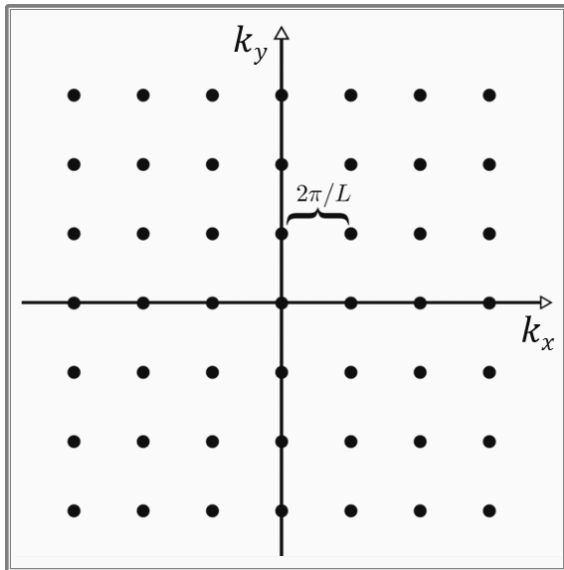


Introdução à Física do Estado Sólido

Lucy V. C. Assali

Gás de Fermi de elétrons livres em metais: capacidade térmica

Estado fundamental de um sistema de N elétrons não interagentes e confinados num volume V : elétrons (e^-) ocupam os estados permitidos de mais baixa energia, respeitando o princípio de exclusão de Pauli $\Rightarrow e^-$ estão distribuídos em $N/2$ estados de energia, de uma partícula, com os mais baixos valores de k , deixando os demais vazios. O maior valor de k é chamado de k de Fermi (k_F). Para "contar" estes $N/2$ estados é conveniente representá-los no espaço dos k .

