



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

MONOGRAFIA

---

# Estatística Quântica

## Gás de Fermi

---

*André Hernandes Alves Malavazi*

SFI5814 - Física Atômica e Molecular, 2017-2

22 de novembro de 2017

# Estatística Quântica e o Gás de Férmí

## Resumo

Neste trabalho será discutido sobre estatística quântica e sua aplicação para o tratamento de um gás ideal de Fermi. Como referência serão utilizados os livros *A Modern Course in Statistical Physics* [1] de L. E. Reichl, *Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics* [2] de M. Le Bellac, F. Mortessagne e G. G. Batrouni, e *Introdução à Física Estatística* [3] de S. R. A. Salinas.

## 1 Introdução -

O Postulado de Simetrização é um dos pilares essenciais da Mecânica Quântica, ele separa as partículas fundamentais em duas classes: bósons, que possuem spins inteiros; e férmions, que possuem spins semi-inteiros. É verificado que o estado global de um sistema de bósons idênticos deve ser simétrico sob a troca de coordenadas de duas partículas, e antisimétrico para férmions. Este fenômeno tem consequências diretas no tratamento estatístico e termodinâmico de um gás quântico. Em baixas temperaturas os comprimentos de onda dos constituintes do gás se sobrepõem ( $\lambda_{T\text{érmico}} \propto T^{-1/2}$ ) e os efeitos da indistinguibilidade se tornam evidentes, sendo, portanto, necessário um tratamento quântico. De fato, um gás de bósons indistinguíveis obedece a chamada estatística de *Bose-Einstein*, já um gás de férmions obedece a estatística de *Fermi-Dirac*. É importante ressaltar que estas diferenças ocorrem independente da existência ou não de interações entre as partículas do gás [1].

Neste trabalho será tratado um gás quântico ideal constituído por férmions. Na Sessão 2 será apresentado a estatística de Fermi-Dirac, já na Sessão 3 será discutido sobre o gás ideal de Fermi em dois diferentes regimes:  $T = 0\text{ K}$  e  $T \ll T_F$ .

## 2 Estatística Quântica -

Para obter as estatísticas de Bose-Einstein (BE) e Fermi-Dirac (FD) será verificado o comportamento de um gás ideal quântico. Note que como não serão considerados interações entre partículas (gás **ideal**) o estado total do sistema é o produto dos estados

individuais de cada elemento, submetido ao devido processo de simetrização. Se o gás se encontra dentro de um volume  $V$  ( $L^3$ ) com condições periódicas de contorno, reconhecemos os possíveis estados de uma única partícula como  $\{|i_x, i_y, i_z\rangle = |i\rangle\}$  com energia  $\epsilon_i = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (i_x^2 + i_y^2 + i_z^2)$ . Sendo assim, seja  $n_i$  o número de partículas ocupando o estado  $i$  com momento  $p_i$ , o Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) e o número total de partículas ( $\hat{N}$ ) no volume são dados pelos operadores  $\hat{H} = \sum_i \epsilon_i \hat{n}_i$  e  $\hat{N} = \sum_i \hat{n}_i$ . Note que como estamos interessados na descrição estatística do sistema, sua configuração é completamente definida com o conjunto de números de ocupação  $\{n_i\}$  [2,3].

Esta descrição é comumente realizada com o ensemble grande-canônico [1], onde o número total de partículas não é fixo. Este ensemble é utilizado para descrever um sistema aberto em equilíbrio. Neste caso, tanto a energia interna quanto o número de partículas dentro do sistema flutuam mediante interação com um banho externo. Entretanto, a condição de equilíbrio fixa seus valores médios em  $\langle \hat{H} \rangle$  e  $\langle \hat{N} \rangle$ . A função de partição grande-canônica é dada por  $Z_\mu(T, V) = \text{tr} \left\{ e^{-\beta[\hat{H} - \mu \hat{N}]} \right\}$ . Assim,

$$Z_\mu(T, V) = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i} = \prod_i \sum_{n_i} e^{-\beta (\epsilon_i - \mu) n_i}$$

Note que neste momento fica claro a diferença entre a natureza das partículas consideradas, para bósons sabe-se que  $n_i = 0, 1, \dots, \infty$ , já para férmions  $n_i = 0, 1$ .

