contínuo, como fez Debye, eles fizeram um estudo dinâmico dos cristais, considerando o espaçamento de Bravais²⁴ entre os átomos nas redes cristalinas (*lattices*) do cristal, com o objetivo de calcular suas frequências naturais. Desse modo, consideraram ondas progressivas deslocando-se em uma estrutura reticular cristalina, sob condições de periodicidade na fronteira do cristal²⁵.

A idéia de que um cristal era constituído por uma estrutura periódica (*lattice*)²⁶, foi confirmada ainda em 1912 por intermédio de uma experiência realizada pelos físicos alemães Max Felix Theodor von Laue (1879-1960; PNF, 1914), Walther Friedrich (1883-1935) e Paul Knipping (1883-1935), na qual estudaram a difração de raios-X por cristais, chegando, inclusive, a calcular a distância entre átomos da rede como sendo da ordem de 10^{-8} cm (1 \AA)²⁷. Essa experiência permitiu aos físicos ingleses Sir William Henry Bragg (1862-1942; PNF, 1915) e seu filho Sir William Lawrence Bragg (1890-1971; PNF, 1915) em 1912/1913²⁸, que a utilizassem como nova técnica para estudar a estrutura dos cristais²⁹.

Do que se viu até aqui, observa-se que os dois principais modelos para explicar os metais, o de Drude-Lorentz-Bohr e o de Einstein-Debye-Born-von Kármán apresentavam incompatibilidades bastante sérias. Por exemplo, o primeiro deles (que considerava o metal como um gás de elétrons livres, sendo importante portanto, apenas o movimento de elétrons, com negligência da presença de íons), conferia uma explicação satisfatória para as propriedades de transporte, representada pela lei de Wiedemann-Franz, assim como para as propriedades de calor de radiação dos metais. Porém, tal modelo não conseguia explicar uma série de fenômenos, tais como o calor específico, as anomalias do efeito Hall e as propriedades magnéticas dos metais³⁰. Por outro lado, o modelo de Einstein-Debye-Born-von Kármán (que se baseava no fato de serem os metais constituídos de íons, com excitações térmicas dos elétrons não consideradas), explicava muito bem o calor específico, porém falhava ao tentar justificar a razão de serem altos os livre-caminhos médios dos elétrons em termos de suas interações com os íons³¹.

Somente na segunda metade da década de 1920 é que começaram a ser compreendidas as inconsistências

entre a teoria eletrônica e a teoria iônica dos metais, apontadas acima. O primeiro passo para o entendimento dessas inconsistências e, portanto, para o desenvolvimento da teoria semi-clássica dos metais, foi o aparecimento da *estatística quântica de Fermi-Dirac*, criada em trabalhos distintos, em 1926. Em fevereiro desse ano³², o físico italiano Enrico Fermi (1901-1954; PNF, 1938) observou que a estatística clássica de Maxwell-Boltzmann, aplicada ao cálculo do calor específico molecular a volume constante de um gás ideal, resultava ser da forma: $c_v = 3R/2$, portanto, independente da temperatura T . Contudo, pelo *Teorema de Nerst*, formulado em 1906³³, esse calor específico tende a zero ($c_v \Rightarrow 0$), na medida em que a temperatura também tende a zero.

Para justificar o resultado acima Fermi considerou ser quantizado o movimento das moléculas de um gás, quantização essa que se manifesta apenas em baixas temperaturas. Por outro lado, afirmou ainda Fermi que, como o princípio da exclusão de Pauli, de 1925, foi extremamente útil na interpretação do fenômeno espectroscópico³⁴, esse princípio poderia ser também útil na quantização de um gás ideal. De posse desses dois argumentos Fermi calculou o número médio de partículas com energia ϵ , isto é, calculou a probabilidade para que um gás ideal, constituído de átomos ou moléculas, em equilíbrio térmico, ocupe aquele estado de energia³⁵. Esse número, conhecido desde então como *função distribuição* ou *estatística de Fermi-Dirac*³⁶, é representado por: $f(\epsilon) = [\exp(\epsilon - \mu)/(k_B T) + 1]^{-1}$, onde μ é o *potencial químico*³⁷ para o qual, no zero absoluto ($T = 0$), tem-se: $\mu = \epsilon_F$, com ϵ_F denominada de *energia de Fermi*³⁸.

A adoção desse novo tipo de estatística ensejou sua aplicação em alguns problemas físicos. Logo em 1927³⁹, o físico inglês Llewellyn Hilleth Thomas (1903-) aplicou-a ao estado de distribuição de elétrons em torno do núcleo do átomo, considerando-os como um gás degenerado, isto é, aquele que apresenta a probabilidade de ocupação dos estados de mais baixa energia, como sendo próximo da unidade⁴⁰. Idéia análoga a essa foi também considerada por Fermi, em 1928⁴¹, razão pela qual esse modelo atômico ficou conhecido como *modelo de Thomas-Fermi*⁴². Utilizando-se desse modelo, o próprio Fermi pôde, então, calcular a equação de estado de um gás, demonstrando assim que, em baixas tempe-

raturas, o seu calor específico variava linearmente com T , de acordo com o teorema de Nerst⁴³.

Ainda em 1927⁴⁴, Pauli fez uma outra aplicação da estatística de Fermi-Dirac. Desta vez, essa aplicação também ligou-se à Física do Estado Sólido, porém, relacionado com as propriedades magnéticas de um metal. Ao considerar um metal como um gás degenerado de elétrons (com μ grande e negativo) que obedece àquela estatística, Pauli demonstrou a razão de ser fraco o paramagnetismo dos metais, ao calcular a suscetibilidade paramagnética χ dos mesmos. Demonstrou ainda Pauli que χ é independente da temperatura. Tais resultados haviam sido observados experimentalmente nos metais alcalinos.

O argumento básico utilizado por Pauli foi o de que muito embora o campo magnético tentasse alinhar o spin⁴⁵ de todos os elétrons em sua direção, isso acarretaria que mais de um elétron poderia ocupar cada estado de baixa energia, violando, desse modo, seu princípio da exclusão. Assim, considerou que somente elétrons pertencentes a uma fina camada da *superfície de Fermi* poderiam ser alinhados⁴⁶. (É importante salientar que antes, em 1926⁴⁷, o físico inglês Sir Ralph Howard Fowler (1889-1944) propôs ser as estrelas "anãs brancas" constituídas de um gás degenerado de Fermi-Dirac, de altíssima densidade⁴⁸. Por esse trabalho, Fowler é considerado um dos fundadores da moderna Astrofísica Teórica.)

