

11 Gás Ideal de Fermi

Essas notas estão baseadas no capítulo 9 do Salinas (ref. 1), e no capítulo 7 (Parte III) das notas de aula do curso de Estado Sólido (F 888). Ela utilizará também outras referências que serão citadas ao longo das notas.

11.1 Considerações Gerais

Partimos da função de partição grande-canônica quântica para férmions livres, que encontramos no capítulo anterior:

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_j \ln \{1 + \exp [-\beta (\epsilon_j - \mu)]\} \quad (1)$$

onde devemos ressaltar que a soma é sobre os estados quânticos de uma partícula. Como usual, estamos assumindo partículas não-interagentes (livres). O valor esperado (médio) do número de ocupação de cada estado de partícula única é

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp [\beta (\epsilon_j - \mu) + 1]} \quad (2)$$

que é a *distribuição de Fermi-Dirac*.

A conexão com a termodinâmica é feita pelo potencial grande canônico ou grande potencial termodinâmico, Φ ,

$$\Phi(T, V, \mu) = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \quad (3)$$

e ainda,

$$\begin{aligned} \Phi &= -pV \\ \Rightarrow p(T, \mu) &= k_B T \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) \end{aligned} \quad (4)$$

No limite termodinâmico vimos que a energia média identifica-se com a energia interna do sistema e o número médio de partículas identifica-se com o número termodinâmico de partículas. A energia interna escreve-se na forma,

$$U = \langle E \rangle = \sum_j \epsilon_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{\epsilon_j}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] + 1} \quad (5)$$

e o número de partículas,

$$N = \langle N \rangle = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] + 1} \quad (6)$$

Embora toda a dedução da estatística de Fermi-Dirac tenha sido feita na descrição grande canônica, em muitos problemas não é conveniente trabalhar com o potencial químico fixo. Para isso, temos que encontrar a expressão $\mu = \mu(T, V, N)$ utilizando a equação 6 e substituir nas expressões desejadas.

O livro do Salinas aborda três exemplos bem conhecidos: gás de elétrons livres, paramagnetismo de Pauli e diamagnetismo de Landau. Vamos nos concentrar no gás de elétrons livres e, tempo permitindo, examinaremos também o diamagnetismo de Landau. O paramagnetismo de Pauli já foi discutido *en passant* diversas vezes ao longo do curso.

11.2 Gás de elétrons livres

Para metais simples, o gás de elétrons livres é uma boa aproximação que permite deduzir várias das propriedades desses materiais. Antes de aplicarmos nossos conhecimentos da estatística quântica de Fermi-Dirac, temos que conhecer os estados eletrônicos do sistema. Rigorosamente, para resolver o problema dos elétrons metálicos (isto é, os elétrons que participam fundamentalmente das propriedades eletrônicas, ópticas e de transporte dos metais) teríamos que resolver o Hamiltoniano do sólido que, esquematicamente, pode ser escrito na forma

$$H_{metal} = T_L + T_e + H_{LL} + H_{ee} + H_{eL} \quad (7)$$

onde T_L é a energia cinética dos íons da rede cristalina (L refere-se a rede, do inglês *lattice*) (incluindo os elétrons que não participam da ligação metálica), H_{LL} é a interação entre os íons, T_e é a energia cinética dos elétrons que participam da ligação metálica, H_{ee} é a interação entre os elétrons e H_{eL} é a interação entre os elétrons e a rede. Podemos reescrever o hamiltoniano na forma

$$H_{metal} = \{T_L + H_{LL}\} + \{T_e + T_{ee} + H_{eL}^{(0)}\} + \{H_{eL} - H_{eL}^{(0)}\} \quad (8)$$

onde o primeiro termo descreve a vibração dos íons ou da rede (fônons), o segundo termo descreve os estados eletrônicos metálicos, considerando os íons fixos no ponto médio da rede e é o hamiltoniano que nos interessa aqui. O último termo descreve o acoplamento entre a dinâmica da rede e os elétrons metálicos e usualmente é tratado em perturbação. Os dois primeiros termos podem ser portanto resolvidos independentemente (desacoplados). A base dessa aproximação, conhecida como aproximação *adiabática*, e parte da suposição que a dinâmica dos íons é (muito) mais lenta que a dos elétrons e os primeiros podem ser considerados praticamente estáticos, na posição média, enquanto que os elétrons movem-se no sistema. A aproximação do sólido de Einstein, para estudar a absorção de energia no sólido, é uma tentativa (empírica) de resolver quanticamente o primeiro termo. Vamos considerar agora o segundo termo, que permite descrever os estados eletrônicos na aproximação adiabática:

$$\begin{aligned} H_{el} &= T_e + H_{ee} + H_{eL}^{(0)} \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \end{aligned} \quad (9)$$

