

6. Gas ideal de Fermi-Dirac

Los fermiones son partículas de spin semi-entero. Supongamos el caso mas simple de spin $1/2$, esto es, partículas para las cuales $S_z = \pm\hbar/2$, estados que vamos a denotar por $\sigma = \uparrow, \downarrow$. Denotemos por l a cada estado asociado a los números cuánticos $l = (\vec{k}, \sigma)$. En ausencia de campos electromagnéticos, la energía no depende de σ . Así, cada estado $\varepsilon_{\vec{k}}$ podrá alojar hasta dos partículas con spines opuestos, sin violar el principio de exclusión. De esta manera, la función gran partición (207) para el gas ideal de Fermi-Dirac puede escribirse como

$$\mathcal{Z}_{FD}(T, V, \mu) = \prod_{\vec{k}} \left(\sum_{n_{\vec{k}, \uparrow}=0}^1 e^{-\beta n_{\vec{k}, \uparrow}(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} \sum_{n_{\vec{k}, \downarrow}=0}^1 e^{-\beta n_{\vec{k}, \downarrow}(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} \right) = \prod_{\vec{k}} \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} \right)^2 \quad (333)$$

Para un gas de fermiones de spin s genérico, la potencia 2 de la expresión anterior se reemplaza por la degeneración $g = 2s + 1$. Así

$$\mathcal{Z}_{FD}(T, V, \mu) = \prod_{\vec{k}} \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} \right)^g \quad (334)$$

El potencial gran canónico resulta entonces

$$\Omega_{FD}(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{FD}(T, V, \mu) = -k_B T g \sum_{\vec{k}} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} \right) \quad (335)$$

de donde podemos calcular

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega_{FD}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_{\vec{k}} \left(\frac{g e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)}} \right) = \sum_{\vec{k}} \left(\frac{g}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} + 1} \right) = \sum_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \quad (336)$$

de donde

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \left(\frac{g}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)} + 1} \right) = \left(\frac{gz}{e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}} + z} \right) \quad (337)$$

Para el gas ideal de Fermi-Dirac el número medio de partículas nunca es divergente. El potencial químico puede tomar cualquier valor $-\infty < \mu < \infty$ y por lo tanto $0 \leq z < \infty$. Calculemos las funciones termodinámicas. Reemplazando las sumas por integrales en el límite termodinámico tenemos

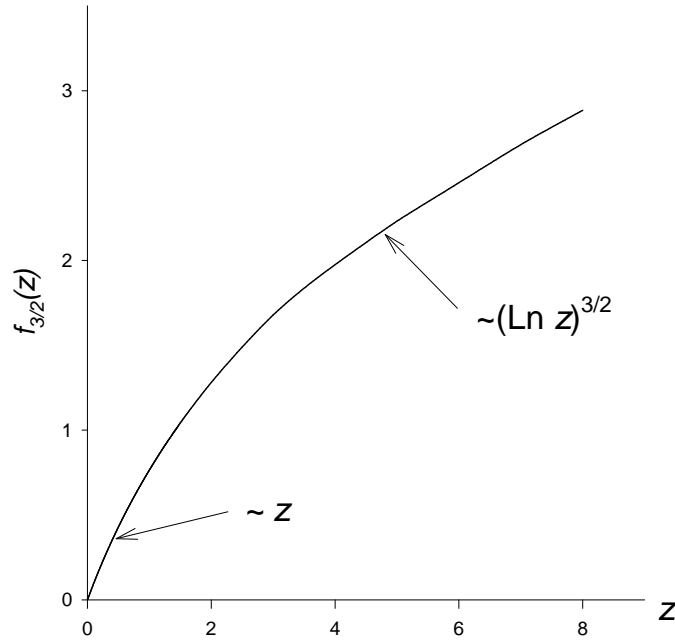
$$P = -\frac{\Omega_{FD}}{V} = \frac{4\pi k_B T g}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 \ln(1 + z e^{-\beta \hbar^2 k^2 / 2m}) dk \quad (338)$$

$$\langle N \rangle = \frac{4\pi V g}{(2\pi)^3} \int_0^\infty k^2 \left(\frac{z}{e^{\beta \hbar^2 k^2 / 2m} + z} \right) dk \quad (339)$$

Haciendo el cambio de variable usual $x = \hbar k \sqrt{\beta / 2m}$ tenemos que

$$P = -\frac{\Omega_{FD}}{V} = \frac{k_B T g}{\lambda_T^3} f_{5/2}(z) \quad (340)$$

$$\langle N \rangle = \frac{gV}{\lambda_T^3} f_{3/2}(z) \quad (341)$$

Figura 16: Funcion $f_{3/2}(z)$.

donde

$$f_{5/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \ln [1 + ze^{-x^2}] = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{z^k}{k^{5/2}} \quad (342)$$

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \left(\frac{z}{e^{x^2} + z} \right) dx = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{z^k}{k^{3/2}} \quad (343)$$

La funcion $f_{3/2}$ se muestra en la Fig.16.

