

## Lista 3 de Introdução à Física do Estado Sólido

I.R.Pagnossin  
irpagnossin@hotmail.com

30 de Outubro de 2000

1. Considere um gás de elétrons em duas dimensões sujeito a condições periódicas de contorno. Sabendo que a densidade eletrônica deste gás é  $n = N/A$  (elétrons/cm<sup>2</sup>) determine:

- A densidade de estados  $\mathcal{D}(E)$ ;
- A energia de Fermi para o gás em função de sua densidade  $n$ ;
- A energia cinética do gás de elétrons no estado fundamental.
- Mostre que o potencial químico  $\mu(T)$  é dado por

$$\mu(T) = kT \ln(e^{\frac{n\pi\hbar^2}{mkT}} - 1)$$

Sabemos que a densidade de estados é a quantidade de elétrons por unidade de energia,

$$\mathcal{D} = \frac{\partial N}{\partial E}$$

Deste modo, precisamos primeiro encontrar  $N$ , que depende da energia, e vice-versa:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1)$$

Mas esta depende de  $k^2$ . E precisamos determiná-lo.

Construindo a rede recíproca a partir da rede direta – supostamente dada –, notamos que a cada ponto (vetor)  $\vec{k}$  desta associamos uma zona de Brillouin, de área  $4\pi^2/A$  – sendo  $A$  a área da célula primitiva da rede direta –, e a cada uma destas dois estados quânticos de spin ( $m_s = \pm 1/2$ ). Isto é, dois elétrons<sup>1</sup>. Ou seja, estamos associando a cada ponto  $\vec{k}$  da rede recíproca dois elétrons. Por outro lado, o módulo do vetor  $\vec{k}$  é dado por  $k^2 = k_x^2 + k_y^2$ . Isto sugere que a uma área  $\pi k^2$  da rede recíproca ( $\vec{k}_x \times \vec{k}_y$ ) pode-se associar um número qualquer  $N'$  de elétrons, e que este  $\vec{k}$  dá, por (1), a energia daquele do último nível ocupado até aquele momento. E este é facilmente encontrado por uma regra de três simples:

$$\frac{2e^-}{4\pi^2/A} = \frac{N'e^-}{\pi k^2} \Rightarrow k_F^2 = \frac{2\pi N'}{A}$$

Este resultado aplicado na equação (1) retorna

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2\pi N'}{A} = \frac{\pi \hbar^2 N'}{mA} \quad (2)$$

---

<sup>1</sup>No estado fundamental. Caso contrário os níveis não estarão perfeitamente preenchidos.

Isolando  $N'$  nesta equação ficamos com  $N' = \frac{mA}{\pi\hbar^2} E_F$ , de onde determinamos a densidade de estados:

$$\mathcal{D} = \frac{\partial N}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{mA}{\pi\hbar^2} E \right) = \frac{mA}{\pi\hbar^2}$$

E aí está a resposta do **item (a)**. Se, no entanto, o número  $N'$  de elétrons “envoltos” por  $k^2$  for exatamente o número de elétrons do átomo em questão, então a este  $\vec{k} = \vec{k}_F$  corresponde uma energia especial  $E_F$ , chamada *Energia de Fermi*: A energia do último estado ocupado. Assim, diretamente de (2) tiramos que esta energia é

$$E_F = \frac{\pi\hbar^2 N}{mA} = \frac{\pi\hbar^2 n}{m}$$

que é a resposta do **item (b)**.

A energia cinética – **item (c)** – por sua vez é facilmente determinada pela expressão

$$T = \int_0^{E_F} E \mathcal{D}(E) dE = \frac{mA}{\pi\hbar^2} \int_0^{E_F} E dE = \frac{mA}{2\pi\hbar^2} E_F^2 = \frac{1}{2} N E_F$$

Note que a integral acima é, na realidade a energia total do metal. Contudo, como o modelo utilizado considera o potencial e, consequentemente, a energia potencial nulos, então toda a energia é cinética. Além disso, entenda esta integral: Estamos simplesmente fazendo uma somatória das energias ponderada pela densidade de estado. Isto é, estamos multiplicando um valor de nível de energia pela quantidade de elétrons naquele nível e somando isto para todos os níveis existente, desde zero até a energia máxima do átomo no estado fundamental, a *Energia de Fermi*.

