

7 - Elétrons “Livres”

(*óptica dos metais*)

Disciplina: Propriedades Ópticas de Materiais
Prof. Humberto Depto de Física / Unesp

Adaptado de M. Fox
Optical Properties of Solids

Introdução / Motivação

- Os metais têm muitas características comuns, como o fato de serem bons condutores de corrente elétrica e de calor, e de serem bons refletores de luz.
- Entretanto, há algumas diferenças importantes em suas propriedades ópticas.

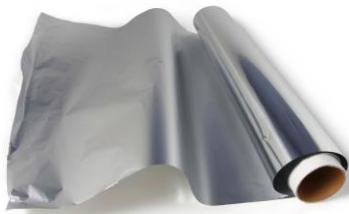
Introdução / Motivação



Prata



Alumínio



Introdução / Motivação



Como podemos explicar as diferenças de aspecto de Al, Ag, Cu, e Au?

Modelo de Lorentz

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = -eE_x$$

Diagram illustrating the Lorentz model equation with labels for each term:

- m : massa (mass)
- γ : bv amortecimento (damping coefficient)
- ω_0^2 : restauradora elástica (restoring elastic)
- E_x : externa elétrica (external electric field)

Modelo de Drude

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_o^2 x = -eE_x$$

$\uparrow$ ma $\uparrow$ bv amortecimento $\uparrow$ restauradora elástica, $\uparrow$ externa elétrica

Modelo de Drude: solução

$$x(t) = x_o e^{-i\omega t}$$

$$x(t) = \frac{eE_x(t)}{m_o(\omega^2 + i\gamma\omega)}$$

Modelo de Drude

$$P = N(-ex)$$

$$P = \frac{-Ne^2 E_x}{m_o(\omega^2 + i\gamma\omega)}$$

Função Dielétrica Relativa

$$\epsilon_r = 1 + P/\epsilon_o E_x = 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_o m_o} \frac{1}{(\omega^2 + i\gamma\omega)}$$

Modelo de Drude

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)}$$

Função Dielétrica Relativa

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_o m_o}$$

Frequência de plasma

Refletividade dos Plasmas

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)}$$

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0}$$

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 \quad \tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_R}$$

Refletividade dos Plasmas

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_o^2 x = F_o \cos \omega t$$



Quando $\gamma = 0$ e $\omega_o = 0$
o conjunto de elétrons livres se move sob a ação da força externa

Refletividade dos Plasmas

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)}$$

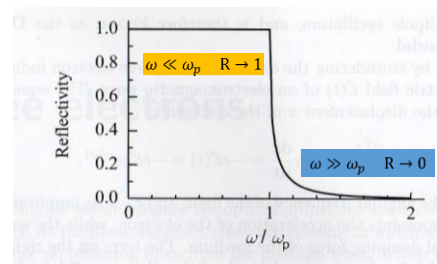
$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m_0}$$

$$\gamma \rightarrow 0 \Rightarrow \varepsilon_r \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = 1 - x^2$$

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_R} \cong \sqrt{1 - x^2}, \quad x = \omega_p / \omega$$

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 \Rightarrow \begin{array}{ll} \omega \ll \omega_p & R \rightarrow 1 \\ \omega \gg \omega_p & R \rightarrow 0 \end{array}$$

Refletividade dos Plasmas



Metais

– Modelo de Drude

Metais alcalinos

Experimental

Metal	λ_{UV} (nm)
Li	205
Na	210
K	315
Rb	360
Cs	440

Calculado

Metal	Valency	N (10^{28} m^{-3})	$m_e/2\pi$ (10^{15} Hz)	λ_p (nm)
Li (77 K)	1	4.70	1.95	154
Na (5 K)	1	2.65	1.46	205
K (5 K)	1	1.40	1.06	282
Rb (5 K)	1	1.15	0.96	312
Cs (5 K)	1	0.91	0.86	350
Cu	1	8.47	2.61	115
Ag	1	5.86	2.17	138
Au	1	5.90	2.18	138
Be	2	24.7	4.46	67
Mg	2	8.61	2.63	114
Ca	2	4.61	1.93	156
Al	3	18.1	3.82	79

Figure 7.2 shows the periodic table with columns for Group (1-18) and Period (1-7). The 'Élétrons' column lists the outer electron configuration for each element, such as $1s^2$ for H, $2s^2$ for He, $3s^2$ for Na, and $4s^2$ for Ca. The table also includes the ground-state level (upper right) for each element.