Las ecuaciones de estado del gas de Fermi-Dirac se determinan eliminando z en función de ρ y T de la ecuación:

$$\lambda_T^3 \rho = g f_{3/2}(z) \quad (344)$$

Los distintos comportamientos de interés ocurren para valores de $z \ll 1$ y $z \gg 1$. Para valores pequeños de z tenemos del desarrollo en serie (343)

$$f_{3/2}(z) = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \quad (345)$$

Para valores grandes de z podemos obtener un desarrollo asintótico de la siguiente manera. Llamemos

$$\nu \equiv \beta\mu = \ln z.$$

Entonces, usando el cambio de variable $y = x^2$,

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^2 \left(\frac{1}{e^{x^2-\nu} + 1} \right) dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \sqrt{y} \left(\frac{1}{e^{y-\nu} + 1} \right) dy = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{y^{3/2} e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} dy \quad (346)$$

donde en el último paso hemos integrado por partes. La función

$$\frac{e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2}$$

tiene un pico simétrico en $y = \nu$ y decae rápidamente para valores de $y \neq \nu$. Así, podemos desarrollar $y^{3/2}$ en serie de Taylor alrededor de $y = \nu$:

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dy \frac{e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} \left[\nu^{3/2} + \frac{3}{2} \nu^{1/2} (y - \nu) + \frac{3}{8} \nu^{-1/2} (y - \nu)^2 + \dots \right] \quad (347)$$

$$= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_{-\nu}^\infty dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} \left[\nu^{3/2} + \frac{3}{2} \nu^{1/2} t + \frac{3}{8} \nu^{-1/2} t^2 + \dots \right] \quad (348)$$

Escribimos entonces

$$\int_{-\nu}^\infty = \int_{-\infty}^\infty - \int_{-\infty}^{-\nu}$$

La segunda integral es de orden $e^{-\nu}$. Así

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^\infty dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} \left[\nu^{3/2} + \frac{3}{2} \nu^{1/2} t + \frac{3}{8} \nu^{-1/2} t^2 + \dots \right] + \mathcal{O}(e^{-\nu}) \quad (349)$$

$$= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(I_0 \nu^{3/2} + \frac{3}{2} I_1 \nu^{1/2} + \frac{3}{8} I_2 \nu^{-1/2} + \dots \right) + \mathcal{O}(e^{-\nu}) \quad (350)$$

donde

$$I_n \equiv \int_{-\infty}^\infty dt \frac{t^n e^t}{(e^t + 1)^2} \quad (351)$$

El término

$$\frac{e^t}{(e^t + 1)^2}$$

es una función par de t . Así, para n impar tenemos que $I_n = 0$. Para $n = 0$ tenemos

$$I_0 = -2 \int_0^\infty dt \frac{d}{dt} \frac{1}{(e^t + 1)} = 1. \quad (352)$$

Para $n > 0$ par tenemos

$$I_n = -2 \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^\infty dt \frac{t^{n-1}}{(e^{\lambda t} + 1)} \right]_{\lambda=1} = -2 \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \lambda^{-n} \right]_{\lambda=1} \int_0^\infty du \frac{u^{n-1}}{(e^u + 1)} \quad (353)$$

$$= 2n \int_0^\infty du \frac{u^{n-1}}{(e^u + 1)} = (n-1)!(2n)(1 - 2^{1-n})\zeta(n) \quad (354)$$

donde $\zeta(n)$ es la función zeta de Riemann ($\zeta(2) = \pi^2/6$, $\zeta(4) = \pi^4/90$, $\zeta(6) = \pi^6/945$). Por lo tanto

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[(\ln z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-1/2} + \dots \right] + \mathcal{O}(z^{-1}) \quad (355)$$

$$= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[\left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{-1/2} + \dots \right] + \mathcal{O}(e^{-\beta\mu}) \quad (356)$$

