

## 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,  $\Phi$ ,

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

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 fêrmions (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  $\epsilon$  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  $\gamma$  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  $\epsilon$  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

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

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,  $\epsilon_F$  (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	$Z$	$n$ ( $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ )	$k_F$ ( $10^8 \text{ cm}^{-1}$ )	$\mathcal{E}_F$ (eV)	$T_F$ ( $10^4 \text{ K}$ )	$v_F$ ( $10^8 \text{ cm s}^{-1}$ )	$r_s/a_0$
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  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . 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).

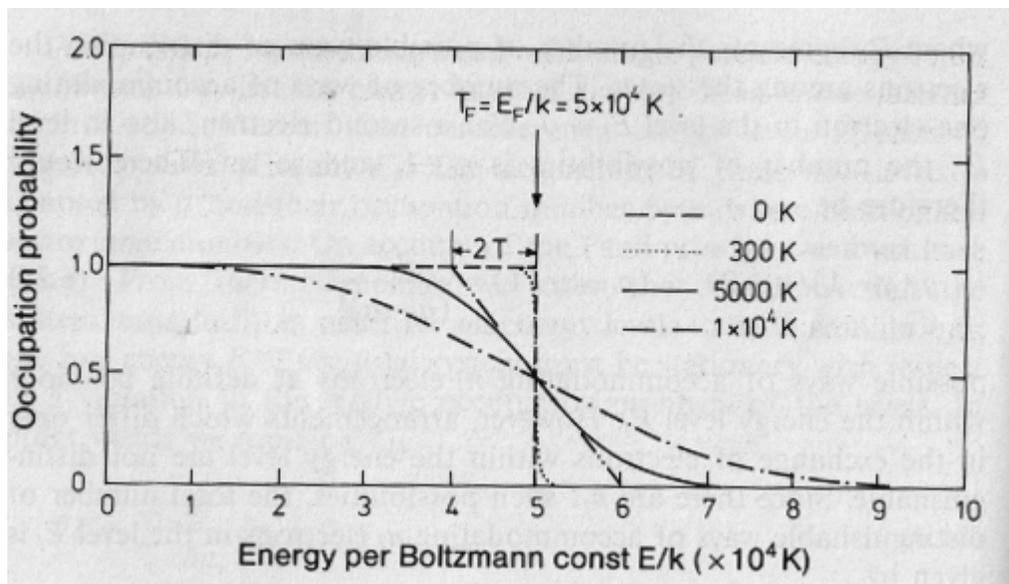


Figura 1: Representação esquemática da função de distribuição de Fermi-Dirac para vários valores da temperatura. A temperatura de Fermi,  $T_F = \epsilon_F/k_B$  é de  $5 \times 10^4$  K, valor típico para metais.

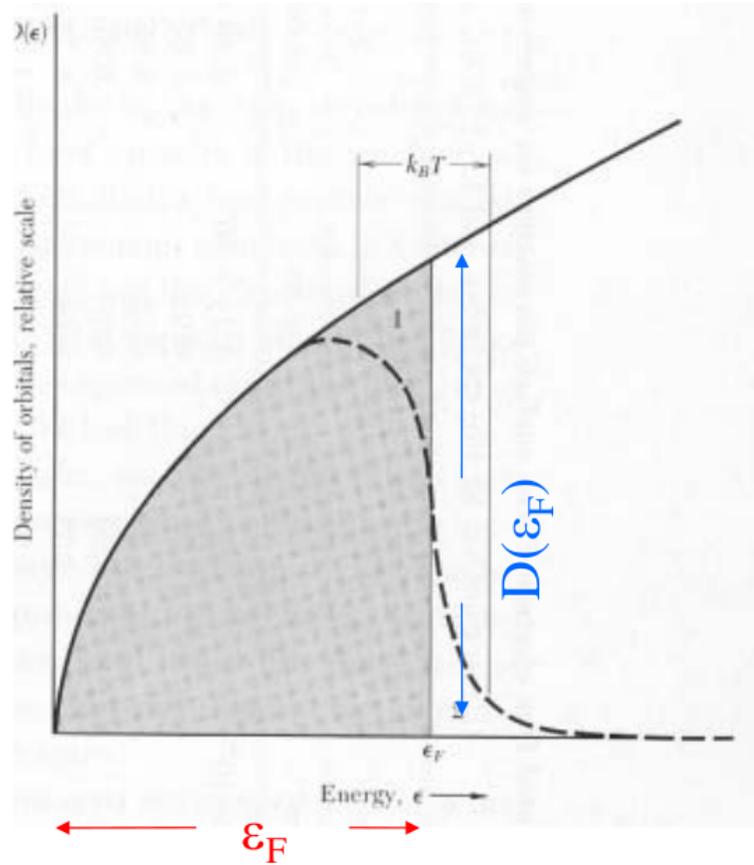


Figura 2: Densidade eletrônica  $n(\epsilon) = D(\epsilon)f(\epsilon)$ . Apenas os elétrons com energia  $2k_B T$  em torno de  $\mu$  contribuem efetivamente para o calor específico (ou qualquer propriedade eletrônica do metal).

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  $\gamma$  e  $\delta$  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  $\gamma$  é encontrada fazendo um gráfico de  $c_V/T \times T^2$ . A extrapolação linear no limite  $T^2 = 0$  fornece o valor de  $\gamma$ . A figura3 mostra os valores para o  $Na$  e a  $Ag$ .