Esse hamiltoniano não é possível resolver sem aproximações uma vez que envolve em

torno de 10^{23} íons e mesmo número de elétrons (mesmo que a simetria de translação no sólido cristalino reduza para um problema limitado ao número de íons da célula unitária e seus respectivos elétrons e as condições de contorno periódicas da célula unitária do cristal). Para o metal, podemos inicialmente desprezar a interação com os íons da rede, uma vez que os elétrons encontram-se fracamente ligados aos íons. A interação elétron-elétron é mais difícil de ser aproximada. Em princípio a interação é forte, de origem Coulombiana, e é determinante no hamiltoniano. Surpreendentemente, no entanto, a aproximação mais simples, do elétron livre (independente) produz bons resultados. A justificativa para essa aproximação pode ser encontrada na *teoria do líquido de Fermi* que mostra que podemos expressar os elétrons metálicos fortemente interagentes entre si como um gás de quase-partículas (quase-elétrons) fracamente interagentes entre si. Para efeito da nossa discussão aqui, consideraremos simplesmente como um gás de elétrons livres. As modificações eventuais serão discutidas mais tarde.

Com essas aproximações, o problema que temos que resolver é a equação de Schrödinger,

$$H_{el}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_t\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (10)$$

Utilizaremos as condições de contorno periódicas. A solução pode ser escrita em termos da solução para um único elétron,

$$H_e\psi(\vec{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (11)$$

onde temos,

$$\psi(\vec{r}; \vec{\sigma}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{\sigma}} \quad (12)$$

onde introduzimos a função do spin, $u_{\vec{\sigma}}$ e $\vec{\sigma}$ é o spin do elétron, e

$$\epsilon_{\vec{k}, \vec{\sigma}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (13)$$

e

$$\begin{aligned}\vec{k} &= \frac{2\pi}{L}(l_x, l_y, l_z) \\ l_x, l_y, l_z &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots\end{aligned}\tag{14}$$

Finalmente, a solução para N elétrons é,

$$\Psi = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \prod_{i=1}^N \psi_{pi}(\vec{r}_i, \vec{\sigma}_i)\tag{15}$$

onde escrevemos na forma antisimetrizada para férmions (garantindo assim satisfazer o princípio de exclusão de Pauli) e i refere-se ao estado do elétron, indexado pelo vetor de onda \vec{k} e o spin $\vec{\sigma}$. A somatória é sobre todas as permutações entre as partículas nos estados de uma partícula.

Podemos agora começar a nossa análise estatística do gás de elétrons livres representando os estados dos elétrons metálicos em um metal simples.

Aplicando diretamente as eqs. 1-6, temos para a função de partição grande-canônica,

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k \ln \left\{ 1 + \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] \right\}\tag{16}$$

onde o fator 2 vem da soma sobre os spins eletrônicos.

Aqui podemos utilizar a simetria esférica da dispersão em energia dos elétrons livres e escrever a integração em termos da energia, integrando nos ângulos. Para isso, escrevemos, de forma genérica para uma função F dos estados,

$$\langle F \rangle = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k F(k) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int dk 4\pi k^2 F(k) = \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int d\epsilon \epsilon^{1/2} F(\epsilon) = \int d\epsilon D(\epsilon) F(\epsilon)\tag{17}$$

onde introduzimos a densidade de estados do sistema de uma partícula livre, $D(\epsilon)$,

$$D(\epsilon) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (18)$$

que mede o número de estados de uma partícula no sistema para a energia ϵ existentes no volume V . É comum introduzirmos a densidade de estados volumétrica, isto é,

$$g(\epsilon) = \frac{1}{V} D(\epsilon) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}} \quad (19)$$

Apesar de utilizarmos o mesmo símbolo, g , aqui a densidade de estados difere daquela que utilizamos no cálculo dos estados microcanônicos. Na nossa definição anterior, $g(E)$ mede a densidade de estados microcanônicos disponíveis na energia E para um sistema de N partículas enquanto que aqui $g(\epsilon)$ mede a densidade de estados de uma partícula do gás de elétrons livres. No entanto, se fizermos $N = 1$, as duas definições são similares.