6.0.3. Bajas temperaturas/Altas densidades ($\lambda_T^3/v \gg 1$)

Este es el régimen en el cual los efectos cuánticos, en particular el principio de exclusión de Pauli, se vuelven relevantes. A bajas temperaturas tendremos que

$$\frac{\lambda_T^3 \rho}{g} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[\left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{-1/2} \right] + \mathcal{O} \left[\left(\frac{T}{\mu} \right)^{5/2} \right] \quad (357)$$

y recordemos que

$$\lambda_T \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2}.$$

Vemos que cuando $T \rightarrow 0$ el potencial químico tiende a un valor constante $\mu = \varepsilon_F$, que define la **energía de Fermi**:

$$\varepsilon_F \equiv \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g} \rho \right)^{2/3} \quad (358)$$

Para entender el significado físico de ε_F examinemos el comportamiento del número medio $\langle n_{\vec{k}} \rangle$ de partículas con momento $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ en las cercanías del cero absoluto:

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle \approx \frac{g}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_F)} + 1} \quad (359)$$

En el límite $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) la exponencial en el denominador diverge para todo valor $\varepsilon_{\vec{k}} > \varepsilon_F$ y se anula para todo valor $\varepsilon_{\vec{k}} < \varepsilon_F$. Así, tenemos que

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle_{T=0} = \begin{cases} g & (\varepsilon_{\vec{k}} < \varepsilon_F) \\ 0 & (\varepsilon_{\vec{k}} > \varepsilon_F) \end{cases} \quad (360)$$

El significado físico de esta expresión es claro. El principio de exclusión de Pauli no permite mas de g partículas en cada autoestado de \hat{p} . En el estado fundamental del gas las partículas ocupan los estados de menor energía posible, y por lo tanto van llenando los niveles inferiores hasta alcanzar un valor finito ε_F . Así ε_F es simplemente el menor autoestado de energía por debajo del cual hay $\langle N \rangle_{T=0}/g$ niveles. En el espacio de los momentos las partículas ocupan una esfera de radio $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$, llamado **momento de Fermi**, cuya superficie se denomina **superficie de Fermi**. Con esta interpretación podemos calcular directamente la energía de Fermi, sin tomar ningún límite. Cada estado en el espacio de momentos ocupa un volumen $(2\pi\hbar)^3/V$. Así una esfera de radio p_F contendrá

$$\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3 = \frac{\langle N \rangle}{g}$$

estados, de donde recuperamos la expresión (358). A temperaturas suficientemente bajas $\langle n_{\vec{k}} \rangle$ tiene el comportamiento que se muestra en la Fig.17. Únicamente una pequeña fracción de las partículas con energías del orden de $k_B T$ por debajo de ε_F son excitadas por encima de ε_F , mientras que las restantes permanecen con sus energías fijas. Por lo tanto únicamente las partículas con energías en torno de ε_F podrán alterar su estado ante una perturbación externa, como por ejemplo un campo eléctrico.

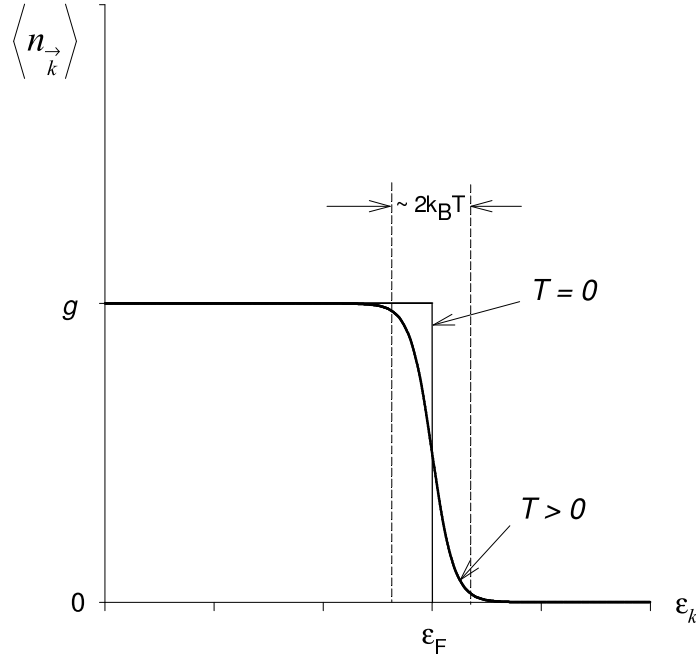


Figura 17: Valor medio de los números de ocupación en el gas ideal de Fermi.