### 2.1 Estatística de Fermi-Dirac

Dado os valores possíveis de  $n_i$  o somatório da função de partição é simplesmente  $\sum_{n_i} e^{-\beta (\epsilon_i - \mu) n_i} =$

$1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$ . Entretanto, se levarmos em conta férmions de spin  $s$ , teremos  $g = (2s + 1)$  estados de spin para cada estado  $i$  [1]. Assim, de forma geral

$$Z_\mu^{FD}(T, V) = \prod_i \left[ 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right]^g \quad (2.1)$$

A partir da função de partição é possível calcular diferentes grandezas termodinâmicas, em particular estamos interessados no grande potencial, dado por  $\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln(Z_\mu(T, V))$ . Assim,

$$\Omega_{FD}(T, V, \mu) = -\frac{g}{\beta} \sum_i \ln \left( 1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right)$$

Além disso, o número total médio de partículas no gás é dado por

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle &= - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_i \frac{g}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1} \\ &= \sum_i \frac{gz}{e^{\beta\epsilon_i} + z} = \sum_i \langle n_i \rangle \end{aligned}$$

onde  $\langle n_i \rangle = \frac{gz}{e^{\beta\epsilon_i} + z}$  é o número de ocupação médio do estado  $i$ , e  $z = e^{\beta\mu} \geq 0$  é denominado como a fugacidade. É importante ressaltar que neste caso não há restrição alguma para o potencial químico  $\mu$ , em contraste com o caso bosônico.

## 2.2 Estatística de Bose-Einstein

Neste caso não há limitações para o número de ocupação, visto que  $0 \leq n_i \leq \infty$ . Esta diferença aparentemente trivial trás consequências fundamentais, em particular a existência do *Condensado de Bose-Einstein*, previsto teoricamente na década de 20 e observado experimentalmente em 1995. Embora a descrição deste caso esteja fora do escopo deste trabalho, é interessante contemplar a função de partição obtida para bósons e o número médio de ocupação:  $Z_\mu^{BE}(T, V) = \prod_i \left[ 1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right]^{-1}$ ,  $\langle n_i \rangle = \frac{z}{e^{\beta\epsilon_i} - z}$ . Dado as expressões anteriores fica claro que  $\mu \leq 0$  para um gás de bósons. Em particular, o limite em que  $\mu \rightarrow 0^-$  está intimamente ligado a existência do condensado [3].

## 3 Gás Ideal de Férmions -

Estamos interessados na descrição termodinâmica de um gás ideal quântico composto por férmions indistinguíveis. A conexão do ensemble grande-canônico com a termodinâmica clássica é estabelecida através do limite termodinâmico ( $V \rightarrow \infty$ ) com o grande potencial  $\Omega(T, V, \mu)$ . Neste caso podemos transformar a soma sob os estados em uma integral, tal que  $\sum_i \sim \int di = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k$ . Assim, como  $\langle \hat{H} \rangle = U = \sum_i \epsilon_i \langle n_i \rangle$ ,  $\langle \hat{N} \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle$  e  $\epsilon_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  temos [3]

$$\begin{aligned} U &= gV \int_0^\infty \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \\ \langle \hat{N} \rangle &= gV \int_0^\infty D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (3.1) \\ \Omega(T, V, \mu) &= -\frac{gV}{\beta} \int_0^\infty D(\epsilon) \ln \left[ 1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)} \right] d\epsilon \\ &= -\frac{2}{3} U \end{aligned}$$

onde  $f(\epsilon) = [e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1]^{-1}$  é a *distribuição de Fermi-Dirac* e  $D(\epsilon) = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} = C\epsilon^{1/2}$  é a densidade de estados. Ademais, como  $\Omega(T, V, \mu) = -PV$  temos que  $U = \frac{3}{2}PV$ , resultado que vale mesmo para gases ideais monoatômicos clássicos [3]. A seguir será discutido o caso particular de um gás de Fermi com  $T = 0K$ , subsequentemente será analisado o cenário um pouco mais geral em que  $T \ll T_F$ , onde  $T_F$  é a temperatura de Fermi.

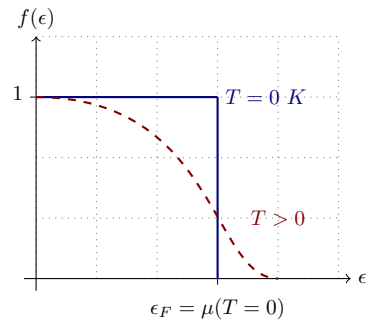


Fig. 3.1: Distribuição de Fermi-Dirac  $f(\epsilon)$  em função da energia  $\epsilon$  para  $T = 0K$  e  $T > 0$ .

A Figura 3.1 ilustra o comportamento da distribuição de Fermi-Dirac  $f(\epsilon)$  em função da energia  $\epsilon$  para ambos os casos. No primeiro todos os estados com  $\epsilon \leq \epsilon_F$  são inteiramente ocupados, já no segundo

as partículas mais energéticas podem transitar para estados com  $\epsilon > \epsilon_F$  devido a presença de flutuações térmicas.