A densidade de estados pode ser generalizada para qualquer sistema, não apenas os metais ideais. Para isso, basta conhecermos a relação de dispersão do sólido, isto é, $\epsilon(\vec{k})$. A densidade de estados é,

$$\begin{aligned} D(\epsilon) &= \gamma \frac{L^n}{(2\pi)^n} \int_{\epsilon=\text{cte}} \frac{d\vec{S}_\epsilon}{\left| \vec{\nabla}_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) \right|} \\ &= \gamma \frac{L^n}{(2\pi)^n} \int d^n k \delta(\epsilon - \epsilon(\vec{k})) \end{aligned} \quad (20)$$

onde γ é a degenerescência de spin ($\gamma = 2$ para os elétrons livres), n é a dimensão do sistema, e a integral $d\vec{S}_\epsilon$ é realizada na superfície de dimensão $n-1$ do espaço \vec{k} com energia ϵ constante. Assumimos, por simplicidade, que o volume generalizado do sistema é constituído por uma caixa de dimensão n com dimensões laterais idênticas L . É imediato verificar que as expressões em 20 reproduzem o resultado em 18. Temos agora para o logaritmo da função de partição grande-canônica,

$$\ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \ln \{1 + \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]\} \quad (21)$$

Podemos agora retomar o cálculo das grandezas termodinâmicas. A distribuição de Fermi-Dirac nesse caso se escreve como

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu)] + 1} \quad (22)$$

que escrevemos normalmente na forma $\langle n_{\vec{k}} \rangle \rightarrow f(\epsilon)$, onde

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1} \quad (23)$$

que é a distribuição de Fermi-Dirac expressa em energia de uma partícula.

O numero médio de partículas (número de partículas termodinâmico) é,

$$\begin{aligned} N &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \left\{ \exp \left[\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] + 1 \right\}^{-1} \\ &= \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) \end{aligned} \quad (24)$$

e a energia interna é

$$\begin{aligned} U &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left\{ \exp \left[\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] + 1 \right\}^{-1} \\ &= \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \epsilon f(\epsilon) \end{aligned} \quad (25)$$

Essas expressões poderiam ter sido escritas também para bósons livres, alterando a função de distribuição e tomando cuidado para calcular o termo singular da soma ($\vec{k} = 0$), o qual deve ser calculado separadamente. Podemos fazer um cálculo simples, que vale para ambos os casos, bósons e férmions, integrando por partes a eq. 21,

$$\begin{aligned}
\ln \mathcal{Z} &= \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \ln \{1 + \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]\} \\
&= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln \{1 + \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]\} \\
&= -\frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{3} \epsilon^{3/2} \beta V f(\epsilon) \Big|_0^\infty + \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{3} \beta V \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2} f(\epsilon) \\
&= \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{3} \beta V \int_0^\infty d\epsilon \epsilon^{3/2} f(\epsilon) \\
&= \frac{2}{3} \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \epsilon f(\epsilon) = \frac{2}{3} \frac{U}{k_B T}
\end{aligned} \tag{26}$$

e como

$$\Phi = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -pV \tag{27}$$

temos, finalmente,

$$U = \frac{3}{2} pV \tag{28}$$

que é o resultado do gás ideal monoatômico clássico.

É usual separarmos dois regimes para o gás de Fermi ideal, dependendo do valor da energia dos estados de uma partícula, o número (ou densidade) de partículas e a temperatura. Quando a densidade é baixa e/ou a temperatura alta (em relação a energia dos estados ocupados), a probabilidade de ocupação dos estados é muito menor que um e dizemos que o sistema encontra-se *não-degenerado*. O sistema aproxima-se do caso clássico. Quando a temperatura é (relativamente) baixa e/ou a densidade de elétrons é grande, a ocupação é muito próxima de um e dizemos que o sistema encontra-se *degenerado*. Nesse caso, temos que tratar o problema quanticamente. Vamos examinar melhor essa situação considerando o caso *completamente degenerado*, isto é, quando $T \rightarrow 0$.

11.2.1 Gás de Fermi ideal completamente degenerado

Nesse caso, a função de distribuição de Fermi-Dirac aproxima-se a uma função degrau,

$$f(\epsilon) \rightarrow \Theta(\mu - \epsilon) \quad (29)$$

É usual denominarmos o potencial químico a $T = 0$ como sendo a energia de Fermi, ϵ_F (lembre-se que o potencial químico depende do número de partículas, da temperatura). Essencialmente, é o valor da energia do último estado preenchido de uma partícula.