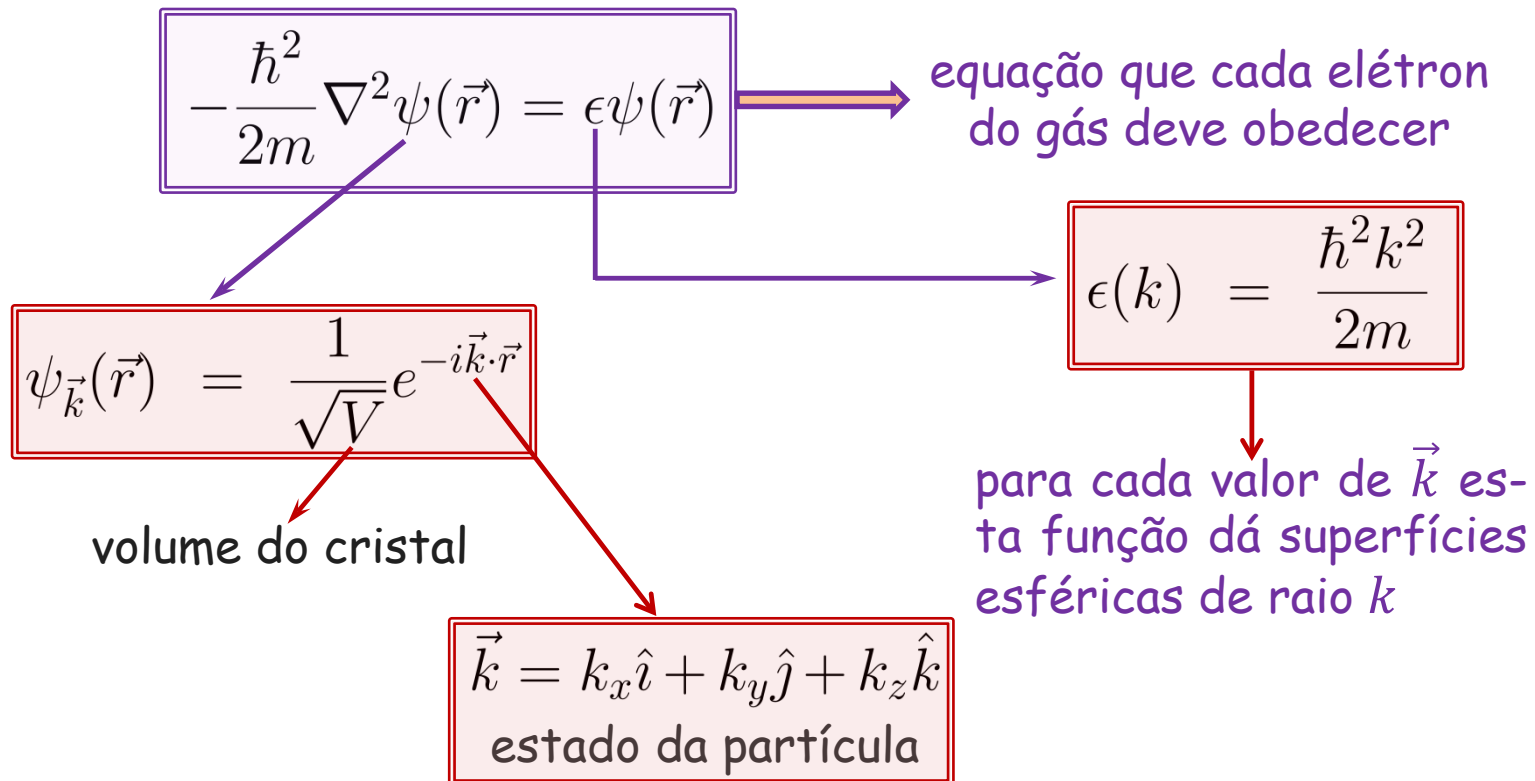


Corte no espaço dos k , evidenciando o plano $k_z = 0$, onde $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}n_x\hat{k}_x + \frac{2\pi}{L}n_y\hat{k}_y$, com $n_x, n_y = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Gás de Fermi de elétrons livres

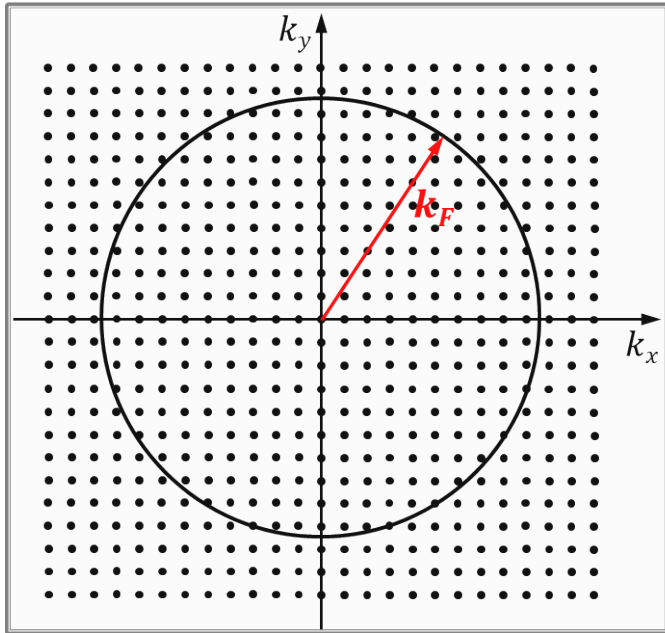
No espaço tridimensional, os valores permitidos de k são

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L_x} n_x \hat{k}_x + \frac{2\pi}{L_y} n_y \hat{k}_y + \frac{2\pi}{L_z} n_z \hat{k}_z, \text{ com } n_x, n_y, n_z = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$



Gás de Fermi de elétrons livres

Em três dimensões, os pontos k estão uniformemente distribuídos, cada ponto ocupando um volume $8\pi^3/V$. À medida que $L \rightarrow \infty$, a distribuição de pontos é praticamente contínua, mas permanece contável. Estados permitidos, contidos numa esfera de raio k_F , em torno da origem, estarão ocupados e os demais vazios. O raio da esfera é obtido impondo-se que o volume da esfera contenha os $N/2$ estados.



