



Lista 06

Gases Ideais Quânticos - Férmions

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

4302401 - MECÂNICA ESTATÍSTICA

SÍLVIO R. A. SALINAS

3 DE AGOSTO DE 2023

Bruno Gehlen F. da Silva

Nº USP 12556980

brunogfdsilva@usp.br

Instituto de Física - USP

Rua do Matão, N. 1371, CEP 05508-090

Cidade Universitária, São Paulo - Brasil

Exercício 1

Considere um gás com N elétrons livres dentro de um recipiente de volume V . Obtenha expressões para a energia interna, a pressão e a compressibilidade no estado fundamental (que também se chama estado completamente degenerado). Utilizando dados para um metal alcalino (sódio, por exemplo), obtenha valores numéricos para a densidade de elétrons livres, a temperatura de Fermi, e a compressibilidade no estado fundamental. Compare a previsão teórica desse modelo de elétrons livres com o valor experimental da compressibilidade do sódio a temperatura ambiente.

Resposta:

Tendo um gás de N elétrons livres em um volume arbitrário V , com campo magnético auxiliar $\mathbf{H}$ e temperatura nulos, sabe-se que se trata de um gás ideal de Fermi (composto por férmions, chamados assim devido ao seu spin não-inteiro, $\pm 1/2$). Em busca de obter as expressões solicitadas, parte-se da Grande Função de Partição Canônica do sistema, dada pela adição do termo dependente de μ à Função de Partição Canônica:

$$\begin{aligned}\Xi(T, V, \mu) &= \sum_N \exp[\beta\mu N] Z_N = \sum_{\{n_j\}} \exp \left[\beta\mu \sum_j n_j - \beta \sum_j \epsilon_j n_j \right] \\ &= \prod_j \left\{ \sum_n \exp[-\beta(\epsilon_j - \mu)n] \right\},\end{aligned}$$

e o seu logaritmo, sabendo que n só pode assumir valores 0 ou 1, e portanto

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

onde o somatório é definido sobre todos os estados quânticos de uma única partícula. Dessa forma, em um limite termodinâmico, e denotando a energia em função do número de onda e do spin, como $\epsilon_j = \epsilon_{\mathbf{k},\sigma} = \hbar^2 k^2 / 2m$, e denotando $\gamma = 2S + 1$ como a multiplicidade do spin, é possível reescrever o logaritmo dessa função como

$$\ln \Xi = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \ln \left\{ 1 + \exp \left[-\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] \right\},$$

que, devido à simetria esférica, pode ser reescrito como

$$\ln \Xi = \gamma V \int_0^\infty D(\epsilon) \ln \{1 + \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]\} d\epsilon,$$

onde $D(\epsilon)$, combinado com γ , é uma densidade (por energia e volume) de estados de partícula única, disponíveis as partículas do sistema, definido por

$$D(\epsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} = \mathcal{C} \epsilon^{1/2}.$$

Também sabe-se que o número de partículas N pode ser dado por

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

que, com a aplicação do logaritmo da grande função de partição canônica no limite termodinâmico, pode ser escrito como

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

onde é definido que

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

Para um gás completamente degenerado ($\beta \rightarrow \infty$), tem-se que

$$N = \gamma V \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{3} \gamma V \epsilon_F D(\epsilon_F),$$

e portanto é possível definir a *Energia de Fermi* (potencial químico a temperatura nula) como

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{\gamma} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}.$$

