

CLAUDIO HENRIQUE LEPIENSKI

TEORIA CINÉTICA
DE UM GÁS DE ELÉTRONS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

CURITIBA

1988



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS

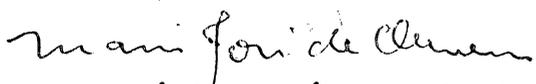
ATA DA DEFESA DA TESE DE MESTRADO DO SR. CLAUDIO HENRIQUE
LEPIENSKI

Em Sessão Pública da defesa de tese iniciada
às 14:30 horas, nesta data, após um seminário sobre o assunto
da tese e arguição pela banca, esta decidiu atribuir o
Conceito A.

Curitiba, 09 de fevereiro de 1988.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Gilberto M. Kremer
Presidente - UFPR


Prof. Mário José de Oliveira
USP


Prof. Carlos Sehidi Orii Yokoi
USP

ÀS MINHAS INSPIRAÇÕES:

"DINAIR"

e

"A CRIANÇA QUE ESTÁ PARA NASCER"

À MINHA FAMÍLIA

AGRADECIMENTOS

Ao finalizar esta dissertação, agradeço aos companheiros do departamento de Física e da coordenação de Pós-Graduação em Física, pela estima e pelo incentivo no decorrer de minha carreira.

Em especial:

Ao meu orientador, professor Gilberto Medeiros Kremer, pela sua amizade, compreensão e todas as horas dedicadas.

Ao professor Liu Kai, pela sua orientação, quando do início do meu mestrado.

RESUMO

Desenvolvemos uma teoria cinética para um gás de elétrons em um metal, a partir do modelo de Lorentz e Sommerfeld, baseando-nos no método dos momentos de Grad. Nesta teoria considera-se como campos básicos os de densidade de massa, de energia e de corrente elétrica e o campo do fluxo de calor, e determina-se a função de distribuição fora do equilíbrio através da maximização da entropia.

Das equações de evolução, da densidade de corrente elétrica e do fluxo de calor, obtivemos os coeficientes relativos aos efeitos termoelétricos, galvanomagnéticos e termomagnéticos e verificamos as relações de Onsager e Onsager-Casimir.

ABSTRACT

We develop a kinetic theory to an electron gas on a metal from Lorentz and Sommerfeld model, which is based on Grad's moment method. In this theory the fields of density of mass, energy and electric current and heat flux are considered as basic fields, and the distribution function out of equilibrium through entropy maximization is determined.

From equations of evolution of electric current density and heat flux we obtained the relative coefficients to thermoelectric, galvanomagnetic, and thermomagnetic effects. The Onsager and Onsager-Casimir relations are also verified.

ÍNDICE

| | pg |
|---|----|
| Introdução | 01 |
| Capítulo I - A EQUAÇÃO DE BOLTZMANN | |
| I.1 Introdução | 03 |
| I.2 Dinâmica da Colisão Binária | 05 |
| I.3 Equação de Transporte | 08 |
| I.4 Campos Básicos e Equações de Balanço | 10 |
| Capítulo II - A ENTROPIA E A FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO | |
| II.1 A Entropia e a Função de Distribuição em Equilíbrio | 12 |
| II.2 O Balanço de Entropia | 16 |
| II.3 A Função de Distribuição fora do Equilíbrio | 17 |
| Capítulo III - AS RELAÇÕES DE ONSAGER | |
| III.1 Os Termos Constitutivos | 21 |
| III.2 Equações de Evolução para a Densidade de Corrente Elétrica J_i e para o Fluxo de Calor q_i | 22 |
| III.3 Relações de Onsager | 23 |
| III.4 O Fluxo de Entropia | 25 |
| III.5 Relações de Onsager-Casimir | 26 |
| III.6 Relações de Onsager, Onsager-Casimir e a Produção de Entropia | 28 |
| Capítulo IV - EFEITOS TERMO-ELÉTRICOS, GALVANO-MAGNÉTICOS E TERMO-MAGNÉTICOS | |
| IV.1 Os Efeitos | 31 |
| IV.2 As Equações Estacionárias para o Campo Elétrico e o Fluxo de Calor | 32 |
| IV.3 Efeitos Termo-Elétricos | 34 |
| IV.4 Efeitos Galvano-Magnéticos e Termo-Magnéticos | 37 |

| | |
|---|----|
| IV.4.1 Efeitos Transversais Isotérmicos | 38 |
| IV.4.2 Efeitos Transversais Adiabáticos | 43 |
| IV.5 Relações envolvendo os Efeitos | 46 |
| Capítulo V - CONCLUSÃO | 51 |
| APÊNDICE | |
| A - As Integrais de Fermi-Dirac | 53 |
| B - Cálculo das Produções | 56 |
| C - Relações de Onsager e Onsager-Casimir | 57 |
| Bibliografia | 65 |

INTRODUÇÃO

Quem primeiro desenvolveu um modelo de gás de elétrons em um metal, baseando-se na mecânica clássica, foi Drude (vide, por exemplo, [1]), que considerou os elétrons de valência do metal movendo-se livremente com energia cinética igual a $\frac{3}{2} kT$ entre os íons de grande massa e fixos.

Este modelo, embora simples, foi de considerável sucesso na época e ainda hoje desempenha um papel importante na evolução dos novos modelos, propiciando estimativas de alguns fenômenos de condução elétrica e de calor através do metal.

Lorentz [2] aperfeiçoou o modelo considerando que a função de distribuição apropriada ao comportamento dos elétrons era a de Maxwell-Boltzmann, e que a equação de Boltzmann, já utilizada em outras áreas da física na época, aplicava-se na descrição da distribuição dos elétrons em um metal.

O modelo de Sommerfeld [3], [4], [5] e [6] concorda em muitos aspectos com os modelos de Drude e de Lorentz, divergindo basicamente com relação a função de distribuição. Neste modelo considera-se que os elétrons obedecem a estatística de Fermi-Dirac para fermions idênticos.

Em todos os modelos despreza-se a interação elétron-elétron, enquanto a interação elétron-íon é considerada de curto alcance, somente ocorrendo colisões quando os elétrons atingem os

íons (esferas de grande massa em comparação com a dos elétrons) que são compostos de núcleo e das camadas eletrônicas.

No capítulo I desenvolvemos os fundamentos da teoria cinética aplicada a um gás de elétrons em um metal com base no modelo de Lorentz e Sommerfeld. Determinamos a equação de transporte através da equação de Boltzmann e, na seqüência, as equações de balanço para os campos de nossa teoria.

O capítulo II é reservado ao estudo da entropia e da função de distribuição. Por intermédio da maximização da entropia fora do equilíbrio é encontrada a função de distribuição.

Destinamos o capítulo III para a prova das relações de Onsager [7] e Onsager-Casimir [8] e à discussão do porquê da escolha dos fluxos e forças para que elas sejam verificadas.

Complementamos nosso estudo com o capítulo IV, cujo teor trata da análise dos efeitos termo-elétricos, galvano-magnéticos e termo-magnéticos [3], [4], [6], [9] a [12]. Neste capítulo são feitas algumas comparações com o artigo de Sommerfeld & Frank [3] e análise das relações de Heulinger e Bridgman.

As conclusões a respeito do trabalho são encontradas no capítulo V.

Utilizaremos a notação cartesiana para os tensores. Os parênteses pontiagudos em torno dos índices representam a parte simétrica dos tensores sem o traço, por exemplo:

$$p_{\langle ij \rangle} = \frac{1}{2} (p_{ij} + p_{ji}) - \frac{1}{3} p_{nn} \delta_{ij}.$$

CAPÍTULO I
A EQUAÇÃO DE BOLTZMANN

I.1 - INTRODUÇÃO

Como objetivo principal deste capítulo, iremos deduzir a equação de Boltzmann para um gás de elétrons em um metal que está sujeito a um campo magnético e a um campo elétrico externo. Tendo em mãos esta equação encontramos a equação de transporte e a partir desta, as equações de balanço para os campos básicos de nossa teoria.

Consideraremos os elétrons distribuídos em células que correspondem a elementos de volume de fase $(\underline{x}, \underline{c})$, onde \underline{x} é o vetor posição de um elétron e \underline{c} o vetor velocidade associado a este elétron.

O elemento de volume $d\underline{x}d\underline{c}$ do espaço de fase que aparecerá nas integrais no desenvolvimento do nosso trabalho, representa o produto $dx_1 dx_2 dx_3 dc_1 dc_2 dc_3$, onde os índices 1, 2 e 3 significam respectivamente as coordenadas cartesianas x , y e z .

A integral em $d\underline{x}$ será tomada em todo o volume V no qual está contido o gás e a integral em $d\underline{c}$ será avaliada de $-\infty$ a $+\infty$ em três integrais correspondentes a cada coordenada; em coordenadas esféricas o elemento de volume no espaço de velocidade é igual a $4\pi c^2 dc$ e neste caso c varia de 0 a $+\infty$. Não explicitaremos estes limites de integração no transcorrer do texto.

O estado do gás de elétrons é caracterizado por uma função de distribuição $f(\underline{x}, \underline{c}, t)$, tal que:

$$f(\underline{x}, \underline{c}, t) d\underline{x} d\underline{c} ,$$

nos dá o número de elétrons que se encontram nas posições entre \underline{x} e $\underline{x} + d\underline{x}$ com velocidades entre \underline{c} e $\underline{c} + d\underline{c}$ no instante t .

Após um intervalo de tempo infinitesimal Δt , os elétrons ocuparão uma nova posição no espaço $(\underline{x}_i^*, \underline{c}_i^*)$:

$$\underline{x}_i^* = \underline{x}_i + \underline{c}_i \Delta t ,$$

$$\underline{c}_i^* = \underline{c}_i + \underline{F}_i \Delta t , \quad (\text{I.1.1})$$

$$t^* = t + \Delta t ,$$

onde:

$$\underline{F}_i = -\frac{e}{m} (E_i + B_{ij} c_j) , \quad (\text{I.1.2})$$

com:

$$B_{ij} = \varepsilon_{ijk} B_k .$$

E_i e B_k são respectivamente as componentes do campo elétrico e da indução magnética e F_i a força externa específica total, a qual estão sujeitos os elétrons de massa m e carga elétrica $(-e)$ no gás.

A nova função de distribuição será então: $f(\underline{x}^*, \underline{c}^*, t^*)$ e o número de elétrons por elemento de volume de fase:

$$f(\underline{x}^*, \underline{c}^*, t^*) d\underline{x}^* d\underline{c}^* .$$

Como poderão existir colisões com os íons neste interva-

lo de tempo, o número de elétrons que estavam no volume de fase $d\underline{x}d\underline{c}$ não será o mesmo daqueles que estarão no volume de fase $d\underline{x}^*d\underline{c}^*$, Isto significa que devido a colisões com os íons, os elétrons poderão entrar ou sair de um elemento de volume de fase a todo o instante, durante o intervalo de tempo Δt . Esta mudança no número de pontos de fase é proporcional a $d\underline{x}d\underline{c}$ e é dada pela diferença:

$$f(\underline{x}^*, \underline{c}^*, t) d\underline{x} d\underline{c} - f(\underline{x}, \underline{c}, t) d\underline{x} d\underline{c} = P d\underline{x} d\underline{c} \Delta t. \quad (\text{I.1.3})$$

Na equação acima foi considerado $d\underline{x}^*d\underline{c}^* = d\underline{x}d\underline{c}$, pois o Jacobiano de transformação entre $(\underline{x}, \underline{c})$ e $(\underline{x}^*, \underline{c}^*)$ é unitário. P é a taxa de criação ou destruição de pontos no elemento $d\underline{x}d\underline{c}$ no espaço de fase.

Dividindo (I.1.3) por $d\underline{x}d\underline{c}\Delta t$ e levando ao limite quando Δt tende a zero, encontramos a equação de Boltzmann:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x_i} c_i + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} = P. \quad (\text{I.1.4})$$

Para o cálculo da taxa P , devemos estudar a dinâmica da colisão binária.

I.2 - DINÂMICA DA COLISÃO BINÁRIA

Analisemos agora a colisão entre um elétron e um íon dentro do metal.

Suponhamos que um elétron com velocidade \underline{c} após colidir com um íon passe a ter uma velocidade \underline{c}' conforme o esquema da figura 1. Em razão do íon ter uma massa muito maior em comparação com a massa do elétron, a velocidade do íon após a colisão continuará nula e pela conservação da energia cinética em um choque perfeitamente elástico $|\underline{c}'| = |\underline{c}|$.

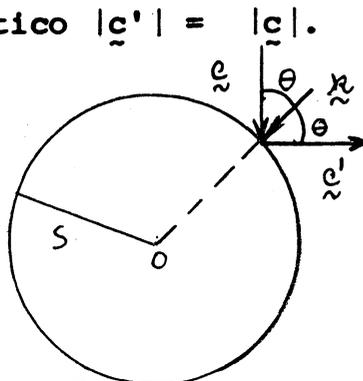


Figura 1 - Geometria da colisão

\underline{k} é um versor chamado vetor colisão que indica a direção radial, com o sentido sendo o da superfície de raio S para o centro do íon.

A variação do momento linear que ocorre no sistema constituído de um elétron e um íon é:

$$\Delta \underline{p} = m \underline{c}' - m \underline{c} , \quad (\text{I.2.1})$$

onde a componente tangencial à esfera considerada no ponto de contato é nula e a componente radial no mesmo ponto é:

$$- 2 m (\underline{c} \cdot \underline{k}) \underline{k} , \quad (\text{I.2.2})$$

donde obtém-se a velocidade final em função da inicial:

$$\underline{c}'_i = \underline{c}_i - 2 (\underline{c}_j \cdot \underline{k}_j) \underline{k}_i . \quad (\text{I.2.3})$$

Vamos supor que antes da colisão os elétrons tenham velocidades entre \underline{c} e $\underline{c} + d\underline{c}$ e dirijam-se para o elemento de superfície $S^2 d\underline{k}$, onde $d\underline{k} = \sin\theta d\theta d\phi$ é o ângulo definido entre \underline{k} e $\underline{k} + d\underline{k}$. Todos os elétrons próximos a um íon localizados dentro de um volume cilíndrico de área $S^2 d\underline{k}$ e de altura $(\underline{c} \cdot \underline{k}) dt$ irão colidir com o íon no intervalo de tempo dt (figura 2). Assim:

$$f(\underline{x}, \underline{c}, t) d\underline{c} (\underline{c} \cdot \underline{k}) S^2 d\underline{k} dt$$

é o número de tais colisões.

Multiplicando pela densidade de número de íons no metal n_0 , dividindo por $d\underline{c} dt$ e integrando em todas as direções em que é possível que um elétron com velocidade entre \underline{c} e $\underline{c} + d\underline{c}$ choque com o íon ($0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$, e $0 \leq \phi < 2\pi$), determinamos a taxa de destruição de pontos de fase que representamos por P_- :

$$P_- = \int m_0 f(\underline{x}, \underline{c}, t) (\underline{c} \cdot \underline{k}) S^2 d\underline{k} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} m_0 f(\underline{x}, \underline{c}, t) c S^2 \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi . \quad (\text{I.2.4})$$

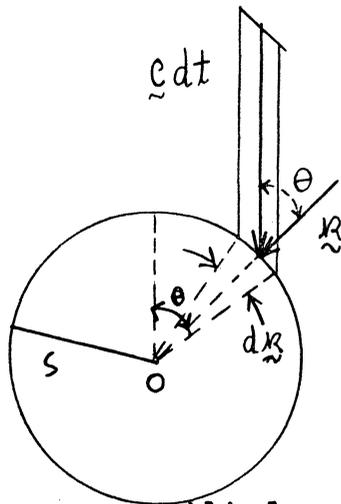


Figura 2 - Todos os elétrons no cilindro de volume $(c.k)dtS^2dk$ chocar-se-ão com o íon no elemento de superfície $dA = S^2dk$ durante o intervalo de tempo dt .

A cada colisão direta em que um elétron muda sua velocidade de \underline{c} para \underline{c}' , existe uma colisão inversa tal que sua velocidade passa de \underline{c}' para \underline{c} , havendo assim o que chamamos criação de pontos de fase.

A taxa de criação por unidade de volume de fase pode ser calculada de maneira similar à densidade da taxa de destruição, obtendo-se:

$$P_+ = \int m_0 f(\underline{x}, \underline{c}', t) (\underline{c}' \cdot \underline{k}') S^2 d\underline{k}', \quad (\text{I.2.5})$$

onde \underline{k}' é igual $-\underline{k}$.

A distribuição fixa dos íons dada por n_0 pode ser determinada em função do livre caminho médio (distância média percorrida por um elétron durante o intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas). O livre caminho médio é obtido levando em conta que a seção de choque é um círculo de raio S . Se um elétron desloca-se por entre estes íons e a cada choque desvia-se indo colidir com outro íon, podemos idealizar um cilindro construído no intervalo de tempo Δt , de comprimento $c\Delta t$ e área de base πS^2 . Se dividirmos o percurso total do elétron neste intervalo $(c\Delta t)$ pelo número de íons que se encontram no caminho deste $(n_0 \pi S^2 c\Delta t)$ obtemos para o livre caminho médio:

$$l = \frac{1}{\pi S^2 n_0}, \quad (\text{I.2.6})$$

enquanto que a densidade do número de íons em função de l será:

$$n_0 = \frac{1}{\pi S^2 l} \quad (I.2.7)$$

Assim (I.2.4) e (I.2.5) tomam a forma:

$$P_- = \frac{1}{\pi l} \int f(\underline{x}, \underline{c}, t) (\underline{c} \cdot \underline{k}) d\underline{k} \quad (I.2.8 a)$$

$$P_+ = \frac{1}{\pi l} \int f(\underline{x}, \underline{c}', t) (\underline{c} \cdot \underline{k}) d\underline{k} \quad (I.2.8 b)$$

Na equação (I.2.8 b), considerou-se que:

$$(\underline{c} \cdot \underline{k}) = -\underline{c}' \cdot \underline{k} = \underline{c}' \cdot (-\underline{k}) = \underline{c}' \cdot \underline{k}' \quad (I.2.9)$$

em vista de (I.2.3).