Para obtener las funciones termodinámicas del gas a bajas temperaturas tenemos que considerar el siguiente término en el desarrollo (357), el cual puede escribirse como

$$\begin{aligned}
 \epsilon_F^{3/2} &= \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \\
 &= \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \left(\frac{\epsilon_F}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \\
 &= \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right] + \mathcal{O} \left[\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^4 \right]
 \end{aligned} \tag{361}$$

$$\frac{\mu}{\epsilon_F} \approx \frac{1}{\left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right]^{2/3}} = 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \tag{362}$$

$$\mu = \frac{\nu}{\beta} = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \tag{363}$$

El parámetro de la expansión es $k_B T / \epsilon_F$. Si definimos la **temperatura de Fermi** como

$$k_B T_F \equiv \epsilon_F \tag{364}$$

entonces bajas temperaturas y altas densidades significa que $T \ll T_F$ ¹². En este dominio se dice que el gas se encuentra *degenerado*, dado que todas las partículas tienden a estar en el estado de menor energía posible.

La energía interna viene dada por

¹²De la Ec.(358) es fácil ver que $(T/T_F)^{3/2} \propto \lambda_T^3/v$, donde el coeficiente de proporcionalidad es de orden uno para cualquier valor razonable de g .

$$U = \sum_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{2\pi\hbar^2}{m} \int_0^\infty k^4 \langle n_{\vec{k}} \rangle dk \quad (365)$$

Integrando por partes

$$U = \frac{V\hbar^2}{4\pi^2 m} \int_0^\infty \frac{k^5}{5} \left(-\frac{\partial}{\partial k} \langle n_{\vec{k}} \rangle \right) dk = \frac{V\beta g \hbar^4}{20\pi^2 m^2} \int_0^\infty k^6 \frac{e^{\beta\varepsilon_{\vec{k}} - \nu}}{(e^{\beta\varepsilon_{\vec{k}} - \nu} + 1)^2} dk \quad (366)$$

Usando el cambio de variable $y = \beta\hbar^2 k^2/2m$ obtenemos

$$U = \frac{Vg}{20\pi^2 \hbar^3 m} (2mk_B T)^{5/2} \int_0^\infty y^{5/2} \frac{e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} dy \quad (367)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que usamos para obtener el desarrollo de $f_{3/2}$, desarrollamos $y^{5/2}$ en serie de Taylor alrededor de $y = \nu$:

$$U = \frac{Vg}{20\pi^2 \hbar^3 m} (2mk_B T)^{5/2} \int_{-\infty}^\infty dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} \left[\nu^{5/2} + \frac{5}{2} \nu^{3/2} t + \frac{15}{8} \nu^{1/2} t^2 + \dots \right] \quad (368)$$

$$= \frac{Vg}{20\pi^2 \hbar^3 m} (2mk_B T)^{5/2} \left[\nu^{5/2} + \frac{5}{8} \pi^2 \nu^{1/2} + \dots \right] \quad (369)$$

Reemplazando la expresión (363) para ν y conservando términos hasta orden cuadrático en $k_B T/\varepsilon_F$ tenemos

$$U = \frac{Vg}{20\pi^2 \hbar^3 m} (2m\varepsilon_F)^{5/2} \left[\left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right)^{5/2} + \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (370)$$

$$= \frac{3}{5} \langle N \rangle \varepsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (371)$$

De esta última expresión podemos calcular la forma asintótica del calor específico a bajas temperaturas:

$$C_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \langle N \rangle} = \frac{\rho \pi^2}{2} \frac{k_B^2 T}{\varepsilon_F} + \dots \quad (372)$$

Vemos que el calor específico tiende a cero linealmente cuando $T \rightarrow 0$ y por lo tanto satisface la tercera ley de la termodinámica.

Finalmente, integrando por partes dos veces la Ec.(342) obtenemos para $f_{5/2}(z)$ la expresión:

$$f_{5/2}(z) = \frac{8}{15\pi} \int_0^\infty y^{5/2} \frac{e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2} dy \quad (373)$$

de donde usando el mismo procedimiento que anteriormente llegamos a la expresión

$$P = \frac{2}{5} \rho \varepsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right] = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad (374)$$

Esto nos muestra que aún a $T = 0$ se necesitan paredes externas para contener un gas ideal de Fermi, ya que la presión no se anula (a diferencia del gas ideal clásico y el gas de Bose). Esta es una manifestación del principio de exclusión de Pauli, que solo permite un número g de partículas con momento cero. Todas las restantes partículas tienen momento finito y dan lugar a la presión del punto cero.