Uma outra contribuição importante para o entendimento dos metais foi apresentada por Sommerfeld, em 1927/1928⁴⁹. Com efeito, partindo da observação de Pauli de que os elétrons nos metais são completamente degenerados, Sommerfeld obteve nesses trabalhos uma série de resultados muito importantes. Por exemplo, calculou o calor específico dos metais e encontrou o valor aproximado de $k_B T/\epsilon_F$, isto é, cerca de 1/100 do valor clássico e, portanto, em bom acordo com a experiência. Com isso, o dilema da teoria de Drude-Lorentz-Bohr com relação ao calor específico foi resolvido. Uma outra questão polêmica também resolvida por Sommerfeld foi a lei de Wiemann-Franz, para a qual encontrou o fator $\pi^2/3 \simeq 3,29$ ao invés de 3, obtido por Drude e de 2, obtido por Lorentz. Também, desta vez, o acordo experimental foi melhor. Ainda nesses trabalhos, Sommerfeld estudou os fenômenos relacionados à emissão termiônica e com

os efeitos termoeletrônicos, galvanomagnéticos e termomagnéticos. Dessa maneira, obteve novas fórmulas para os efeitos Peltier e Thomson⁵⁰ e, também, demonstrou que a nova expressão para o calor específico de Thomson estava em bom acordo com o valor experimental, quando comparado com a expressão clássica⁵¹.

A emissão termiônica dos metais foi outra questão polêmica resolvida pela teoria do gás de elétrons degenerados de Pauli-Sommerfeld. Vejamos de que maneira. Em 1902⁵², o físico inglês Sir Owen Willans Richardson (1879-1959; PNF, 1928) considerou que os elétrons livres de um metal obedecem à estatística de Maxwell-Boltzmann. Em vista dessa hipótese obteve a seguinte expressão para a densidade da corrente termiônica: $J = A' T^{1/2} \exp(-e\phi/k_B T)$ onde A' é uma constante determinada experimentalmente para cada material⁵³, e $e\phi$ é a sua função trabalho⁵⁴. Logo depois, em 1903⁵⁵, Harold A. Wilson demonstrou que o fenômeno da emissão termiônica poderia ter uma explicação diferente da apresentada por Richardson, qual seja, através de um mecanismo semelhante ao da evaporação, cujo calor latente é calculado através da famosa equação de Clapeyron-Clausius⁵⁶.

Essa idéia de Wilson foi utilizada por Richardson em 1914⁵⁷, ocasião em que re-obteve uma nova expressão para J , qual seja: $J = A T^2 \exp(-e\phi/k_B T)$ ⁵⁸. Neste caso, $e\phi$ ainda é a função trabalho do material e é análogo ao calor latente de vaporização de um gás monoatômico; a constante A continua sendo determinada experimentalmente para cada metal. Em 1923⁵⁸, o físico-químico russo-norte-americano Saul Dushman (1883-1954) usando a equação de Clapeyron-Clausius e a hipótese de que os elétrons do interior de um metal obedecem à estatística de Maxwell-Boltzmann, demonstrou a segunda fórmula de Richardson, e encontrou um valor teórico para a constante A , isto é: $A = 2\pi m e k_B/h^3 = 60,2 \text{ amp/cm}^2 \cdot \text{grau}^2$, onde h é a constante de Planck⁶⁰. Em vista disso, essa equação passou a ser conhecida como equação de Dushman-Richardson.

Em seu trabalho sobre a teoria dos elétrons de Fermi-Dirac em um metal, desenvolvido entre 1927 e 1928 e visto anteriormente, Sommerfeld demonstrou basicamente a mesma fórmula de Dushman-Richardson. Contudo, o estudo da termiônica (nome cunhado por Richardson) foi abordado pelo físico alemão Lothar Wolfgang Nordheim (1899- ?) por uma outra via,

qual seja, a da Mecânica Quântica não-relativista, desenvolvida a partir de 1926⁶¹. Com efeito, em trabalhos realizados entre 1928 e 1929⁶², Nordheim considerou que alguns elétrons no metal poderiam "atravessar a barreira de potencial" representada pela superfície do metal, mesmo se tivesse energia menor que a altura da barreira⁶³.

Com essa hipótese, Nordheim demonstrou então uma nova expressão para a equação de Dushman-Richardson, isto é: $J = A_0 G \bar{D} T^2 \exp(-e\phi/k_B T)$, onde A_0 é ainda o coeficiente de Dushman; \bar{D} é o coeficiente médio de transmissão da barreira⁶⁴; $e\phi$ continua a representar a função trabalho de Richardson (no entanto, neste caso ela assume o valor: $e\phi = \epsilon - \epsilon_F$, onde ϵ é a energia potencial eletrostática entre o interior e o exterior do metal⁶⁵); e $G = 2$. (Esse fator 2 foi considerado por Fowler (com quem Nordheim trabalhou), em 1929, para levar em consideração os dois possíveis valores do spin do elétron: $1/2 h$ e $-1/2 h$, conforme a hipótese de Uhlenbeck e Goudsmit, de 1925.)

Os trabalhos de Sommerfeld e de Nordheim completaram a explicação do famoso efeito descoberto, conforme vimos anteriormente, por Edison, em 1883. Desse modo, segundo o modelo de Sommerfeld-Nordheim, a emissão termiônica se dá por dois efeitos: efeito térmico, devido ao aumento de temperatura; e efeito de campo, devido à ação de um campo elétrico na superfície do metal⁶⁶. Neste último caso, o campo elétrico diminui a barreira de potencial $e\phi$ e o elétron "salta" ou "penetra" na mesma.