Quando o átomo sai do estado fundamental, por efeito da temperatura, por exemplo, precisamos levar em consideração o fato de que os níveis energéticos deixam de estar sequencialmente preenchidos, exceto talvez para temperaturas muito baixas, principalmente aqueles próximos à energia de Fermi, pois os elétrons mais externos passam a pular para níveis mais energéticos, despovoando os níveis do estado fundamental para popular energias acima da de Fermi. Com isso a energia do elétron mais energético muda e passa a se chamar *potencial químico*  $\mu$ , variando com a temperatura.

No estado fundamental, sabemos que o número de elétrons é

$$N = \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E) dE$$

Isto vem diretamente da definição de densidade de estados:  $\mathcal{D}(E) = \frac{\partial N}{\partial E}$ . Já no estado excitado precisamos incluir a esta integral um fator  $f(E)$ , que é a função de Fermi-Dirac<sup>2</sup>, o que transforma a integral acima em

$$N = \int_0^{\mu} \mathcal{D}(E) f(E) dE$$

---

<sup>2</sup>Utiliza-se a função de Fermi-Dirac pois, como os elétrons são férmions, seguem a estatística de Fermi-Dirac.

onde  $\frac{1}{f(E)} = 1 + e^{\frac{E-\mu}{kT}}$ , e o potencial químico  $\mu$  é definido (ajustado) de modo a tornar a igualdade acima verdadeira:

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\mu \mathcal{D}(E) f(E) dE \\ &= \frac{mA}{\pi \hbar^2} \int_0^\mu f(E) dE \\ &\cong \frac{mA}{\pi \hbar^2} \int_0^\infty \frac{dE}{1 + e^{\frac{E-\mu}{kT}}} \end{aligned} \quad (3)$$

A última igualdade substitui o limite superior da integral por  $+\infty$ . Isto se justifica simplesmente por que após  $E = \mu$ , a função de Fermi-Dirac torna-se praticamente nula. Fazendo  $\lambda = \frac{E-\mu}{kT} \Rightarrow dE = k\lambda d\lambda$  e teremos, após algumas poucas passagens e substituições,

$$\int \frac{dE}{1 + e^{\frac{E-\mu}{kT}}} = kT \int \frac{d\lambda}{1 + e^\lambda} = kT \ln(1 + e^{-\lambda})$$

dando

$$\int_0^\infty \frac{dE}{1 + e^{\frac{E-\mu}{kT}}} = -kT [\ln(1 + e^{\frac{\mu-E}{kT}})]_0^\infty = kT \ln(1 + e^{\frac{\mu}{kT}})$$

Levando em (3),

$$N = \frac{mA}{\pi \hbar^2} kT \ln(1 + e^{\frac{\mu}{kT}}) \Leftrightarrow \frac{n\pi \hbar^2}{mkT} = \ln(1 + e^{\frac{\mu}{kT}}) \Leftrightarrow e^{\frac{\mu}{kT}} = e^{\frac{n\pi \hbar^2}{mkT}} - 1$$

Que dá

$$\mu(T) = kT \ln(e^{\frac{n\pi \hbar^2}{mkT}} - 1)$$

o resultado que procurávamos – **item (d)**.

---

**2.** Os metais monoatômicos de Na e K têm redes de Bravais cúbica de corpo centrado. Sabendo que ambos os sistemas encontram-se no mesmo estado fundamental, calcule a energia cinética do elétron mais energético em cada um destes metais. Na temperatura  $T \approx 0K$  o parâmetro de rede do Na é  $a_{Na} = 4,225\text{\AA}$  e o do K é  $a_K = 5,225\text{\AA}$ .

Suponha que a base da estrutura cristalina seja de apenas um átomo. Então, como ambos Na e K pertencem à primeira família da tabela periódica,

$$Na = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

$$K = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6 4s^1$$

então ambos possuem um elétron de valência. Isto é, contribuem com apenas um elétron para a nuvem de férmions. Consequentemente, cada célula convencional de volume  $a^3$  contém dois elétrons, visto que numa célula CCC existem

$$N = 8 \frac{1}{8} + 1 = 2$$

dois átomos. Desta forma, a densidade volumétrica de elétrons é<sup>3</sup>

$$n = \frac{2}{a^3}$$

E a energia de Fermi fica sendo

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{6\pi^2}{a^3} \right)^{2/3} \\ &= \frac{\hbar^2 (6\pi^2)^{2/3}}{2m} \frac{1}{a^2} \\ &\cong \frac{57,939}{a^2} \end{aligned}$$

com  $a$  dado em ângstrons e  $E_F$  em elétrons-voltz. Como o modelo de Sommerfeld pressupõe energia potencial nula, então a Energia de Fermi é a energia cinética do elétron mais energético:

$$T(Na) = E_F(Na) = \frac{57,939}{a^2} \cong 3,24eV$$

$$T(K) = E_F(K) = \frac{57,939}{a^2} \cong 2,12eV$$

---

**3.** Considere um metal monoatômico<sup>4</sup> que tem rede de Bravais cúbica simples. Considere ainda que o parâmetro de rede deste metal varie linearmente com a temperatura no intervalo de 0K a 300K a uma taxa de  $\gamma = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA/K}$ .