Nesse caso, o cálculo é imediato:

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\vec{k}\vec{\sigma}} f(\vec{k}; \vec{\sigma}) = \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) \\ &= \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon D(\epsilon) \\ &= 2V \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon \epsilon^{1/2} \\ &= 2V \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2} = \frac{2}{3} \epsilon_F^{1/2} D(\epsilon_F) = \frac{2}{3} V \epsilon_F^{1/2} g(\epsilon_F) \end{aligned} \quad (30)$$

ou ainda,

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2}{3} \epsilon_F^{1/2} g(\epsilon_F) \quad (31)$$

A energia de Fermi pode ser escrita como

$$\epsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n^{2/3} \quad (32)$$

mas, temos também,

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (33)$$

onde introduzimos o vetor de onda no nível de Fermi, k_F ,

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (34)$$

Podemos ainda definir uma temperatura de Fermi, T_F , que é a temperatura equivalente que a partícula teria para ter a energia de Fermi em termos de energia térmica:

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} \quad (35)$$

Tipicamente, para $n \approx 10^{23}$, temos $T_F \approx 10^4 K$. Esse resultado justifica a aproximação $T \rightarrow 0$ para temperatura ambiente para a maioria dos metais ($T(\text{ambiente}) \ll T_F$; $k_B T(300K) = 25meV$). A Tabela 1 mostra as propriedades de vários metais no modelo de elétron livre (energia de Fermi, temperatura de Fermi, densidade eletrônica, etc...). Vemos que a temperatura de Fermi efetivamente é muito maior que a temperatura ambiente e a aproximação $T \approx 0$ nesse caso é uma boa primeira aproximação.

Table 6.1. Properties of free-electron metals

Element	Z	n (10^{22} cm^{-3})	k_F (10^8 cm^{-1})	\mathcal{E}_F (eV)	T_F (10^4 K)	v_F (10^8 cm s^{-1})	r_s/a_0
Li	1	4.60	1.11	4.68	5.43	1.28	3.27
Na	1	2.54	0.91	3.15	3.66	1.05	3.99
K	1	1.32	0.73	2.04	2.37	0.85	4.95
Rb	1	1.08	0.68	1.78	2.06	0.79	5.30
Cs	1	0.85	0.63	1.52	1.76	0.73	5.75
Cu	1	8.49	1.36	7.04	8.17	1.57	2.67
Ag	1	5.86	1.20	5.50	6.38	1.39	3.02
Au	1	5.90	1.20	5.53	6.42	1.39	3.01
Be	2	24.72	1.94	14.36	16.67	2.25	1.87
Mg	2	8.62	1.37	7.11	8.26	1.58	2.65
Ca	2	4.66	1.11	4.72	5.48	1.29	3.26
Sr	2	3.49	1.01	3.89	4.52	1.17	3.59
Ba	2	3.15	0.98	3.64	4.22	1.13	3.71
Zn	2	13.13	1.57	9.42	10.93	1.82	2.31
Cd	2	9.26	1.40	7.47	8.66	1.62	2.59
Hg	2	16.22	1.69	10.84	12.59	1.95	2.15
Al	3	18.07	1.75	11.66	13.53	2.02	2.07
Ga	3	15.31	1.65	10.44	12.11	1.92	2.19
In	3	11.50	1.50	8.62	10.01	1.74	2.41
Sn	4	14.83	1.64	10.22	11.86	1.89	2.22
Pb	4	13.19	1.57	9.45	10.97	1.82	2.30
Sb	5	16.54	1.70	10.99	12.75	1.97	2.14
Bi	5	14.04	1.61	9.85	11.43	1.86	2.26
Mn	4	32.61	2.13	17.28	20.05	2.46	1.70
Fe	2	16.90	1.71	11.15	12.94	1.98	2.12
Co	2	18.18	1.75	11.70	13.58	2.03	2.07
Ni	2	18.26	1.76	11.74	13.62	2.03	2.07

Tabela 1: Propriedades de um sistema de elétrons livres para vários metais. Extraído da ref. 6.

Uma situação bem diversa ocorre para os semicondutores, em particular os semicondutores tipo blenda-de-zinco como o *GaAs*. Nesse caso, quando dopado tipo-*n* (doadores) os elétrons na banda de condução podem ser descritos por um modelo similar ao de um gás de elétrons

livres,

$$\epsilon_c(\vec{k}, \vec{\sigma}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (36)$$

onde m_c é a massa efetiva desses elétrons. Em outras palavras, os efeitos do potencial dos íons da rede cristalina não podem ser desprezados mas podem ser incluídos - dentro de uma primeira aproximação, chamada de *aproximação da massa efetiva*, como elétrons não-inteagentes mas com uma massa modificada pela presença dos íons. No caso do *GaAs*, na banda de condução, $m_c = 0,067 m_0$, onde m_0 é a massa do elétron livre. O gás de elétrons nesses materiais tem uma densidade tipicamente da ordem de 10^{18} cm^{-3} . Nesses casos, a energia de Fermi é da ordem de alguns *meV* e a temperatura de Fermi é da ordem da temperatura ambiente. Nesse caso, muitas vezes o sistema pode ser descrito como não-degenerado mas certamente não pode ser descrito como *completamente degenerado*.