Muito embora a teoria de Sommerfeld-Nordheim apresentasse um grande avanço em relação às teorias de Drude-Lorentz-Bohr e de Einstein-Debye-Born-von Kármán, ela, contudo, enfrentava algumas dificuldades. Por exemplo, apesar dela, permanecia inexplicável o porquê das variações do coeficiente Hall com a temperatura ou campo magnético, bem como a inversão de seu sinal, em alguns casos (bismuto), conforme dissemos antes. Além do mais, aquela teoria também não justificava a dependência da resistividade com a temperatura, já que a mesma não apresentava nenhuma explicação para o livre-caminho médio do elétron⁶⁷, pois não considerava a interação do elétron com o potencial dos átomos, isto é, o elétron não está livre no interior do metal. Desse modo, os físicos sentiram que havia necessidade de um tratamento puramente quântico para os

metais; e isso foi feito pelo físico suíço-norte-americano Felix Bloch (1905-1983; PNF, 1952), um dos estudantes de Heisenberg⁶⁸.

Ao chegar a Leipzig, em 1927, para fazer o doutoramento com Heisenberg, este sugeriu-lhe como tema de tese o estudo sob o ponto de vista da Mecânica Quântica, ou da teoria dos metais ou da origem do ferromagnetismo. Bloch escolheu o primeiro, enquanto Heisenberg trabalhou com o segundo, para o qual deu grandes contribuições, conforme veremos em outra Crônica desta série.

Ao se deparar com o estudo dos metais, Bloch observou que deveria tentar resolver a questão do livre-caminho médio do elétron, já que a mesma não havia sido resolvida pela teoria semi-clássica de Sommerfeld-Nordheim, conforme afirmamos linhas atrás. Experimentalmente se conhecia que as resistências elétricas dos metais variavam com a temperatura, aumentando se esta aumentasse ou diminuindo se a mesma diminuísse; contudo, com o livre-caminho médio do elétron ocorria o contrário. No entanto, os livre-caminhos médios estimados pela teoria de Sommerfeld semi-clássica não explicavam as observadas resistências elétricas. Desse modo, Bloch acreditava que deveria conhecer a função de onda de Schrödinger do elétron no metal para resolver essa questão. Mas, como construí-la?

Em 1926, Bloch assistiu em Zurich os físicos alemães Fritz Wolfgang London (1900-1954) e Walter Heitler (1904-1981) falarem sobre seu método⁶⁹ de construção da função de onda eletrônica para a molécula de Hidrogênio, no estudo que fizeram sobre a ligação química de moléculas homopolares. Desse modo, Bloch começou a trabalhar na função de onda de um elétron em um potencial periódico uni-dimensional. Assumiu, então, um potencial no qual os elétrons estavam ligados a uma rede com energia muito maior que a energia cinética de seus movimentos através dele - o famoso *método "ligações fortes"* (*tight-binding*) - de modo que, na maioria das vezes, os elétrons estão fortemente ligados aos átomos do cristal.

Com essa hipótese em mente, Bloch resolveu a equação de Schrödinger (obtida em 1926) por intermédio da análise de Fourier e da teoria de grupo, descobrindo um importante teorema - o hoje célebre *teorema de Bloch* - segundo o qual a função de onda

do elétron em um auto-estado de energia em uma rede periódica perfeita tem a forma do produto de uma onda plana por uma função periódica, com o período da rede. A forma tridimensional da *função ou estado de Bloch* é dada por: $\psi(\vec{r}) = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) u(\vec{r})$, onde $u(\vec{r} + \vec{a}) = u(\vec{r})$ (sendo \vec{a} o período da rede), \vec{k} é o "vetor de onda do cristal" e \vec{r} é a coordenada do elétron⁷⁰.

Em artigo publicado em 1928⁷¹ (baseado em sua tese) Bloch demonstrou que sua função implicava que o elétron poderia se mover livremente através da rede perfeita, em pleno acordo com o modelo semi-clássico de Sommerfeld-Nordheim ocasionando, assim, uma condutividade infinita. Portanto, a condutividade finita observada experimentalmente só poderia ser resultado de imperfeições do cristal ou do movimento iônico. Ainda nesse mesmo artigo, Bloch calculou o calor específico, introduzindo para isso o movimento de uma massa "efetiva" (m^*) do elétron na superfície de Fermi. Ao utilizar a estatística de Fermi-Dirac, demonstrou que o calor específico, em baixas temperaturas, é proporcional a T e m^* .

Em suas pesquisas sobre os metais Bloch estudou, também, a dinâmica dos elétrons, ao mostrar como um pacote de ondas gaussiano é acelerado por um campo elétrico uniforme. Dessa maneira, calculou a interação entre os elétrons e os íons, assumindo que o movimento iônico é descrito por um vetor deslocamento elástico contínuo $\vec{u}(\vec{r})$, de acordo com a idéia do modelo de Debye-Born-von Kármán. Além do mais, assumiu que o deslocamento dos átomos na rede muda o potencial periódico $V(\vec{r})$ que atua nos elétrons, isto é: $V(\vec{r} - \vec{u}(\vec{r})) \approx V(\vec{r}) - \vec{u}(\vec{r}) \cdot \nabla V(\vec{r})$, onde esse segundo termo causa o espalhamento dos elétrons pelos íons. Assim, usando esse termo de colisão elétron-vibração da rede e a estatística de Fermi-Dirac (com a qual demonstrou que os elétrons e os *quanta* vibracionais da rede estão em equilíbrio à mesma temperatura), Bloch calculou a condutividade elétrica (σ) resolvendo a equação cinética de Boltzmann. Assim, em seu trabalho de 1928, verificou que $\sigma \propto T$, para $T > \theta$. Posteriormente, em 1930⁷² (ao corrigir um erro que praticara em 1928, ao resolver a equação de Boltzmann), Bloch demonstrou que $\sigma \propto T^{-5}$, para baixas temperaturas⁷³.

Esse trabalho de Bloch sobre a teoria quântica dos metais, foi seguido de uma série de outros trabalhos⁷⁴ que permitiram o entendimento da condução eletrônica

nos metais, das propriedades ópticas dos sólidos, da distinção entre condutores, semi-condutores e não-condutores, e de outros fenômenos físicos (efeito Hall, efeito termoelétrico, etc), e que se constituíram em uma teoria à parte, a chamada *Teoria das Bandas*, que será objeto de estudo da próxima Crônica desta série.