a) Qual a variação de  $E_F$  e  $v_F$  (Velocidade de Fermi) neste intervalo de temperatura?

b) Em  $T = 300K$  qual a fração de elétrons com energia superior a  $E_F$ ?

Em tese, a energia de Fermi é definida para  $T = 0K$  somente. Contudo, como sua obtenção é feita populando-se os níveis de energia do átomo de forma a não haver estados quânticos intermediários não ocupados (Ou seja, populamos os níveis de forma a obter a menor energia total possível), podemos cogitar a possibilidade de fazermos o mesmo para uma temperatura diferente de zero, desde que a energia térmica não seja capaz de promover saltos quânticos. Isto equivale a dizer que a energia térmica não pode ser superior à diferença entre o nível de Fermi e o anterior – Se o nível de Fermi não estiver totalmente populado – ou o posterior – Se estiver –, o que for menor. Pela expressão de Bohr para os níveis de energia do átomo de hidrogênio podemos estimar que a segunda opção dará a menor energia, e é esta que provavelmente limitará a temperatura. Isto posto, podemos simplesmente substituir a variação da densidade volumétrica de elétrons

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{a^3(T)} = \frac{1}{(a_0 + \gamma T)^3} = (a_0 + \gamma T)^{-3}$$

---

<sup>3</sup>Considerando distribuição uniforme dos elétrons em todo o metal.

<sup>4</sup>Tome  $Na$  e  $K$  do exercício anterior.

na expressão da energia de Fermi

$$\begin{aligned}
E_F &= \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3} \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}[3\pi^2(a_0 + \gamma T)^{-3}]^{2/3} \\
&= \frac{\hbar^2(3\pi^2)^{2/3}}{2m(a_0 + \gamma T)^2} \\
&\cong \frac{36,500}{(a_0 + \gamma T)}
\end{aligned}$$

Com  $a_0$  sendo o parâmetro de rede para  $T = 0K$  e dado em ângstrons, a energia  $E_F$  em elétrons-voltz e a temperatura em Kelvin.

De fato, sabemos que  $kT \approx 0,0258eV$  à temperatura ambiente ( $T = 300K$ ). Pela expressão de Bohr há pouco comentada, para termos uma diferença de energia desta ordem precisaríamos estar no nível principal  $n = 8$ , indo para o nível  $n = 9$ . Mas até hoje todos os elementos naturais conhecidos não passam de  $n = 7^5$ . Logo podemos usar a expressão acima em  $300K$  – **item (a)**:

$$\begin{aligned}
\Delta E_F(Na) &= E_F(300K) - E_F(0K) \\
&= 36,500[(a_{0_{Na}} + 300\gamma)^{-2} - a_{0_{Na}}^{-2}] \\
&\cong -0.43meV \\
\Delta E_F(K) &= E_F(300K) - E_F(0K) \\
&= 36,500[(a_{0_K} + 300\gamma)^{-2} - a_{0_K}^{-2}] \\
&\cong -0.23meV
\end{aligned}$$

O sinal negativo indica que a energia decresce com o aumento da temperatura. Isto porque estamos considerando que o único efeito da temperatura é dilatar a estrutura do metal. Não estamos levando em conta o fato de que esta dilatação decorre de um aumento na energia de oscilação dos átomos em torno de seu ponto de equilíbrio na estrutura. Em outras palavras, se por um lado a energia do elétron de valência diminui, por outro a energia do sistema como um todo aumenta.