A produção P portanto é dada pela diferença:

$$P = P_+ - P_- = \frac{1}{\pi l} \int (f' - f) (\underline{c} \cdot \underline{k}) d\underline{k} \quad (I.2.10)$$

e a equação de Boltzmann para um gás de elétrons em um metal segundo o modelo de Lorentz e Sommerfeld é:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} = \frac{1}{\pi l} \int (f' - f) (\underline{c} \cdot \underline{k}) d\underline{k} \quad (I.2.11)$$

f' foi utilizado para representar $f(\underline{x}, \underline{c}', t)$ e f para $f(\underline{x}, \underline{c}, t)$ e esta será a notação usada daqui para frente.

I.3 - EQUAÇÃO DE TRANSPORTE

Multiplicando-se a equação de Boltzmann (I.2.11) por uma função arbitrária $\Psi(\underline{x}, \underline{c}, t)$ e integrando em todas velocidades encontramos a equação de transporte:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int \Psi f d\underline{c} + \frac{\partial}{\partial x_i} \int \Psi c_i f d\underline{c} &= \int \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} + c_i \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} + \frac{\partial \Psi}{\partial c_i} \right) f d\underline{c} + \\ \frac{1}{\pi l} \int (\Psi' - \Psi) f (\underline{c} \cdot \underline{k}) d\underline{k} d\underline{c} &. \end{aligned} \quad (I.3.1)$$

No desenvolvimento desta passagem foram feitas as seguintes considerações:

i) No primeiro membro

$$\int \Psi \frac{\partial f}{\partial t} d\underline{c} = \frac{\partial}{\partial t} \int \Psi f d\underline{c} - \int f \frac{\partial \Psi}{\partial t} d\underline{c}, \quad (\text{I.3.2 a})$$

$$\int \Psi c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} d\underline{c} = \frac{\partial}{\partial x_i} \int \Psi f c_i d\underline{c} - \int c_i f \frac{\partial \Psi}{\partial x_i} d\underline{c} - \int \Psi f \frac{\partial c_i}{\partial x_i} d\underline{c}, \quad (\text{I.3.2 b})$$

$$\int \Psi F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} d\underline{c} = \frac{\partial}{\partial c_i} (\Psi F_i f) d\underline{c} - \int \Psi f \frac{\partial F_i}{\partial c_i} d\underline{c} - \int f F_i \frac{\partial \Psi}{\partial c_i} d\underline{c}, \quad (\text{I.3.2 c})$$

com

$$\int \Psi f \frac{\partial c_i}{\partial x_i} d\underline{c} = \int \frac{\partial}{\partial c_i} (\Psi F_i f) d\underline{c} = \int \Psi f \frac{\partial F_i}{\partial c_i} d\underline{c} = 0. \quad (\text{I.3.3})$$

Em (I.3.3) a primeira integral é nula em razão da velocidade ser independente da posição. Pelo teorema da divergência a segunda integral é igual a $\int (\Psi F_i) da_i$, onde da_i é um elemento de área do espaço das velocidades localizado no infinito, enquanto que Ψ tende para zero quando a velocidade tende para o infinito. Já a terceira é nula mesmo para as forças dependentes da velocidade, como é o nosso caso (força de Lorentz), isto é:

$$\frac{\partial F_i}{\partial c_i} = \frac{\partial}{\partial c_i} \left(-\frac{e}{m} \epsilon_{ikl} B_l c_k \right) = -\frac{e}{m} \epsilon_{ikl} B_l \delta_{ik} = 0. \quad (\text{I.3.4})$$

ii) No segundo membro fazemos a seguinte alteração na integral em f' :

a) trocamos \underline{c} por \underline{c}' , isto é, consideramos uma colisão inversa:

$$\frac{1}{\pi l} \int \Psi f'(\underline{c}, \underline{k}) d\underline{k} d\underline{c} \quad \text{por} \quad \frac{1}{\pi l} \int \Psi' f(\underline{c}', \underline{k}') d\underline{k}' d\underline{c}',$$

b) em seguida, visto que $(\underline{c}', \underline{k}') = (\underline{c}, \underline{k})$ e $d\underline{k}' d\underline{c}' = d\underline{k} d\underline{c}$, esta integral torna-se:

$$\frac{1}{\pi l} \int \Psi' f(\underline{c}, \underline{k}) d\underline{k} d\underline{c}, \quad \text{onde: } \Psi' = \Psi(\underline{x}, \underline{c}', t). \quad (\text{I.3.5})$$

I.4 - CAMPOS BÁSICOS E EQUAÇÕES DE BALANÇO

Em nossa teoria tratamos com os seguintes campos básicos:

$$\rho = \int m f d\underline{c} , \quad \text{densidade de massa} \quad (\text{I.4.1 a})$$

$$\rho u = \int \frac{m c^2}{2} f d\underline{c} , \quad \text{densidade de energia} \quad (\text{I.4.1 b})$$

$$\underline{J}_i = - \int e c_i f d\underline{c} , \quad \text{densidade de corrente} \quad (\text{I.4.1 c}) \\ \text{elétrica}$$

$$q_i = \int \frac{m c^2}{2} c_i f d\underline{c} . \quad \text{fluxo de calor} \quad (\text{I.4.1 d})$$

As equações de balanço são obtidas fazendo-se respectivamente $\Psi = m, \frac{m c^2}{2}, -e c_i$ e $\frac{m c^2}{2} c_i$ na equação de transporte (I.3.1):

i) Balanço de massa: $\Psi = m$ (*)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{m}{e} \frac{\partial \underline{J}_i}{\partial x_i} = 0 . \quad (\text{I.4.2})$$

ii) Balanço de energia: $\Psi = \frac{m c^2}{2}$

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} - E_i \underline{J}_i = 0 . \quad (\text{I.4.3})$$

iii) Balanço de densidade de corrente elétrica: $\Psi = -e c_i$

$$\frac{\partial \underline{J}_i}{\partial t} - \frac{e}{m} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} - \frac{e}{m} \frac{\partial}{\partial x_j} \langle p_{ij} \rangle - \left(\frac{e}{m}\right)^2 \rho E_i + \frac{e}{m} B_{ij} \underline{J}_j = P_i , \quad (\text{I.4.4})$$

onde:

$$\rho = \frac{1}{3} \int m c^2 f d\underline{c} = \frac{1}{3} p_{rr} = \frac{2}{3} \rho u , \quad (\text{I.4.5})$$

(*) Neste modelo a velocidade média dos elétrons e a densidade de corrente elétrica estão relacionados através de: $\rho v_i = \frac{-m}{e} \underline{J}_i$

$$p_{\langle ij \rangle} = \int m c_{\langle i} c_{j \rangle} f d\tilde{c} = p_{ij} - \frac{1}{3} p_{nn} \delta_{ij}, \quad (\text{I.4.6})$$

$$P_i = -\frac{1}{\pi l} \int e (c'_i - c_i) f(\underline{c} \cdot \underline{k}) d\underline{k} d\tilde{c}. \quad (\text{I.4.7})$$

iv) Balanço do fluxo de calor: $\Psi = \frac{mc^2}{2} c_i$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial q_{\langle ij \rangle}}{\partial x_j} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \frac{5}{2} \frac{e}{m} p E_i + \frac{e}{m} E_j p_{\langle ji \rangle} + \frac{e}{m} B_{ij} q_j = \Omega_i, \quad (\text{I.4.8})$$

onde:

$$q = \frac{1}{3} \int \frac{m}{2} c^4 f d\tilde{c} = \frac{1}{3} q_{nn}, \quad (\text{I.4.9})$$

$$q_{\langle ij \rangle} = \int \frac{m c^2}{2} c_{\langle i} c_{j \rangle} f d\tilde{c} = q_{ij} - \frac{1}{3} q_{nn}, \quad (\text{I.4.10})$$

$$\Omega_i = \frac{1}{\pi l} \frac{m}{2} (c'^2 c'_i - c^2 c_i) f(\underline{c} \cdot \underline{k}) d\underline{k} d\tilde{c}. \quad (\text{I.4.11})$$

Na terminologia da teoria cinética dos gases $p_{ij} = p_{\langle ij \rangle} + p \delta_{ij}$ e $q_{ij} = q_{\langle ij \rangle} + q \delta_{ij}$ são conhecidos como momentos da função de distribuição, enquanto que P_i e Q_i como os termos de produção. O termo p_{ij} também é conhecido como sendo o tensor pressão.

O sistema de equações acima não serve para a determinação dos campos básicos (I.4.1), pois contém novas quantidades: $p_{\langle ij \rangle}$, P_i , q , $q_{\langle ij \rangle}$ e Q_i . Para determinação destas novas quantidades, denominadas de termos constitutivos, necessitamos conhecer a função de distribuição através da maximização da entropia no capítulo II.

CAPÍTULO II

A ENTROPIA E A FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO

II.1 - A ENTROPIA E A FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO EM EQUILÍBRIO

Da mecânica estatística (vide, por exemplo, Pathria [13]) a entropia S é dada por:

$$S = k_B \ln W, \quad (\text{II.1.1})$$

onde W representa o número de micro-estados que realiza um determinado macro-estado. Na estatística de Fermi-Dirac W é dado por:

$$W = \prod_a \frac{g_a!}{n_a! (g_a - n_a)!} \quad (\text{II.1.2})$$

Em (II.1.2) g_a é o número de estados possíveis de ocupação por célula com energia ξ_a e n_a o número provável de elétrons em cada célula.

Para a determinação do número mais provável de elétrons, maximizamos a entropia considerando fixos o número total de elétrons N e a energia E definidos por:

$$N = \sum_a m_a \quad (\text{II.1.3}) \quad ; \quad E = \sum_a m_a \varepsilon_a \quad (\text{II.1.4})$$

Para o nosso caso, ε_a é somente a energia cinética por elétron, ou seja:

$$\varepsilon_a = \frac{1}{2} m c_a^2 \quad (\text{II.1.5})$$

O seguinte funcional:

$$\mathcal{J} = S - \lambda N - \lambda E, \quad (\text{II.1.6})$$

onde λ e λ são multiplicadores de Lagrange, permite-nos maximizar a entropia sem vínculos.

Derivando (II.1.6) em relação a n_a e igualando a zero encontramos:

$$n_a = \frac{g_a}{\exp\left(\frac{\lambda}{k} + \frac{\lambda}{k} \varepsilon_a\right) + 1} \quad (\text{II.1.7})$$

Se utilizarmos a fórmula de Stirling ($\ln x! = x \ln x - x$, para $x \gg 1$), a entropia pode ser escrita, segundo (II.1.1) e (II.1.2), na forma:

$$S = k \sum_a g_a \left[\ln \frac{g_a}{g_a - m_a} - \frac{m_a}{g_a} \ln \frac{m_a}{g_a - m_a} \right] \quad (\text{II.1.8})$$

Como o número de estados possíveis por elemento de volume de fase [13] é:

$$g_a = \frac{2m^3}{h^3} dx dc, \quad (\text{II.1.9})$$

podemos transformar a somatória em a na equação (II.1.3) em uma integral varrendo o volume total do espaço de fase, assim:

$$N = \frac{2m^3}{h^3} \int \frac{dx dc}{e^{\frac{\lambda}{k}} \exp\left(\lambda \frac{m}{2} c^2\right) + 1} \quad (\text{II.1.10})$$

Como $f dx dz$ nos dá o número de elétrons entre x e $x + dx$ com velocidades entre z e $z + dz$, concluímos que a função de distribuição f em termos dos multiplicadores de Lagrange Λ e λ é igual a:

$$f = \frac{2m^3}{h^3} \frac{1}{e^\alpha \exp\left(\lambda \frac{m}{R} \frac{z^2}{2}\right) + 1} \quad (II.1.11)$$

sendo:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{R} \quad (II.1.12)$$

Com o auxílio da função de distribuição (II.1.11) e com a mudança de somatória em a para integral em todo o volume de fase, determinamos em função das integrais

$$I_n(\alpha) = \int \frac{x^n}{e^{\alpha+x^2} + 1} dx \quad (\text{vide apêndice A}):$$

i) a densidade de entropia no equilíbrio (da equação II.1.8):

$$\rho \eta \Big|_E = - \frac{R}{V} \left(\frac{2m^3}{h^3} \right) \int \left\{ \frac{h^3 z}{2m^3} \ln \frac{h^3 z}{2m^3} + \left(1 - \frac{h^3 z}{2m^3} \right) \ln \left[1 - \frac{h^3 z}{2m^3} \right] \right\} dz dz, \quad (II.1.13)$$

cujo resultado em função das integrais $I_n(\alpha)$ é:

$$\rho \eta \Big|_E = R \left(\frac{2m^3}{h^3} \right) 4\pi \left(\frac{2R}{\lambda m} \right)^{\frac{3}{2}} \left\{ \alpha I_2(\alpha) + \frac{5}{3} I_4(\alpha) \right\} \quad (II.1.14)$$

ii) a densidade de massa ρ (da equação I.4.1 a):

$$\rho = \frac{8\pi m^4}{h^3} \left(\frac{2R}{\lambda m} \right)^{\frac{3}{2}} I_2(\alpha) \quad (II.1.15)$$

iii) a energia específica (das equações I.4.1 b e II.1.15):

$$\mu = \frac{R}{\lambda m} \frac{I_4(\alpha)}{I_2(\alpha)} \quad (II.1.16)$$

iv) a pressão (da equação I.4.5):

$$p = \frac{2^{\frac{11}{2}} \tilde{\pi} m^4}{3 \lambda^3} \left(\frac{k}{\lambda m} \right)^{\frac{5}{2}} I_4(\alpha). \quad (\text{II.1.17})$$

Em todas estas equações (II.1.11 a II.1.17) aparecem os multiplicadores de Lagrange Λ e λ , cuja determinação será nosso próximo passo.

Observando a equação (II.1.14) e a (II.1.15), a entropia específica pode ser escrita:

$$\eta \Big|_E = \frac{k}{m} \left[\alpha + \frac{5}{3} \frac{I_4(\alpha)}{I_2(\alpha)} \right], \quad (\text{II.1.18})$$

sendo a sua diferencial:

$$d\eta \Big|_E = -\frac{3}{2} \frac{k}{m} d\alpha + \frac{5}{6} \frac{k}{m} \frac{I_0(\alpha) I_4(\alpha)}{I_2^2(\alpha)} d\alpha. \quad (\text{II.1.19})$$

Diferenciando ρ e μ (equações II.1.15 e II.1.16) em função das variáveis λ e α , eliminando $d\lambda$ das relações, utilizando a relação obtida para $d\eta \Big|_E$ (II.1.19) obtemos:

$$d\eta \Big|_E = \lambda (d\mu - \frac{p}{\rho^2} d\rho) \quad (\text{II.1.20})$$

que, em comparação com a relação de Gibbs da Termostática:

$$d\eta \Big|_E = \frac{1}{T} (d\mu - \frac{p}{\rho^2} d\rho), \quad (\text{II.1.21})$$

permite-nos identificar:

$$\lambda = \frac{1}{T}. \quad (\text{II.1.22})$$

A entalpia livre específica ou energia livre de Gibbs é definida por:

$$g = \mu - T\eta + \frac{p}{\rho}. \quad (\text{II.1.23})$$

Com a substituição de μ , η , p , e ρ (equações: II.1.16, II.1.18, II.1.17 e II.1.15) chega-se a:

$$g = -\frac{RT}{m} \alpha, \quad (\text{II.1.24})$$

logo:

$$\alpha = -\frac{\mathcal{J}}{RT}, \quad (\text{II.1.25})$$

onde $\mathcal{J} = mg$ é a entalpia livre por elétron ou potencial químico por elétron.

Por conseguinte, com a identificação dos dois multiplicadores de Lagrange, a função de distribuição f , dada por (II.1.11) (que neste caso é a função de distribuição no equilíbrio f_E) fica:

$$f = f_E = \frac{2m^3}{h^3} \frac{1}{e^{\alpha} \exp\left(\frac{mc^2}{2RT}\right) + 1}, \quad (\text{II.1.26})$$

enquanto que, as equações (II.1.15), (II.1.16) e (II.1.17), tornam-se:

$$p = \left(\frac{2^{\frac{3}{2}} R^{\frac{3}{2}} m^{\frac{5}{2}} \pi}{h^3} \right) T^{\frac{3}{2}} I_2(\alpha), \quad (\text{II.1.27})$$

$$\mu = \frac{RT}{m} \frac{I_4(\alpha)}{I_2(\alpha)}, \quad (\text{II.1.28})$$

$$p = \left(\frac{2^{\frac{11}{2}} R^{\frac{5}{2}} m^{\frac{3}{2}} \pi}{h^3} \right) T^{\frac{5}{2}} I_4(\alpha). \quad (\text{II.1.29})$$

II.2 - O BALANÇO DE ENTROPIA

Na seção II.1 vimos que a expressão que definia a densidade de entropia era:

$$P\eta = -k \left(\frac{2m^3}{h^3} \right) \int \left\{ \frac{h^3 f}{2m^3} \ln \frac{h^3 f}{2m^3} + \left(1 - \frac{h^3 f}{2m^3} \right) \ln \left[1 - \frac{h^3 f}{2m^3} \right] \right\} d\tilde{c}, \quad (\text{II.2.1})$$

onde f era a função de distribuição considerada no equilíbrio.