NOTAS E REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASSALO, J. M. F. *A Crônica da Física do Estado Sólido: I. Do tubo de Geissler às Válvulas a Vácuo*. Rev. Bras. Ensino de Física, **15**, 1993.
- HODDESON, L. H. and BAYM, G. 1980. *Proc. Royal Soc., London A*, **371**:8.
- WIEDEMANN, G. H. und FRANZ, J. C. R. 1853. *Ann. der Phys. und Chem.*, **89**: 457.
- KISTNER, A. 1934. *Historia de la Física*. Editorial Labor, S. A.
- KÖRBER, H. G. 1980. IN: GILLISPIE, C. C. (Editor), *Dictionary of Scientific Biography*. Charles Scribner's Sons, N. Y.
- PAIS, A. 1991. *Niels Bohr Times, in Physics, Philosophy and Polity*. Clarendon Press, Oxford.
- HANDEL, S. 1967. *The Electronic Revolution*. Penguin Books.
- A emissão de elétrons de um metal por efeito Edison foi utilizada pelo engenheiro eletrônico inglês Sir Ambrose Fleming (1849-1945), em 1904, na invenção do diodo a vácuo ou tubo termiônico de Fleming, dispositivo que apresentava uma grande vantagem em relação a um outro que havia sido inventado pelo físico inglês William Crookes (1832-1919), em 1879, o chamado tubo ou ampola de Crookes. A vantagem referida acima, decorria do fato de que no tubo de Crookes os elétrons eram arrancados do catodo por efeito de campo, para o qual é necessária uma voltagem alta (da ordem de kilovolts), enquanto que no tubo de Fleming, a emissão de elétrons por efeito Edison necessita, apenas, de uma voltagem baixa (da ordem de volts). (BASSALO (1993), op. cit.)
- Antes, em 1898, o físico alemão Carl Victor Eduard Riecke (1845-1915) havia demonstrado que a condutividade elétrica dos metais (σ) poderia ser calculada através de uma teoria envolvendo elétrons livres. (MEHRA, J. and RECHENBERG, H. 1982. *The Historical Development of Quantum Theory*, Volumes 1 e 2, Springer-Verlag.)
- DRUDE, P. 1900a. *Phys. Zs.*, **1**: 161.
- GOLDBERG, S. IN: *Dictionary of Scientific Biography*, op. cit.
- DRUDE, 1900b. *Ann. der Phys.*, **1**: 566; 1900c. *Ann. der Phys.*, **3**: 369.
- HODDESON and BAYM, op. cit.
- THOMSON, J. J. 1900. *Rapports prés. au Congrès du Phys.*, **3**: 138.
- Já em 1888, Thomson havia considerado que a condução elétrica nos metais era semelhante à condução de íons nos eletrólitos. No entanto, enquanto nos eletrodos os portadores de carga eram constituídos de sais, que se dispersavam na massa inerte do solvente, nos metais a corrente elétrica era composta de uma série de descargas intermitentes, causada pelo rearranjo dos constituintes moleculares. (WHITTAKER, Sir E. 1951. *A History of the Theories of Aether and Electricity: The Classical Theories*. Thomas Nelson and Sons, Ltd.)
- Em 1916, os físicos norte-americanos Richard Chace Tolman (1881-1948) e Thomas Dale Stewart realizaram uma experiência na qual comprovaram que a corrente elétrica nos metais era composta de elétrons livres. (GOODSTEIN, J. R. IN: *Dictionary of Scientific Biography*, op. cit.; WHITTAKER (1951), op. cit.)
- LORENTZ, H. A. 1904-1905. *Proc. Acad. Amsterdam*, **7**: 438; 585; 684; 1907. *Jb. Radioakt. Elekt.* **4**: 125.
- O coeficiente numérico da lei de Wiedemann-Franz ($\pi^2/3 \approx 3,29$) foi corretamente deduzido pelo físico alemão Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951), em 1928, conforme veremos mais adiante. (HODDESON and BAYM, op. cit.)

19. Nessas teses, Bohr criticou alguns trabalhos de Thomson. Por exemplo, aplicando a Dinâmica Clássica e a Mecânica Estatística ao átomo de Thomson ("pudim de ameixas"), formulado em 1904, demonstrou que se cancelavam as contribuições dia e paramagnéticas no cálculo da suscetibilidade magnética, em completo desacordo com a *lei de Curie*, formulada em 1895, e que diz: "A suscetibilidade magnética χ de um material paramagnético (oxigênio, por exemplo) varia na razão inversa de sua temperatura absoluta T ". Bohr demonstrou, também, que o trabalho de Thomson realizado em 1907, no qual apresentou o cálculo da absorção do calor de radiação pelos metais, estava incompleto, pois, acreditava Bohr ser o movimento dos elétrons individuais importante para aquele cálculo. Contudo, Bohr observou que o modelo eletrônico dos metais era incapaz de resolver alguns paradoxos do fenômeno observado pelo físico norte-americano Edwin Herbert Hall (1855-1938), em 1880, segundo o qual, quando uma corrente elétrica percorre uma longa lâmina de ouro colocada em um campo magnético perpendicular à direção da corrente, surge um campo elétrico, perpendicular ao campo magnético e à corrente, que provoca uma diferença de potencial entre os bordos da lâmina. A anomalia realçada por Bohr era a de que em certos metais (por exemplo, bismuto), o *campo elétrico Hall* é anormalmente alto e aponta em direção oposta ao que ocorre na maioria dos metais, dentre os quais destacam-se o ferro, zinco e chumbo. (HODDESON and BAYM, op. cit.; PAIS, op. cit.)
20. Essa lei foi obtida pelos franceses, o químico Pierre-Louis Dulong (1785-1838) e o físico Alexis-Therèse Petit (1791-1820), em 1819, ao medirem o calor específico de vários elementos químicos (bismuto, chumbo, ouro, platina, estanho, prata, zinco, telúrio, cobre, níquel, ferro, cobalto e enxofre) concluíram que: "os átomos de todos os corpos simples têm exatamente a mesma capacidade para o calor". O valor da constante dessa lei, isto é: 6 cal/mol.grau foi determinado mais tarde quando o conceito de peso atômico dos elementos químicos foi esclarecido. (BASSALO, J. M. F. 1992b. *Crônicas da Física*, Tomo 3. GEU/UFPA).
21. O físico alemão Max Karl Ernest Planck (1858-1947; PNF, 1918) formulou a hipótese dos *quanta* de energia para explicar a radiação do corpo negro. Mais detalhes sobre essa hipótese, veja-se: BASSALO, J. M. F. 1990. *Crônicas da Física*, Tomo 2. GEU/UFPA.
22. O físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906) apresentou sua interpretação estatística da Termodinâmica ao generalizar a fórmula da distribuição de velocidades das moléculas de um gás, obtida pelo físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831-1879), em 1860, ocasião em que Boltzmann admitiu colisões binárias entre as moléculas constituintes de um gás e considerou, também, ser suas velocidades não-correlacionadas. Esta estatística de Maxwell-Boltzmann é conhecida como *estatística clássica*. (BASSALO (1992b), op. cit.)
23. WHITTAKER, Sir E. 1953. *A History of the Theories of Aether and Electricity: The Modern Theories (1900-1926)*. Thomas Nelson and Sons Ltd.
24. Foi o físico francês Auguste Bravais (1811-1863) quem, em 1848, demonstrou que existem 14 configurações tridimensionais de pontos no espaço capazes de descrever o arranjo ordenado de átomos em um cristal. Cada ponto representa um ou mais átomos em um cristal real; além do mais, considerou que esses pontos são ligados por linhas formando uma rede do cristal. Essa rede é constituída de um número de idênticos blocos ou *células unitárias*, característica das chamadas *redes de Bravais*. Essas redes são divididas em 7 tipos de sistemas cristalinos simétricos: isométrico, ortorrômbico, monoclinico, tetragonal, triclinico, hexagonal e romboédrico ou trigonal. Hoje, se diz que um *cristal ideal* é composto de átomos arranjados em uma rede e definidos por três *vetores de translação fundamentais* \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} de tal modo que o arranjo atômico parece o mesmo, quer visto do ponto \vec{r} , quer visto do ponto $\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$, onde n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros arbitrários. Bravais demonstrou que os pon-