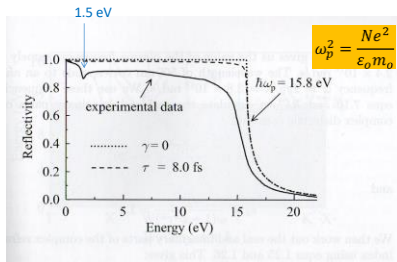
Figure 7.2 The Periodic Table of the elements, giving the outer electron configuration (below element symbol) and ground-state level (upper right) of the atoms. The transition metals are coloured orange, the lanthanoids blue and the actinoids mauve. Note that the terms "lanthanoid" and "actinoid" are now preferred by IUPAC to "lanthanide" and "actinide" (see footnote to Appendix A7.1.3)

Colour and the Optical Properties of Materials Richard J. D. Tilley
© 2011 John Wiley & Sons, Ltd

Resultado Metais Alcalinos

- Muito bom!

Alumínio



Al: Concordância boa no geral.
Alguns detalhes não explicados.

Do estudo da condutividade elétrica:

$$\sigma_o = \frac{Ne^2\tau}{m_o}$$

$$\gamma = \tau^{-1}$$

Resultado: Al

Modelo de Drude

- Falha um pouco nos detalhes:
 - Vale em 1.5 eV
 - $R_{\text{exp}} \sim 90\%$ (não 100%).
- Modelo funciona bem no geral.
- Questão: será que pode explicar tb os outros metais?

Cobre...

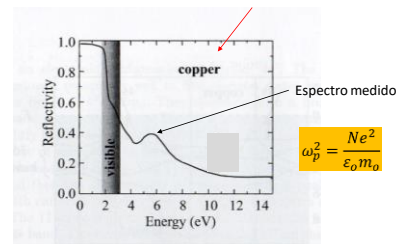
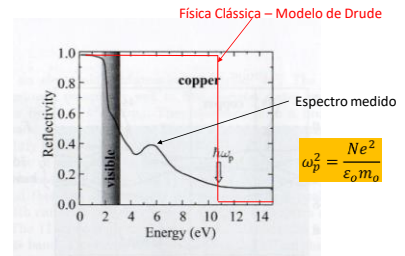


Table 7.1 Free electron density and plasma properties of some metals. The figures are for room temperature unless stated otherwise. The electron densities are based on data taken from Wyckoff (1963). The plasma frequency ω_p is calculated from eqn 7.6, and λ_p is the wavelength corresponding to this frequency.

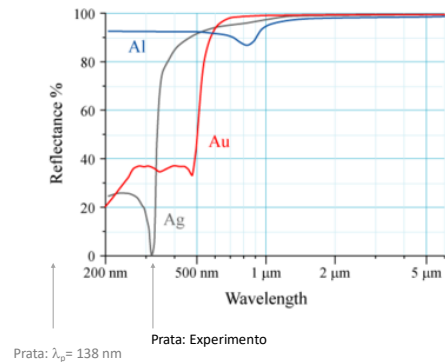
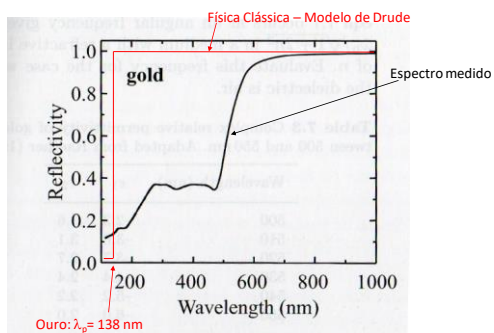
Metal	Valency	N (10^{28} m^{-3})	$\omega_p/2\pi$ (10^{15} Hz)	λ_p (nm)
Li (77 K)	1	4.70	1.95	154
Na (5 K)	1	2.65	1.46	205
K (5 K)	1	1.40	1.06	282
Rb (5 K)	1	1.15	0.96	312
Cs (5 K)	1	0.91	0.86	350
Cu	1	8.47	2.61	115
Ag	1	5.86	2.17	138
Au	1	5.90	2.18	138
Be	2	24.7	4.46	67
Mg	2	8.61	2.63	114
Ca	2	4.61	1.93	156
Al	3	18.1	3.82	79

Cobre...



... o que houve?!

Nem tudo que reluz é ouro....