Agora, é possível definir a energia interna como $u = \sum_j \epsilon_j \langle n_j \rangle = -\partial/\partial\beta \ln \Xi(\beta, V, z)$, então, é possível escreve-la como

$$U = \gamma \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left\{ 1 + \exp \left[\beta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right) \right] \right\}^{-1} = \gamma V \int_0^\infty \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon,$$

que, para um gás de Fermi completamente degenerado, pode ser dada por

$$U = \frac{2}{5} \gamma V D(\epsilon_F) \epsilon_F^2.$$

Ademais, aplicando uma Transformação de Legendre em busca de depender do Volume, Número de Partículas e Potencial Químico, forma-se o Grande Potencial Termodinâmico, definido por

$$\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi$$

e devido à Relação de Euler (onde a Transformação de Legendre de uma função homogênea de 1º grau há de ser nula), também é possível inferir que $\Phi = -pV$, e portanto, isolando a pressão, obtém-se que

$$p = k_B T \ln \Xi = k_B T \gamma V \int_0^\infty D(\epsilon) \ln \{1 + \exp[-\beta(\epsilon - \mu)]\} d\epsilon,$$

resultado o qual, graças a uma mudança de variáveis, dada por

$$\begin{aligned} u &= \ln \{1 + \exp[\beta(\epsilon - \mu)]\} & \rightarrow & du = -\beta f(\epsilon) D\epsilon \\ v &= \frac{2}{3} \mathcal{C} \epsilon^{3/2} & \rightarrow & dv = \mathcal{C} \epsilon^{1/2} d\epsilon, \end{aligned}$$

é possível fornecer que

$$\begin{aligned} p &= k_B T \gamma \left\{ \frac{2}{3} \mathcal{C} \epsilon^{3/2} \ln [1 + \exp(-\beta\epsilon + \beta\mu)] \Big|_0^\infty - \int -\frac{2}{3} \mathcal{C} \epsilon^{3/2} \beta f(\epsilon) d\epsilon \right\} \\ &= \frac{2}{3} \gamma \mathcal{C} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon = \frac{2}{3} \frac{U}{V}, \end{aligned}$$

o que também pode ser aplicado para gases ideais clássicos. Para o estado completamente degenerado, por meio da energia interna obtida anteriormente, é possível descrever a pressão como

$$p = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{5m} \left(\frac{6\pi^2}{\gamma} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}.$$

Sendo assim, para o cálculo solicitado da compressibilidade, sabe-se que a mesma pode ser definida por

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{1}{(\partial p / \partial V)_T}$$

e assim, para o estado completamente degenerado do gás de Fermi, obtém-se que

$$\kappa_T = \frac{3m}{\hbar^2} \left(\frac{\gamma}{6\pi^2} \right)^{2/3} \left(\frac{V}{N} \right)^{5/3}. \quad (1.0.1)$$

Finalmente, comparando com os dados experimentais do elemento Sódio, é possível encontrar a densidade eletrônica, sabendo que o mesmo possui um sistema cristalino cúbico de corpo centrado, sabe-se que há 2 átomos por cristal. Sabendo o volume de um deles, o peso de um átomo e de um elétron para achar o número de Avogadro de átomos, encontra-se $N_e = 2.6\text{e}+22$ elétrons por cm^3 . Para a temperatura de Fermi, sabendo que a mesma pode ser definida como

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(\frac{6\pi^2}{\gamma} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

é possível concluir que a mesma chega a $3.77\text{e}+4$ K. Por fim, para a compressibilidade isotérmica, como dado pela Equação 1.0.1, é possível chegar em $9.23\text{e}+10$ dynes/ cm^2 , valor claramente superior ao medido experimentalmente, que é dado por $6.42\text{e}+10$ dynes/ cm^2 .

Table 2.2
BULK MODULI IN 10^{10} DYNES/CM² FOR SOME
TYPICAL METALS^a

METAL	FREE ELECTRON B	MEASURED B
Li	23.9	11.5
Na	9.23	6.42
K	3.19	2.81
Rb	2.28	1.92
Cs	1.54	1.43
Cu	63.8	134.3
Ag	34.5	99.9
Al	228	76.0

^a The free electron value is that for a free electron gas at the observed density of the metal, as calculated from Eq. (2.37).