$$\left. \begin{array}{l} \text{n}^\circ \text{ de estados} \\ \text{contidos na es-} \\ \text{fera de raio } k_F \end{array} \right\} = \frac{N}{2} = \underbrace{\frac{4\pi k_F^3}{3}}_{\text{volume da esfera}} \times \underbrace{\frac{V}{8\pi^3}}_{\text{n}^\circ \text{ de estados por unidade de volume}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{gás com densi-} \\ \text{dade eletrônica} \\ n = \frac{N}{V} \end{array} \right\} n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \Rightarrow \varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

energia de Fermi

$$\boxed{\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}}$$

A superfície esférica, de raio k_F , que separa os estados ocupados dos vazios, no estado fundamental, é conhecida como **superfície de Fermi**.

Gás de Fermi de elétrons livres

O que acontece, entretanto, se a temperatura é diferente de zero? A energia cinética do gás cresce com o crescimento da temperatura: alguns níveis de energia que estavam desocupados à $T=0K$ passam a estar ocupados, deixando níveis de energia mais baixos desocupados. A probabilidade de um estado de energia ε estar ocupado, em equilíbrio térmico, é dada pela distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}$$

onde μ é o potencial químico do sistema à temperatura T , e é escolhido para que o número total de partículas no sistema seja N , fixo.

O sistema só se encontraria em seu estado fundamental à $T=0K$ e, nessa temperatura, todos os estados com $\varepsilon \leq \varepsilon_F$ estão ocupados tal que a energia total do sistema é $E_0 = \sum_k \varepsilon_k$. Como o volume ocupado por um k é $4\pi^3/V$ (levando em conta o spin eletrônico), então, em 3D, o número de estados eletrônicos ocupados entre k e $k + dk$ será

$$g(k)dk = \frac{V}{4\pi^3} 4\pi k^2 dk$$

Gás de Fermi de elétrons livres

A densidade de estados entre ε e $\varepsilon + d\varepsilon$ será igual ao número de estados entre k e $k + dk$

$$\mathcal{D}(\varepsilon)d\varepsilon = g(k)dk = \frac{V k^2}{\pi^2} dk \implies \mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{V k^2}{\pi^2} \frac{dk}{d\varepsilon}$$

$$\text{Como } \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ então } k = \frac{(2m\varepsilon)^{1/2}}{\hbar} \implies \frac{dk}{d\varepsilon} = \frac{(2m)^{1/2} \varepsilon^{-1/2}}{2\hbar}$$

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2} \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \frac{(2m)^{1/2} \varepsilon^{-1/2}}{2\hbar} \implies \mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} 2^{1/2} \varepsilon^{1/2}$$

$$\text{Como } \int_0^{\varepsilon_F} \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = N \implies \int_0^{\varepsilon_F} \frac{V}{\pi^2} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} 2^{1/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{V}{3\pi^2} \frac{(2m\varepsilon_F)^{3/2}}{\hbar^3}$$

$$\text{e a densidade de elétrons } n = \frac{N}{V} = \frac{(2m\varepsilon_F)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \implies \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left((3\pi^2 n)^{2/3} \right)$$


Gás de Fermi de elétrons livres

Sabendo-se $\mathcal{D}(\varepsilon)$ e $f(\varepsilon)$, a energia do gás de elétrons obtém-se de

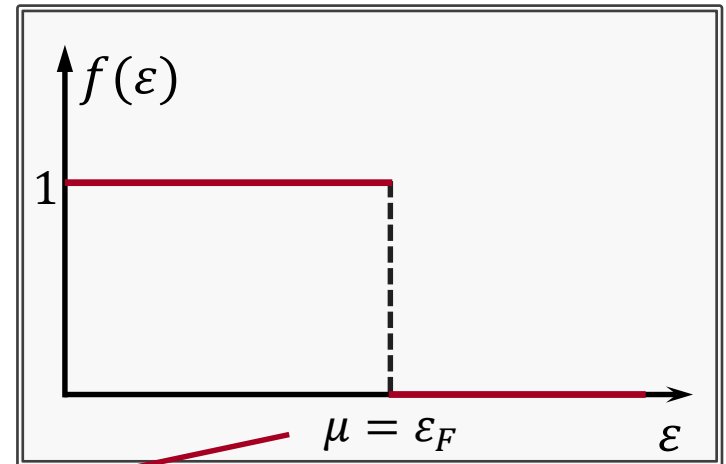
$$E = \int \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad \text{onde} \quad f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}$$

e, para qualquer temperatura, como o número de elétrons é fixo, devemos ter

$$\int_0^{\varepsilon_F} \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} \mathcal{D}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = N$$