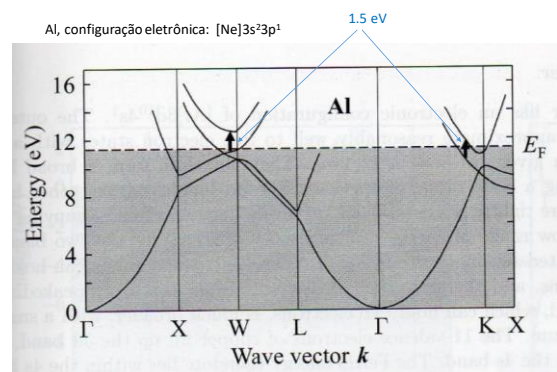


Teoria de Bandas

=> transições ópticas em metais

Por que o modelo de Drude não funciona bem para Cu, Ag, e Au ?

Por que o **Al** é bem representado pela teoria clássica e os outros não?

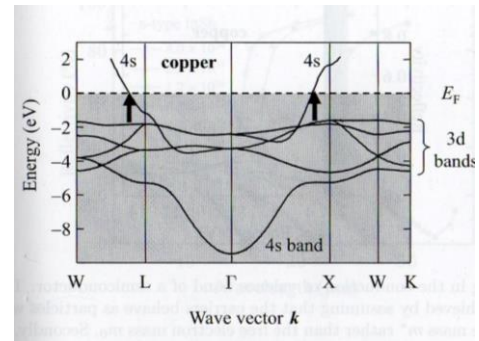


Olhando para a simetria da rede recíproca, qual será a rede direta ?

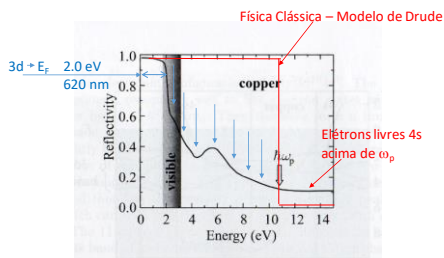
Cobre : configuração eletrônica [Ar] 4s¹3d¹⁰

- Em 1,5 eV => bandas paralelas DOS alta (vale)
- Energias > 1,5 eV => transições com DOS baixa => explica queda de: $R \sim 90\%$

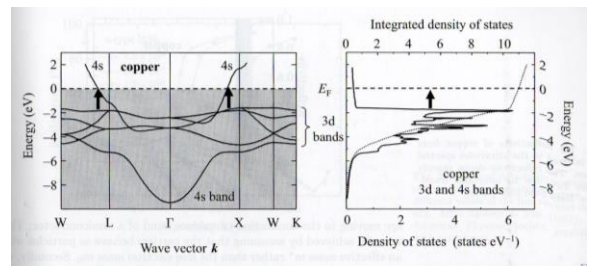
=> também concorda bem com a freq. de plasma
(Modelo de Drude)

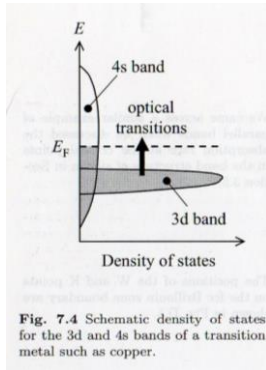


Cobre => transições 3d_{ocup} => 4s_{desoc}



No cobre só refletividade do vermelho ainda é alta
a do amarelo já é baixa.





- se houver uma probabilidade significativa para absorção interbandas ...

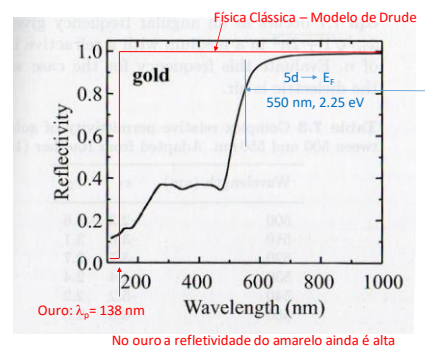
... a refletividade será diminuída em relação ao valor que apresenta quando há apenas portadores livres.

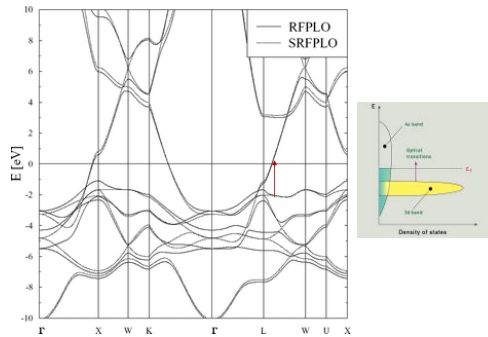
Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Group	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Figure 7.2 The Periodic Table of the elements, giving the outer electron configuration (below element symbol) and ground-state level (upper right) of the atoms. The transition metals are coloured orange, the lanthanoids blue and the actinoids mauve. Note that the terms "lanthanoid" and "actinoid" are now preferred by IUPAC to "lanthanide" and "actinide" (see footnote to Appendix A7.1.3).