6.0.4. Altas temperaturas/Bajas densidades ($\lambda_T^3/v \ll 1$)

Usando el desarrollo (345) en la Ec.(344) tenemos

$$\frac{\lambda_T^3}{gv} = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \quad (375)$$

Esta ecuación puede invertirse desarrollando z en una serie de potencias en λ_T^3/v ; reemplazando en la ecuación anterior y comparando iguales potencias se obtiene que:

$$z = \frac{\lambda_T^3}{gv} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda_T^3}{gv} \right)^2 + \dots \quad (376)$$

Para partículas sin spin $g = 1$, el primer término de esta ecuación nos da la ecuación de estado correspondiente para el gas de Maxwell-Boltzmann (218).

Tenemos además de la Ec.(340)

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g}{\lambda_T^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{5/2}} + \dots \right) = \frac{gz}{\lambda_T^3} \left(1 - \frac{z}{2^{5/2}} + \dots \right) \quad (377)$$

y usando la Ec.(376) tenemos

$$\frac{Pv}{k_B T} = 1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda_T^3}{gv} + \dots \quad (378)$$

Esto es, tenemos la ecuación de estado del gas ideal mas correcciones. Vemos así que el gas de Fermi-Dirac se comporta también como el gas de Maxwell-Boltzmann a altas temperaturas y bajas densidades, tal como fue anticipado.

6.0.5. Ejemplo: calor específico electrónico de los metales

En un sólido metálico puede considerarse en una primera aproximación que los electrones de valencia se desacoplan de los iones, los cuales se localizan formando la estructura cristalina. Dichos electrones (llamados electrones de conducción) se comportan entonces como un gas de fermiones cargados negativamente, los cuales se mueven en un potencial periódico creado por los iones. Si bien podríamos esperar que la interacción coulombiana entre electrones juegue un papel importante, el efecto de la carga positiva de los iones sumado al carácter de largo alcance de la interacción coulombiana apantalla de manera efectiva el potencial que ve cada electron; así, en una primera aproximación podemos considerar los electrones como partículas independientes que se mueven en un potencial periódico generado por los iones. En un segundo nivel de aproximación, podemos despreciar despreciar el potencial periódico, con lo cual nos resta un gas ideal de fermiones en ausencia de potencial externo. Si bien esta última aproximación, conocida como Teoría de Sommerfeld, es inadecuada para describir las propiedades de conducción eléctrica en metales, resulta una aproximación sorprendentemente buena para describir las propiedades térmicas en equilibrio de gran cantidad de metales. La aplicación entonces de los resultados de las secciones anteriores resulta inmediata.

Analicemos primero bajo que condición debemos analizar el problema. Supongamos el caso mas simple de un electrón de conducción por átomo. El volumen específico resulta entonces $v = a^3$, donde a es el parámetro de red, el cual toma un valor típico $a \sim 5\text{\AA}$. Dado que la masa del electrón es $m \approx 9 \times 10^{-28}$ g y recordando que $\hbar \approx 10^{-27}$ erg.seg, a temperatura ambiente $T \sim 300$ K esto nos da una longitud de onda térmica $\lambda_T \sim 4 \times 10^{-7}$ cm. Así, $\lambda_T^3/v \sim 1000$, con lo cual aún a temperaturas relativamente altas el gas de electrones se encuentra fuertemente degenerado. En particular, esto implica que la contribución de los electrones (372) al calor específico es en general mucho menor al valor clásico $3/2 \rho k_B$ ($T \ll T_F$). Dado que la temperatura de Debye para la

mayoría de los metales está entre 100 y 400 K, el calor específico de los mismos a temperatura ambiente esta principalmente determinado por las vibraciones de los iones del cristal.

A temperaturas suficientemente bajas, no obstante, la contribución electrónica lineal en la temperatura puede ser importante comparada con el término $\propto T^3$ del modelo de Debye. Así

$$C_v \approx AT + BT^3$$

Experimentalmente suele representarse $C/T = A + BT^2$ vs. T^2 , encontrándose que los datos presentan un acuerdo excelente con una línea recta.