5.2. Propriedades térmicas do gás de elétrons livres

Falha da teoria clássica

Se elétrons fossem partículas clássicas, eles obedeceriam ao teorema da equipartição da energia.

Com isso, p/ um sistema de N elétrons em 3D, a energia total seria:

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

e a capacidade térmica a volume constante seria:

$$C_v = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} N k_B$$

No entanto, sabe-se desde o início do séc. XX que o valor experimental é ~ 1% deste valor! Como explicar isso?

⇓

Estatística de Fermi-Dirac
(e princ. da excl. de Pauli)

Distribuição de Fermi-Dirac:

Probabilidade de um estado eletrônico c/ energia ε estar ocupado em equilíbrio térmico a temperatura T:

$$\boxed{f(\varepsilon, T) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}}$$

Demonstração: ver Ashcroft (págs. 40-42) ou livros de mec. estatística.

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

$$\hookrightarrow \mu = \frac{\partial E}{\partial N} \simeq \frac{E(N+1) - E(N)}{1}$$

• μ é o potencial químico do sistema e é uma função de T. Por definição, corresponde à energia p/ adicionar um elétron ao sistema (a entropia e volume constantes).

• Note que $f(\mu, T) = 1/2$ p/ qualquer valor de T.

• Para $T = 0$, $f(\varepsilon, 0)$ se reduz à função degrau:

$$f(\varepsilon, 0) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu(0) \\ 0, & \varepsilon > \mu(0) \end{cases}$$

→ níveis ocupados
→ " vazios

Comparando c/ a teoria do gás de elétrons livres a $T = 0$, vemos imediatamente que:

$$\mu(0) = \varepsilon_F$$

• Para $T > 0$, os níveis na proximidade de $\mu(T)$ são ocupados parcialmente → excitações térmicas ocorrem em estados na vizinhança $(\varepsilon - \mu) \sim \pm k_B T$.

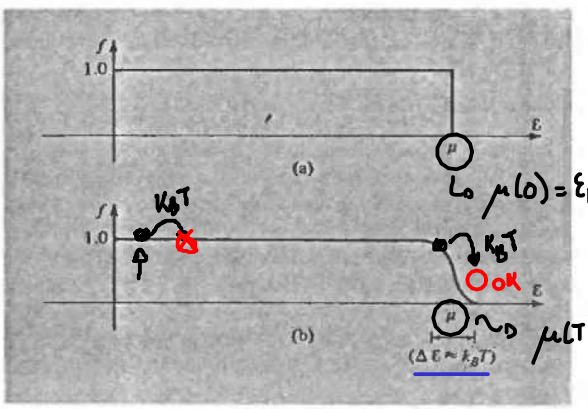
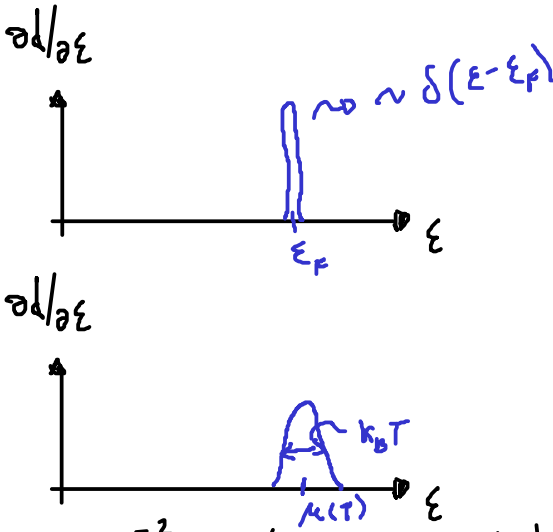


Figure 2.3
The Fermi function, $f(\varepsilon) = 1/[e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1]$ versus ε for given μ, at (a) $T = 0$ and (b) $T \approx 0.01\mu$ (of order room temperature, at typical metallic densities). The two curves differ only in a region of order $k_B T$ about μ.