Figura 1: Compressibilidades Isotérmicas de alguns metais[1]

Exercício 2

Mostre que o potencial químico de um gás clássico ideal de N partículas monoatômicas ocupando um volume V , a temperatura T , pode ser escrito na forma

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{\lambda^3}{v} \right),$$

em que $v = V/N$ é o volume específico e $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ é o comprimento de onda térmico. Esboce um gráfico de $\mu/k_B T$ contra T . Obtenha agora a primeira correção quântica deste resultado. Isto é, mostre que o potencial químico de um gás ideal quântico pode ser expandido em termos do fator λ^3/v ,

$$\frac{\mu}{k_B T} - \ln \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) = A \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) + B \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + \dots$$

Obtenha explicitamente o prefator A para férmions e para bósons. Esboce um gráfico de $\mu/k_B T$ contra T (ou contra λ^{-2} , que é a temperatura em unidades convenientes) para férmions, bósons e partículas clássicas.

Resposta:

Tomando a grande função de partição de um gás ideal quântico,

$$\ln \Xi = N = \pm \sum_j \ln [1 \pm z \exp(-\beta \epsilon_j)],$$

com z sendo a fugacidade do sistema, dada por $z = \exp[\beta \mu]$. Agora, expandindo o termo do somatório em Taylor sobre z , é possível obter que

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \pm \sum_j \left\{ \pm z \exp(-\beta \epsilon_j) - \frac{1}{2} z^2 \exp(-2\beta \epsilon_j) \pm \dots \mathcal{O}(z^3) \right\} \\ &= z \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j) \mp \frac{1}{2} z^2 \sum_j \exp(-2\beta \epsilon_j) + \dots \mathcal{O}(z^3), \end{aligned}$$

onde sabe-se que o primeiro termo corresponde ao limite clássico, o qual pertence a ambos férmions e bósons, e o segundo corresponde a correções quânticas (a primeira delas). Aplicando o limite termodinâmico sobre a mesma, ($N, V \rightarrow \infty$; $V/N = v$), tem-se que

$$\ln \Xi = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty 4\pi k^2 \exp\left(-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) dk = zV \left(\frac{k_B T}{m} 2\pi \hbar^2\right)^{3/2},$$

sabendo que $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$. Agora, sabendo que o número médio de partículas pode ser dado por $N = z \partial_z \ln \Xi$, é possível concluir que

$$z = \exp(\beta\mu) = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{k_B T m}\right)^{3/2},$$

onde, tomando o logaritmo dos dois lados e ajustando a equação, além de saber que $\beta = 1/k_B T$, encontra-se que

$$\beta\mu = \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{k_B T m}\right)^{3/2} \right] \Rightarrow \mu = k_B T \ln \left(\frac{\lambda^3}{v} \right), \quad \text{onde } v = \frac{V}{N} \text{ e } \lambda = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{k_B T m}\right)^{1/2}.$$