- tos da rede são raízes da equação: $\text{sen}^2(\pi\epsilon/a) + \text{sen}^2(\pi\eta/b) + \text{sen}^2(\pi\zeta/c) = 0$, onde ϵ , η e ζ são coordenadas espaciais referidas a um sistema oblíquo de três eixos, cujos versores são: \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Em seu livro *Études cristallographiques*, publicado em 1866, Bravais estudou exaustivamente a geometria molecular dos poliedros. Mais tarde, em 1891 (e em trabalhos distintos), os matemáticos, o russo Evgraf Stepanovich Fedorov (Fyodorov) (1853-1919) e o alemão Arthur Moritz Schoenflies (1853-1928), usando a teoria de grupo, fizeram um estudo geométrico dos cristais. (CERQUEIRA LEITE, R. C. e BRITTO DE CASTRO, A. R. 1978. *Física do Estado Sólido*. Editora Edgard Blücher Ltda. e Editora da Universidade Estadual de Campinas; KITTEL, C. 1971. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons; BIREMBAUT, A.; MENIAILOV, A.; FREUDENTHAL, H. IN: *Dictionary of Scientific Biography*, op. cit.; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Micropaedia, Volume 2. The University of Chicago, 1988.)
25. BASSALO (1992a), op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.
 26. O físico alemão Erwin Madelung (1881-1972), em 1909, foi quem primeiro encontrou, para um cristal, uma relação entre as suas constantes elásticas e o comprimento de onda infravermelho de absorção do mesmo, ao estudar as vibrações de uma rede de sal de rocha. (MEHRA and RECHENBERG, op. cit.; HODDESON and BAYM, op. cit.)
 27. FRIEDRICH, W., KNIPPING, P. und LAUE, M. von 1912. *Sber. bayer. Akad. Wiss.*: 303.
 28. BRAGG, W. H. and BRAGG, W. L. 1913. *Nature*, 91: 557.
 29. A nova técnica utilizada pelos Bragg decorreu de uma idéia de William Lawrence Bragg ao admitir que os efeitos de difração observados por Laue, Friedrich e Knipping poderiam ser considerados como reflexão dos pulsos de raios-X por planos da estrutura cristalina. Desse modo, William Henry Bragg construiu o *espectrômetro de raios-X* para observar tais reflexões. Assim, pai e filho realizaram uma série de experiências com as quais conseguiram estudar detalhadamente a estrutura de muitos cristais. É oportuno dizer que essas experiências sobre difração de raios-X ressaltou dois importantes resultados: a natureza ondulatória dos raios-X e a estrutura discreta dos sólidos. (MEHRA and RECHENBERG, op. cit.)
 30. Em 1919, uma aluna de Lorentz, Hendrika Johanna von Leeuwen, demonstrou em sua tese de doutoramento que os elétrons livres clássicos não apresentavam diamagnetismo e nem paramagnetismo. Veremos maiores detalhes sobre as propriedades magnéticas dos metais numa próxima Crônica desta série. (HODDESON and BAYM, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.)
 31. HODDESON and BAYM, op. cit.
 32. FERMI, E. 1926. *Z. Phys.*, 26: 178.
 33. Em 1906, o físico e químico alemão Walther Hermann Nerst (1864-1941; PNQ, 1920) enunciou um teorema, o famoso *teorema do calor de Nerst*, segundo o qual a variação de energia total de um gás com a temperatura, tende a zero na medida em que a temperatura também tende a zero, isto é: $dE/dT \Rightarrow 0$, se $T \Rightarrow 0$. Esse teorema mostra que $c_v \propto T$ para um gás em baixa temperatura. (HIEBERT, E. N. IN: *Dictionary of Scientific Biography*, op. cit.; HODDESON and BAYM, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.)
 34. Para poder explicar alguns resultados experimentais ligados à espectroscopia (espectro de multipletos de átomos alcalinos e de alcalinos terrosos), o físico austríaco Wolfgang Pauli Junior (1900-1958; PNF, 1945) realizou, em 1925, dois importantes trabalhos. No primeiro deles, Pauli formulou um modelo atômico segundo o qual o elétron era caracterizado por quatro números quânticos: o número quântico principal (n), o número quântico azimutal (k) e dois números quânticos magnéticos (m_1 e m_2). No segundo trabalho, Pauli utilizou esse modelo para explicar a tabela periódica dos elementos, formulando, então, o seu célebre *princípio da exclusão*: - "Dois

elétrons em um campo de força central nunca podem estar em estados de energia de ligação com os mesmos quatro números quânticos". (BASSALO (1990), op. cit.)