Mostraremos que a equação (II.2.1) representa a densidade de entropia para uma função de distribuição qualquer, fora do equilíbrio. Provaremos isto efetuando o balanço da densidade de entropia com a substituição na equação de transporte (I.3.1) de Ψ por:

$$\Psi = - \frac{kR}{f} \left(\frac{2m^3}{h^3} \right) \left\{ \frac{h^3 f}{2m^3} \ln \frac{h^3 f}{2m^3} + \left(1 - \frac{h^3 f}{2m^3} \right) \ln \left[1 - \frac{h^3 f}{2m^3} \right] \right\} \quad (\text{II.2.2})$$

Desta maneira obtemos a seguinte equação de balanço:

$$\frac{\partial \rho \eta}{\partial t} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} = \sigma, \quad (\text{II.2.3})$$

$\rho \eta$ é dado por (II.2.1), ϕ_i por:

$$\phi_i = - kR \int c_i \left(\frac{2m^3}{h^3} \right) \left\{ \frac{h^3 f}{2m^3} \ln \frac{h^3 f}{2m^3} + \left(1 - \frac{h^3 f}{2m^3} \right) \ln \left[1 - \frac{h^3 f}{2m^3} \right] \right\} d\tilde{c}, \quad (\text{II.2.4})$$

e o termo de produção σ por:

$$\sigma = \frac{kR}{2\pi h} \int (f' - f) \ln \left\{ \frac{h^3 f'}{2m^3} \frac{1}{1 - \frac{h^3 f'}{2m^3}} / \frac{h^3 f}{2m^3} \frac{1}{1 - \frac{h^3 f}{2m^3}} \right\} (c_i k) d\tilde{c}. \quad (\text{II.2.5})$$

Tanto para $f' > f$ como $f' < f$ resulta ser σ não negativo. Conseqüentemente a equação (II.2.3) é o balanço da densidade de entropia $\rho \eta$ cuja produção é não negativa. O termo ϕ_i dado por (II.2.4) é o fluxo de entropia.

II.3 - A FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO FORA DE EQUILÍBRIO

Maximizamos agora a densidade de entropia:

$$\rho \eta = - kR \left(\frac{2m^3}{h^3} \right) \int \left\{ \frac{h^3 f}{2m^3} \ln \frac{h^3 f}{2m^3} + \left(1 - \frac{h^3 f}{2m^3} \right) \ln \left[1 - \frac{h^3 f}{2m^3} \right] \right\} d\tilde{c}, \quad (\text{II.3.1})$$

sujeita aos vínculos:

$$\rho = \int m f d\tilde{c}, \quad \rho u = \int \frac{mc^2}{2} f d\tilde{c} \quad (\text{II.3.2})$$

$$J_i = -e \int f c_i d\tilde{c},$$

(II.3.2)

$$q_i = \int \frac{m}{2} c^2 c_i f d\tilde{c}.$$

Considerando Λ' , λ' , Λ_i e λ_i os respectivos multiplicadores de Lagrange de ρ , ρu , J_i e q_i e procedendo como na seção II.1, obtemos um funcional que não está sujeito a nenhum vínculo. Derivando este funcional em relação a f e igualando a zero, vem:

$$\ln \frac{\frac{h^3}{2m^3}}{1 - \frac{h^3}{2m^3}} = \frac{m}{k} (\Lambda' + \frac{\lambda'}{2} c^2) + \psi, \quad (\text{II.3.3})$$

onde:

$$\psi = -\frac{e}{k} \Lambda_i c_i + \lambda_i \frac{m}{k} \frac{c^2}{2} c_i. \quad (\text{II.3.4})$$

Explicitando f , na equação (II.3.3), temos:

$$f = \frac{2m^3}{h^3} \frac{\exp\left\{\left(\frac{m}{k}\right)\left[\Lambda' + \frac{\lambda'}{2} c^2\right]\right\} e^\psi}{1 + \exp\left\{\left(\frac{m}{k}\right)\left[\Lambda' + \frac{\lambda'}{2} c^2\right]\right\} e^\psi}. \quad (\text{II.3.5})$$

Nosso objetivo é encontrar uma função de distribuição n nas vizinhanças do equilíbrio que tenha a forma:

$$f = f_E (1 + \phi), \quad (\text{II.3.6})$$

onde ϕ , o desvio de f_E , é considerado como uma quantidade pequena, isto é, $\phi \ll 1$.

Fazendo a consideração $\phi \ll 1$ na equação (II.3.5), tal que $e^\psi = 1 + \psi$, podemos reescrevê-la:

$$f = \frac{2m^3}{h^3} \frac{1}{1 + \exp\left\{\left(\frac{m}{k}\right)\left(\Lambda' + \frac{\lambda'}{2} c^2\right)\right\}} \frac{(1 + \psi)}{1 + \frac{\psi}{1 + \exp\left\{\left(\frac{m}{k}\right)\left(\Lambda' + \frac{\lambda'}{2} c^2\right)\right\}}}. \quad (\text{II.3.7})$$

Por comparação com a função de distribuição no equilíbrio (ou procedendo como II.1), identificamos $\Lambda' = \frac{\Lambda}{m} = \alpha \frac{k}{m}$ e

$\lambda' = \lambda = \frac{1}{T}$. Se desprezarmos os termos em 2ª ordem em φ e substituirmos φ por (II.3.7):

$$f = \frac{2m^3}{h^3} \frac{1}{e^\alpha \exp\left(\frac{mc^2}{2kT}\right) + 1} \left\{ 1 + \frac{e^\alpha \exp\left(\frac{mc^2}{2kT}\right) [\Lambda_i e C_i - \lambda_i \frac{m}{2} \frac{c^2}{2} C_i]}{e^\alpha \exp\left(\frac{mc^2}{2kT}\right) + 1} \right\} \quad (\text{II.3.8})$$

Substituindo f nas expressões de J_i e q_i em (II.3.2) obtemos o sistema de equações que envolvem os multiplicadores de Lagrange:

$$J_i = a_1 \Lambda_i + a_2 \lambda_i \quad (\text{II.3.9})$$

$$q_i = b_1 \Lambda_i + b_2 \lambda_i$$

onde:

$$\begin{aligned} a_1 &= - e^2 \frac{2m^3}{h^3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{3}{2} I_2(\alpha) \\ a_2 &= e \frac{2m^3}{h^3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{5}{2}} T \frac{5}{2} I_4(\alpha) \\ b_1 &= \frac{m}{2} \frac{2m^3}{h^3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{7}{2}} e \frac{5}{2} I_4(\alpha) \\ b_2 &= - \frac{m}{2} \frac{2m^3}{h^3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{7}{2}} T \frac{7}{2} I_6(\alpha) \end{aligned} \quad (\text{II.3.10})$$

Resolvendo o sistema (II.3.9) encontramos Λ_i e λ_i em função de J_i e q_i :

$$\Lambda_i = \left\{ \frac{2m^3}{h^3} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{5}{2}} \frac{2\pi e T}{3} [25 I_4^2 - 21 I_2 I_6] \right\}^{-1} \left\{ \frac{7kT}{e} I_6 J_i + 5 I_4 q_i \right\} \quad (\text{II.3.11})$$

$$\lambda_i = \left\{ \frac{2m^3}{h^3} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{7}{2}} \frac{m\pi T}{3} [25 I_4^2 - 21 I_2 I_6] \right\}^{-1} \left\{ 5 \frac{kT}{e} I_4 J_i + 3 I_2 q_i \right\} \quad (\text{II.3.12})$$

Nas equações anteriores, supomos que:

$$(25 I_4^2 - 21 I_2 I_6) \neq 0 . \quad (\text{II.3.13})$$

Esta condição só não é verificada para o caso de um gás completamente degenerado. Como estamos interessados no caso de um gás moderadamente degenerado, podemos assumir a validade de (II.3.13).

Levando (II.3.11) e (II.3.12) na função de distribuição (II.3.8), vem finalmente:

$$f = \frac{2m^3}{h^3} \frac{1}{e^\alpha \exp\left(\frac{mc^2}{2KT}\right) + 1} \left\{ 1 + \frac{e^\alpha \exp\left(\frac{mc^2}{2KT}\right)}{e^\alpha \exp\left(\frac{mc^2}{2KT}\right) + 1} \cdot \left(\frac{m}{2KT}\right)^{\frac{7}{2}} \left(\frac{3h^3}{2\pi m^4}\right) \right. \\ \left. \cdot (25 I_4^2 - 21 I_2 I_6)^{-1} \left[\frac{5KT}{2} \mathcal{J}_i \left(\frac{7}{5} I_6 - \frac{m}{KT} \frac{c^2}{2} I_4 \right) + 3 q_i \left(\frac{5}{3} I_4 - \frac{m}{KT} \frac{c^2}{2} I_2 \right) \right] C_i \right\} , \quad (\text{II.3.14})$$

que é a função de distribuição para um gás de elétrons fora do equilíbrio.

CAPÍTULO III

AS RELAÇÕES DE ONSAGER E ONSAGER-CASIMIR

III.1 - OS TERMOS CONSTITUTIVOS

Nosso objetivo agora é a determinação dos termos constitutivos $P_{\langle ij \rangle}$, q , $q_{\langle ij \rangle}$, P_i e Q_i que constam das equações de balanço obtidas na seção I.4.

Com a substituição da função de distribuição (II.3.14) nas equações (I.4.6), (I.4.9) e (I.4.10) obtemos:

$$P_{\langle ij \rangle} = 0 ,$$
$$q = \frac{1}{3} q_{nn} = \left(\frac{2^{\frac{11}{2}} R^{\frac{7}{2}} m^{\frac{1}{2}} \pi}{3 h^3} \right) T^{\frac{5}{2}} I_6(\alpha) , \quad (\text{III.1.1})$$

$$q_{\langle ij \rangle} = 0 .$$

O cálculo das produções, equações (I.4.7) e (I.4.11), é mostrado no apêndice B e nos fornecem os seguintes resultados:

$$P_i = - \frac{4e}{m l} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{kT}{e} \theta^* J_i + \delta^* q_i \right\} , \quad (\text{III.1.2})$$

$$Q_i = - \frac{2}{l} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{kT}{e} \Omega^* J_i + \chi^* q_i \right\} , \quad (\text{III.1.3})$$

onde:

$$\theta^* = \frac{15I_4I_5 - 14I_3I_6}{25I_4^2 - 21I_2I_6}, \quad \delta^* = \frac{9I_2I_5 - 10I_3I_4}{25I_4^2 - 21I_2I_6}, \quad (III.1.4)$$

$$\Omega^* = \frac{21I_5I_6 - 20I_4I_7}{25I_4^2 - 21I_2I_6}, \quad \gamma^* = \frac{15I_4I_5 - 12I_2I_7}{25I_4^2 - 21I_2I_6}.$$

III.2 - EQUAÇÕES DE EVOLUÇÃO PARA A DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA J_i E PARA O FLUXO DE CALOR q_i

Levando as equações (III.1.1), (III.1.2) e (III.1.3) nas equações de balanço (I.4.4) e (I.4.8), com o auxílio da relação de recorrência (A.2) e ainda considerando as equações de ρ (II.1.27) e de p (II.1.29), obtidas anteriormente, resulta o seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\frac{\partial J_i}{\partial t} + \frac{5}{3} \frac{e}{m} \frac{k}{m} v T^{\frac{7}{2}} I_4 \frac{\partial 1/T}{\partial x_i} - \left(\frac{e}{m}\right) v T^{\frac{5}{2}} I_2 \left[\frac{1}{e} \frac{\partial \psi/T}{\partial x_i} + \frac{E_i}{T} \right] + \frac{e}{m} B_{ij} J_j = -\frac{e}{m} \left(\frac{4}{l}\right) \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{kT}{e} \theta^* J_i + \delta^* q_i \right\}, \quad (III.2.1)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} - \frac{7}{3} \left(\frac{k}{m}\right)^2 v T^{\frac{9}{2}} I_6 \frac{\partial 1/T}{\partial x_i} + \frac{5}{3} \frac{e}{m} \frac{k}{m} v T^{\frac{7}{2}} I_4 \left[\frac{1}{e} \frac{\partial \psi/T}{\partial x_i} + \frac{E_i}{T} \right] + \frac{e}{m} B_{ij} q_j = -\frac{2}{l} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{kT}{e} \Omega^* + \gamma^* q_i \right\}, \quad (III.2.2)$$

onde:

$$v = \frac{2^{\frac{9}{2}} K^{\frac{3}{2}} m^{\frac{5}{2}} \pi}{h^3} \quad (III.2.3)$$

Para este sistema, estamos interessados em soluções estacionárias, onde a dependência temporal das equações (III.2.1) e (III.2.2) não é considerada. Conseqüentemente o sistema de equações diferenciais recai num sistema de equações algébricas para J_i e q_i em função de $\frac{\partial 1/T}{\partial x_i}$ e $\frac{1}{e} \frac{\partial \psi/T}{\partial x_i} + \frac{E_i}{T}$.

III.3 - RELAÇÕES DE ONSAGER

Fazendo $\frac{\partial J_i}{\partial t} = \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0$ nas equações de evolução (III.2.1) e (III.2.2) e resolvendo para J_i e q_i obtemos (*):

$$J_i = A_{ij} \frac{\partial 1/T}{\partial x_j} + D_{ij} \left[\frac{1}{\ell} \frac{\partial s/T}{\partial x_j} + \frac{E_j}{T} \right], \quad (\text{III.3.1})$$

$$q_i = C_{ij} \frac{\partial 1/T}{\partial x_j} + G_{ij} \left[\frac{1}{\ell} \frac{\partial s/T}{\partial x_j} + \frac{E_j}{T} \right], \quad (\text{III.3.2})$$

sendo:

$$\begin{aligned} A_{ij} = & \frac{\chi e l T^3}{\Delta} \left\{ [-(5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) - 3I_5 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2] \delta_{ij} + \right. \\ & + \frac{e l}{(2^3 m k T)^{1/2}} \left[\gamma (5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) + \delta (5I_4 \Omega + 7I_6 \Theta) + 5I_4 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right] \epsilon_{ijn} B_n^- \\ & - \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} [(\gamma^2 + \Omega \delta) (5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) + (\gamma \delta + \Theta \delta) (5I_4 \Omega + 7I_6 \Theta) + \\ & \left. + (5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right] B_i B_j \left. \right\}, \quad (\text{III.3.3}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_{ij} = & \frac{\chi e l T^3}{\Delta} \frac{e}{k T} \left\{ [(3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + 2I_3 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2] \delta_{ij} - \right. \\ & - \frac{e l}{(2^3 m k T)^{1/2}} \left[\gamma (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + \delta (3I_2 \Omega + 5I_4 \Theta) + 3I_2 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right] \epsilon_{ijn} B_n^+ \\ & + \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} [(\gamma^2 + \Omega \delta) (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + (\delta \gamma + \Theta \delta) (5I_4 \Theta + 3I_2 \Omega) + \\ & \left. + (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right] B_i B_j \left. \right\}, \quad (\text{III.3.4}) \end{aligned}$$

(*) Alguns detalhes deste cálculo pode ser encontrado no apêndice C.1.

$$\begin{aligned}
C_{ij} = & \frac{\chi e l T^3}{\Delta} \frac{kT}{e} \left\{ [(5I_4 \Omega + 7I_6 \theta) + 4I_7 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2] \delta_{ij} - \right. \\
& - \frac{e l}{(2^3 m k T)^{\frac{1}{2}}} [\Omega (5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) + \theta (5I_4 \Omega + 7I_6 \theta) + 7I_6 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2] \epsilon_{ijn} B_n + \\
& + \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} [(5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) (\Omega \theta + \Omega \gamma) + (5I_4 \Omega + 7I_6 \theta) (\theta^2 + \Omega \delta) + \\
& + (7I_6 \theta + 5I_4 \Omega) \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2] B_i B_j \left. \right\} , \quad (\text{III.3.5})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G_{ij} = & \frac{\chi e l T^3}{\Delta} \left\{ [-(3I_2 \Omega + 5I_4 \theta) - 3I_5 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2] \delta_{ij} + \right. \\
& + \frac{e l}{(2^3 m k T)^{\frac{1}{2}}} [\Omega (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + \theta (3I_2 \Omega + 5I_4 \theta) + 5I_4 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2] \epsilon_{ijn} B_n - \\
& - \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} [(\gamma \Omega + \Omega \theta) (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + (\delta \Omega + \theta^2) (3I_2 \Omega + 5I_4 \theta) + \\
& + (3I_2 \Omega + 5I_4 \theta) \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2] B_i B_j \left. \right\} . \quad (\text{III.3.6})
\end{aligned}$$

Nas equações acima introduziu-se a constante:

$$\chi = \frac{2^3 k^2 m \tilde{\mu}}{3 h^3} , \quad (\text{III.3.7})$$

e as relações entre as integrais

$$\begin{aligned}
\theta = \frac{\theta^*}{T^*} = \frac{15 I_4 I_5 - 14 I_3 I_6}{9 I_5^2 - 8 I_3 I_7} , & \quad \delta = \frac{\delta^*}{T^*} = \frac{9 I_2 I_5 - 10 I_3 I_4}{9 I_5^2 - 8 I_3 I_7} , \\
\Omega = \frac{\Omega^*}{T^*} = \frac{21 I_5 I_6 - 20 I_4 I_7}{9 I_5^2 - 8 I_3 I_7} , & \quad \gamma = \frac{\gamma^*}{T^*} = \frac{15 I_4 I_5 - 12 I_2 I_7}{9 I_5^2 - 8 I_3 I_7} , \\
T^* = \frac{9 I_5^2 - 8 I_3 I_7}{25 I_4^2 - 21 I_2 I_6} . & \quad (\text{III.3.8})
\end{aligned}$$

Nas equações acima (vide apêndice C.2) Δ é definido por:

$$\Delta = \left[1 + \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} (\gamma^{*2} + \theta^{*2} + 2 \Omega^* \delta^*) B^2 + \left(\frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \right)^2 \frac{1}{T^{*2}} B^4 \right] . \quad (\text{III.3.9})$$

Pode-se facilmente verificar que:

$$(5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) = (3I_2 \Omega + 5I_4 \theta) . \quad (\text{III.3.10})$$

e

$$\Omega(3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + \theta(3I_2 \Omega + 5I_4 \theta) = \gamma(5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) + \delta(5I_4 \Omega + 7I_6 \theta) . \quad (\text{III.3.11})$$

No apêndice C.3 mostramos que:

$$(\gamma^2 + \Omega \delta)(5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) + (\gamma \delta + \theta \delta)(5I_4 \Omega + 7I_6 \theta) = \quad (\text{III.3.12})$$

$$= (\gamma \Omega + \Omega \theta)(3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + (\delta \Omega + \theta^2)(3I_2 \Omega + 5I_4 \theta) .$$

Com base nas equações (II.3.3) a (III.3.6) e (III.3.10) a (III.3.12) verifica-se que as seguintes relações são válidas:

$$A_{ij}(\underline{B}) = A_{ji}(-\underline{B}) = G_{ij}(\underline{B}) = G_{ji}(-\underline{B}) \quad (\text{III.3.13})$$

$$D_{ij}(\underline{B}) = D_{ji}(-\underline{B}) ; C_{ij}(\underline{B}) = C_{ji}(-\underline{B}) .$$

Na terminologia da termodinâmica dos processos irreversíveis (veja, por exemplo, de Groot & Mazur [9]) os coeficientes que relacionam os fluxos (J_i, q_i) com as forças $\left[\frac{\partial 1/T}{\partial x_i}, \frac{1}{e} \frac{\partial S/T}{\partial x_i} + \frac{E_j}{T} \right]$ nas equações (III.3.1) e (III.3.2) satisfazem as relações de Onsager (III.3.13).