~0 Metais típicos: $T_F \sim 10^4$ K $\Rightarrow \frac{k_B T}{\mu} \sim \frac{T}{T_F} \sim 10^{-2}$ a temp. ambiente!

↳ pequena fração (~1%) dos elétrons é excitada termicamente e contribui p/ C_V!

Potencial químico do gás de elétrons

Podemos determinar $\mu(T)$ a partir da condição de que o nº de elétrons N não varia c/ a temperatura T. Assim:

$T = 0$:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \cdot D(\varepsilon)$$

$$\boxed{N = \int_0^{\infty} d\varepsilon\, D(\varepsilon)\, f(\varepsilon, T)}$$

$D(\varepsilon)$ = densidade de estados

$dv \quad u \to v \quad du \sim \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}$

↳ Verifique que a expressão acima dá o resultado que discutimos anteriormente quando $T = 0$.

Para $T > 0$, a integral pode ser resolvida nos valendo do fato que $\partial f/\partial \varepsilon$ é uma função com um pico forte em $\varepsilon = \mu$ (de fato, é uma delta de Dirac a $T = 0$):

↳ integração por partes

↳ expansão do termo multiplicando $\partial f/\partial \varepsilon$ em série de Taylor em torno de $\varepsilon = \mu$.

Este procedimento é conhecido como expansão de Sommerfeld.

Após algumas manipulações, o resultado é, em ordem mais baixa em T:

$$\boxed{\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{D'(\varepsilon_F)}{D(\varepsilon_F)}}$$

Como $D(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2}$, vemos que $D'(\varepsilon) \sim 1/2\, \varepsilon^{-1/2}$ e:

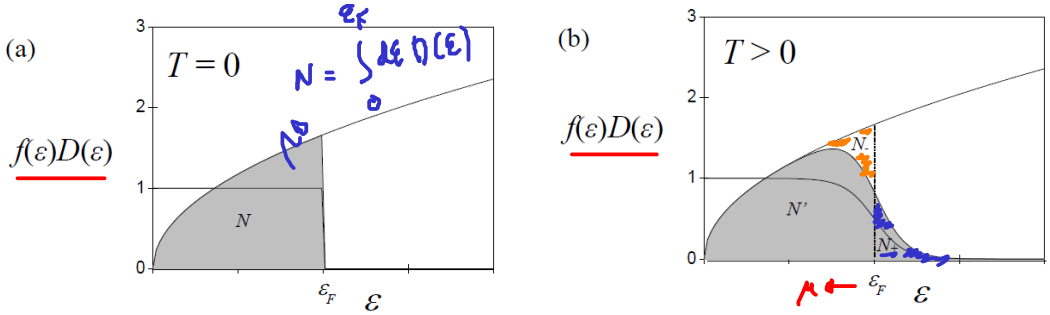
$$\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \cdot \frac{1}{2\varepsilon_F}$$

↳ $k_B T_F$

↳ $\frac{D'(\varepsilon)}{D(\varepsilon)} = \frac{1/2\, \varepsilon^{-1/2}}{\varepsilon^{1/2}} = \frac{1}{2\varepsilon}$

$$\boxed{\mu(T) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right]}$$

• Portanto, $\mu(T)$ cai com o aumento da temperatura T. Podemos entender qualitativamente este resultado:



↳ Área sobre $\int f(\varepsilon) D(\varepsilon)$ = nº de elétrons N = constante.

↳ Como $D(\varepsilon)$ cresce com ε, a área ocupada N_+ além de ε_F é maior que a área desocupada N_- abaixo de ε_F.

↳ Para termos $N_+ = N_-$ em torno de $\mu(T)$ (N constante), μ deve diminuir c/ T.

• Note que $\mu(T)$ não é substancialmente diferente de ε_F à temp. ambiente: $T/T_F \sim 10^{-2}$ ⇒ $\Delta\mu/\varepsilon_F \sim 10^{-4}$! ⇒ gás degenerado.