É importante ressaltar que embora seja uma teoria relativamente simples o gás ideal de fermi tem aplicações importantes e bem sucedidas na física, em particular na física do estado sólido no estudo das propriedades térmicas de metais, visto que - em primeira aproximação - os elétrons mais energéticos podem ser tratados como um gás de elétrons livres (férmions de spin  $1/2$ ). Outras aplicações interessantes podem ser encontradas em astrofísica [3], na explicação da estabilidade de algumas estrelas.

### 3.1 Gás ideal de Fermi em $T = 0 K$

Para  $T = 0 K$  ( $\beta \rightarrow \infty$ ) o gás se encontra no estado fundamental e é denominado como completamente degenerado [3]. Neste caso cada partícula ocupa o estado menos energético  $\epsilon$  disponível, até a denominada *energia de fermi*  $\epsilon_F$  (energia da partícula mais energética) de forma que  $f(\epsilon)$  se comporta como uma função degrau  $\Theta(\mu - \epsilon)$  (Figura 3.1). É interessante notar que  $\mu(T = 0) = \epsilon_F$ .

A partir das equações (3.1) podemos obter as quantidades de interesse. Logo,

$$\langle \hat{N} \rangle = \frac{2}{3} g V C \epsilon_F^{3/2} \Rightarrow \begin{cases} p_F = \left( \frac{6\pi^2}{g} n \right)^{1/3} \hbar \\ \epsilon_F = \left( \frac{6\pi^2}{g} n \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \end{cases}$$

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

onde  $p_F = \sqrt{2m\epsilon_F}$  é o *momento de Fermi* e  $n = (\langle \hat{N} \rangle / V)$  a densidade de partículas. É importante ressaltar que mesmo a  $T = 0 K$  a energia interna do gás não é zero. Por fim, é interessante notar que:

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{5} n \epsilon_F = \left( \frac{6\pi^2}{g} n^{5/2} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{5m} \quad (3.2)$$

Ou seja, diferentemente do esperado classicamente e daquilo obtido com um gás de bósons, para  $T = 0 K$  a pressão exercida por um gás de férmions não é nula, caracterizando uma consequência importante do Princípio de Exclusão de Pauli. Por

fim, visto que a energia de fermi  $\epsilon_F$  é comumente utilizada como uma escala da energia característica de um sistema quântico, definimos a *temperatura de Fermi* como  $T_F = \epsilon_F / k_B$ . Desta forma temos uma escala comparativa de temperatura [2], em que para  $T \gg T_F$  não é esperado que efeitos quânticos afetem a descrição do sistema, já que corresponde ao limite clássico onde a distância média das partículas é maior que o comprimento de onda térmico  $\lambda_{T\text{térmico}}$  [3]. Por outro lado, para  $T \ll T_F$  é esperado que haja uma descrição quântica do sistema.

### 3.2 Gás ideal de Fermi em $T \ll T_F$

Neste caso o gás de Fermi é dito como degenerado e corresponde a diversas situações comumente encontradas. Como exemplo usual, para os elétrons de condução do *Cu* (que em primeira aproximação podem ser descritos como um gás ideal) têm-se  $T_F \simeq 8.10^4 K$ , que é muito superior a temperatura ambiente [2, 3]. Sendo assim, é interessante estudarmos o comportamento de um gás de férmion no regime  $T \ll T_F$ . Pela análise da Figura 3.1 fica claro que neste regime a distribuição  $f(\epsilon)$  deixa de ser exatamente uma função degrau, de fato as partículas mais energéticas podem ocupar estados acima da energia de Fermi. A partir da *expansão de Sommerfeld* podemos obter expressões assintóticas para as quantidades de interesse. Note que as integrais das equações (3.1) são do tipo  $S = \int_0^\infty \phi(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$  com  $\phi(\epsilon) = A\epsilon^n$ , onde  $A$  é uma constante e  $n \geq 1/2$ . Como a distribuição  $f(\epsilon)$  é aproximadamente uma função degrau, sua derivada tem um pico pronunciado em  $\epsilon = \mu$ . Integrando  $S$  por partes obtemos

$$S = \int_0^\infty \phi(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \psi(\epsilon) f(\epsilon) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \psi(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon$$

onde  $\psi(\epsilon) = \int_0^\epsilon \phi(\epsilon') d\epsilon'$ . Note que  $\psi(0) = 0$  e que  $f(\epsilon) \rightarrow 0$  para  $\epsilon \rightarrow \infty$ , ademais como  $f'(\epsilon)$  tem um pico em  $\epsilon = \mu$  expandimos  $\psi(\epsilon)$  em torno deste ponto. Assim,

$$\begin{aligned} S &= - \int_0^\infty \psi(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon \\ &= - \int_0^\infty f'(\epsilon) \left[ \sum_i \frac{(\epsilon - \mu)^i}{i!} \left( \frac{d^i \psi}{d\epsilon^i} \right)_{\epsilon=\mu} \right] d\epsilon \end{aligned}$$