Para provarmos as relações de Onsager-Casimir, as quais são verificadas com outra escolha de fluxos e forças, necessitamos do cálculo de entropia ϕ_i .

III.4 - O FLUXO DE ENTROPIA

Foi visto no capítulo II (equação II.2.4) que a expressão do fluxo de entropia era dada por:

$$\phi_i = -k \int c_i \left(\frac{2m^3}{h^3} \right) \left\{ \frac{h^3 f}{2m^3} + \left(1 - \frac{h^3 f}{2m^3} \right) \ln \left[1 - \frac{h^3 f}{2m^3} \right] \right\} dc. \quad (\text{III.4.1})$$

Nossa meta será mostrar que a substituição de f por $f_E(1+\phi)$ leva a uma expressão para ϕ_i em termos de J_i e q_i . segue de (II.4.1) que:

$$\begin{aligned} \phi_i = & -k \int c_i \left\{ f_E \ln \frac{h^3 f_E}{2m^3} + f_E \phi \ln \frac{h^3 f_E}{2m^3} + f_E \ln(1+\phi) + f_E \phi \ln(1+\phi) + \right. \\ & + \frac{2m^3}{h^3} \left(1 - \frac{h^3 f_E}{2m^3} \right) \ln \left(1 - \frac{h^3 f_E}{2m^3} \right) - f_E \phi \ln \left(1 - \frac{h^3 f_E}{2m^3} \right) + \frac{2m^3}{h^3} \left(1 - \frac{h^3 f_E}{2m^3} \right) \\ & \left. \cdot \ln \left(1 - \frac{h^3 f_E \phi}{2m^3 - h^3 f_E} \right) - f_E \phi \ln \left(1 - \frac{h^3 f_E \phi}{2m^3 - h^3 f_E} \right) \right\} dc. \quad (\text{III.4.2}) \end{aligned}$$

Depois de alguns cálculos, lembrando que f_E é dado pela equação (II.1.26), considerando que a nossa teoria é uma teoria linear (onde é válida a aproximação $\ln(1+\phi) \approx \phi$ e são desprezados termos acima de 1ª ordem em ϕ), obtemos:

$$\phi_i = k \int c_i \left\{ f_E (1+\phi) \left[-\frac{J}{kT} + \frac{mc^2}{2kT} \right] - \ln \left(1 + e^{\frac{J}{kT} - \frac{mc^2}{2kT}} \frac{2m^3}{h^3} \right) \right\} dc. \quad (\text{III.4.3})$$

A integral em logaritmo neperiano é nula e portanto:

$$\phi_i = \frac{q_i}{T} + \frac{J}{eT} J_i, \quad (\text{III.4.4})$$

que é a expressão do fluxo de entropia na teoria linear.

III.5 - RELAÇÕES DE ONSAGER-CASIMIR

O passo seguinte consiste em encontrar o campo elétrico no interior do metal:

$$\mathcal{E}_i = \frac{1}{e} \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial x_i} + E_i, \quad (\text{III.5.1})$$

como função das variáveis gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial x_i}$ e densi-

dade de corrente elétrica J_i , bem como o fluxo de entropia ϕ_i como função das mesmas variáveis. A seqüência do cálculo pode ser encontrada no apêndice C.4, onde obtemos:

$$\mathcal{G}_i = A_{ij}^* \frac{\partial T}{\partial x_j} + D_{ij}^* J_j, \quad (\text{III.5.2})$$

$$-\phi_i = C_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j} + G_{ij}^* J_j. \quad (\text{III.5.3})$$

cujos coeficientes são:

$$\begin{aligned} A_{ij}^* = & -\frac{\kappa}{\lambda} \frac{1}{\Delta^*} \frac{1}{(3I_2\gamma + 5I_4\delta)} \left\{ [\gamma(5I_4 - 3I_2\frac{\zeta}{\kappa T}) + \delta(7I_6 - 5I_4\frac{\zeta}{\kappa T}) + \right. \\ & + \frac{3I_2}{(3I_2\gamma + 5I_4\delta)} (5I_4 - 3I_2\frac{\zeta}{\kappa T}) \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m \kappa T} \frac{1}{T^*} B^2] \delta_{ij} - \\ & - \frac{e l}{(2^3 m \kappa T)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{T^*} \frac{\delta(21I_2 I_6 - 25I_4^2)}{(3I_2\gamma + 5I_4\delta)} \epsilon_{ijn} B_n + \\ & \left. + \frac{3I_2 \delta}{(3I_2\gamma + 5I_4\delta)^2} (21I_2 I_6 - 25I_4^2) \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m \kappa T} \frac{1}{T^*} B_i B_j \right\}, \quad (\text{III.5.4}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{ij}^* = & -\chi e l T \frac{\kappa}{\lambda} \frac{1}{3I_2\gamma + 5I_4\delta} \frac{1}{\Delta^*} \frac{(25I_4^2 - 21I_2 I_6)}{T^*} \left\{ \delta_{ij} - \right. \\ & - \frac{e l}{(2^3 m \kappa T)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{T^*} \frac{3I_2}{(3I_2\gamma + 5I_4\delta)} \epsilon_{ijn} B_n + \left. \left(\frac{3I_2}{3I_2\gamma + 5I_4\delta} \right)^2 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m \kappa T} \frac{1}{T^*} B_i B_j \right\}, \quad (\text{III.5.5}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_{ij}^* = & \frac{1}{\chi e l T} \frac{\kappa}{\lambda} \frac{1}{\Delta^*} \frac{1}{(3I_2\gamma + 5I_4\delta)^2} \left\{ [(3I_2\gamma + 5I_4\delta) + \right. \\ & + 2I_3 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m \kappa T} \frac{1}{T^*} B^2] \delta_{ij} + \frac{e l}{(2^3 m \kappa T)^{\frac{1}{2}}} [\gamma(3I_2\gamma + 5I_4\delta) + \\ & + \delta(3I_2\Omega + 5I_4\Theta) + 3I_2 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m \kappa T} \frac{1}{T^*} B^2] \epsilon_{ijn} B_n + \\ & \left. + \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m \kappa T} \frac{1}{T^*} \frac{\delta(9I_2 I_5 - 10I_3 I_4)}{(3I_2\gamma + 5I_4\delta)} B_i B_j \right\}. \quad (\text{III.5.6}) \end{aligned}$$

Do apêndice C.4, equações (C.4.7) e (C.4.8) observamos que:

$$G^*_{ij} = -A^*_{ij} \quad (\text{III.5.7})$$

Inspecionando as equações (III.5.4) a (III.5.7) verificamos serem válidas as relações de Onsager-Casimir (veja de Groot & Mazur [9]) para os coeficientes que relacionam os fluxos $(\dot{C}_i, -\dot{\phi}_i)$ com as forças $(\frac{\partial T}{\partial x_i}, J_i)$, ou seja:

$$A_{ij}(\underline{B}) = A_{ji}(-\underline{B}) = -G_{ij}(\underline{B}) = -G_{ji}(-\underline{B}) \quad (\text{III.5.8})$$

$$D_{ij}(\underline{B}) = D_{ji}(-\underline{B}) ; C_{ij}(\underline{B}) = C_{ji}(-\underline{B}). \quad (\text{III.5.9})$$

As relações de Onsager-Casimir [8] formuladas por Casimir são mais abrangentes que as relações de Onsager [7] pelo fato de tratar com forças que podem ser funções tanto pares como ímpares do tempo.

Portanto para funções ímpares do tempo tais como a densidade de corrente elétrica J_i , que aparece nas equações (III.5.2) e (III.5.3), são válidas as relações (III.5.8) e (III.5.9). Quando existem apenas forças que são funções pares ou não são funções do tempo, as relações de Onsager-Casimir se reduzem às próprias relações de Onsager.

III.6 - RELAÇÕES DE ONSAGER, ONSAGER-CASIMIR E A PRODUÇÃO DE ENTROPIA

Uma prova de que estes são os pares adequados de fluxos e forças para que as relações de Onsager e Onsager-Casimir sejam verificadas, é dada através da obtenção da equação de balanço de entropia a partir da equação de Gibbs.

Das equações (I.4.2) e (I.4.3) temos:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{m}{e} \frac{\partial J_i}{\partial x_i} , \quad (\text{III.6.1})$$

$$\mu \frac{dp}{dt} + p \frac{du}{dt} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = E_i J_i , \quad (\text{III.6.2})$$

pois na teoria linearizada $\frac{\partial}{\partial t} = \frac{d}{dt}$.

Da equação de Gibbs (II.1.21) segue que:

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{du}{dt} - \frac{p}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} \right). \quad (\text{III.6.3})$$

Substituindo $\frac{d\mu}{dt}$ (obtido de III.6.2) e $\frac{d\rho}{dt}$ de (III.6.1), escrevendo $\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho\eta}{dt} - \eta \frac{d\rho}{dt} \right)$ e acrescentando em ambos os membros $-\frac{q_i}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mathcal{J}}{eT} J_i \right)$ tal que (III.6.3) assumira a forma da equação de balanço de entropia, teremos:

$$\frac{\partial \rho \eta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{q_i}{T} + \frac{\mathcal{J}}{eT} J_i \right) = q_i \frac{\partial 1/T}{\partial x_i} + J_i \left(\frac{1}{e} \frac{\partial \mathcal{J}/T}{\partial x_i} + \frac{E_i}{T} \right) \geq 0, \quad (\text{III.6.4})$$

visto que; a entalpia livre por elétron é dada por:

$$\mathcal{J} = m(u - T\eta + \frac{p}{\rho}). \quad (\text{III.6.5})$$

Podemos escrever (III.6.4) de outra maneira, lembrando que da equação (III.4.4); $\phi_i = \frac{q_i}{T} + \frac{\mathcal{J}}{eT} J_i$:

$$\frac{\partial \rho \eta}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(q_i + \frac{\mathcal{J}}{eT} J_i \right) = -\frac{1}{T} \phi_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{1}{T} J_i \left(\frac{1}{e} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial x_i} + E_i \right) \geq 0 \quad (\text{III.6.6})$$

Segundo Callen [11] o problema envolvido na aplicação das relações de Onsager para qualquer classe particular de processos está na identificação de fluxos e forças.

Analisando os termos de produção nas equações (III.6.4) e (III.6.6), observamos existir uma liberdade na escolha de fluxos e forças e que de fato com a escolha a seguir, verificar-se-ão relações de Onsager e Onsager-Casimir, como ficou demonstrado nas seções III.4 e III.5 respectivamente.

Abaixo resumimos, na forma de um quadro, as relações de Onsager e Onsager-Casimir:

| | Fluxos | Forças | Dependência Linear | Relações |
|-----------------|--------------------------|--|--|---|
| Onsager | J_i, q_i | $\frac{\partial \psi}{\partial x_i}$ $\frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + \frac{E_i}{T}$ | $J_i = A_{ij} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} + D_{ij} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} + \frac{E_j}{T} \right]$ $q_i = C_{ij} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} + G_{ij} \left[\frac{1}{2} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} + \frac{E_j}{T} \right]$ | $A_{ij}(\theta) = A_{ji}(\theta) = G_{ij}(\theta) = G_{ji}(\theta)$ $D_{ij}(\theta) = D_{ji}(\theta); C_{ij}(\theta) = C_{ji}(\theta)$ |
| Onsager-Casimir | $\mathcal{E}_i, -\phi_i$ | $\frac{\partial T}{\partial x_i}$ J_i | $\mathcal{E}_i = A_{ij}^* \frac{\partial T}{\partial x_j} + D_{ij}^* J_j$ $-\phi_i = C_{ij}^* \frac{\partial T}{\partial x_j} + G_{ij}^* J_j$ | $A_{ij}^*(\theta) = A_{ji}^*(\theta) = -G_{ij}^*(\theta) = -G_{ji}^*(\theta)$ $D_{ij}^*(\theta) = D_{ji}^*(\theta); C_{ij}^*(\theta) = C_{ji}^*(\theta)$ |

CAPÍTULO IV

EFEITOS TERMO-ELÉTRICOS, GALVANO-MAGNÉTICOS E TERMO-MAGNÉTICOS

IV.1 - OS EFEITOS

Definiremos a seguir os três tipos de efeitos que serão tratados neste capítulo:

i) Efeitos Termo-Elétricos: são os efeitos causados em um metal por uma corrente elétrica ou por um gradiente de temperatura, quando nenhum campo magnético externo está presente.

ii) Efeitos Galvano-Magnéticos: quando uma corrente elétrica percorre o metal e este está sujeito a um campo magnético externo.

iii) Efeitos Termo-magnéticos: caracterizados pela existência de um campo magnético externo e por um gradiente de temperatura aplicado ao metal.

Em se tratando de efeitos galvano-magnéticos e termo-magnéticos consideraremos duas classes:

a) Efeitos transversais: que sucedem perpendicularmente a um campo magnético externo.

b) Efeitos longitudinais: que se manifestam no mesmo sentido do campo magnético externo.

Apresentaremos todos os efeitos, tomando equações do campo

elétrico \mathcal{E}_i e do fluxo de calor q_i em função do gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial x_i}$ e da corrente elétrica J_i .

É importante ressaltar que o campo elétrico no interior do metal \mathcal{E}_i é composto de duas partes: a de origem externa que é igual a $E_i = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}$, onde φ é o potencial elétrico aplicado externamente e a outra devido ao potencial químico do metal ζ e que é dada por $\frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x_i}$.