Esboçando um gráfico de $\mu/k_B T$ contra T , é possível obter

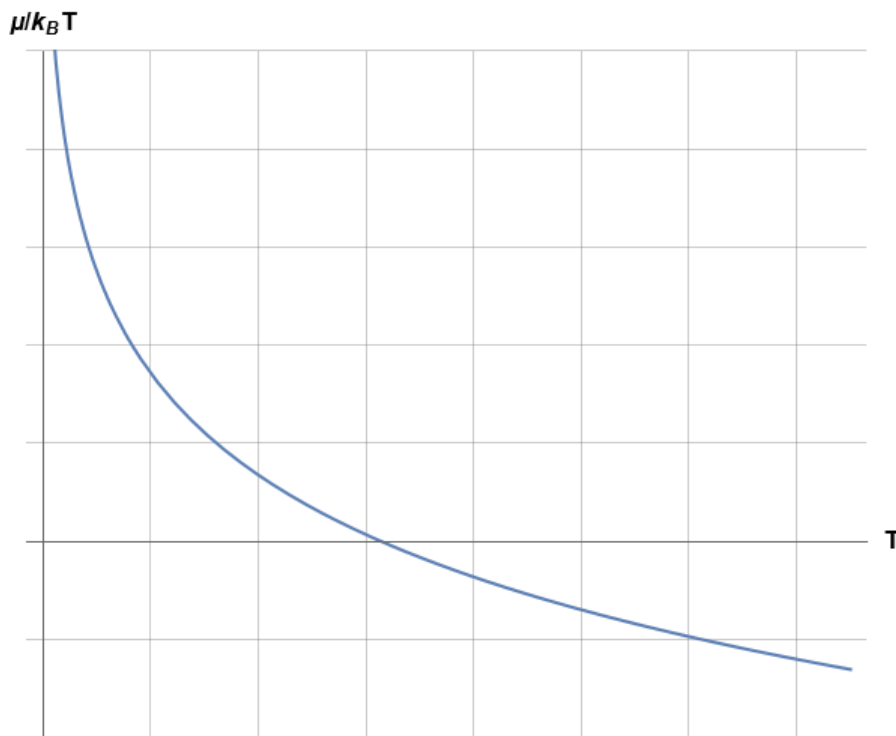


Figura 2: Potencial Químico contra a Temperatura

Agora, retornando à expansão do logaritmo da Grande Função de Partição até a segunda ordem e escrevendo em termos de λ^3/v , tem-se que

$$\begin{aligned}
\ln \Xi &= z \sum_j \exp(-\beta \epsilon_j) \mp \frac{1}{2} z^2 \sum_j \exp(-2\beta \epsilon_j) + \dots \mathcal{O}(z^3) \\
&= z \gamma V \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \mp z^2 \gamma V \left(\frac{mk_B T}{4\pi \hbar^2} \right)^{3/2} + \dots \mathcal{O}(z^3) \\
\Rightarrow \underbrace{\frac{N}{V \gamma}}_{\lambda^3 v} \lambda^3 &= z \mp \frac{1}{2^{3/2}} z^2 + \dots \mathcal{O}(z^3)
\end{aligned}$$

a qual, para $z \ll 1$ ($\lambda^3 v \ll 1$), tem-se que

$$\begin{aligned}
z &= \frac{\lambda^3}{v} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + \dots \\
\Rightarrow \ln z &= \ln \left[\frac{\lambda^3}{v} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + \dots \right] \\
&= \ln \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) \pm \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) - \frac{1}{2^{(3/2+5/2)}} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + \dots \\
\Rightarrow \frac{\mu}{k_B T} - \ln \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) &= \pm \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right) - \frac{1}{2^{(3/2+5/2)}} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + \dots
\end{aligned}$$

de onde é possível concluir que

$$A = \pm \frac{1}{2^{3/2}}$$

para Férmions (+) e Bósons (-), respectivamente. Esboçando um gráfico de $\mu/k_B T$ por T :

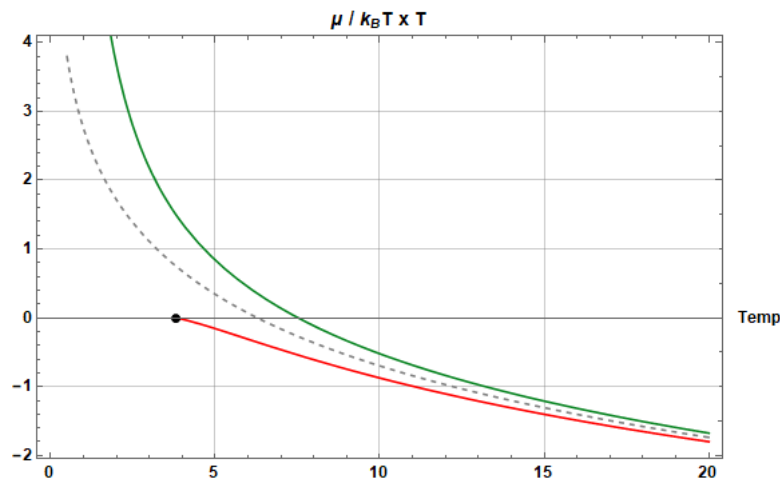


Figura 3: Potencial Químico contra a Temperatura (Férmions em verde, Bósons em vermelho e as Partículas Clássicas na linha tracejada). A interseção dos Bósons com o eixo T representa o ponto da Temperatura de Bose-Einstein.