• Pela argumentação acima, a forma de $\mu(T)$ deve depender da dimensionalidade e da dispersão via $D(\varepsilon)$ ⇒ ver lista

Detalhes da expansão de Sommerfeld: ver Ashcroft, págs. 44-47 e apêndice B

Capacidade térmica do gás de elétrons

(i) Argumentação conceitual

- Já vimos que apenas os elétrons numa faixa $\sim \pm k_B T$ de $\mu \sim \varepsilon_F$ contribuem p/ as excitações térmicas.

- O número desses elétrons é $\sim D(\varepsilon_F) \cdot k_B T$.

- Se cada um desses elétrons ganha uma energia $k_B T$, a variação de energia do sistema é:

$$\Delta E \sim \left[D(\varepsilon_F)\, k_B T \right] \times k_B T = D(\varepsilon_F)\, k_B^2 T^2$$

e a capacidade térmica é:

$$C_V = \frac{dE}{dT} \sim 2\, \underbrace{D(\varepsilon_F)}_{= \frac{3}{2}\frac{N}{\varepsilon_F}}\, k_B^2 T = \boxed{3 N k_B \frac{T}{T_F}}$$

- Note o fator $T/T_F \sim 10^{-2}$, o que explica (qualitativamente) o resultado experimental à temp. ambiente!

- Dependência linear c/ T a baixas temps. também é observada experimentalmente!

- Explicação desse fenômeno foi um dos primeiros sucessos da mec. quântica!

(ii) Resultado analítico:

Analiticamente, podemos obter a energia do gás à temp. T a partir da expressão:

$$E(T) = \int_0^\infty d\varepsilon \cdot D(\varepsilon) \cdot \varepsilon \cdot f(\varepsilon, T)$$

$T=0$

$$E(0) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, D(\varepsilon) \cdot \varepsilon$$

Empregando novamente a expansão de Sommerfeld (ver Ashcroft), o resultado em ordem mais baixa em T é:

$$E(T) = E(0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D(\varepsilon_F)$$

e a capacidade térmica é:

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T D(\varepsilon_F)$$

Substituindo $D(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F}$:

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

↝ Note como o resultado difere do resultado aproximado acima apenas pelo pré-fator numérico!

(iii) Comportamento geral:

Experimentalmente, verifica-se que:

$$\boxed{C_v = \gamma T + A T^3}$$

- O termo $\sim T^3$ vem das vibrações dos átomos da estrutura cristalina, como veremos mais adiante (fônons).

- O termo linear domina a baixas temperaturas.

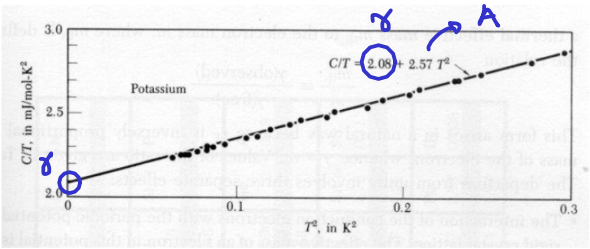


Figura 5.8 - Determinação experimental para o potássio do coeficiente γ, que está associado contribuição eletrônica para a capacidade térmica de um sólido. Fonte: Kittel, p. 155.

$$\boxed{\frac{C_v}{T} = \gamma + A T^2}$$

$$\gamma \sim \frac{1}{T_F} \sim \frac{1}{\varepsilon_F} \sim \frac{1}{\hbar^2 k_F^2 / 2m} \sim m$$

$\Rightarrow$ Determinação de γ permite a medida de T_F e, consequentemente, de uma massa efetiva térmica m_t:

$T_F \sim 1/m$ e $\gamma \sim 1/T_F \sim m$: $\quad \frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{teo}} = \frac{m_t}{m}$

Referências:

- Ashcroft - cap. 2 (e apêndice B)
- Kittel - cap. 6
- Apostila do prof. Capaz - cap. 5 (5.1 e 5.2)