

Capítulo 6

Gás de elétrons livres

6.1 Estados eletrônicos

Metais

Os metais possuem propriedades singulares quando comparados com outros tipos de sólidos. Possuem ductibilidade, maleabilidade e apresentam o característico brilho metálico. Entretanto, o que nos interessa particularmente é que eles são excelentes condutores de eletricidade e calor. A condução elétrica em metais se deve aos elétrons de condução, os quais também são responsáveis por grande parte da condução térmica. Se imaginarmos átomos sendo agrupados para a formar um sólido metálico, vemos que os elétrons de valência se desligam dos átomos e adquirem a mobilidade para percorrer todo o sólido e por isso são denominados elétrons de condução. Surpreendentemente, a grande maioria dos sólidos simples, compostos por um único tipo de átomo, apresentam caráter metálico. Alguns sólidos metálicos simples contribuem com um elétron de condução por átomo, como acontece com os alcalinos (Li, Na, Rb, Cs), o cobre, a prata e o ouro. Outros contribuem com dois, como os alcalinos-terrosos (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), o ferro, o manganês, o zinco, o cádmio e o mercúrio no estado sólido. O alumínio e o gálio contribuem com três, o estanho e o chumbo com quatro e o bismuto e estanho com cinco.

Um sólido metálico pode ser visto como constituído por íons positivos localizados nos sítios de uma estrutura espacial e por elétrons de condução não localizados. Os íons não se encontram em repouso absoluto mas vibram em torno de suas posições de equilíbrio. A quantização dos modos normais

de vibração dos átomos dão origem aos fônons. Dessa forma podemos imaginar um sólido metálico como um sistema formado por fônons e elétrons de condução. Quatro tipos de interações devem ser considerados: (a) entre elétrons e fônons, (b) entre fônons e fônons, (c) entre elétrons e elétrons, e (d) entre elétrons e os íons estáticos.

Um modelo simples para um sólido metálico consiste em desprezar a interação entre elétrons e fônons. De acordo com esse modelo, o sólido metálico se torna equivalente a dois sistemas fracamente interagentes, um deles constituído apenas por fônons e outro apenas por elétrons. Dessa forma, a capacidade térmica, por exemplo, se torna a soma da capacidade térmica dos fônons, ou da rede cristalina, e a dos elétrons. A termodinâmica dos fônons já foi objeto de estudo em capítulo anterior. Aqui vamos considerar apenas a termodinâmica dos elétrons de condução e em particular determinar sua capacidade térmica.

A parte eletrônica é tratada considerando a como um gás de elétrons não interagentes, isto é, desprezando as colisões entre elétrons. Isso se justifica pois as colisões entre elétrons num metal ocorrem com pouca frequência embora a distância entre eles seja da mesma ordem de grandeza da distância interatômica. Essa incrível propriedade pode ser explicada basicamente a partir do princípio de exclusão de Pauli. Após a colisão os elétrons devem ocupar orbitais que, pelo princípio de exclusão, não estejam ocupados. Essa restrição em conjunto com a conservação de energia reduzem drasticamente as possibilidades da ocorrência de orbitais não ocupados que permitam a colisão.

Densidade de orbitais

O modelo que adotamos para o estudo da parte eletrônica consiste de uma coleção de elétrons não interagentes mas sujeitos a um potencial devido aos íons, considerados imóveis em suas posições de equilíbrio. Tendo em vista a ausência de interação, os orbitais, isto é, os possíveis estados eletrônicos, são determinados considerando apenas um elétron sujeito ao potencial devido aos íons. Num metal cristalino esse potencial é periódico e os estados eletrônicos correspondem a ondas planas moduladas por funções periódicas e descritas pelo vetor de onda \vec{k} . Inicialmente estudamos um modelo em que o potencial devido aos íons é constante. Dessa forma a única energia a ser considerada é a energia cinética dos elétrons livres.

Para determinar os orbitais dos elétrons livres devemos resolver a equação

de Schrödinger independente do tempo relativa a um único elétron confinado numa determinada região que consideramos ser uma região cúbica de lado L e volume $V = L^3$. O elétron possui apenas energia cinética de modo que equação de Schrödinger independente do tempo para a função de onda ψ do elétron é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = \varepsilon\psi, \quad (6.1)$$

em que m é a massa do elétron, $\hbar = h/2\pi$ sendo h a constante de Planck e ε é o autovalor da energia do elétron. As autofunções são dadas por

$$\psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (6.2)$$

e os autovalores por

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (6.3)$$

que é também chamada relação de dispersão.

Os possíveis valores do vetor de onda $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ são determinados pelas condições de contorno que adotamos como sendo periódicas. Para satisfazer essas condições devemos impor que $\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$, $\psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z)$ e $\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$, que resulta em

$$e^{ik_x L} = 1, \quad e^{ik_y L} = 1, \quad e^{ik_z L} = 1, \quad (6.4)$$

que são satisfeitas se os componentes cartesianos \vec{k} forem da forma

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_1, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_2, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_3, \quad (6.5)$$

com $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Levando em conta ainda o momento angular intrínseco, ou spin, um orbital eletrônico $s = (\vec{k}, \alpha)$ fica definido pelo vetor de onda \vec{k} , que toma os valores acima, e pela variável α , que toma dois valores associados às duas possíveis projeções do spin do elétron ao longo de uma determinada direção.