35. Fermi considerou um gás ideal sob o potencial de um oscilador harmônico tridimensional de frequência ν , cujas energias individuais de seus componentes obedecem à regra de quantização de Planck, isto é: $\epsilon = h\nu (s_1 + s_2 + s_3)$, onde s_i é o número de *quantas* associado com as oscilações na direção i . Além disso, Fermi considerou que, de acordo com o *princípio da exclusão de Pauli*, pelo menos um átomo (ou molécula) pode estar em um dado estado de energia especificado por um conjunto s_1, s_2 e s_3 . (HOBBSON and BAYM, op. cit.)
36. O físico inglês Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984; PNF, 1933) foi levado a esse novo tipo de estatística, por uma outra via, qual seja, a da Mecânica Quântica. Vejamos como. Aplicando, em agosto de 1926 (*Proc. Roy. Soc. London A 112*: 661), a Mecânica Quântica a um sistema de muitas partículas idênticas encontrou dois grupos de soluções para seus estados de energia, uma simétrica e outra antissimétrica. Esses grupos não se combinam e não se podem transformar um no outro, pois apenas o grupo antissimétrico obedece ao *princípio da exclusão de Pauli*. (Aliás, um pouco antes, em junho de 1926 (*Z. Phys.*, 38: 411), o físico alemão Werner Karl Heisenberg (1901-1976; PNF, 1932) já havia obtido resultado análogo.) Desse modo, Dirac demonstrou que elétrons livres (não interagentes) são descritos por uma função de onda representada por um determinante. Além do mais, ao aplicar à função de onda de uma partícula a condição de quantização imposta às condições de fronteira da mesma, Dirac obteve a estatística de Fermi e a equação de estado da partícula, usando, também, a maximização da entropia. Dirac observou ainda que se esse mesmo procedimento fosse aplicado à função de onda completamente simétrica, resultaria como consequência a estatística de Bose-Einstein. Esta havia sido construída, em 1924, pelo físico indiano Satyendra Nath Bose (1894-1974) (*Z. Phys.*, 26: 178) e por Einstein (*Sber. preuss. Akad. Wiss.*: 261). Enquanto Bose desenvolveu esse tipo de estatística quântica com o objetivo de estudar a radiação do corpo negro, tratando-a com um gás de *quanta* de luz, Einstein aplicou-a em seu estudo sobre a teoria quântica dos gases ideais monoatômicos. Hoje, a *estatística de Bose-Einstein* é representada pela função: $f(\epsilon) = [\alpha^{-1} \exp(\epsilon/(k_B T)) - 1]^{-1}$, onde $\alpha = f(T)$ no caso geral e $\alpha = 1$, no caso de fótons. É oportuno registrar que as duas estatísticas quânticas (Bose-Einstein e Fermi-Dirac) reproduzem, no limite de altas temperaturas ($T \gg 1$), a estatística clássica de Maxwell-Boltzmann dada por: $f(\epsilon) = \alpha \exp(-\epsilon/k_B T)$. (HODDESON and BAYM, op. cit.; MEHRA and RECHENBERG, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.)
37. O parâmetro μ recebe o nome de *potencial químico* porque está relacionado com o potencial químico termodinâmico, proposto pelo físico norte-americano Josiah Williard Gibbs (1839-1903), em 1876. (BASSALO (1992b), op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.)
38. A energia de Fermi ϵ_F significa a energia mais alta em que, no zero absoluto ($T = 0$), o elétron pode ocupar em sua distribuição de ocupação. A superfície para a qual ϵ_F é constante, chama-se *superfície de Fermi*. (KITTEL, op. cit.)
39. THOMAS, L. H. 1927. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23: 542.
40. A idéia de considerar um metal como um gás degenerado de elétrons livres para explicar os resultados experimentais observados sobre os calores específicos (principalmente o fato de que o calor específico dos metais diminui na medida em que a temperatura também diminui), deve-se ao físico austriaco Erwin Schrödinger (1887-1961; PNF, 1933), em trabalho realizado em 1924 (*Phys. Z.*, 25: 41). (HODDESON, L. BAYM, G. and ECKERT, M. 1987. *Rev. Mod. Phys.*, 59(1): 287.)
41. FERMI, E. 1928. *Z. Phys.*, 48: 73.
42. Neste modelo de Thomas-Fermi o espaço envolvendo o núcleo atômico é considerado cons-

tituído por um grande número de pequenas "caixas", de tal modo que a energia potencial não muda sensivelmente através de cada uma delas. Além do mais, os estados de energia do elétron em cada "caixa" serão iguais à energia potencial da mesma, acrescida da variação de energia cinética devido a sua forma e ao seu tamanho. Por outro lado, a ocupação dos elétrons em cada "caixa" obedece ao princípio da exclusão de Pauli. Analiticamente, isso significa dizer que o potencial químico é dado por: $\mu = \epsilon_F(\vec{r}) - eV(\vec{r}) \simeq (\hbar^2/2m)[3\pi^2\mu(\vec{r})]^{2/3} - eV(\vec{r})$, onde $\mu(\vec{r})$ é a densidade de elétrons e $V(\vec{r})$ é a energia potencial eletrostática. (LEIGHTON, R. B. 1959. *Principles of Modern Physics*. McGraw-Hill Book Company, Inc.; KITTEL, op. cit.)