Colour and the Optical Properties of Materials Richard J. D. Tilley
© 2011 John Wiley & Sons, Ltd

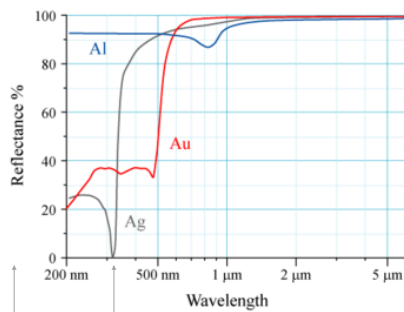
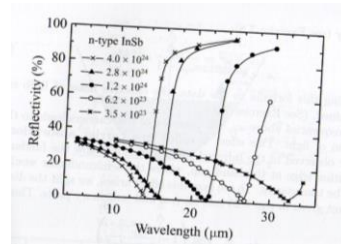
Au $4f^{14}5d^{10}6s^1$





Au configuração eletrônica [Xe] $6s^1 5d^{10}$

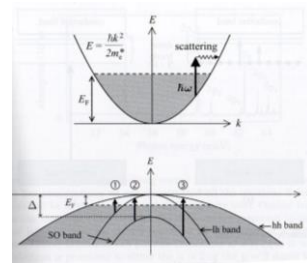
Semicondutores fortemente dopados



Prata: $\lambda_p = 138$ nm

Prata: Experimento

Semicondutores fortemente dopados



Finalizando...

Clássica → Quântica

- Metais: vimos que a eletrodinâmica clássica de elétrons livres explica qualitativamente e a mecânica quântica dá conta de alguns detalhes importantes.



Para pensar...

- “*How much better is to get wisdom than gold. And to get understanding rather to be chosen than silver.*”
“Quão melhor é ter sabedoria do que ouro, e escolher ganhar entendimento do que prata.”

Provérbios xvi. 16

Exercícios – Cap.7 (Metais)

1. O alumínio é um metal trivalente com $6,0 \times 10^{28}$ átomos/ m^3 . Explique a aparência lustrosa e reluzente do alumínio (a) do ponto de vista da teoria clássica. (b) do ponto de vista da teoria quântica.
2. A condutividade do Al a temperatura ambiente é $4,1 \times 10^7 \Omega^{-1}m^{-1}$. Calcule a refletividade em 500 nm de acordo com o modelo de Drude-Lorentz.
3. (a) Explique por que o modelo de Drude se aplica bem para explicar a refletividade alta e a condutividade AC dos metais em frequências baixas, mas (b) não para explicar a cor dos metais.
4. (a) Explique as diferenças e semelhanças entre a ocupação das bandas no alumínio e na prata. Por que os dois apresentam aspecto semelhante em relação à reflexão da luz visível. (b) Explique as diferenças e semelhanças entre a ocupação das bandas no alumínio e no cobre. Por que os dois apresentam aspecto diferente em relação à reflexão da luz visível.
5. O Césio é um metal que apresenta transparência para comprimentos de onda menores que 440 nm. Calcule o valor da massa efetiva usando os dados apresentados na Tab.7.1.

Table 7.1 Free electron density and plasma properties of some metals. The figures are for room temperature unless stated otherwise. The electron densities are based on data taken from Wyckoff (1963). The plasma frequency ω_p is calculated from eqn 7.6, and λ_p is the wavelength corresponding to this frequency.

Metal	Valency	N (10^{28} m^{-3})	$\omega_p/2\pi$ (10^{15} Hz)	λ_p (nm)
Li (77 K)	1	4.70	1.95	154
Na (5 K)	1	2.65	1.46	205
K (5 K)	1	1.40	1.06	282
Rb (5 K)	1	1.15	0.96	312
Cs (5 K)	1	0.91	0.86	350
Cu	1	8.47	2.61	115
Ag	1	5.86	2.17	138
Au	1	5.90	2.18	138
Be	2	24.7	4.46	67
Mg	2	8.61	2.63	114
Ca	2	4.61	1.93	156
Al	3	18.1	3.82	79