Para $T = 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) $\Rightarrow \mu = \varepsilon_F$

$$\begin{cases} f(\varepsilon) = 1 & \text{se } \varepsilon \leq \varepsilon_F \\ f(\varepsilon) = 0 & \text{se } \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}$$



O potencial químico é, geralmente, chamado de energia de Fermi

Gás de Fermi de elétrons livres

Para $T = 0$, a energia do gás de elétrons, 3D, é

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} \frac{V}{\pi^2} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} 2^{1/2} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon$$

$$\Rightarrow E_0 = \frac{V}{\pi^2} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} 2^{1/2} \left(\frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2} \right) = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

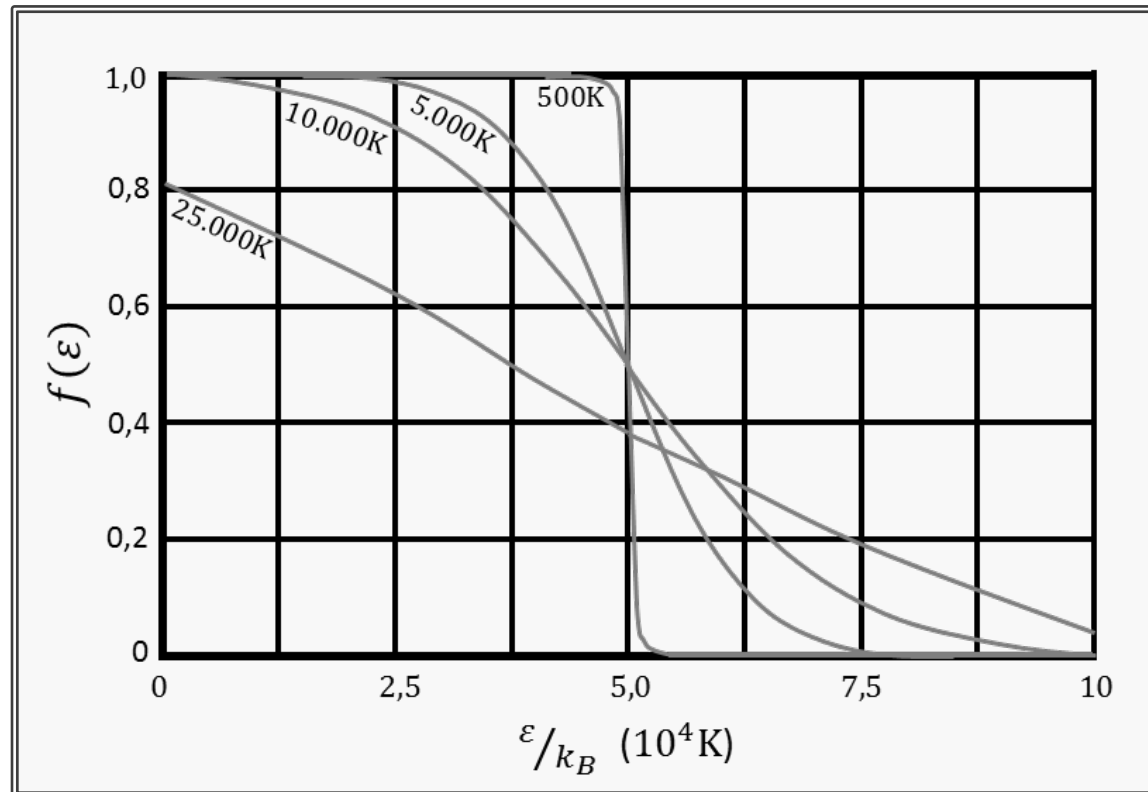
Para $T > 0$, μ diminui, mas sua variação com a temperatura é extremamente lenta ($\sim 1\%$ entre $T = 0\text{K}$ e $T = 1.000\text{K}$). Por exemplo, definindo a temperatura de Fermi T_F , tal que $T_F k_B = \varepsilon_F$, se $\varepsilon_F = 1\text{eV}$, então $T_F \approx 12.000\text{K}$. Relativamente a ε_F , a variação do potencial químico é da ordem de $(T/T_F)^2$. Para efeitos práticos podemos admitir que $\mu = \varepsilon_F$ e escrever