11.2.2 Gás de Fermi ideal degenerado ($T \ll T_F$)

Vamos considerar agora o caso degenerado, isto é, quando o sistema tem que ser descrito por meio de uma estatística quântica mas $T \ll T_F$. Nesse caso, é possível fazer várias aproximações que simplificam o problema e permitem obter expressões simples ou correções simples devido a temperatura finita do sistema. Essa aproximação aplica-se em particular aos metais. Nesse caso, a função degrau, característica da distribuição de Fermi-Dirac para $T = 0$, tem sua forma arredondada, como exemplificamos na figura 1. A figura 2 apresenta esquematicamente a ocupação eletrônica (tracejado) dos elétrons, ou seja, a grandeza $D(\epsilon)f(\epsilon)$. Basicamente, o efeito da temperatura é transferir uma parte dos elétrons em uma região de energia da ordem de $k_B T$ em relação ao potencial químico para os estados acima do potencial químico. O número total dos elétrons excitados acima do nível de Fermi é da ordem de

$$\Delta N \approx g(\epsilon_F) V k_B T \quad (37)$$

e a variação de energia desses elétrons é da ordem de

$$\Delta U \approx k_B T \Delta N = V g(\epsilon_F) (k_B T)^2 \quad (38)$$

Podemos fazer uma estimativa do calor específico eletrônico,

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \approx 2 \frac{V}{N} g(\epsilon_F) k_B^2 T \\ &= 3k_B \frac{T}{T_F} \end{aligned} \quad (39)$$

Esse valor dá uma contribuição para o calor específico eletrônico que é proporcional a temperatura. Vemos que a contribuição eletrônica é proporcional a razão entre a temperatura e a temperatura de Fermi, ou seja, é uma contribuição muito pequena. Desse modo, não podemos esperar uma alteração no valor do calor específico exceto a temperatura muito baixas. Note que esse valor é muito inferior (da ordem de 1%) do valor esperado para um gás clássico (pelo teorema de equipartição deveríamos ter $c_V = 3k_B$ para os elétrons).

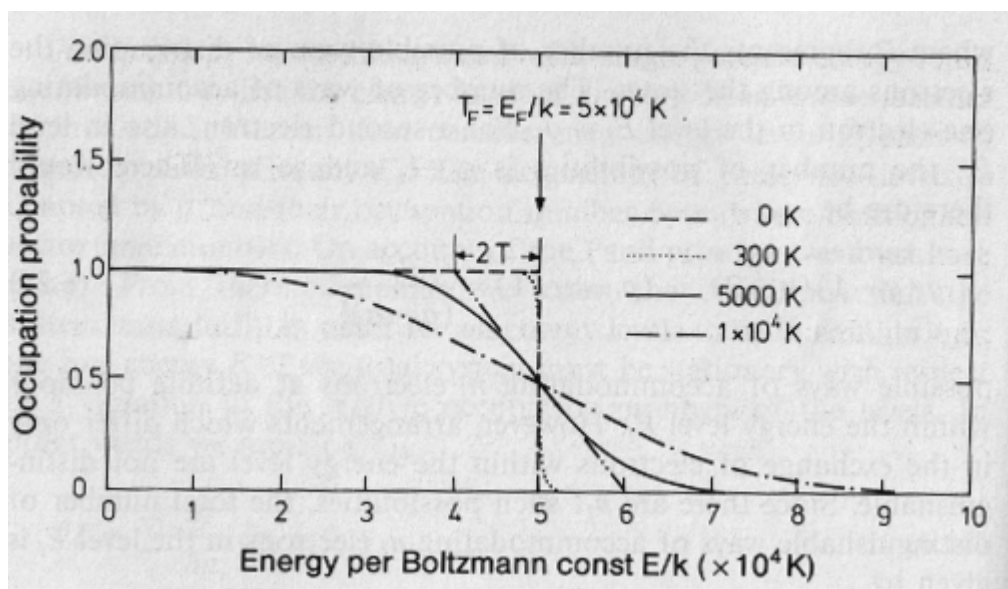


Figura 1: Representação esquemática da função de distribuição de Fermi-Dirac para vários valores da temperatura. A temperatura de Fermi, $T_F = \epsilon_F/k_B$ é de $5 \times 10^4 K$, valor típico para metais.