A velocidade de Fermi – **item (b)** – é a velocidade associada à energia de Fermi, considerando nulo o potencial no metal:

$$\begin{aligned}
E_F = \frac{1}{2}mv_F^2 \Rightarrow v_F^2 &= \frac{\hbar^2(3\pi^2)^{2/3}}{m^2(a_0 + \gamma T)^2} \Rightarrow v_F = \frac{\hbar(3\pi^2)^{2/3}}{m} \frac{1}{(a_0 + \gamma T)} \Rightarrow \\
\Rightarrow v_F &\cong \frac{0,013c}{(a_0 + \gamma T)}
\end{aligned}$$

onde  $a_0$  é dado em ângstrons, a temperatura em Kelvin e a velocidade na dimensão escolhida para a velocidade da luz  $c$ .

$$\begin{aligned}
\Delta v_F(Na) &= v_F(300K) - v_F(0K) \\
&= 0,013\left[\frac{1}{a_{0_{Na}} + 300 \cdot 1,5 \cdot 10^{-6}} - \frac{1}{a_{0_{Na}}}\right]
\end{aligned}$$

---

<sup>5</sup>Esta estimativa não leva em consideração variação da energia por outros números quânticos, haja vista que o próprio modelo utilizado aqui não as pressupõe.

$$\begin{aligned}
&\cong -90,31m/s \\
\Delta v_F(K) &= v_F(300K) - v_F(0K) \\
&= 0,013[\frac{1}{a_{0K} + 300 \cdot 1,5 \cdot 10^{-6}} - \frac{1}{a_{0K}}] \\
&\cong -59,05m/s
\end{aligned}$$

Ou seja, a velocidade do elétron mais energético decresce com o aumento da temperatura. O motivo disto é exatamente o mesmo que aquele dado à energia.

O número de elétrons que estão com energia acima da de Fermi ( $T = 0K$ ) é

$$\begin{aligned}
N_1 &= \int_{E_F}^{\mu} \mathcal{D}(E)f(E)dE \\
&= \int_{E_F}^0 \mathcal{D}(E)f(E)dE + \int_0^{\mu} \mathcal{D}(E)f(E)dE \\
&= \int_0^{\mu} \mathcal{D}(E)f(E)dE - \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E)f(E)dE \\
&\cong \int_0^{\mu} \mathcal{D}(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\dot{\mathcal{D}}(\mu) - \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E)f(E)dE
\end{aligned}$$

na qual  $\dot{\mathcal{D}}(E) = \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial E}$ . Numa primeira aproximação podemos fazer  $E_F = \mu$ ,

$$\begin{aligned}
N_1 &\cong \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E)dE - \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E)f(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\dot{\mathcal{D}}(E_F) \\
&\cong \int_0^{E_F} [1 - f(E)]\mathcal{D}(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\dot{\mathcal{D}}(E_F)
\end{aligned}$$

Como consequência da aproximação anterior, temos ainda que a função de Fermi-Dirac é praticamente igual à unidade no intervalo  $[0, E_F]$ , o que anula a integral, restando-nos

$$N_1 \approx \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\dot{\mathcal{D}}(E_F)$$

A densidade de estados para um gás de elétrons tridimensional é  $\mathcal{D}(E) = \frac{V}{2\pi^2}(\frac{2m}{\hbar^2})^{3/2}E^{1/2}$ . Então,

$$\begin{aligned}
\dot{\mathcal{D}}(E) &= \frac{V}{4\pi^2}(\frac{2m}{\hbar^2})^{3/2}E^{-1/2} \\
&= \frac{V}{4\pi^2}[\frac{(3\pi^2n)^{2/3}}{E_F}]^{3/2}E^{-1/2} \\
&= \frac{3}{4}N\frac{E^{-1/2}}{E_F^{3/2}} \\
\dot{\mathcal{D}}(E_F) &= \frac{3}{4}\frac{N}{E_F^2}
\end{aligned}$$

Assim,

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\pi^2}{6N}(kT)^2\frac{3}{4}\frac{N}{E_F^2} = \frac{\pi^2}{8}(\frac{kT}{E_F})^2$$

Utilizando o resultado do exercício anterior, item (a), podemos determinar a fração de elétrons com energia acima da de Fermi: Para o Sódio,  $E_F(300K) =$

$2,04\text{eV}$ , que dá  $\frac{N_1}{N} \cong 0,02\%$ . Para o potássio,  $E_F(300\text{K}) = 1,34\text{eV}$  e  $\frac{N_1}{N} \cong 0,04\%$ .