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)}}$$

Obs.: para metais, os elétrons de condução têm $\varepsilon_F/k_B = T_F \approx 50.000\text{K}$

Gás de Fermi de elétrons livres

Função distribuição de Fermi-Dirac para algumas temperaturas especificadas, para $T_F = 50.000\text{K}$. O potencial químico μ , para cada temperatura, pode ser obtido diretamente do gráfico com para $f(\varepsilon) = 0,5$



Calor Específico: gás de Fermi

$$C_{V_{el}} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V = \int_0^\infty \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\varepsilon$$

Para baixas temperaturas temos que $\varepsilon_F \gg k_B T$ e $f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)}}$

Tomando:

$$x = \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} \implies d\varepsilon = k_B T dx$$

$$\varepsilon = 0 \implies x = -\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \rightarrow -\infty \quad (\varepsilon_F \gg k_B T)$$

$$\varepsilon \rightarrow \infty \implies x \rightarrow \infty$$

$$\boxed{\mathcal{D}(\varepsilon) \approx \mathcal{D}(\varepsilon_F)}$$

$$C_{V_{el}} = \mathcal{D}(\varepsilon_F) k_B \int_{-\infty}^{\infty} (x k_B T + \varepsilon_F) x \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} dx =$$

$$\mathcal{D}(\varepsilon_F) k_B \left[\int_{-\infty}^{\infty} x^2 k_B T \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} dx + \varepsilon_F \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} dx}_{=0} \right]$$

Calor Específico: gás de Fermi

$$C_{V_{el}} = \underbrace{\mathcal{D}(\varepsilon_F) k_B^2 T}_{= \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(1 + e^x)^2} dx}_{= \pi^2/3}$$

Para baixas temperaturas ($\varepsilon_F \gg k_B T$) temos

$$C_{V_{el}} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \implies C_{V_{el}} \propto T$$

➤ Interpretação

Somente os elétrons com energia na faixa de $\sim k_B T$ em torno de ε_F são excitados termicamente, adquirindo excesso de energia da ordem de $k_B T$. Essa fração é $\sim T/T_F$, e são estes elétrons que são excitados. O fato de que somente alguns elétrons são excitados termicamente é uma consequência direta do princípio de exclusão de Pauli e de que eles obedecem a estatística de Fermi-Dirac. Essa variação de $C_{V_{el}} \propto T$ descreve a experiência.

Calor Específico de um Metal

Para baixas temperaturas ($T \ll \theta_D$ e $T \ll T_F$), o calor específico de um metal é