43. HODDESON and BAYM, op. cit.
44. PAULI, W. 1927. *Z. Phys.*, 41: 81.
45. O conceito de *spin* foi introduzido pelos físicos holandeses George Eugene Uhlenbeck (1900-1988) e Samuel Abraham Goudsmit (1902-1978), em 1925, a fim de explicar alguns aspectos experimentais observados nos espectros moleculares. (BASSALO (1990), op. cit.)
46. HODDESON and BAYM, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit. (Maiores detalhes sobre esse trabalho de Pauli, bem como sobre as propriedades magnéticas de um corpo sólido serão vistos em uma outra parte desta Crônica quando tratarmos especificamente o magnetismo.)
47. FOWLER, R. H. 1926. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 87: 114.
48. Nesse modelo, Fowler considerou que uma "anã branca" em seu processo de converter Hidrogênio em Hélio perde energia e contrai-se até que a pressão interna se torna tão grande e capaz de causar o colapso da estrutura atômica, configurando um estado de um gás de *elétrons degenerados*. Desse modo, usando a estatística de Fermi-Dirac, Fowler demonstrou que a pressão dos elétrons degenerados equilibra a contração gravitacional. Com esse modelo, Fowler resolveu o paradoxo levantado pelo astrônomo inglês

Sir Arthur Stanley Eddington (1882-1944), em 1920, segundo o qual o alto campo gravitacional das "anãs brancas" produz uma contração gravitacional tão grande, reduzindo-lhe o tamanho. Em vista disso, a alta energia gravitacional resultante dessa contração produziria uma elevada temperatura e, conseqüentemente, esse tipo de estrela radiaria intensamente de acordo com a teoria clássica da relação entre energia e temperatura. Tal situação era considerada um paradoxo porque o astrônomo sírio-norte-americano Walter Sidney Adams (1876-1956) havia observado, em 1925, que a estrela companheira da Sirius A, a Sirius B (descoberta pelo astrônomo alemão Friedrich Wilhelm Bessel (1784-1846), em 1844), considerada pelos astrônomos como uma "anã branca" e, portanto, muito mais densa que o Sol, radiava apenas 1/300 da radiação solar. (Registre-se, também, que o astrofísico indiano Subrahmanyan Chandrasekhar (1910- ; PNF, 1983), em 1931, formulou modelos de "anãs brancas" levando em conta efeitos relativísticos da equação de estado degenerado do elétron. Com tais modelos, descobriu que nenhuma "anã branca" pode ter uma massa maior do que 1,2 massas solares, valor esse hoje conhecido como *limite de Chandrasekhar*. (MISNER, C. W., THORNE, K. S. and WHEELER, J. A. 1973. *Gravitation*. W. H. Freeman and Company; SAGAN, C. 1982. *O Romance da Ciência*. Livraria Francisco Alves Editora; MOURÃO, R. R. F. 1981. *Astronomia e Astronáutica*. Livraria Francisco Alves Editora; BRUSH, S. G. IN: *Dictionary of Scientific Biography*, op. cit.; HODDESON and BAYM, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.)

49. SOMMERFELD, A. 1927. *Naturwiss.*, 15: 825; 1928. *Naturwiss.*, 16: 374; 1928. *Zeit. für Phys.*, 47: 1; 43.

50. O físico francês Jean-Charles-Athanase Peltier (1785-1845) observou, em 1834, que uma junção de dois metais se tornava mais quente quando era percorrida por uma corrente elétrica num certo sentido, e se esfriava, quando o sentido da corrente era invertido. Por sua vez, o físico e matemático escocês William Thomson (Lord Kelvin)

- (1824-1907), em 1854, observou haver emissão ou absorção de calor quando uma corrente elétrica flua por um fio condutor, longo e uniforme, se estivesse sob um gradiente de temperatura. (CALLEN, H. 1960. *Thermodynamics*. John Wiley; BASSALO (1987), op. cit.)
51. HODDESON and BAYM, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.
52. RICHARDSON, O. W. 1902. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 11: 286.
53. Usando-se a estatística clássica de Maxwell-Boltzmann é fácil demonstrar que $A' = N(k_B T / 2\pi m)^{1/2}$, onde N é o número de elétrons/cm³ e m é a massa do elétron. (BORN, M. 1971. *Física Atômica*. Fundação Calouste Gulbenkian.)
54. A função trabalho $e\phi$ é uma característica do material e seu conceito relaciona-se com a energia limiar $h\nu_0$ do efeito fotoelétrico estudado por Einstein, em 1905: $E = h\nu - h\nu_0$. Nessa expressão E é a energia cinética do elétron arrancado pelo quantum eletromagnético (mais tarde denominado fóton) de energia $h\nu$. Em 1928, o físico norte-americano Robert Andrews Millikan (1868-1953; PNF, 1923) verificou experimentalmente que $e\phi = h\nu_0$, para a mesma temperatura. (ASIMOV, I. 1984. *The History of Physics*. Walker and Company, N.Y.; SPANGENBERG, K. R. *Fundamentals of Electron Devices*. McGraw-Hill Book Company Inc.; WHITTAKER (1953), op. cit.)
55. WILSON, H. A. 1903. *Phil. Trans.*, 202: 243.
56. O engenheiro-civil francês Benoît-Pierre-Emile Clapeyron (1799-1864), em 1834, e o físico alemão Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888), em 1850, estudaram a relação entre o calor latente de vaporização (ℓ), a pressão (P) do vapor e a temperatura (T) da transição água-vapor. Tal relação é hoje conhecida como equação de Clapeyron-Clausius: $\ell = RT^2 dP/(PdT)$. (DAUB, E. E. IN: *Dictionary of Scientific Biography*, op. cit.; CALLEN, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.)
57. RICHARDSON, O. W. 1914. *Phil. Mag.*, 28: 633.
58. Uma lei semelhante a essa foi obtida por Clement Dexter Child (*Phys. Rev.*, 32: 492(1911)) e, independentemente, pelo físico-químico norte-americano Irving Langmuir (1881-1957; PNQ, 1932) (*Phys. Rev.*, 2: 450 (1913)) - a famosa lei de Child-Langmuir: $J = (4/9) \epsilon_0 (2e/m)^{1/2} V^{3/2} x^{-2}$, onde e é a carga do elétron, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo e V é o potencial a uma distância x do catodo. (MARION, J. B. 1972. *Classical Electromagnetic Radiation*, Academic Press; BASSALO (1993), op. cit.; SPANGENBERG, op. cit.)
59. DUSHMAN, S. 1923. *Phys. Rev.*, 21: 623.
60. WHITTAKER (1953), op. cit.; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Micropaedia, Volume 4. The University of Chicago. 1988.
61. A Mecânica Quântica não-Relativista foi desenvolvida entre 1926 e 1927 nos trabalhos dos físicos, os alemães Born, Ernst Pascual Jordan (1902-1980) e Heisenberg; os austríacos Schrödinger e Pauli; e o inglês Charles Galton Darwin (1887-1962). Maiores detalhes desse tipo de Mecânica, vejam-se: BASSALO (1987), op. cit.; MEHRA and RECHENBERG, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.
62. NORDHEIM, L. W. 1928. *Zeits. für Phys.*, 46: 833; 1929. *Zeits. für Phys.*, 30: 177.
63. Em 1928, os físicos, o norte-americano Edward Uhler Condon (1902-1974) e o inglês Ronald Wilfrid Gurney (1898-1953) e, independentemente, o russo-norte-americano George Gamow (1904-1968) utilizaram, também, a Mecânica Quântica não-Relativista e a idéia da transmissão de partículas por uma barreira - o hoje famoso efeito tunel - para explicar o decaimento radioativo. (KAPLAN, I. 1963. *Nuclear Physics*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.)
64. O coeficiente médio de transmissão é dado por: $\bar{D} = 1 - \bar{R}$, onde \bar{R} é o coeficiente médio de reflexão e representa a relação entre o número médio de