Exercício 3

A baixas temperaturas, a energia interna de um sistema de elétrons livres pode ser escrita na forma de uma expansão em potências de T/T_F ,

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F \left\{ 1 + A \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + B \left(\frac{T}{T_F} \right)^4 + \dots \right\}.$$

em que T_F é a temperatura de Fermi. Verifique de forma explícita a validade dessa expansão e obtenha a constante A . Para $T \ll T_F$, qual a forma assintótica do calor específico a volume constante?

Resposta:

Utilizando a Expansão Assintótica de Sommerfeld para o caso degenerado do gás de elétrons livres ($T \ll T_F$), sabendo que a energia interna pode ser definida por

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi(\beta)}{\partial \beta} = \gamma V \underbrace{\mathcal{C} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon}_I, \text{ com } \mathcal{C} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}; f(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\epsilon - \mu)]}$$

é possível realizar uma integração por partes para solucionar integrais como a I . A partir disso, sabendo que $f(\epsilon)$ se anula exponencialmente a medida que a variável aumenta é possível chegar em

$$I = - \int_0^\infty \Psi(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon.$$

Expandindo $\Psi(\epsilon)$ em torno do pico de $f'(\epsilon)$ (o qual surge em $\epsilon = \mu$ devido ao degrau da mesma), e analisando as integrais e o grau da expansão e suas consequências, obtém-se que

$$I = \int_0^\mu \phi(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{d\phi}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=\mu} + \dots \quad \text{onde } \phi(\epsilon) = A \epsilon^n \text{ com } n \geq 1/2.$$

Sendo assim, com $\phi(\epsilon) = \gamma V \mathcal{C} \epsilon^{3/2}$, tem-se que

$$\begin{aligned}
 U &= \gamma V \mathcal{C} \left[\int_0^\infty \epsilon^{3/2} d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{3}{2} \mu^{1/2} + \dots \right] \\
 &= \gamma V \mathcal{C} \left[\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \mu^{1/2} + \dots \right],
 \end{aligned}$$

porém, aplicando a mesma expansão para o número de férmions, é possível relacionar o potencial químico e as temperaturas, para $T \ll T_F$, por meio de

$$N = \gamma V \mathcal{C} \int_0^\infty f(\epsilon) \epsilon^{1/2} d\epsilon \Rightarrow \mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right], \text{ utilizando } \epsilon^{3/2} = \frac{3}{2} \frac{N}{\gamma V \mathcal{C}}.$$

Aplicando tal resultado, finalmente chega-se em

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

e portanto

$$A = \frac{5\pi^2}{12}$$

e como sabe-se que o calor específico é encontrado a partir da energia interna, tem-se que

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} k_B \frac{T}{T_F}.$$

Exercício 4

Considere um gás de N elétrons livres ultra-relativísticos, dentro de uma região de volume V , a uma dada temperatura T , na presença de um campo magnético $\mathbf{H}$. Desprezando os efeitos magnéticos orbitais, o espectro de energia é dado por

$$\epsilon_{\mathbf{p},\sigma} = cp - \mu_B H \sigma,$$

em que μ_B é o magneton de Bohr e $\sigma = \pm 1$.

Letra (a)

Para campos fracos, mostre que a energia de Fermi desse sistema pode ser escrita na forma

$$\epsilon_F = A + BH^2 + \mathcal{O}(H^4).$$

Calcule expressões para os prefatores A e B .