Agora, temos de resolver integrais do tipo

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

onde  $x = \beta(\epsilon - \mu)$ . Além disso, podemos alterar o limite inferior de integração a custo de um pequeno erro

$$S_i = \frac{1}{\beta^i} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^x x^i}{(e^x + 1)^2} dx + \mathcal{O}(e^{-\beta\epsilon_F})$$

Observe que para  $i$  ímpar a integral se anula. Assim, para os dois primeiros termos temos  $S_0 = 1$  e  $S_2 = \frac{\pi^2}{3\beta^2}$ . Portanto,

$$\begin{aligned} S &= - \sum_i \left( \frac{d^i \psi}{d\epsilon^i} \right)_{\epsilon=\mu} \frac{1}{i!} S_i \\ &= \int_0^\mu \phi(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left( \frac{d\phi}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=\mu} + \dots \end{aligned} \quad (3.3)$$

Desta forma, com a expressão (3.3) somos capazes de calcular a forma assintótica de (3.1). A energia interna  $U$  é dada por:

$$\begin{aligned} U &= gVC \int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon \\ &= gVC \left[ \int_0^\mu \epsilon^{3/2} d\epsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left( \frac{3}{2} \mu^{1/2} \right) + \dots \right] \\ &= gVC \left[ \frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4\beta^2} \mu^{1/2} + \dots \right] \end{aligned}$$

E o número médio de partículas é:

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle &= gVC \int_0^\infty \epsilon^{1/2} f(\epsilon) d\epsilon \\ &= gVC \left[ \int_0^\mu \epsilon^{1/2} d\epsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left( \frac{1}{2} \mu^{-1/2} \right) + \dots \right] \\ &= gVC \left[ \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{12\beta^2} \mu^{-1/2} + \dots \right] \end{aligned}$$

Reescrevendo a expressão de  $\langle \hat{N} \rangle$  obtemos:

$$\frac{3}{2} \frac{\langle \hat{N} \rangle}{gVC} = \mu^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8\beta^2} \mu^{-2} + \dots \right] = \epsilon_F^{3/2}$$

Ademais, podemos inverter a equação anterior para escrevermos uma expressão assintótica do potencial químico  $\mu$ , tal que

$$\mu = \epsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12\beta^2 \epsilon_F^2} + \dots \right] \quad (3.4)$$

Note que no limite de  $T \rightarrow 0$  ( $\beta \rightarrow \infty$ ) recuperamos os resultados obtidos anteriormente em (3.1):

$$\mu = \epsilon_F, \quad \langle \hat{N} \rangle = \frac{2}{3} D(\epsilon_F) \epsilon_F, \quad U = \frac{2}{5} gV D(\epsilon_F) \epsilon_F^2$$

É importante observar que para  $T > 0$  teríamos  $\mu < \epsilon_F$ . Utilizando (3.4), escrevemos

$$U = \frac{3}{5} \langle \hat{N} \rangle \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2 (k_B T)^2}{12\epsilon_F^2} + \dots \right] \quad (3.5)$$

A partir da energia interna podemos calcular um dos resultados mais importantes obtidos pelo modelo do gás ideal de Fermi: o calor específico a volume constante  $C_V$ . Sabemos que  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \langle \hat{N} \rangle}$ , assim

$$C_V = \langle \hat{N} \rangle \frac{\pi^2 k_B}{2} \frac{T}{T_F} + \dots \quad (3.6)$$

Note que o calor específico depende linearmente de  $T$  para temperaturas baixas e vai a zero em  $T = 0$  K. Tal comportamento está de acordo com aquilo observado experimentalmente em metais a baixas temperaturas, mas é importante ressaltar que este cálculo leva em conta somente a contribuição dos elétrons de condução para o calor específico. De fato, há outros parâmetros que devem ser considerados, como a interação Coulombiana entre os elétrons e os fônons da rede (com contribuição  $\propto T^3$  [2]). Assim, de modo aproximado, para baixas temperaturas o calor específico de um metal pode ser descrito como  $C_V / \langle \hat{N} \rangle = c_V = \gamma T + \delta T^3$ , com  $\gamma$  e  $\delta$  constantes [3].

## Referências

- [1] L. E. Reichl (2004). A Modern Course in Statistical Physics. 2nd Edition, Wiley-VCH.
- [2] M. Le Bellac, F. Mortessagne, G. G. Batrouni (2006). Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics. Cambridge University Press.
- [3] S. R. A. Salinas (2013). Introdução à Física Estatística. Segunda Edição, Editora da Universidade de São Paulo.