- elétrons refletidos internamente na superfície do metal e o número médio de elétrons que a atingem. Usualmente $\bar{D} \ll 1$ e não necessita ser considerado, mesmo porque existe certa dificuldade em determinar experimentalmente o valor de A . Por exemplo, em 1928, L. A. du Bridge (*Phys. Rev.*, 31: 236; 912) encontrou para a platina pura o seguinte valor: $A = 14\,000 \text{ amp./cm}^2 \cdot \text{grau}^2$. (WHITTAKER (1953), op. cit.)
65. WHITTAKER (1953), op. cit.
66. Na nota (54) vimos que Millikan, em 1928 (*Phys. Rev.*, 18: 236), demonstrou que $e\phi = h\nu_0$. Por sua vez, Fowler, também em 1928 (*Proc. Royal Soc.*, 118 A: 229), usou a teoria dos elétrons metálicos de Sommerfeld-Nordheim para fazer um estudo teórico da conexão entre a termiônica e o efeito fotoelétrico. Por outro lado, e através dessa mesma teoria, estudos teóricos e experimentais sobre relação entre efeito térmico, efeito de campo e efeito fotoelétrico na emissão de elétrons por metais puros foram feitos por outros físicos, além de Millikan, Fowler, Richardson e Nordheim, na década de 1920. Por exemplo, o físico suíço-alemão Walter Schottky, em 1923 (*Zeits. für Phys.*, 14: 63) estudou a extração de elétrons em metais frios através de campos elétricos intensos. Essa dependência observada entre a densidade de corrente (J) e o campo elétrico (E) é conhecida como *efeito Schottky*. Para maiores detalhes, vejam-se: SPANGENBERG, op. cit.; WHITTAKER (1953), op. cit.
67. Sommerfeld chegou a estimar para a prata (Ag), na temperatura ambiente, o livre-caminho médio do elétron como sendo da ordem de 100 separações atômicas. Tal resultado significava dizer que os elétrons, de uma certa maneira, parece que evitavam colidir com os íons. Desse modo, o modelo de Sommerfeld não explicava porque os íons não influenciavam no movimento dos elétrons, e nem porque os movimentos dos íons poderiam ser negligenciados. (HODDESON and BAYM, op. cit.)
68. WEBER, R. L. 1980. *Pioneers of Science: Nobel Prize Winners in Physics*. The Institute of Physics, Bristol and London.
69. HEITLER, W. und LONDON, F. 1927. *Z. Phys.*, 44: 455.
70. É oportuno registrar que essa forma da função de onda do elétron foi obtida independentemente por E. Witner e Léon Rosenfeld (e antes de Bloch) (*Z. Phys.*, 48: 530 (1928)) ao estudarem o efeito fotoelétrico, ocasião em que demonstraram ser os elétrons dotados de movimento. Porém, esses físicos não atinaram que poderiam aplicar tal resultado ao problema da condução eletrônica nos metais. Registre-se, também, que William Houston, ainda em 1928 (e também antes de Bloch) (*Z. Phys.*, 48: 448) e, posteriormente, em 1929 (*Phys. Rev.*, 34: 279), examinou o problema da dependência da resistividade elétrica com a temperatura, considerando que as vibrações do ponto zero de uma rede espalham raios-X. Desse modo, tentou obter uma descrição análoga a do espalhamento de "ondas" de elétrons, em termos do deslocamento térmico médio dos átomos individuais. Tal dependência foi observada de modo experimental por E. Grüneisen, também em 1928 (*Hand. Phys.*, 13: 1), como variando com o inverso da temperatura (T^{-1}). Contudo, a teoria clássica demonstrava uma dependência com $T^{-1/2}$. Por fim, registre-se mais ainda que essa mesma forma da função de onda do elétron sujeito a um potencial periódico foi obtida independentemente pelo físico germano-norte-americano Hans Albrecht Bethe (1906- ; PNF, 1967), em 1928 (*Ann. Phys.*, 87: 55) ao estudar a difração de elétrons em cristais. Detalhes desse trabalho de Bethe serão vistos na próxima Crônica desta série que tratará da Teoria de Bandas. (HODDESON and BAYM, op. cit.; HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.)
71. BLOCH, F. 1928. *Z. Phys.*, 52: 555.
72. BLOCH, 1930. *Z. Phys.*, 59: 208.
73. HODDESON and BAYM, op. cit.
74. Em 1931, Nordheim (*Ann. Phys.*, 9: 607; 641) refinou o trabalho de Bloch apresentando um tratamento mais cuidadoso da interação elétron-íon,

com o qual estudou a condução elétrica nas ligas, bem como estudou, também, os fenômenos termoeletricos. (HODDESON, BAYM and ECKERT, op. cit.)

AGRADECIMENTOS. Agradeço aos meus amigos Orlando José Carvalho de Moura, Luiz Sérgio Guimarães Cancela e Paulo de Tarso Santos Alencar, professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Pará, pelas observações críticas feitas a este

trabalho, e a minha mulher, Célia Coelho Bassalo, também professora da UFPA, pela leitura deste texto. Agradeço, também, ao Núcleo de Pesquisa e Pós-Graduação em Geofísica da UFPA, nas pessoas de meus amigos, os professores Carlos Alberto Dias, seu Diretor, e André Luiz Oliveira, seu Secretário-Executivo, pelo uso e ensino do editor de texto PCTEX, bem como pela impressão a laser deste texto. O seu conteúdo, contudo, é de minha inteira responsabilidade.