Resposta:

Para o caso da presença de um campo magnético $\mathbf{H}$ com $\sigma = \pm 1$, partindo do espectro de energia dado, é possível chegar na grande função de partição

$$\Xi = \sum_{\mathbf{p},\sigma} z \exp[-\beta \epsilon_{\mathbf{p},\sigma}] \Rightarrow \ln \Xi_{\pm} = \sum_{\mathbf{k}} \ln 1 + z \exp[-\beta(c\hbar k \pm \mu_B H)]$$

e é possível separar a mesma em duas:

$$\ln \Xi = \ln \Xi_+ + \ln \Xi_-.$$

Em busca da energia de Fermi, inicialmente, descreve-se o número total de partículas, que também pode ser separado em dois:

$$N = z \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} = N_+ + N_-,$$

onde, por manipulações vistas anteriormente, N pode é dado por

$$N_{\pm} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{\hbar c} \right)^3 \int_0^{\infty} \epsilon^2 f_{\pm}(\epsilon) d\epsilon, \text{ com a função definida por } f_{\pm}(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\epsilon \pm \mu_B H - \mu)]}$$

e sabendo que a energia de Fermi só é encontrada na temperatura nula, é possível separar e calcular o N total, por meio de

$$N = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{\hbar c} \right)^3 \left(\int_0^{\epsilon_F - \mu_B H} \epsilon^2 d\epsilon + \int_0^{\epsilon_F + \mu_B H} \epsilon^2 d\epsilon \right) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{\hbar c} \right)^3 \left(\frac{2\epsilon_F^3 + 6\epsilon_F \mu_B^2 H^2}{3} \right)$$

onde, para $\mu_B H \ll \epsilon_F$, é possível manipular a expandir a equação acima em $H = 0$, isolando ϵ_F , chegando em

$$\epsilon_F = (3\pi^2)^{1/3} \hbar c \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} - \frac{\mu_B^2}{3^{8/3} \pi^{10/3} \hbar c (N/V)^{1/3}} H^2 + \mathcal{O}(H^4) + \dots$$

e portanto evidencia-se que

$$A = (3\pi^2)^{1/3} \hbar c \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad \text{e} \quad B = -\frac{\mu_B^2}{3^{8/3} \pi^{10/3} \hbar c (N/V)^{1/3}}$$

Letra (b)

Mostre que a magnetização no estado fundamental pode ser escrita na forma

$$M = CH + \mathcal{O}(H^3).$$

Obtenha uma expressão para a constante C .

Resposta:

Sabendo que a magnetização é dada por

$$M = \mu_B \langle N_+ - N_- \rangle = \mu_B N.$$

Como N já foi calculado, é possível concluir que

$$M = \mu_B \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{\hbar c} \right)^3 \left(\frac{2\epsilon_F^3 + 6\epsilon_F \mu_B^2 H^2}{3} \right) \Rightarrow M = \frac{3^{2/3} \mu_B^2 N}{\pi^{2/3} \hbar c (N/V)^{1/3}} H + \mathcal{O}(H^3) + \dots$$

e, portanto, sabe-se que

$$C = \frac{3^{2/3} \mu_B^2 N}{\pi^{2/3} \hbar c (N/V)^{1/3}}.$$

Letra (c)

Calcule a susceptibilidade a campo nulo no estado fundamental.

Resposta:

Por fim, sabendo que a susceptibilidade magnética a campo nulo, no estado fundamental, é dada por

$$\chi(H = 0) = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0}$$

e portanto, calculando a derivada, tem-se que

$$\chi_0 = \frac{1}{N} \frac{3^{2/3} \mu_B^2 N}{\pi^{2/3} \hbar c (N/V)^{1/3}} = \frac{3^{2/3} \mu_B^2}{\pi^{2/3} \hbar c (N/V)^{1/3}}.$$

Referências

- [1] N. David Mermin Neil W. Ashcroft. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 2004. ISBN: 7506266318; 9787506266314.