IV.2 - AS EQUAÇÕES ESTACIONÁRIAS PARA O CAMPO ELÉTRICO E O FLUXO DE CALOR

Da seção (III.5), equações (III.5.2) e (III.5.3) temos:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_i &= A_{ij}^* \frac{\partial T}{\partial x_j} + D_{ij}^* J_j \\ -\phi_i &= C_{ij}^* \frac{\partial T}{\partial x_j} + G_{ij}^* J_j\end{aligned}$$

Observando a relação de Onsager-Casimir $G_{ij}^* = -A_{ij}^*$ e lembrando que o fluxo de entropia ϕ_i é dado pela equação (III.4.4)

$$\phi_i = \frac{q_i}{T} + \frac{\zeta}{eT} J_i,$$

reescrevemos o sistema de equações acima como sendo:

$$\mathcal{E}_i = A_{ij}^* \frac{\partial T}{\partial x_j} + D_{ij}^* J_j \quad (\text{IV.2.1})$$

$$q_i = -K_{ij}^* \frac{\partial T}{\partial x_j} - \left(\tilde{\pi}_{ij}^* + \frac{\zeta}{e} \delta_{ij} \right) J_j \quad (\text{IV.2.2})$$

onde:

$$K_{ij}^* = TC_{ij}^*, \quad \tilde{\pi}_{ij}^* = -TA_{ij}^*,$$

e cujos coeficientes A_{ij}^* , C_{ij}^* e D_{ij}^* são dados respectivamente pelas equações (III.5.4) (III.5.5) e (III.5.6). Podemos expressar as equações (IV.2.1) e (IV.2.2) em componentes cartesianas x , y e z como:

$$\mathcal{E}_x = D_{xx}^* J_x + D_{xy}^* J_y + D_{xz}^* J_z + A_{xx}^* \frac{\partial I}{\partial x} + A_{xy}^* \frac{\partial I}{\partial y} + A_{xz}^* \frac{\partial I}{\partial z}, \quad (\text{IV.2.3})$$

$$\mathcal{E}_y = D_{yx}^* J_x + D_{yy}^* J_y + D_{yz}^* J_z + A_{yx}^* \frac{\partial I}{\partial x} + A_{yy}^* \frac{\partial I}{\partial y} + A_{yz}^* \frac{\partial I}{\partial z}, \quad (\text{IV.2.4})$$

$$\mathcal{E}_z = D_{zx}^* J_x + D_{zy}^* J_y + D_{zz}^* J_z + A_{zx}^* \frac{\partial I}{\partial x} + A_{zy}^* \frac{\partial I}{\partial y} + A_{zz}^* \frac{\partial I}{\partial z}, \quad (\text{IV.2.5})$$

$$q_x = -K_{xx}^* \frac{\partial I}{\partial x} - K_{xy}^* \frac{\partial I}{\partial y} - K_{xz}^* \frac{\partial I}{\partial z} - (\tilde{\pi}_{xx}^* + \frac{\xi}{e}) J_x - \tilde{\pi}_{xy}^* J_y - \tilde{\pi}_{xz}^* J_z, \quad (\text{IV.2.6})$$

$$q_y = -K_{yx}^* \frac{\partial I}{\partial x} - K_{yy}^* \frac{\partial I}{\partial y} - K_{yz}^* \frac{\partial I}{\partial z} - \tilde{\pi}_{yx}^* J_x - (\tilde{\pi}_{yy}^* + \frac{\xi}{e}) J_y - \tilde{\pi}_{yz}^* J_z, \quad (\text{IV.2.7})$$

$$q_z = -K_{zx}^* \frac{\partial I}{\partial x} - K_{zy}^* \frac{\partial I}{\partial y} - K_{zz}^* \frac{\partial I}{\partial z} - \tilde{\pi}_{zx}^* J_x - \tilde{\pi}_{zy}^* J_y - (\tilde{\pi}_{zz}^* + \frac{\xi}{e}) J_z, \quad (\text{IV.2.8})$$

Se estabelecermos que o metal repousa no plano xy e que o campo magnético exterior está dirigido segundo o eixo positivo dos z , isto é, o vetor indução magnética é:

$$\underline{B} = (0, 0, B) \quad (\text{IV.2.9})$$

os coeficientes assumem literalmente os valores:

$$D_{xx}^* = \frac{1}{\chi e l T} \frac{k}{e} \frac{1}{\Delta^*} \frac{1}{(3I_2 \chi + 5I_4 \delta)^2} \left[(3I_2 \chi + 5I_4 \delta) + 2I_3 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right]$$

$$D_{xy}^* = \frac{1}{\chi e l T} \frac{k}{e} \frac{1}{\Delta^*} \frac{1}{(3I_2 + 5I_4 \delta)^2} \left[\chi (3I_2 \chi + 5I_4 \delta) + \delta (3I_2 \Omega + 5I_4 \theta) + 3I_2 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right] \frac{e l}{(2^3 m k T)^{\frac{1}{2}}} B$$

$$D_{zz}^* = \frac{1}{\chi e l T} \frac{k}{e} \frac{1}{(3I_2 \chi + 5I_4 \delta)}$$

$$D_{xy}^* = D_{yx}^* = D_{yz}^* = D_{zy}^* = 0 \quad ; \quad D_{yy}^* = D_{xx}^* \quad ; \quad D_{yx}^* = -D_{xy}^*$$

(IV.2.10)

$$A_{xx}^* = -\frac{\mathcal{R}}{e} \frac{1}{3I_2\delta + 5I_4\delta} \frac{1}{\Delta^*} [\delta(5I_4 - 3I_2\frac{\mathcal{J}}{KT}) + \delta(7I_6 - 5I_4\frac{\mathcal{J}}{KT}) +$$

$$+ \frac{3I_2(5I_4 - 3I_2\frac{\mathcal{J}}{KT})}{3I_2\delta + 5I_4\delta} \frac{1}{\pi^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{\pi^*} B^2]$$

$$A_{xy}^* = \frac{\mathcal{R}}{e} \frac{1}{3I_2\delta + 5I_4\delta} \frac{1}{\Delta^*} \left(\frac{e l}{2^3 m k T} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\pi^*} \frac{\delta(21I_2I_6 - 25I_4^2)}{(3I_2\delta + 5I_4\delta)} B$$

$$A_{zz}^* = -\frac{\mathcal{R}}{e} \frac{1}{3I_2\delta + 5I_4\delta} [\delta(5I_4 - 3I_2\frac{\mathcal{J}}{KT}) + \delta(7I_6 - 5I_4\frac{\mathcal{J}}{KT})]$$

$$A_{xz}^* = A_{zx}^* = A_{yz}^* = A_{zy}^* = 0 ; A_{yy}^* = A_{xx}^* ; A_{yx}^* = -A_{xy}^*$$

(IV.2.11)

$$K_{xx}^* = -\chi e l T^2 \frac{\mathcal{R}}{e} \frac{1}{3I_2\delta + 5I_4\delta} \frac{1}{\Delta^*} \frac{25I_4^2 - 21I_2I_6}{\pi^*}$$

$$K_{xy}^* = \chi e l T^2 \frac{\mathcal{R}}{e} \frac{1}{(3I_2\delta + 5I_4\delta)} \frac{1}{\Delta^*} \frac{25I_4^2 - 21I_2I_6}{\pi^*}$$

$$\frac{e l}{2^3 m k T} \frac{1}{\pi^*} \frac{3I_2}{3I_2\delta + 5I_4\delta} B$$

$$K_{zz}^* = -\chi e l T^2 \frac{\mathcal{R}}{e} \frac{1}{(3I_2\delta + 5I_4\delta)} \frac{(25I_4^2 - 21I_2I_6)}{\pi^*}$$

$$K_{xz}^* = K_{zx}^* = K_{yz}^* = K_{zy}^* = 0 ; K_{yy}^* = K_{xx}^* ; K_{yx}^* = -K_{xy}^* \quad (\text{IV.2.12})$$

enquanto que:

$$\tilde{\pi}_{ij}^* = -T A_{ij}^* , \quad (\text{IV.2.13})$$

e Δ^* é definido por:

$$\Delta^* = 1 + \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \left(\frac{3I_2}{3I_2\delta^* + 5I_4\delta^*} \right)^2 B^2 . \quad (\text{IV.2.14})$$

IV.3 - EFEITOS TERMO-ELÉTRICOS

Para a determinação destes efeitos fazemos nos coeficientes das equações (IV.2.1) e (IV.2.2):

$$B = 0 \quad , \quad (\text{IV.3.1})$$

e conseqüentemente de (IV.2.14)

$$\Delta^* = 1 \quad . \quad (\text{IV.3.2})$$

Escolhendo uma direção preferencial como por exemplo x, temos para os campos \mathcal{E}_i e q_i :

$$\mathcal{E}_x = A_{xx}^* \frac{\partial T}{\partial x} + D_{xx}^* J_x \quad (\text{IV.3.3})$$

$$q_x = -K_{xx}^* \frac{\partial T}{\partial x} - \left(\tilde{\pi}_{xx}^* + \frac{J}{e} \right) J_x \quad (\text{IV.3.4})$$

Observando estas equações relacionamos os seguintes coeficientes representativos de seus efeitos:

i) coeficiente da condutividade elétrica σ

Quando a temperatura permanece constante em todo o metal o campo elétrico em seu interior corresponde ao gradiente de potencial aplicado externamente, visto ser o potencial químico \mathcal{S} , função unicamente da temperatura (vide equação A.6), onde $\alpha = \frac{\mathcal{S}}{kT}$ e $\alpha_0 = \frac{\mathcal{S}_0}{kT}$. A razão entre a densidade de corrente elétrica que percorre o metal J_x e este campo elétrico \mathcal{E}_x é definido como o coeficiente de condutividade elétrica. Assim:

$$\sigma = \left(\frac{J_x}{\mathcal{E}_x} \right)_{\frac{\partial T}{\partial x} = 0} \quad (\text{IV.3.5})$$

O valor deste coeficiente pode ser obtido de (IV.3.3) e de (IV.2.10):

$$\sigma = \frac{1}{D_{xx}^*} = \chi e l T \frac{e}{k} (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) \quad (\text{IV.3.6})$$

Observando as expressões de χ , γ e δ (seção III.3) e os resultados das integrais $I_n(\alpha)$ na tabela A.1 do apêndice A, vem:

$$\sigma = \frac{m e^2 l}{(2 m \mathcal{S}_0)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{IV.3.7})$$

onde n é a densidade do número de elétrons que é dado por:

$$n = \frac{\tilde{n}}{3h^3} (2^3 m J_0)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{IV.3.8})$$

ii) coeficiente de condutividade térmica χ

Este coeficiente é dado pela razão entre o fluxo de calor e o negativo do gradiente de temperatura, sendo determinado a circuito aberto.

Por definição:

$$\chi = \left(\frac{q_x}{-\frac{\partial T}{\partial x}} \right)_{J_x=0} \quad (\text{IV.3.9})$$

que pode ser encontrado das equações (IV.3.4) e (IV.2.12). Assim:

$$\chi = K_{xx}^* = -\chi_e l T^2 \frac{\kappa}{e} \frac{25I_4^2 - 21I_2I_6}{(3I_2\gamma + 5I_4\delta)T^*} \quad (\text{IV.3.10})$$

ou escrevendo após a substituição da constante χ_e e de $I_2, I_4, I_6, \gamma, \delta$ e T^* , em função do resultado das integrais $I_n(\infty)$ (tabela A.1):

$$\chi = \frac{n \pi^2 \kappa^2 T l}{3 (2m J_0)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{IV.3.11})$$

sendo n a densidade do número de elétrons (IV.3.8).

iii) coeficiente da força termo-elétrica ξ

Quando um gradiente de temperatura é aplicado, verifica-se que além de um fluxo de calor, uma corrente elétrica efetiva percorrerá o metal no sentido da região de baixa temperatura.

Após ser atingido o estado estacionário (quando cessa esta corrente), haverá um acúmulo de elétrons nesta região, e, conseqüentemente a produção de um campo elétrico.

O coeficiente da força termo-elétrica é um coeficiente que mede quantitativamente o fenômeno do surgimento de um campo elétrico quando existe um gradiente de temperatura num metal em circuito aberto. Define-se:

$$\xi = \left(\frac{E_x}{\frac{\partial T}{\partial x}} \right)_{J_x=0} \quad (\text{IV.3.12})$$

Das equações (IV.3.3) e (IV.2.11) temos:

$$\mathcal{E} = A_{xx}^* = - \frac{\kappa}{\ell} \frac{1}{3I_2\delta + 5I_4\delta} \left[\delta (5I_4 - 3I_2 \frac{\mathcal{S}}{kT}) + \delta (7I_6 - 5I_4 \frac{\mathcal{S}}{kT}) \right]. \quad (\text{IV.3.13})$$

Substituindo os valores de δ , \mathcal{S} e as integrais $I_n(\infty)$ em função dos resultados da tabela (A.1), obtemos:

$$\mathcal{E} = - \frac{\kappa}{\ell} \frac{\pi^2}{3} \frac{1}{\beta \mathcal{S}_0}. \quad (\text{IV.3.14})$$

iv) coeficiente do efeito Peltier $\tilde{\Pi}^*$

O efeito Peltier está relacionado com o aumento ou decréscimo de temperatura em uma junção de uma liga metálica quando, através desta, flui uma corrente elétrica. Como não estamos interessados, aqui, na descrição de fenômenos que ocorrem em ligas metálicas, apenas relacionaremos o coeficiente de Peltier, o qual é dado com o auxílio de (IV.2.13) e (IV.3.14):

$$\tilde{\Pi}^* = - T \mathcal{E} = T \frac{\kappa}{\ell} \frac{\pi^2}{3} \frac{1}{\beta \mathcal{S}_0}. \quad (\text{IV.3.15})$$

A relação (IV.3.15) é também conhecida como a 2ª relação de Thomson.

Uma importante relação entre os coeficientes de condutividade térmica e elétrica é conhecida como lei de Wiedemann-Franz (vide [1], [4] e [6]). Se dividirmos a equação (IV.3.11) pela equação (IV.3.7) obtemos:

$$\frac{\chi}{\sigma} = \frac{\tilde{\Pi}^2}{3} \frac{\kappa^2}{\ell^2} T, \quad (\text{IV.3.16})$$

que expressa matematicamente a referida lei.

IV.4 - EFEITOS GALVANO-MAGNÉTICOS E TERMO-MAGNÉTICOS

Como já dissemos anteriormente, estamos interessados no caso em que o metal se encontra no plano xy e está submetido a um campo magnético cujo vetor indução é dado por $\underline{B} = (0, 0, B)$.

Suponhamos que existe uma corrente percorrendo o metal (denominada de corrente primária) que terá direção do eixo x e o

sentido positivo deste eixo.

Os efeitos longitudinais num campo magnético longitudinal possuem os mesmos coeficientes daqueles obtidos anteriormente para os efeitos termo-elétricos, pois o campo magnético não altera o movimento dos elétrons segundo a direção z. Portanto, não os trataremos aqui.

Os efeitos transversais podem ainda ser classificados como isotérmicos e adiabáticos. A seguir, analisaremos todos os tipos de efeitos transversais que ocorrem num metal sujeito a um campo magnético externo.

IV.4.1 - Efeitos transversais isotérmicos

Denominamos efeitos isotérmicos aqueles que se manifestam quando o gradiente de temperatura, perpendicular à corrente primária e ao campo magnético, se anula, isto é:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad . \quad (\text{IV.4.1})$$

A primeira condição a ser tratada é aquela em que nenhum gradiente de temperatura está presente e a corrente transversa a corrente primária é nula. Resumindo:

$$1^{\text{a}} \text{ condição: } \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial x} = J_y = 0 \quad . \quad (\text{IV.4.2})$$

Desta condição obtemos dois coeficientes:

1 - coeficiente isotérmico da condutividade elétrica

$$\sigma^i = \frac{J_x}{E_x} \quad . \quad (\text{IV.4.3})$$

Das equações (IV.2.3) e (IV.2.10) obtemos:

$$\sigma^i = \frac{1}{D_{xx}} = \chi e l T \frac{e}{K} \left[1 + \left(\frac{3I_2}{3I_2\delta + 5I_4\delta} \right)^2 \frac{1}{\pi^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m K T} \frac{1}{T^*} B^2 \right] \cdot$$

$$\cdot (3I_2\delta + 5I_4\delta) \cdot \left[1 + \frac{2I_3}{3I_2\delta + 5I_4\delta} \frac{1}{\pi^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m K T} \frac{1}{T^*} B^2 \right]^{-1} ,$$

(IV.4.4)

que no limite de campos magnéticos muito fracos ($B \rightarrow 0$) reduz-se a:

$$\sigma_0^i = \chi e l T \frac{e}{R} (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta), \quad (\text{IV.4.5})$$

Se determinarmos a variação relativa, obtemos:

$$\frac{\Delta \sigma^i}{\sigma_0^i} = \frac{\sigma^i - \sigma_0^i}{\sigma_0^i} = \frac{a_1 B^2}{1 + a_2 B^2}, \quad (\text{IV.4.6})$$

a_1 e a_2 podem ser determinados através dos resultados das integrais $I_n(\alpha)$ obtidos da tabela A.1, fornecendo-nos:

$$a_1 = -\frac{\pi^2}{3} \frac{m^2 e^2 l^2 R^2 T^2}{(2m \zeta_0)^3}, \quad (\text{IV.4.7})$$

$$a_2 = \frac{e^2 l^2}{2m \zeta_0}. \quad (\text{IV.4.8})$$

Observamos completa concordância da equação (IV.4.6) com o resultado obtido por Sommerfeld & Frank [3].

2 - coeficiente isotérmico de Hall

O efeito Hall é o fenômeno da produção de um campo elétrico transversal (\mathcal{E}_y) a uma corrente elétrica segundo a direção x na presença de um campo magnético.