$$C_V = AT + BT^3$$

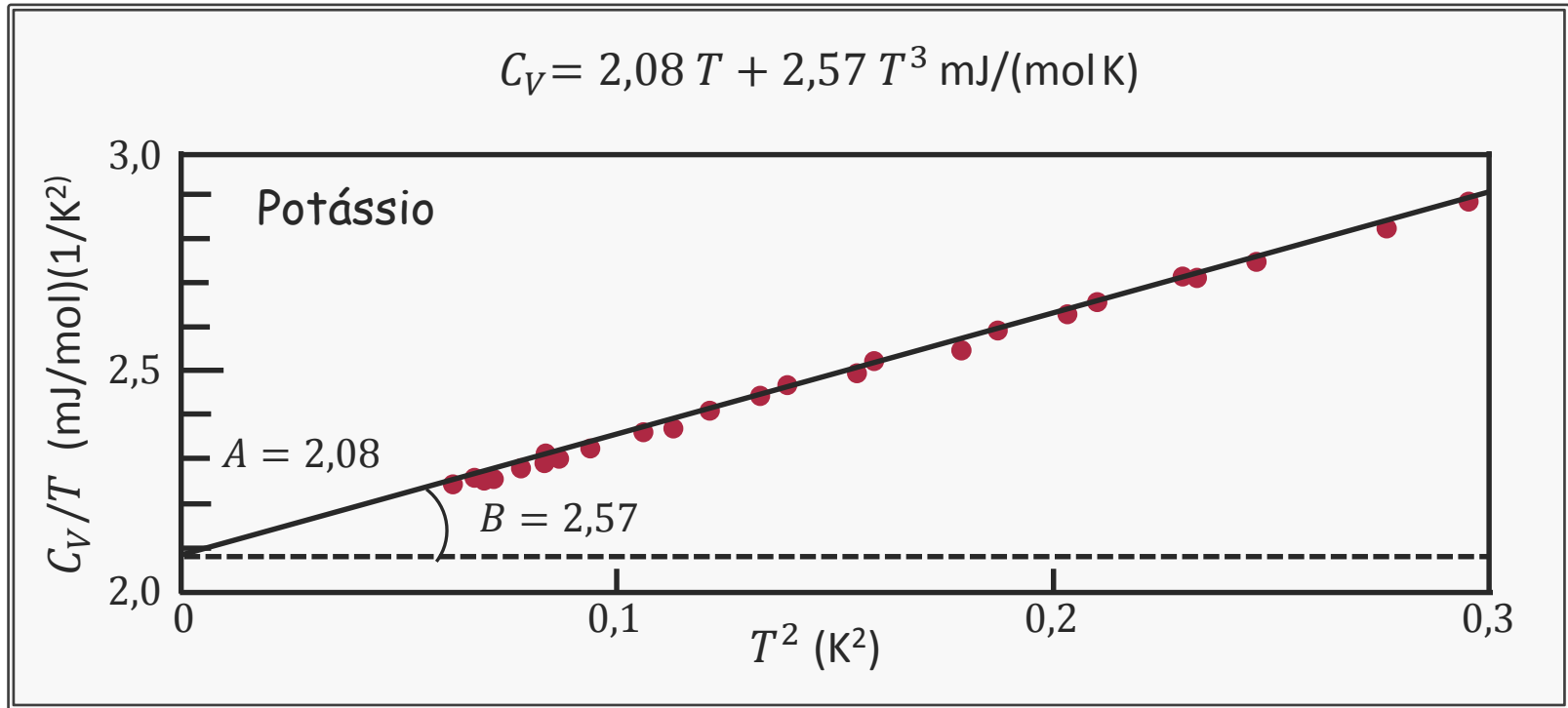
$\Downarrow$ $\Downarrow$
elétrons fônons

onde A e B são constantes características do material:

$$A = \frac{\pi^2}{2} N \frac{k_B}{T_F} \quad e \quad B = 234 N \frac{k_B}{\theta_D^3}$$

Em geral, os valores experimentais são expressos como $C_V/T = A + B T^2$, e o gráfico de $C_V/T \times T^2$ é uma reta, com inclinação B e interceptando o eixo das abcissas em A .

Calor Específico de um Metal



Calor Específico: gás de Fermi

➤ Comentários

Essa teoria que acabamos de apresentar explica de modo satisfatório a variação de $C_{V_{el}}$ com T (para baixas temperaturas) para os metais. Alguns desvios em relação à experiência são observados e a razão disto são alguns efeitos que não foram considerados nesta teoria:

1. Interação dos elétrons de condução com o potencial periódico da rede estática;
2. Interação dos elétrons de condução com os fônons;
3. Interação dos elétrons de condução entre si (um elétron que se move produz reação inercial no gás de Fermi circundante).