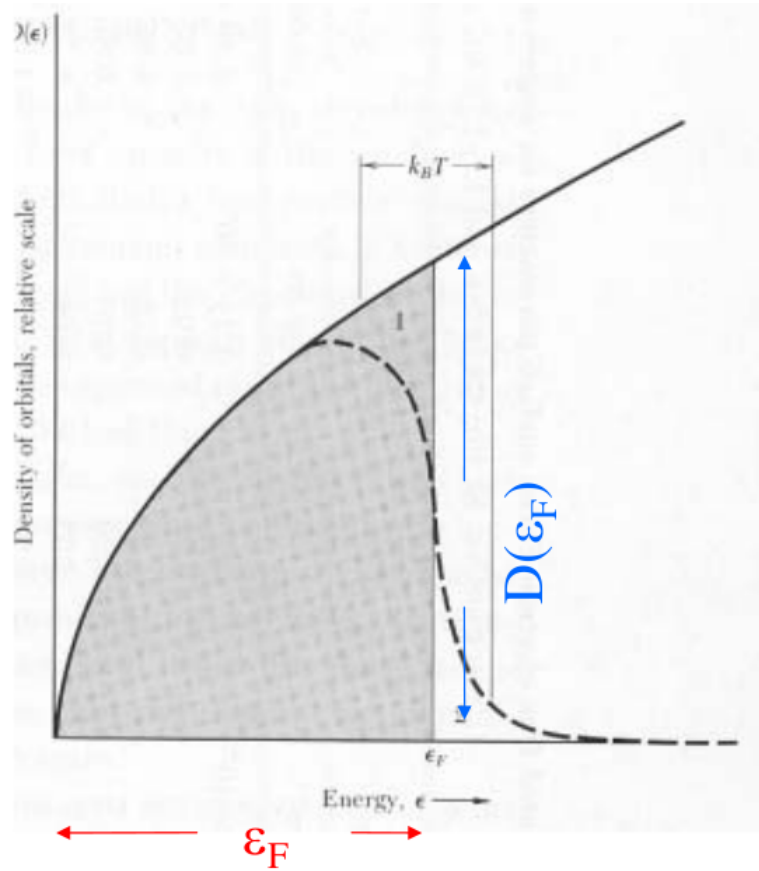


Figura 2: Densidade eletrônica $n(\epsilon) = D(\epsilon)f(\epsilon)$. Apenas os elétrons com energia $2k_B T$ em torno de μ contribuem efetivamente para o calor específico (ou qualquer propriedade eletrônica do metal).

Experimentalmente, o calor específico a baixas temperaturas (da ordem do K) tem uma dependência com a temperatura da forma

$$c_V = \gamma T + \delta T^3 \quad (40)$$

onde γ e δ são constantes. O termo cúbico pode ser explicado como contribuição das vibrações de rede (mas precisa ir além do modelo do sólido de Einstein) enquanto que o primeiro tem origem na contribuição eletrônica. A constante γ é encontrada fazendo um gráfico de $c_V/T \times T^2$. A extrapolação linear no limite $T^2 = 0$ fornece o valor de γ . A figura3 mostra os valores para o Na e a Ag .

Antes de aprofundarmos a comparação com os valores experimentais, vamos calcular o

$$C_P \approx \gamma T + \beta T^3,$$

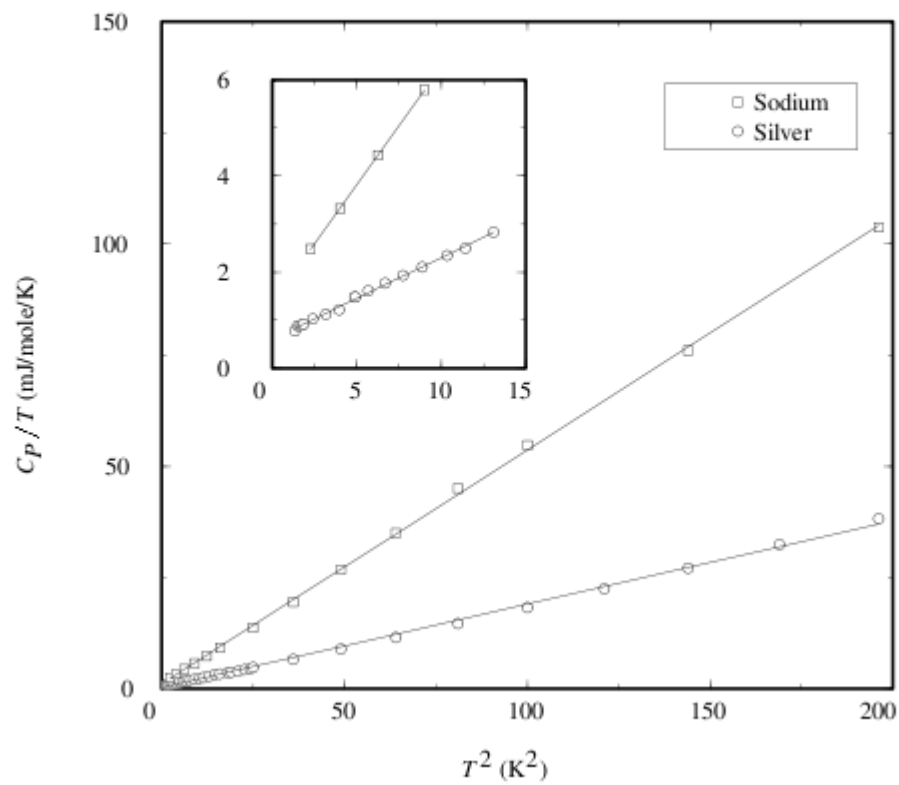


Figura 3: Calor específico no limite de baixas temperaturas para o *Na* e a *Ag*. Extraído da ref. 6.