Por definição:

$$R^i = \frac{\mathcal{E}_y}{B J_x}. \quad (\text{IV.4.9})$$

Das equações (IV.4.9), (IV.2.4) e (IV.2.10) segue:

$$R^i = \frac{D_{yx}^*}{B} = -\frac{1}{\chi e l T} \frac{R}{e} \left[1 + \left(\frac{3I_2}{3I_2 \gamma + 5I_4 \delta} \right)^2 \frac{1}{\pi^2} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right]^{-1} \\ \cdot \frac{e l}{(2^3 m k T)^{\frac{1}{2}}} \cdot \left[\frac{\gamma (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + \delta (3I_2 \Omega + 5I_4 \Theta)}{(3I_2 \gamma + 5I_4 \delta)^2} \left\{ 1 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3I_2}{\gamma (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + \delta (3I_2 \Omega + 5I_4 \Theta)} \frac{1}{\pi^2} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right\} \right]. \quad (\text{IV.4.10})$$

No limite em que $B \rightarrow 0$ (IV.4.10) reduz-se a:

$$R_0^i = -\frac{\kappa}{\chi_2 T} \frac{1}{(2^3 m \kappa T)^{1/2}} \left[\frac{\chi (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + \delta (3I_2 \Omega + 5I_4 \Theta)}{(3I_2 \gamma + 5I_4 \delta)^2} \right] \quad (\text{IV.4.11})$$

Podemos determinar a variação relativa com o auxílio das integrais $I_n(\infty)$ (vide tabela A.1 no apêndice):

$$\frac{\Delta R^i}{R_0^i} = \frac{R^i - R_0^i}{R_0^i} = \frac{b_1 B^2}{1 + b_2 B^2} \quad , \quad (\text{IV.4.12})$$

com:

$$b_1 = -\frac{\tilde{\chi}}{3} \frac{m^2 e^2 l^2 \kappa^2 T^2}{(2 m f_0)^3} = a_1 \quad , \quad (\text{IV.4.13})$$

$$b_2 = \frac{e^2 l^2}{2 m f_0} = a_2 \quad , \quad (\text{IV.4.14})$$

$$R_0^i = -\frac{1}{m e} \quad . \quad (\text{IV.4.15})$$

Verifica-se nesta teoria que as variações relativas para ambos os coeficientes de condutividade elétrica e do efeito Hall, equações (IV.4.6) e (IV.4.12), são iguais, isto é, possuem a mesma dependência com relação a indução magnética:

$$\frac{\Delta G^i}{G_0^i} = \frac{\Delta R^i}{R_0^i} \quad . \quad (\text{IV.4.16})$$

Na 2ª condição impõe-se que, além do gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial y}$ ser nulo, não existe nenhuma corrente segundo as direções x e y. Em resumo:

$$2^{\text{a}} \text{ condição: } \frac{\partial T}{\partial y} = J_x = J_y = 0 \quad . \quad (\text{IV.4.17})$$

Com esta condição imposta, determinamos três coeficientes a saber (segundo a numeração inicial):

3 - coeficiente isotérmico de Nernst

O efeito Nernst é o fenômeno da produção de um campo elétrico transversal \mathcal{E}_y devido a um fluxo de calor q_x através do metal na presença de um campo magnético. O coeficiente do efeito Nernst é definido por:

$$Q^i = \frac{E_y}{B \frac{\partial T}{\partial x}} \quad (\text{IV.4.18})$$

Das equações (IV.2.4), (IV.4.18) e (IV.2.11), fica:

$$Q^i = \frac{A_{yx}^*}{B^2} = - \frac{k}{e} \frac{1}{(3I_2\gamma + 5I_4\delta)} \left[1 + \left(\frac{3I_2}{3I_2\gamma + 5I_4\delta} \right)^2 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right]^{-1} \cdot \frac{e l}{(2^3 m k T)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{T^*} \frac{\delta (21I_2I_6 - 25I_4^2)}{(3I_2\gamma + 5I_4\delta)} \quad (\text{IV.4.19})$$

Se fizermos B tender a zero e substituirmos em função dos resultados das integrais $I_n(\alpha)$, segue que:

$$Q_0^i = \frac{\pi^2 l k^2 T m}{3 (2 m \zeta_0)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{IV.4.20})$$

Da mesma forma, obtemos em função dos resultados das integrais (tabela A.1):

$$\frac{Q^i}{Q_0^i} = \frac{1}{1 + a_2 B^2} \quad (\text{IV.4.21})$$

a_2 é dado pela equação (IV.4.8) e podemos observar que o coeficiente de Nernst isotérmico também depende de B^2 .

4 - coeficiente isotérmico de Etingshausen-Nernst

Este efeito é análogo ao do efeito da força termo-elétrica (na classe dos efeitos Termo-Elétricos) na presença de um campo magnético aplicado a um metal. Este é um efeito longitudinal à corrente primária e seu coeficiente é definido por:

$$Q^{*i} = \left(\frac{E_x}{\frac{\partial T}{\partial x}} \right) \quad (\text{IV.4.22})$$

Das equações (IV.2.3), (IV.2.11) e (IV.4.22), segue:

$$Q^{*i} = A_{xx}^* = - \frac{k}{e} \frac{1}{3I_2\gamma + 5I_4\delta} \left[1 + \left(\frac{3I_2}{3I_2\gamma + 5I_4\delta} \right)^2 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right]^{-1} \cdot \left[\gamma (5I_4 - 3I_2 \frac{\zeta}{kT}) + \delta (7I_6 - 5I_4 \frac{\zeta}{kT}) \right] \left\{ 1 + \frac{3I_2}{3I_2\gamma + 5I_4\delta} \cdot (5I_4 - 3I_2 \frac{\zeta}{kT}) \cdot \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \frac{1}{\gamma (5I_4 - 3I_2 \frac{\zeta}{kT}) + \delta (7I_6 - 5I_4 \frac{\zeta}{kT})} \right\} \quad (\text{IV.4.23})$$

No limite quando o campo magnético tende a zero:

$$Q_0^* = - \frac{\kappa}{\epsilon} \frac{1}{3I_2\gamma + 5I_4\delta} [\gamma (5I_4 - 3I_2 \frac{\zeta}{\kappa T}) + \delta (7I_6 - 5I_4 \frac{\zeta}{\kappa T})] \quad (\text{IV.4.24})$$

Tomando-se a variação relativa como anteriormente e substituindo $\gamma, \delta, T^*, \zeta$ e as integrais I_n em função do resultado destas integrais na tabela A.1 (apêndice A), encontramos:

$$\frac{\Delta Q^*}{Q_0^*} = \frac{c_1 B^2}{1 + a_2 B^2} \quad (\text{IV.4.25})$$

onde:

$$a_2 = \frac{e^2 l^2}{2 m \zeta_0} \quad (\text{IV.4.26})$$

$$c_1 = \frac{e^2 l^2}{4 m \zeta_0} \quad (\text{IV.4.27})$$

$$Q_0^* = - \frac{\pi^2}{3} \frac{\kappa^2 T}{\epsilon \zeta_0} \quad (\text{IV.4.28})$$

onde notamos (IV.4.25) nova dependência em B^2 , a qual difere da encontrada para G^i, R^i e Q^i , apenas no numerador.

5 - coeficiente isotérmico de condutividade térmica

$$\chi^i = \frac{q_x}{-\frac{\partial T}{\partial x}} \quad (\text{IV.4.29})$$

Das equações (IV.2.6), (IV.2.13) e (IV.4.29):

$$\begin{aligned} \chi^i = K_{xx}^* &= - \chi \epsilon l T \frac{\kappa}{\epsilon} \frac{1}{3I_2\gamma + 5I_4\delta} \left[1 + \left(\frac{3I_2}{3I_2\gamma + 5I_4\delta} \right)^2 \cdot \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2 m k T T^*} B^2 \right]^{-1} \\ &\cdot \frac{1}{T^*} (25 I_4^2 - 21 I_2 I_6) \quad (\text{IV.4.30}) \end{aligned}$$

Tomando o limite quando $B \rightarrow 0$:

$$K_0^i = - \chi \epsilon l T^2 \frac{\kappa}{\epsilon} \frac{1}{3I_2\gamma + 5I_4\delta} \frac{1}{T^*} (25 I_4^2 - 21 I_2 I_6) \quad (\text{IV.4.31})$$

Se substituirmos as equações (IV.4.30) e (IV.4.31) em função dos resultados das integrais tabeladas $I_n(\alpha)$ e efetuando a divisão destas duas equações, obtemos:

$$\frac{\chi^i}{\chi_0^i} = \frac{1}{1 + a_2 B^2} \quad , \quad (\text{IV.4.32})$$

onde:

$$a_2 = \frac{e^2 l^2}{2 m \zeta_0} \quad , \quad (\text{IV.4.33})$$

$$\chi_0^i = \frac{16 \pi^3 m k^2 l \zeta_0 T}{9 h^3} \quad . \quad (\text{IV.4.34})$$

Verificamos das equações (IV.4.25) e (IV.4.32) que:

$$\frac{W^i}{W_0^i} = \frac{\chi^i}{\chi_0^i} \quad . \quad (\text{IV.4.35})$$

IV.4.2 - Efeitos transversais adiabáticos

Denotamos por efeito adiabático aqueles que ocorrem quando o fluxo de calor perpendicularmente à corrente se anula, quer dizer:

$$q_y = 0 \quad , \quad (\text{IV.4.36})$$

com a condição suplementar de que:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \text{quando} \quad J_x \neq 0$$

Esta última condição é devida a grande condutividade térmica dos metais que faz com que haja um fluxo de calor, que acompanha a corrente elétrica, rápido o bastante, tal que a temperatura, segundo a direção x , se mantém constante ao longo do metal [3].

Como primeira condição, impomos que tanto o gradiente de temperatura na direção da corrente primária, como a corrente elétrica e o fluxo de calor perpendiculares a esta corrente, são nu-

los. Assim, definimos:

$$1^{\text{a}} \text{ condição: } q_y = J_y = \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (\text{IV.4.37})$$

Se impuzermos as condições (IV.4.37) nas equações (IV.2.3), (IV.2.4), (IV.2.6) e (IV.2.7), obtemos o seguinte sistema de quatro equações:

$$\mathcal{E}_x = D_{xx}^* J_x + A_{xy}^* \frac{\partial T}{\partial y} \quad (\text{IV.4.38})$$

$$\mathcal{E}_y = D_{yx}^* J_x + A_{yy}^* \frac{\partial T}{\partial y} \quad (\text{IV.4.39})$$

$$q_x = -K_{xy}^* \frac{\partial T}{\partial y} - (\tilde{\pi}_{xx}^* + \frac{\zeta}{e}) J_x \quad (\text{IV.4.40})$$

$$0 = -K_{yy}^* \frac{\partial T}{\partial y} - \tilde{\pi}_{yx}^* J_x \quad (\text{IV.4.41})$$

Desta condição encontramos 3 coeficientes definidos abaixo e que seguem a mesma numeração já estabelecida para os efeitos isotérmicos.

6 - coeficiente adiabático de condutividade elétrica

$$\sigma^a = \frac{J_x}{\mathcal{E}_x} \quad (\text{IV.4.42})$$

Do sistema de equações descrito por (IV.4.38) e (IV.4.41) segue que:

$$\sigma^a = \frac{K_{yy}^*}{D_{xx}^* K_{yy}^* - A_{xy}^* \tilde{\pi}_{yx}^*} \quad (\text{IV.4.43})$$

Em termos dos resultados das integrais (tabela A.1) podemos obter que:

$$\sigma^a = \frac{m e^2 l}{(2m \zeta_0)^{\frac{1}{2}}} = \sigma_0^i \quad (\text{IV.4.44})$$

Da equação (IV.4.44) concluímos que o coeficiente adiabático da condutividade elétrica não depende do campo magnético. Es-

ta é uma característica que será válida para os demais coeficientes adiabáticos que serão vistos a seguir.

7 - coeficiente adiabático de Hall

$$R^a = \frac{e y}{B J_x} . \quad (\text{IV.4.45})$$

Das equações (IV.4.39), (IV.4.41) e (IV.4.45):

$$R^a = \frac{1}{B} \left(D_{yx}^* - \frac{A_{yy}^* \tilde{\pi}_{yx}^*}{K_{yy}^*} \right) . \quad (\text{IV.4.46})$$

Com a substituição em função dos resultados das integrais tabeladas encontramos para o valor de R^a :

$$R^a = - \frac{3 h^3}{8 (2 m \zeta_0)^{\frac{3}{2}} \tilde{\pi} e} = - \frac{1}{m e} = R_0^i , \quad (\text{IV.4.47})$$

que concorda com o resultado encontrado por Sommerfeld-Frank [3]..

8 - coeficiente adiabático de Etingshausen

O efeito Etingshausen é o fenômeno do surgimento de um gradiente de temperatura transversal $\frac{\partial T}{\partial y}$ devido a passagem de uma corrente elétrica segundo a direção x , na presença de um campo magnético. É um efeito essencialmente adiabático.

Define-se:

$$P = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{B J_x} . \quad (\text{IV.4.48})$$

Das equações (IV.4.41) e (IV.4.48):

$$P = - \frac{1}{B} \frac{\tilde{\pi}_{yx}^*}{K_{yy}^*} . \quad (\text{IV.4.49})$$

Usando os valores dos resultados das integrais como é encontrado no apêndice A, obtemos:

$$P = \frac{3 h^3 m T}{8 (2 m \zeta_0)^{\frac{3}{2}} \tilde{\pi}} = \frac{T}{2 m \zeta_0} . \quad (\text{IV.4.50})$$

Este valor concorda com o encontrado por Sommerfeld &

Frank [3].

Quatro efeitos termomagnéticos são obtidos a circuito aberto com a condição de que o fluxo de calor transversal à corrente primária seja nulo. Portanto:

$$2^{\text{a}} \text{ condição: } q_y = J_x = J_y = 0 \quad (\text{IV.4.51})$$

Novamente das equações (IV.2.3), (IV.2.4), (IV.2.6) e (IV.2.7), obtemos o seguinte sistema de equações:

$$\mathcal{E}_x = A_{xx}^* \frac{\partial T}{\partial x} + A_{xy}^* \frac{\partial T}{\partial y} \quad (\text{IV.4.52})$$

$$\mathcal{E}_y = A_{yx}^* \frac{\partial T}{\partial x} + A_{yy}^* \frac{\partial T}{\partial y} \quad (\text{IV.4.53})$$

$$J_x = -K_{xx}^* \frac{\partial T}{\partial x} - K_{xy}^* \frac{\partial T}{\partial y} \quad (\text{IV.4.54})$$

$$0 = -K_{yx}^* \frac{\partial T}{\partial x} - K_{yy}^* \frac{\partial T}{\partial y} \quad (\text{IV.4.55})$$

9 - coeficiente adiabático de Nernst

$$Q^a = \frac{\mathcal{E}_y}{B \frac{\partial T}{\partial x}} \quad (\text{IV.4.56})$$

Segundo as equações (IV.4.53), (IV.4.55) e (IV.4.56):

$$Q^a = \frac{1}{B} \left(A_{yx}^* + \frac{A_{yy}^* K_{yx}^*}{K_{yy}^*} \right) \quad (\text{IV.4.57})$$

resultando com a substituição dos valores das integrais $I_n(\infty)$:

$$Q^a = \frac{\pi^2 k^2 l m T}{(2 m \xi_0)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{IV.4.58})$$

Este resultado é 1,5 vezes maior que o encontrado por Sommerfeld & Frank [3].

No referido artigo:

$$Q^a = \frac{2\pi^2 k^2 l m T}{3 (2m f_0)^{3/2}} = 2 Q^i . \quad (\text{IV.4.59})$$

Para a prata à temperatura ambiente, o resultado experimental para este coeficiente é:

$$Q = 1,8 \times 10^{-4} \left(\frac{\text{cm}^2}{\Lambda K} \right) . \quad (\text{IV.4.60})$$

Considerando (vide [5]) que a entalpia livre por elétron e condutividade elétrica para a prata à temperatura $T = 295 \text{ K}$ tem respectivamente os valores $f_0 = 5,48 \text{ eV}$ e $\sigma = 6,21 \times 10^5 (\text{ohm.cm})^{-1}$, encontra-se para o livre caminho médio $l = 5,28 \times 10^{-6} \text{ cm}$.

Calculando (IV.4.59) (que é a expressão encontrada por Sommerfeld-Frank) com o auxílio dos valores T , f_0 e l estimados acima, verificamos que o coeficiente Q^a é igual a:

$$Q^a = 8,80 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{cm}^2}{\Lambda K} \right) . \quad (\text{IV.4.61})$$

O nosso coeficiente (IV.4.58) fornece, segundo as mesmas condições:

$$Q^a = 1,32 \times 10^{-4} \left(\frac{\text{cm}^2}{\Lambda K} \right) , \quad (\text{IV.4.62})$$

que comparado com o resultado (IV.4.61) está mais próximo do resultado experimental (IV.4.60).

10 - coeficiente adiabático de Etingshausen-Nernst

Este coeficiente também é chamado de coeficiente adiabático da força termo-elétrica e é definido por:

$$Q^{*a} = \frac{E_x}{\frac{\partial T}{\partial x}} . \quad (\text{IV.4.63})$$

Através de (IV.4.52) e (IV.4.55) segue que:

$$Q^{*a} = A_{xx}^* - \frac{A_{xy}^* K_{yx}^*}{K_{yy}^*} , \quad (\text{IV.4.64})$$

que em função dos valores das integrais $I_n(\infty)$ dados no apêndice

A na tabela A.1:

$$Q^* a = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e^2 \rho_0} = Q_0^* . \quad (\text{IV.4.65})$$

11 - coeficiente adiabático da condutividade térmica

$$\chi^a = \frac{q_x}{-\frac{\partial T}{\partial x}} . \quad (\text{IV.4.66})$$

De (IV.4.54) e (IV.4.55), vem:

$$\chi^a = K_{xx}^* - \frac{K_{xy}^* K_{yx}^*}{K_{yy}^*} , \quad (\text{IV.4.67})$$

donde em função da tabela de integrais (A.1) (vide apêndice A) encontramos:

$$\chi_a = \frac{16 m \pi^3 l k^2 T \rho_0}{9 h^3} = \chi_0^i , \quad (\text{IV.4.68})$$

como obtido nos efeitos termo-elétricos para o coeficiente χ .

12 - coeficiente adiabático de Righi-Leduc

Assim como o efeito Etingshausen, o efeito Righi-Leduc é somente um efeito adiabático. É definido como sendo o fenômeno do aparecimento de um gradiente de temperatura transversal quando existe um gradiente de temperatura ao longo da direção x e um campo magnético aplicado ao metal. Define-se o coeficiente de Righi-Leduc como:

$$S = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{B \frac{\partial T}{\partial x}} , \quad (\text{IV.4.69})$$

e das equações (IV.4.55) e (IV.4.69) concluímos que:

$$S = -\frac{1}{B} \frac{K_{yx}^*}{K_{yy}^*} . \quad (\text{IV.4.70})$$

Com a devida substituição dos valores das integrais $I_n(\infty)$, obtemos:

$$S = -\frac{e l}{(2 m \beta_0)^{\frac{1}{2}}}, \quad (\text{IV.4.71})$$

que, novamente está de acordo com o resultado obtido por Sommerfeld e Frank [3].