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

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

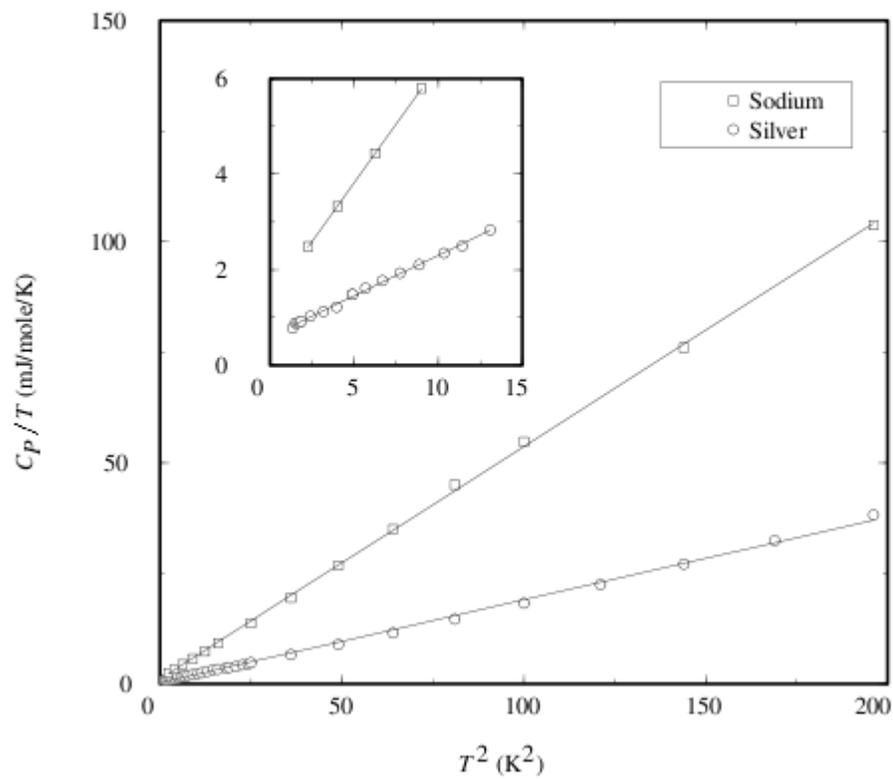


Figura 3: Calor específico no limite de baixas temperaturas para o *Na* e a *Ag*. Extraído da ref. 6.

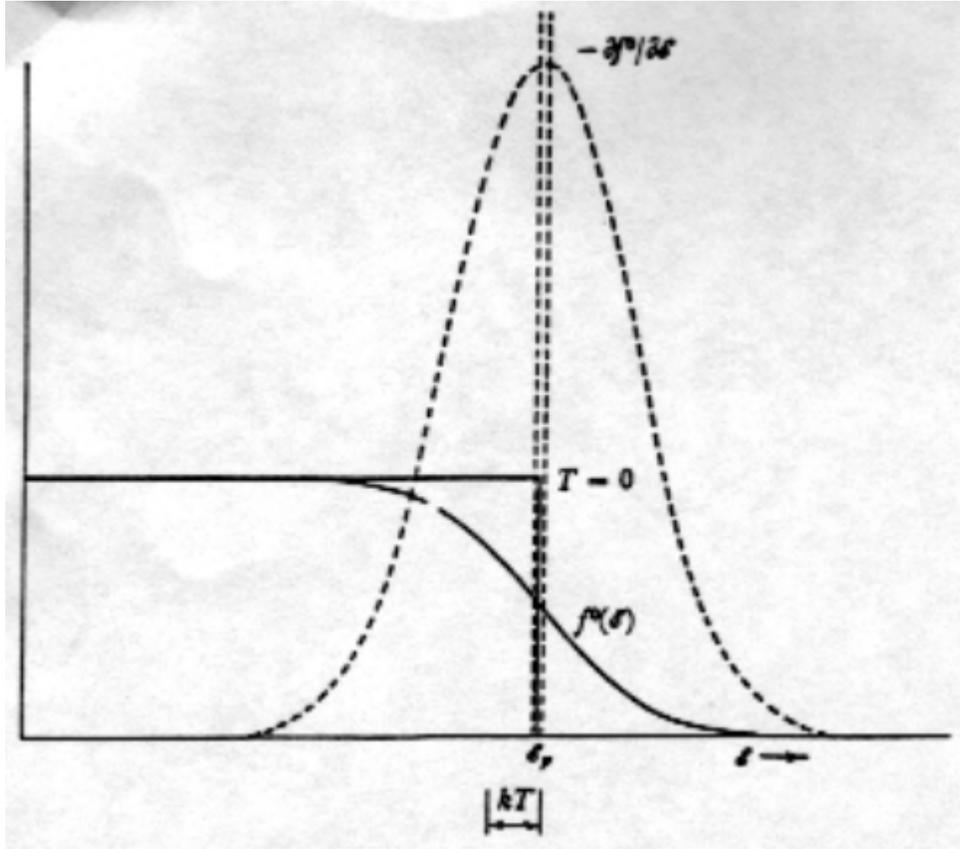


Figura 4: Função de distribuição de Fermi-Dirac e sua derivada para  $T = 0$  e para temperaturas finitas mas muito menores que  $T_F$ .

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.