**4.** *Mostre que a capacidade calorífica eletrônica em baixas temperaturas ( $kT \ll E_F$ ) para um gás de  $N$  elétrons em três dimensões é*

$$C_{el} = \frac{1}{2}\pi^2 N k \frac{kT}{E_F}$$

O número  $N$  de elétrons no gás é encontrado fazendo-se

$$N = \int_0^\mu \mathcal{D}(E) f(E) dE$$

Para resolver esta integral podemos utilizar a expansão de Sommerfeld:

$$\int_{-\infty}^\mu \mathcal{H}(E) f(E) dE = \int_{-\infty}^\mu \mathcal{H}(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \dot{\mathcal{H}}(\mu) + \mathcal{O}$$

onde  $\mathcal{O}$  indica termos de ordens superiores e  $\mathcal{H}(E)$  uma função qualquer cuja primitiva seja nula em  $E = 0$ . Lembremos que  $\mathcal{D}(E) = 0$  para  $E < 0$  e melhoramos a forma da expansão para<sup>6</sup>

$$\int_0^\mu \mathcal{H}(E) f(E) dE = \int_0^\mu \mathcal{H}(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \dot{\mathcal{H}}(\mu) + \mathcal{O}$$

Assim, a expressão para  $N$  fica – Deixando de lado os termos de ordens superiores.

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\mu \mathcal{D}(E) f(E) dE \\ &= \int_0^\mu \mathcal{D}(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \dot{\mathcal{D}}(\mu) \\ &= \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E) dE + \int_{E_F}^\mu \mathcal{D}(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \dot{\mathcal{D}}(\mu) \end{aligned}$$

Como  $E_F$  é bastante próximo de  $\mu$ , a integral entre estes valores pode ser avaliada pelo *Teorema do Valor Médio*:

$$\int_{E_F}^\mu \mathcal{D}(E) dE = (\mu - E) \mathcal{D}(\zeta)$$

$\zeta \in [E, \mu]$ . Ou seja,

$$N = \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E) dE + (\mu - E) \mathcal{D}(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \dot{\mathcal{D}}(\mu)$$

mas note que a primeira integral é exatamente  $N$  calculada em  $T = 0\text{K}$ . Isto significa que

$$(\mu - E) \dot{\mathcal{D}}(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \dot{\mathcal{D}}(\mu) = 0 \quad (4)$$

---

<sup>6</sup>Perceba que colocaremos  $\mathcal{D}(E)$  no lugar de  $\mathcal{H}(E)$ .

pois obviamente o número de elétrons não muda com a variação da temperatura. Esta é a expressão que nos interessa neste procedimento. Isto por que logo a seguir desenvolveremos os mesmos passos para a energia do gás e encontraremos um termo exatamente igual que se anulará e dará uma solução simples para o problema.

A energia total do gás de elétrons é

$$\begin{aligned}
U &= \int_0^\mu E \mathcal{D}(E) f(E) dE \\
&= \int_0^\mu E \mathcal{D}(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [\mu \dot{\mathcal{D}}(\mu) + \mathcal{D}(\mu)] \\
&= \int_0^{E_F} E \mathcal{D}(E) dE + \int_{E_F}^\mu E \mathcal{D}(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 [\mu \dot{\mathcal{D}}(\mu) + \mathcal{D}(\mu)] \\
&= \int_0^{E_F} E \mathcal{D}(E) dE + (\mu - E) \zeta \mathcal{D}(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \mu \dot{\mathcal{D}}(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \mathcal{D}(\mu) \\
&= \int_0^{E_F} E_F E \mathcal{D}(E) dE + \mu [(\mu - E) \mathcal{D}(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \dot{\mathcal{D}}(\mu)] + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \mathcal{D}(\mu) \\
&= \int_0^{E_F} E \mathcal{D}(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \mathcal{D}(\mu)
\end{aligned}$$

Note que na última passagem fizemos, por conveniência  $\zeta = \mu$ . Perceba também que integral que sobrou é precisamente a energia no estado fundamental e que utilizamos a expressão (3) para simplificar bastante o resultado.

A partir desta equação encontramos facilmente a capacidade calorífica pela conhecida expressão da termodinâmica:

$$\begin{aligned}
C_{el} &= \frac{\partial U}{\partial T} \\
&= \frac{\pi^2}{3} k^2 T \mathcal{D}(\mu) \\
&= \frac{\pi^2}{3} k^2 T \mathcal{D}(E_F) \\
&= \frac{\pi^2}{3} k^2 T \frac{3}{2} \frac{N}{E_F} \\
&= \frac{1}{2} \pi^2 N k \frac{kT}{E_F}
\end{aligned}$$

E este é, finalmente, o resultado desejado.