IV.5 - RELAÇÕES ENVOLVENDO OS EFEITOS

As relações que envolvem os diversos efeitos são denominadas relações de Heulinger (de Groot & Mazur [9]) e podem ser demonstradas diretamente das definições em função dos coeficientes matriciais A^*_{ij} , D^*_{ij} , K^*_{ij} e π^*_{ij} , não necessitando de maiores detalhes para serem provadas.

Estas são:

$$1) \quad R^a - R^i = Q^*{}^i P \quad (\text{IV.5.1})$$

$$2) \quad \frac{1}{\sigma^a} - \frac{1}{\sigma^i} = -Q^i P B^2 \quad (\text{IV.5.2})$$

$$3) \quad Q^a - Q^i = Q^*{}^i S \quad (\text{IV.5.3})$$

$$4) \quad Q^*{}^a - Q^*{}^i = -Q^i S B^2 \quad (\text{IV.5.4})$$

$$5) \quad \chi^a - \chi^i = \chi^i S^2 B^2 \quad (\text{IV.5.5})$$

Por outro lado, a conhecida relação de Bridgman:

$$T Q^i = \chi^i P, \quad (\text{IV.5.6})$$

pode ser facilmente verificada com o auxílio da equação (IV.2.13):

$$\pi^*_{ij} = -T A^*_{ij}$$

Um quadro relacionando causa e efeito é mostrado a seguir a fim de proporcionar um melhor entendimento a respeito dos efeitos:

| Causa | Efeito (perpendicular à causa e ao campo magnético) | Nome do Efeito |
|--------------------------|--|---------------------|
| Densidade de Corrente | Campo Elétrico | Efeito Hall |
| | Gradiente de Temperatura | Efeito Etingshausen |
| Gradiente de Temperatura | Campo Elétrico | Efeito Nernst |
| | Gradiente de Temperatura | Efeito Righi-Leduc |

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Esta teoria diferencia da teoria cinética proposta por Sommerfeld (vide, por exemplo, [3], [4] e [6]) principalmente no que se refere à função de distribuição para os elétrons. Nestes trabalhos a função de distribuição fora do equilíbrio foi determinada em termos do gradiente de temperatura, gradiente de potencial químico e do campo magnético. Em nosso trabalho, por intermédio da maximização da entropia, obtivemos uma função de distribuição fora do equilíbrio, em termos da densidade de corrente elétrica e do fluxo de calor (equação II.3.14).

Através de nossa teoria pudemos comprovar as relações de Onsager e Onsager-Casimir como pode ser verificado no capítulo III.

Com relação aos efeitos Termo-Elétricos obtivemos total concordância com os resultados de [3].

Na teoria proposta por Sommerfeld e Frank [3], os coeficientes dos efeitos isotérmicos e adiabáticos foram obtidos com aproximações diferentes. Nosso coeficientes foram todos obtidos com a mesma aproximação, os quais foram calculados através das integrais $I_n(\alpha)$ determinadas até o terceiro termo.

Quanto aos efeitos transversos à corrente elétrica primária, os coeficientes adiabáticos de Etingshausen e Righi-Leduc determinados em [3] concordam com os aqui obtidos. Para o coefi-

ciente do efeito Nernst, a relação encontrada:

$$Q^a = 3 Q^i$$

é diferente de $Q^a = 2 Q^i$ obtida em [3]. Para os coeficientes isotérmicos de Hall e da condutividade elétrica, foi demonstrado possuírem igual dependência em B com relação a suas variações relativas. Nos coeficientes isotérmicos do efeito de Nernst e da condutividade térmica encontramos a mesma razão entre os coeficientes como função da indução magnética e os coeficientes quando B tende a zero.

Por fim mostramos que as relações de Heulinger e a relação de Bridgman [9] e [12], resultaram demonstradas pela nossa teoria cinética, uma vez que ficaram provadas as relações de Onsager.

APÊNDICE

A - AS INTEGRAIS DE FERMI - DIRAC

Em nosso trabalho necessitamos do cálculo de integrais que são do tipo:

$$I_m(\alpha) = \int_0^{\infty} \frac{x^m}{e^{\alpha+x^2} + 1} dx, \quad (\text{A.1})$$

onde, em se tratando de gás de elétrons, $\alpha = -\beta\zeta$, $\beta = \frac{1}{kT}$, $x^2 = \beta E = \beta \frac{mc^2}{2}$
 ζ é a entalpia livre por elétron.

As integrais (A.1) satisfazem a relação de recorrência:

$$\frac{d I_m(\alpha)}{d \alpha} = - \frac{(m-1)}{2} I_{m-2}(\alpha). \quad (\text{A.2})$$

Estas integrais $I_n(\alpha)$ não possuem solução exata. Uma solução pode ser obtida em termos de uma série de potências em α .

Para um gás completamente degenerado (vide figura A.1), $\alpha = -\beta\zeta \ll -1$ e a integral $I_n(\alpha)$ se reduz aproximadamente a:

$$I_m(\alpha) \approx \int_0^{\sqrt{-\alpha_0}} x^m dx = \frac{\alpha_0^{\frac{m+1}{2}}}{m+1}. \quad (\text{A.3})$$

Para um gás de Fermi completamente degenerado, $\alpha_0 = -\frac{\zeta_0}{kT}$ e a entalpia livre por elétron em termos de kT . ζ_0 também é conhecida como energia de Fermi.

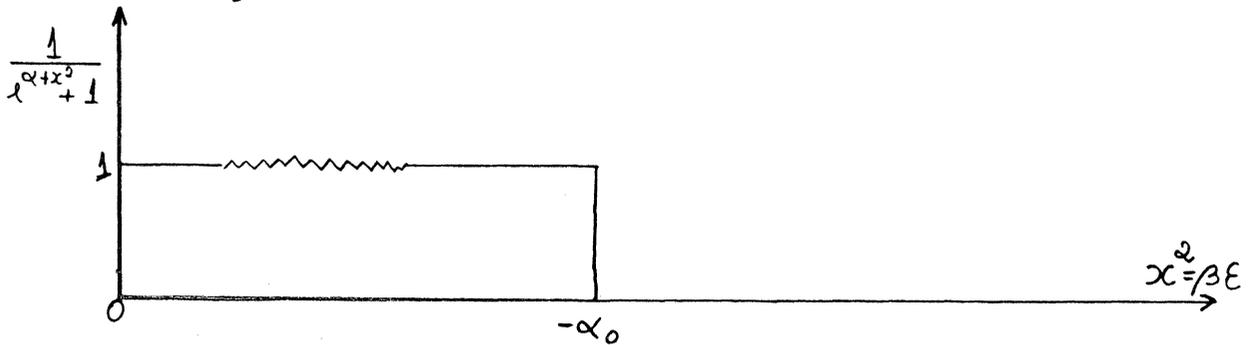


Figura A.1 - Número de elétrons por célula em função de x^2 em um gás completamente degenerado.

As integrais $I_n(\alpha)$ para o gás de elétrons moderadamente degenerado são dadas através de [13] (vide figura 2):

$$I_m(\alpha) = \frac{1}{m+1} (\alpha)^{\frac{m+1}{2}} \left\{ 1 + (m+1)(m-1) \frac{\tilde{\pi}^2}{24\alpha^2} + \right. \quad (\text{A.4}) \\ \left. + (m+1)(m-1)(m-3)(m-5) \frac{7\tilde{\pi}^4}{5760\alpha^4} + \dots \right\}.$$

Determinamos α em função de α_0 impondo a condição que o número de elétrons, para um gás completamente ou moderadamente degenerado, é o mesmo. Assim, visto que o número de elétrons $N = 2^{\frac{3}{2}} \tilde{\pi} m^{\frac{3}{2}} V (kT)^{\frac{3}{2}} h^{-3} I_2(\alpha)$ não se modifica se calculado com (A.3) ou (A.4) encontramos:

$$\alpha = \alpha_0 \left\{ 1 - \frac{\tilde{\pi}^2}{12\alpha^2} + \frac{\tilde{\pi}^4}{720\alpha^4} + \dots \right\}. \quad (\text{A.5})$$

Tomando uma aproximação de α como função de α_0 até o segundo membro e substituindo-a no segundo e terceiro termos do segundo membro da equação (A.5) obtemos:

$$\alpha = \alpha_0 \left\{ 1 - \frac{\tilde{\pi}^2}{12\alpha_0^2} - \frac{\tilde{\pi}^4}{80\alpha_0^4} + \dots \right\}. \quad (\text{A.6})$$

Substituindo (A.6) agora na integral (A.4) chegamos a:

$$I_m(\alpha) = \frac{1}{m+1} (\alpha_0)^{\frac{m+1}{2}} \left\{ 1 + \frac{(m+1)(m-2)}{24\alpha_0^2} \tilde{\pi}^2 + \frac{(m+1)[(m-1)[5+(m-3)(7m-45)]-36}{5760\alpha_0^4} \tilde{\pi}^4 + \dots \right\}, \quad (\text{A.7})$$

que é a expressão da integral I_n em função de α_0 para um gás de Fermi moderadamente degenerado.

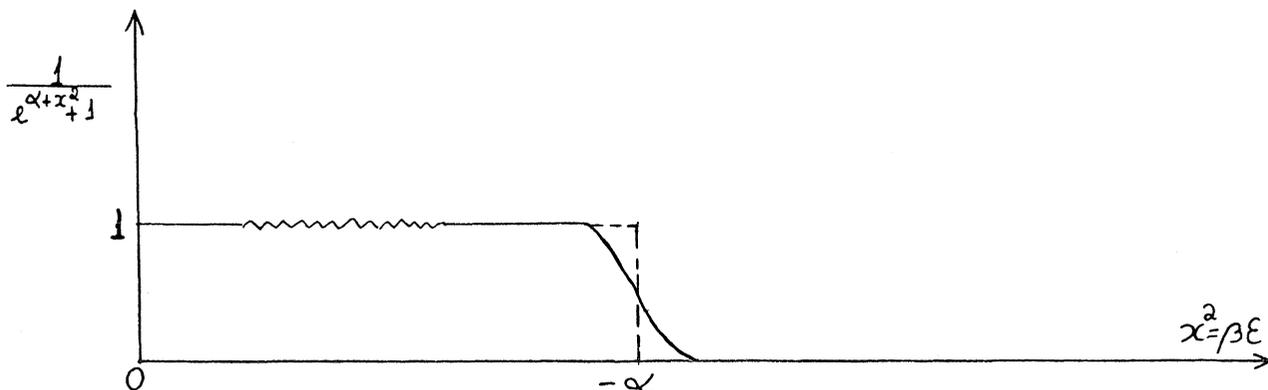


Figura A.2 - Número de elétrons por célula em função de x^2 para um gás moderadamente degenerado.

TABELA A.1

Tabela de integrais para um gás de Fermi moderadamente degenerado (solução obtida até o terceiro termo).

$$\frac{\alpha}{2} = I_1(\alpha) = \frac{1}{2} \alpha_0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \alpha_0^{-2} - \frac{\pi^4}{80} \alpha_0^{-4} \right\}$$

$$I_2(\alpha) = \frac{1}{3} \alpha_0^{\frac{3}{2}} \{ 1 + 0 + 0 \}$$

$$I_3(\alpha) = \frac{1}{4} \alpha_0^2 \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} \alpha_0^{-2} - \frac{13}{720} \pi^4 \alpha_0^{-4} \right\}$$

$$I_4(\alpha) = \frac{1}{5} \alpha_0^{\frac{5}{2}} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \alpha_0^{-2} - \frac{\pi^4}{16} \alpha_0^{-4} \right\}$$

$$I_5(\alpha) = \frac{1}{6} \alpha_0^3 \left\{ 1 + \frac{3\pi^2}{4} \alpha_0^{-2} - \frac{\pi^4}{10} \alpha_0^{-4} \right\}$$

$$I_6(\alpha) = \frac{1}{7} \alpha_0^{\frac{7}{2}} \left\{ 1 + \frac{7\pi^2}{6} \alpha_0^{-2} - \frac{49\pi^4}{720} \alpha_0^{-4} \right\}$$

$$I_7(\alpha) = \frac{1}{8} \alpha_0^4 \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{3} \alpha_0^{-2} + \frac{1}{8} \pi^4 \alpha_0^{-4} \right\}$$

B - CÁLCULO DAS PRODUÇÕES

A produção P_i é definida através de: (vide I.4.7)

$$P_i = -\frac{1}{\pi l} \int e (c'_i - c_i) f(\underline{c} \cdot \underline{k}) d\underline{k} d\underline{c} , \quad (\text{B.1})$$

com (I.2.3):

$$c'_i - c_i = -2(c_j k_j) k_i , \quad (\text{B.2})$$

segue que:

$$P_i = \frac{1}{\pi l} \int 2 e k_i (\underline{c} \cdot \underline{k}) d\underline{k} d\underline{c} . \quad (\text{B.3})$$

Integral em $d\underline{k}$ é igual a:

$$\int (\underline{c} \cdot \underline{k})^2 k_i d\underline{k} = \frac{\pi}{2} c c_i , \quad (\text{B.4})$$

donde:

$$P_i = \frac{e}{l} \int c c_i f d\underline{c} . \quad (\text{B.5})$$

Substituindo a função de distribuição (II.3.14) em (B.5), lembrando que $d\underline{c} = 4\pi c^2 dc$ e utilizando a relação de recorrência A.2, chegamos a:

$$P_i = \frac{4e}{lm} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{25I_4^2 - 21I_2I_6} \left\{ \frac{kT}{e} J_i [14I_3I_6 - 15I_4I_5] + g_i [10I_3I_4 - 9I_2I_5] \right\} . \quad (\text{B.6})$$

A metodologia para o cálculo de Q_i (equação I.4.11) é semelhante.

C - RELAÇÕES DE ONSAGER E ONSAGER-CASIMIR

C.1 - Resolução do sistema de equações (III.2.1) e (III.2.2) no estado estacionário

Partindo das equações de evolução da densidade elétrica J_i e do fluxo de calor q_i , fazendo $\frac{\partial J_i}{\partial t} = \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0$, temos:

$$\frac{5}{3} \frac{k}{m} \nu T^{\frac{7}{2}} I_4 \frac{\partial 1/T}{\partial x_i} - \left(\frac{e}{m}\right) \nu T^{\frac{5}{2}} I_2 \left[\frac{1}{e} \frac{\partial \mathcal{E}/T}{\partial x_i} + \frac{E_i}{T} \right] =$$

$$= - \left[\frac{4}{l} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{e} \Theta^* \delta_{ij} + B_{ij} \right] J_j - \frac{4}{l} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}} \delta^* q_i \quad (C.1.1)$$

$$- \frac{7}{3} \left(\frac{k}{m}\right)^2 \nu T^{\frac{9}{2}} I_6 \frac{\partial 1/T}{\partial x_i} + \frac{5}{3} \frac{e}{m} \frac{k}{m} \nu T^{\frac{7}{2}} I_4 \left[\frac{1}{e} \frac{\partial \mathcal{E}/T}{\partial x_i} + \frac{E_i}{T} \right]$$

$$= - \frac{2}{l} \left(\frac{2kT}{m}\right) \frac{kT}{e} \Omega^* J_i - \left[\frac{2}{l} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \delta^* \delta_{ij} + \frac{e}{m} B_{ij} \right] q_j .$$

(C.1.2)

De (C.1.1) podemos isolar q_j , dando assim:

$$q_j = \frac{l}{4} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta^*} \left\{ - \frac{5}{3} \frac{k}{m} \nu T^{\frac{7}{2}} I_4 \frac{\partial 1/T}{\partial x_j} + \frac{e}{m} \nu T^{\frac{5}{2}} I_2 \left[\frac{1}{e} \frac{\partial \mathcal{E}/T}{\partial x_j} + \frac{E_j}{T} \right] - \right.$$

$$\left. - \left[\frac{4}{l} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{e} \Theta^* \delta_{jk} + B_{jk} \right] J_k \right\} . \quad (C.1.3)$$

Substituindo (C.1.3) em (C.1.2), simplificando o fator $\frac{l}{4} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta^*}$ e deixando todos os termos em J_k no primeiro membro, a equação (C.1.2) fica:

$$(S) \quad J_k = - \frac{2}{3l} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{k}{m} \nu T^{\frac{7}{2}} \left\{ (5I_4 \delta^* + 7I_6 \delta^*) \delta_{ij} - \right.$$

$$\left. - \frac{5}{3} \frac{k}{m} \frac{e}{m} \nu T^{\frac{7}{2}} I_4 B_{ij} \right\} \frac{\partial 1/T}{\partial x_j} + \frac{2}{3l} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{e}{m} \nu T^{\frac{5}{2}} . \quad (C.1.4)$$

$$\bullet (3I_2 \delta^* + 5I_4 \delta^*) \delta_{ij} + \left(\frac{e}{m}\right)^2 \nu T^{\frac{5}{2}} I_2 B_{ij} \left[\frac{1}{e} \frac{\partial \mathcal{E}/T}{\partial x_j} + \frac{E_j}{T} \right] .$$

Aplicando a matriz inversa $(\underline{S}^{-1})_{ki}$ (cujo cálculo será visto a seguir) à equação (C.1.4) e após alguns cálculos obtemos isoladamente J_k . Substituindo a expressão encontrada para J_k na equação (C.1.3), chegamos finalmente à solução do sistema, obtendo a densidade de corrente elétrica J_i e o fluxo de calor q_i como função de $\frac{\partial 1/T}{\partial x_i}$ e $\frac{1}{l} \frac{\partial \mathcal{S}/T}{\partial x_i} + \frac{E_i}{T}$.