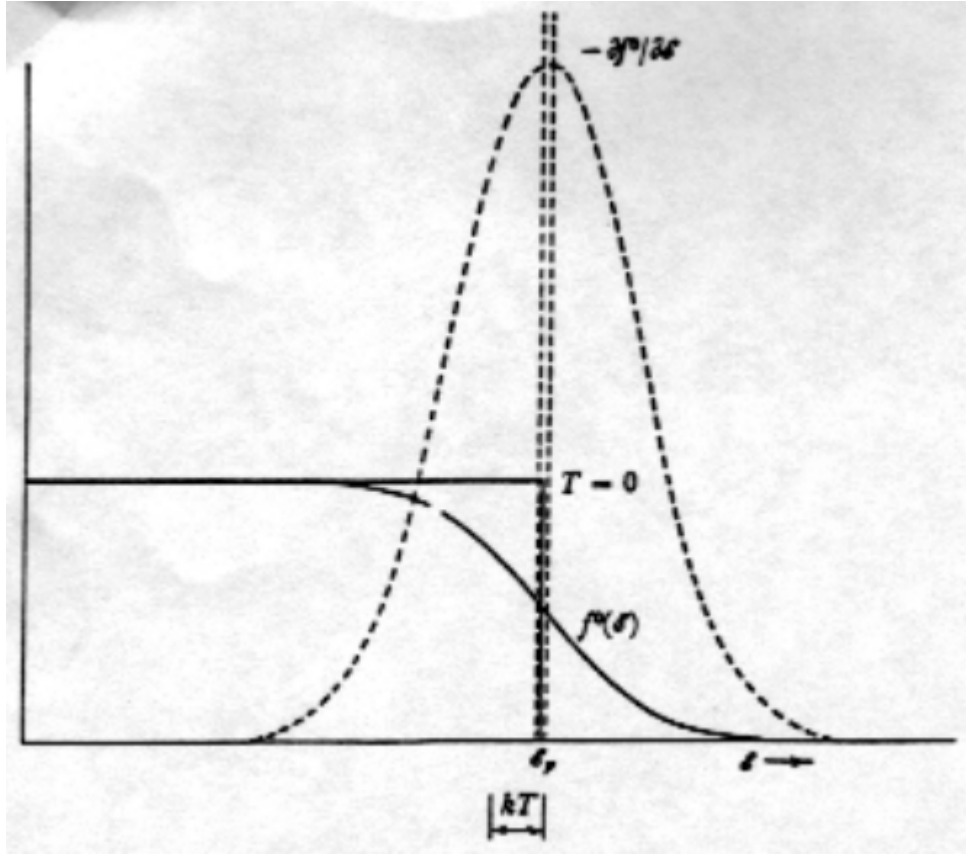


Figura 4: Função de distribuição de Fermi-Dirac e sua derivada para $T = 0$ e para temperaturas finitas mas muito menores que T_F .

calor específico eletrônico de forma mais rigorosa mas aproveitando que estamos em uma situação degenerada ($T \ll T_F$). Esse cálculo serve de *protótipo* para o cálculo de outras grandezas físicas associadas aos elétrons nos metais (ver cap. 2 da ref. 7 para uma ampla discussão do modelo quântico de elétrons livres para os metais). Para isto, vamos considerar a expansão de Sommerfeld. As integrais que temos que calcular são do tipo

$$I = \int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon)\phi(\epsilon) \quad (41)$$

onde $\phi(\epsilon) = A\epsilon^n$, A é uma constante e $n \geq 1/2$. Para $T \ll T_F$, a função $f(\epsilon)$ ainda é próxima de uma função degrau e sua derivada tem um pico pronunciado próximo de $\epsilon = \mu$ (ver fig. 4).

Integrando a eq. 41 por partes, temos,

$$I = f(\epsilon)\psi(\epsilon)|_0^\infty - \int_0^\infty d\epsilon\psi(\epsilon)f'(\epsilon) \quad (42)$$

onde

$$\psi(\epsilon) = \int_0^\epsilon d\epsilon'\phi(\epsilon') \quad (43)$$

Para $\epsilon = 0$, temos $\psi(\epsilon) = 0$ e como $f(\epsilon)$ decai exponencialmente para zero quando $\epsilon \rightarrow \infty$, o primeiro termo desaparece e temos

$$I = - \int_0^\infty d\epsilon\psi(\epsilon)f'(\epsilon) \quad (44)$$

Vamos utilizar agora o fato que $f'(\epsilon)$ é um pico simétrico em torno de $\epsilon = \mu$ e vamos fazer uma expansão em torno desse pico. Temos então,

$$\psi(\epsilon) = \psi(\mu) + \frac{d\psi}{d\epsilon}|_{\epsilon=\mu}(\epsilon - \mu) + \dots + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{d^k\psi}{d\epsilon^k}|_{\epsilon=\mu}(\epsilon - \mu)^k \quad (45)$$

Temos que calcular integrais do tipo

$$I_k = - \int_0^\infty d\epsilon(\epsilon - \mu)^k f'(\epsilon) = \frac{1}{\beta^k} \int_{-\beta\mu}^\infty dx \frac{e^x x^k}{(e^x + 1)^2} \quad (46)$$

onde $k = 0, 1, 2, \dots$. Como estamos considerando temperaturas muito menores que a temperatura de Fermi, o potencial químico está próximo do nível de Fermi e podemos estender o limite inferior das integrais para $-\infty$. O erro cometido nessa aproximação é da ordem de $\exp(-\beta\epsilon_F)$. Temos então,

$$I_k = \frac{1}{\beta^k} \int_{-\infty}^\infty dx \frac{e^x x^k}{(e^x + 1)^2} + 0[\exp(-\beta\epsilon_F)] \quad (47)$$

Essas integrais anulam-se para k ímpar (por simetria). Para k par, exceto pelas correções exponenciais, temos

$$\begin{aligned}
I_0 &= 1 \\
I_2 &= \frac{\pi^2}{3\beta^2}
\end{aligned}
\tag{48}$$

Temos finalmente,

$$I = \int_0^\mu d\epsilon C \epsilon^3 f(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d\phi}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon=\mu} + \dots
\tag{49}$$

Utilizando esse resultado podemos agora calcular os valores da energia e do número de partículas termodinâmicos:

$$U = 2V \int_0^\infty d\epsilon C \epsilon^{3/2} f(\epsilon) = 2VC \left\{ \frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \mu^{1/2} + \dots \right\}
\tag{50}$$

e

$$N = 2V \int_0^\infty d\epsilon C \epsilon^{1/2} f(\epsilon) = 2VC \left\{ \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \mu^{-1/2} + \dots \right\}
\tag{51}$$

onde fizemos $g(\epsilon) = C\epsilon^{1/2}$, por simplicidade de expressão.

Podemos reescrever a equação 51 na forma

$$\epsilon_F^{3/2} = \mu^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right\}
\tag{52}$$

Podemos inverter essa equação e obtermos uma expressão para o potencial químico (em função da temperatura e da densidade N/V , implícita na energia de Fermi),

$$\mu = \epsilon_F \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right\}
\tag{53}$$

Substituindo esse resultado na expressão para a energia interna, temos,

$$U = \frac{3}{5}N\epsilon_F \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right\} \quad (54)$$

Podemos agora calcular o calor específico,

$$c_V = \frac{\pi^2}{2}k_B \frac{T}{T_F} \quad (55)$$

que tem a mesma dependência da expressão obtida a partir de considerações dos estados excitados termicamente, exceto por um pequeno fator numérico.

Vamos agora examinar esse resultado comparando com os valores experimentais do calor específico para os metais.

Referências

- [1] Sílvio R. A. Salinas, **Introdução à Física Estatística**, EdUSP, 1997.
- [2] Harvey Gould e Jan Tobochnik, **Statistical and Thermal Physics**, Princeton University Press, 2010 e <http://www.compadre.org/stp> (Statistical and Thermodynamic Project, apoiado pela National Science Foundations – EUA).
- [3] Walter Greiner, Ludwig Neise e Horst Stöcker, **Thermodynamics and Statistical Mechanics**, Springer, 1994.
- [4] Federik Reif, **Fundamentals of Statistical and Thermal Physics**, McGraw-Hill, 1965.
- [5] James P. Sethna, **Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity**, Oxford Master Series, 2006.
- [6] Michael P. Marder, **Condensed Mater Physics**, Wiley-Interscience, 2000.
- [7] Ashcroft e Mermin, **Solid State Physics**.
- [8] Richard P. Feynman e Steven Weinberg, **Elementary Particles and the Laws of Physics**, The 1986 Dirac Memorial Lectures, Cambridge University Press, 1987.