C.2 - Cálculo da Matriz Inversa

A matriz $(S)_{ik}$ de (C.1.4) tem a forma:

$$(\underline{S})_{ik} = a \delta_{ik} + b B_{ik} + c B_{ij} B_{jk}, \quad (C.2.1)$$

com:

$$a = \frac{8}{l^2} \frac{kT}{e} T^*,$$

$$b = \frac{2}{l} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} (\gamma^* + \theta^*), \quad (C.2.2)$$

$$c = \frac{e}{m},$$

em que:

$$T^* = \gamma^* \theta^* - \Omega^* \delta^* = \frac{9I_5^2 - 8I_3I_7}{25I_4^2 - 21I_2I_6}. \quad (C.2.3)$$

Necessitamos encontrar a matriz inversa $(\underline{S}^{-1})_{ik}$

$$(\underline{S}^{-1})_{ik} = a' \delta_{ik} + b' B_{ik} + c' B_{ij} B_{jk}.$$

Pelo teorema de Hamilton-Cayley temos que:

$$\underline{S}^3 - \Pi_1 \underline{S}^2 + \Pi_2 \underline{S} - \Pi_3 \underline{1} = \underline{0}. \quad (C.2.4)$$

Se supuzermos que \underline{S} é não singular, segue de (C.2.4) que:

$$\tilde{S}^{-1} = \frac{1}{\Pi_3} [\tilde{S}^2 - \Pi_1 \tilde{S} + \Pi_2 \mathbb{1}] , \quad (\text{C.2.5})$$

onde:

$$\begin{aligned} (\tilde{S}^2)_{ik} &= a^2 \delta_{ik} + 2ab B_{ik} + (2ac + b^2) B_{il} B_{lk} + \\ &+ 2bc B_{ij} B_{jn} B_{nk} + c^2 B_{il} B_{lj} B_{jn} B_{nk} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\tilde{S}^3)_{ik} &= a^3 \delta_{ik} + 3a^2 b B_{ik} + (3a^2 c + 3ab^2) B_{is} B_{sk} + \\ &+ (6abc + b^3) B_{is} B_{sn} B_{nk} + (3ac^2 + 3b^2 c) B_{is} B_{sn} B_{nj} B_{jk} + \\ &+ 3bc^2 B_{in} B_{ns} B_{sj} B_{jl} B_{lk} + c^3 (B_{in} B_{ns} B_{sj} B_{jl} B_{lp} B_{pk}) , \end{aligned}$$

$$\Pi_1 = (\tilde{S})_{ii} ,$$

$$\Pi_2 = \frac{1}{2} (S_{ii})^2 - \frac{1}{2} (\tilde{S}^2)_{ii} ,$$

$$\Pi_3 = \frac{1}{3} (\tilde{S}^3)_{ii} - \frac{1}{2} S_{ii} (\tilde{S}^2)_{jj} + \frac{1}{6} (S_{ii})^3 .$$

(C.2.6)

Levando em consideração que:

$$B_{ij} = \epsilon_{ijk} B_k , \quad B_{ii} = 0 \quad e$$

(C.2.7)

$$\epsilon_{nlt} \epsilon_{nmn} = \delta_{lm} \delta_{tm} - \delta_{lm} \delta_{tm} ,$$

obtemos:

$$(\tilde{S})_{ii} = 3a - 2c B^2 ,$$

(C.2.8)

$$(\tilde{S}^2)_{ii} = 3a^2 - 2(2ac + b^2) B^2 + 2c^2 B^4 ,$$

$$(\tilde{S}^3)_{ii} = 3a^3 - 2(3a^2c - 3ab^2)B^2 + 2(3ac^2 + 3b^2c)B^4 - 2c^3B^6,$$

$$II_1 = 3a - 2cB^2,$$

$$II_2 = 3a^2 + (b^2 - 4ac)B^2 + c^2B^4, \quad (C.2.9)$$

$$II_3 = a^3 + (ab^2 - 2a^2c)B^2 + ac^2B^4.$$

Assim, substituindo, II_2 , II_1 , \underline{S} e \underline{S}^2 em (C.2.5) encontramos a inversa $(\underline{S}^{-1})_{ik}$:

$$(\tilde{S}^{-1})_{ik} = \frac{1}{II_3} \left\{ a(a - cB^2) \delta_{ik} - ab \epsilon_{ijk} B_j + (b^2 - ac + c^2B^2) B_i B_k \right\}, \quad (C.2.10)$$

com:

$$II_3 = a^3 + (ab^2 - 2a^2c)B^2 + ac^2B^4. \quad (C.2.11)$$

Trocando a , b e c por seus valores (C.2.2), vem:

$$\begin{aligned} (\tilde{S}^{-1})_{ik} = & \frac{l^2}{8} \left(\frac{e}{RT} \right) \frac{1}{T^*} \frac{1}{\Delta} \left\{ \left[1 - \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right] \delta_{ik} - \right. \\ & - \frac{e}{4 RT} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(\gamma^* + \theta^*)}{T^*} \epsilon_{ikl} B_l + \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} \cdot \\ & \cdot \left. \left[(\gamma^{*2} + \gamma^* \theta^* + \Omega^* \delta^* + \theta^{*2}) + \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} B^2 \right] B_i B_k \right\}, \quad (C.2.12) \end{aligned}$$

cujo valor de Δ é:

$$\begin{aligned} \Delta = & \left[1 + \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^{*2}} (\gamma^{*2} + \theta^{*2} + 2 \Omega^* \delta^*) B^2 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \right) \frac{1}{T^{*2}} B^4 \right]. \quad (C.2.13) \end{aligned}$$

C.3 - Cálculo referente à prova das relações de Onsager

Da equação (III.3.11):

$$\begin{aligned} & (\gamma^2 + \Omega \delta) (5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) + (\gamma \delta + \theta \delta) (5I_4 \Omega + 7I_6 \theta) = \\ & = (\gamma \Omega + \Omega \theta) (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + (\delta \Omega + \theta^2) (3I_2 \Omega + 5I_4 \theta). \end{aligned} \quad (C.3.1)$$

Reescrevendo o primeiro membro temos:

$$\begin{aligned} & \gamma [\gamma (5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) + \delta (5I_4 \Omega + 7I_6 \theta)] + \\ & + \delta [\Omega (5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) + \theta (5I_4 \Omega + 7I_6 \theta)] . \end{aligned} \quad (C.3.2)$$

Considerando (III.3.10):

$$\begin{aligned} & \Omega (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + \theta (3I_2 \Omega + 5I_4 \theta) = \\ & \gamma (5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) + \delta (5I_4 \Omega + 7I_6 \theta) , \end{aligned} \quad (C.3.3)$$

(C.3.2) fica:

$$\begin{aligned} & \gamma [\Omega (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + \theta (3I_2 \Omega + 5I_4 \theta)] + \\ & + \delta [\Omega (5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) + \theta (5I_4 \Omega + 7I_6 \theta)] , \end{aligned} \quad (C.3.4)$$

e rearranjando os termos:

$$(\gamma \Omega + \Omega \theta) (3I_2 \gamma + 5I_4 \delta) + (\delta \Omega + \theta^2) (5I_4 \gamma + 7I_6 \delta) , \quad (C.3.5)$$

Assim, em vista de (III.3.9):

$$(5I_4\gamma + 7I_6\delta) = (3I_2\Omega + 5I_4\theta), \quad (\text{C.3.6})$$

concluimos que (C.3.5) é igual ao segundo membro de (C.3.1), provocando a igualdade em (C.3.1) e conseqüentemente a validade das relações de Onsager.

C.4 - O fluxo de entropia ϕ_i e o campo elétrico \mathcal{E}_i como funções do gradiente de temperatura $\frac{\partial T}{\partial x_i}$ e da densidade de corrente elétrica J_i .

Tomando a equação (C.1.3) que exprime q_j , podemos reescrevê-la do seguinte modo:

$$q_j = \frac{l}{4} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{S^*} \left\{ \frac{R}{m} \nu \frac{T^{\frac{3}{2}}}{3} (5I_4 - 3I_2 S/kT) \frac{\partial T}{\partial x_j} + \right. \\ \left. + \frac{e}{m} \nu T^{\frac{5}{2}} I_2 \frac{1}{T} \mathcal{E}_j - \left[\frac{4}{l} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{e} \theta^* \delta_{jk} + B_{jk} \right] J_k \right\}. \quad (\text{C.4.1})$$

A equação estacionária para o fluxo de calor (C.1.2) também pode tomar a forma:

$$- \frac{2}{l} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{e} \Omega^* J_i - \left[\frac{2}{l} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \gamma^* \delta_{ij} + \frac{e}{m} B_{ij} \right] q_j \\ = \frac{1}{3} \left(\frac{R}{m} \right)^2 \nu T^{\frac{5}{2}} (7I_6 - 5I_4 S/kT) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{5}{3} \frac{e}{m} \frac{R}{m} \nu T^{\frac{7}{2}} I_4 \frac{1}{T} \mathcal{E}_i. \quad (\text{C.4.2})$$

Substituindo (C.4.1) em (C.4.2), isolando em (C.4.3) o termo envolvendo \mathcal{E}_i e simplificando o fator $\frac{l}{4} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{S^*}$ obtemos:

$$\left\{ \frac{2}{l} \nu \frac{R}{m} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{3} [\gamma^* (5I_4 - 3I_2 S/kT) + \delta^* (7I_6 - 5I_4 S/kT)] \delta_{ij} + \right. \\ \left. + \frac{R}{m} \nu \frac{T^{\frac{5}{2}}}{3} \frac{e}{m} (5I_4 - 3I_2 S/kT) B_{ij} \right\} \frac{\partial T}{\partial x_j} - \left\{ \frac{8}{l^2} \frac{kT}{e} (\theta^* \gamma^* - \Omega^* \delta^*) \delta_{ij} + \right. \\ \left. + \frac{2}{l} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} (\gamma^* + \theta^*) B_{ij} + \frac{e}{m} B_{ik} B_{kj} \right\} J_j = \left(\tilde{S}^* \right)_{ij} \mathcal{E}_j, \quad (\text{C.4.3})$$

onde:

$$(\underline{S}^*)_{ij} = \{ a^* \delta_{ij} + b^* B_{ij} \}, \quad (\text{C.4.4})$$

sendo:

$$a^* = \frac{q}{l} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{C.4.5})$$

$$b^* = \left(\frac{e}{m} \right)^2 v T^{\frac{3}{2}},$$

e lembrando que:

$$v = \frac{2^{\frac{9}{2}} k^{\frac{3}{2}} m^{\frac{5}{2}} \tilde{v}}{h^3}. \quad (\text{C.4.6})$$

Processando a inversão da matriz $(\underline{S}^*)_{ij}$ (como no apêndice C.1 para $(\underline{S})_{ij}$), fazendo $a = a^*$, $b = b^*$ e $c = c^* = 0$ na equação (C.2.10) e aplicando a matriz inversa obtida $(\underline{S}^{*-1})_{ij}$ aos dois membros da equação (C.4.3) chega-se a:

$$\begin{aligned} \frac{e}{k} = & \frac{1}{\chi_{el} T} \frac{k}{l} \frac{1}{\Delta^*} \frac{1}{(3I_2 \delta + 5I_4 \delta)} \left\{ [(3I_2 \delta + 5I_4 \delta) + 2I_3 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2] \delta_{kj} + \right. \\ & + \frac{e l}{(2^3 m k T)^{\frac{1}{2}}} \left[\delta (3I_2 \delta + 5I_4 \delta) + \delta (3I_2 \Omega + 5I_4 \theta) + 3I_2 \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2 \right] \epsilon_{kjm} B_m + \\ & + \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} \frac{\delta (9I_2 I_5 - 10 I_3 I_4)}{3I_2 \delta + 5I_4 \delta} B_k B_j \left. \right\} J_j - \\ & - \frac{k}{l} \frac{1}{3I_2 \delta + 5I_4 \delta} \frac{1}{\Delta^*} \left\{ [\delta (5I_4 - 3I_2 S/kT) + \delta (7I_6 - 5I_4 S/kT) + \right. \\ & + \frac{3I_2}{3I_2 \delta + 5I_4 \delta} (5I_4 - 3I_2 S/kT) \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B^2] \delta_{jk} + \\ & + \frac{e l}{(2^3 m k T)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{T^*} \frac{\delta (25I_4^2 - 21I_2 I_6)}{(3I_2 \delta + 5I_4 \delta)} \epsilon_{kjm} B_m + \\ & + \left. \frac{3I_2 \delta (21I_2 I_6 - 25I_4^2)}{(3I_2 \delta + 5I_4 \delta)^2} \frac{1}{T^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{T^*} B_k B_j \right\} \frac{\partial T}{\partial x_j}. \end{aligned} \quad (\text{C.4.7})$$

Substituindo (C.4.7) em (C.4.1) encontramos o fluxo de calor q_k , e assim, através da equação (III.4.4), $\phi_k = \frac{q_k}{T} + \frac{1}{2T} \tau_{jk}$, o fluxo de entropia:

$$\begin{aligned} \phi_k &= \alpha e l T \frac{k}{e} \frac{1}{3I_2 \gamma + 5I_4 \delta} \frac{1}{\Delta^*} \frac{(25I_4^2 - 21I_2 I_6)}{\pi^*} \left\{ \delta_{jk} - \right. \\ &- \frac{e l}{(2^3 m k T)^{1/2}} \frac{1}{\pi^*} \frac{3I_2}{(3I_2 \gamma + 5I_4 \delta)} \epsilon_{kjr} B_r + \frac{3I_2}{3I_2 \gamma + 5I_4 \delta} \frac{1}{\pi^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{\pi^*} B_k B_j \left. \right\} \frac{\partial T}{\partial x_j} - \\ &- \frac{k}{e} \frac{1}{\Delta^*} \frac{1}{(3I_2 \gamma + 5I_4 \delta)} \left\{ \gamma (5I_4 - 3I_2 \delta / kT) + \delta (7I_6 - 5I_4 \delta / kT) + \right. \\ &+ \left. \frac{3I_2}{(3I_2 \gamma + 5I_4 \delta)} (5I_4 - 3I_2 \delta / kT) \cdot \frac{1}{\pi^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{\pi^*} B^2 \right\} \delta_{jk} - \\ &- \frac{e l}{(2^3 m k T)^{1/2}} \frac{1}{\pi^*} \frac{\delta (21I_2 I_6 - 25I_4^2)}{(3I_2 \gamma + 5I_4 \delta)} \epsilon_{kjr} B_r + \frac{3I_2 \delta}{(3I_2 \gamma + 5I_4 \delta)} \frac{(21I_2 I_6 - 25I_4^2)}{\pi^*} \\ &\cdot \frac{1}{\pi^*} \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \frac{1}{\pi^*} B_k B_j \left. \right\} \tau_j. \end{aligned} \quad (C.4.8)$$

O termo que aparece em ambas as equações (C.4.7) e (C.4.8):

$$\Delta^* = 1 + \frac{e^2 l^2}{2^3 m k T} \left(\frac{3I_2}{3I_2 \gamma^* + 5I_4 \delta^*} \right)^2 B^2 \quad (C.4.9)$$

é oriundo da inversão da matriz $(S^*)_{ij}$.

BIBLIOGRAFIA

- [01] Ascroft, N. W. & N. D. Mermin, "Solid State Physics", Holt, Rinehart and Winston, Japan (1981).
- [02] Lorentz, H. A. "The Teory of Electrons", Dover, New York (1952).
- [03] Sommerfeld, A. & N. H. Frank, "The Statistical Theory of Thermoeletric, Galvano and Thermomagnetic Phenomena in Metals", Rev. Mod. Phys., 3, 1-42 (1931).
- [04] Sommerfeld, A., "Thermodynamics and Statistical Mecha - nics", Academic Press, New York (1956).
- [05] Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics", 5^a edição, John Wiley, New York (1976).
- [06] Müller, I., "On the Frame Dependence of Electric Current and Heat Flux in a Metal", Acta Mechanica, 24, 117-128 (1976).
- [07] Onsager, L., "Reciprocal Relation in Irreversible Proces - ses I", Phys. Rev., 37, 405-426 (1931); "Reciprocal Re - lations in Irreversible Processes II", Phys. Rev., 38, 2265-2279 (1931).
- [08] Casimir, H. B. G., "On Onsager's Principle of Microscopic Reversibility", Rev. Mod. Phys., 17, 343-350 (1945).
- [09] de Groot, S. R. & P. Mazur, "Non-Equilibrium Thermodyna - mics", North Holland, Amsterdam (1969).
- [10] Callen, H. P., "Thermodynamics", John Wiley, New York (1960).
- [11] Callen, H. P., "The Application of Onsager's Reciprocal Relations to Thermoeletric, Thermomagnetic, and Galva - nomagnetic Effects", Phys. Rev., 73, 1349-1358.

- [12] Jan, J. -P., "Galvanomagnetic and Thermomagnetic Effects in Metals", em "Solid State Physics", vol. 5, editado por F. Seitz & D. Turnbull, Academic Press, New York (1957).
- [13] Pathria, R. K., "Statistical Mechanics", Pergamon Press, Oxford (1978).