O número de orbitais $\mathcal{N}(\varepsilon)$ entre zero e ε é determinado calculando o número de vetores de onda \vec{k} tais que

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \leq \varepsilon \quad (6.6)$$

e multiplicando o resultado por 2 pois a cada vetor de onda corresponde dois orbitais. Se associarmos a cada possível vetor um ponto no espaço

(k_x, k_y, k_z) , então o número de vetores de onda que satisfazem (6.6) é igual ao número de cubos elementares de volume $(2\pi/L)^3 = 8\pi^3/V$ dentro da esfera de raio $\sqrt{2m\varepsilon/\hbar^2}$ e portanto

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)^{3/2}}{\frac{8\pi^3}{V}} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{3/2}. \quad (6.7)$$

Desse resultado obtemos a densidade de orbitais $\mathcal{D}(\varepsilon) = d\mathcal{N}(\varepsilon)/d\varepsilon$, dada por

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}. \quad (6.8)$$

6.2 Propriedades termodinâmicas

Distribuição de Fermi-Dirac

Para determinar as propriedades termodinâmicas de um gás de elétrons livres consideramos que essas partículas estejam confinadas numa região de volume V à temperatura T em contato com um reservatório de partículas que fixa o potencial químico μ dos elétrons. Tendo em vista que os elétrons são férmions o número de ocupação médio $\langle n_s \rangle$ de um orbital s é dado pela distribuição de Fermi-Dirac

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} + 1} = f(\varepsilon_s), \quad (6.9)$$

em que ε_s é a energia do orbital s . O grande potencial termodinâmico $\Phi(T, V, \mu)$ é dado por

$$\Phi = -k_B T \sum_s \ln(1 + f(\varepsilon_s)). \quad (6.10)$$

A energia U e o número médio de elétrons N são dados, respectivamente por

$$U = \sum_s \varepsilon_s f(\varepsilon) \quad (6.11)$$

e

$$N = \sum_s f(\varepsilon). \quad (6.12)$$

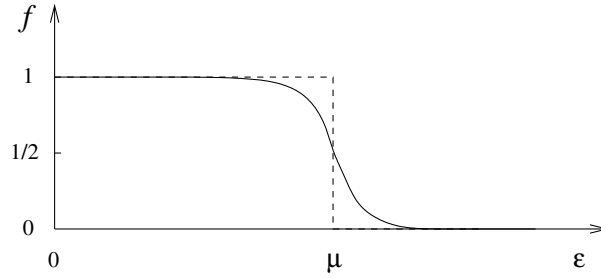


Figura 6.1: Distribuição de Fermi-Dirac f como função da energia ε , que é a ocupação média de um orbital fermiônico com energia ε . A linha contínua representa a distribuição correspondente a uma temperatura finita e a linha tracejada, à temperatura nula. Quando $\varepsilon = \mu$, $f = 1/2$.

O grande potencial termodinâmico Φ , a energia U e o número médio de elétrons podem ser obtidos por meio de

$$\Phi = k_B T \int_0^\infty \ln(1 - f(\varepsilon)) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.13)$$

$$U = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (6.14)$$

e

$$N = \int_0^\infty f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (6.15)$$

em que $f(\varepsilon)$ é a distribuição de Fermi-Dirac, dada por (6.9). Integrando por partes, a integral (6.13) se transforma em

$$\Phi = - \int_0^\infty f(\varepsilon) \mathcal{N}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (6.16)$$

Usando a relação $\mathcal{N}(\varepsilon) = (2/3)\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon)$ entre o número e a densidade de orbitais, alcançamos o resultado

$$\Phi = - \frac{2}{3} \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = - \frac{2}{3} U. \quad (6.17)$$

Tendo em vista que $\Phi = -pV$, concluímos que a pressão eletrônica se relaciona com U por meio de

$$pV = \frac{2}{3} U. \quad (6.18)$$

Gás de elétrons a temperatura nula

À temperatura zero, a função de Fermi vale

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu, \\ 1/2, & \varepsilon = \mu, \\ 0, & \varepsilon > \mu, \end{cases} \quad (6.19)$$

que equivale a dizer que os orbitais com energia menores do que μ estão ocupados e aqueles com energia maiores do que μ estão vazios. Substituindo esse resultado em (6.15), vemos que o número de elétrons N é dado por

$$N = \int_0^\mu \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon = \mathcal{N}(\mu), \quad (6.20)$$

e portanto igual ao número de orbitais menores do que μ . Utilizando a expressão (6.7) para $\mathcal{N}(\varepsilon)$, obtemos

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu^{3/2}. \quad (6.21)$$

A energia U é obtida substituindo (6.19) em (6.14),

$$U = \int_0^\mu \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (6.22)$$

Utilizando (6.8) e efetuando a integral,

$$U = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu^{5/2}. \quad (6.23)$$

Um papel relevante na presente teoria é representado pela energia de Fermi ε_F , definida de tal forma que todos os orbitais com energias menores do que ε_F estão ocupados. A energia de Fermi coincide portanto com o potencial químico a temperatura zero e é dado implicitamente por

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2}, \quad (6.24)$$

ou explicitamente por

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}, \quad (6.25)$$

e depende apenas do número de elétrons por unidade de volume N/V . A temperatura de Fermi T_F é definida por $T_F = \varepsilon_F/k_B$.

A razão entre U , dada por (6.23), e N , dada por (6.21), fornece o resultado $U/N = (3/5)\mu$ ou, tendo em vista que o potencial químico se identifica com a energia de Fermi,

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5}\varepsilon_F. \quad (6.26)$$

À temperatura zero, a energia média por elétron é igual a três quintos da energia de Fermi.

Resumindo, à temperatura zero, o potencial químico, a energia e a pressão de um gás de elétrons livres, como funções de N e V , são dados por

$$\mu = \varepsilon_F, \quad U = \frac{3}{5}N\varepsilon_F, \quad pV = \frac{2}{5}N\varepsilon_F. \quad (6.27)$$

O último resultado foi obtido usando $pV = (2/3)U$ e nos revela que a pressão de um gás de elétrons livres a temperatura zero é não nula.

Expansão de Sommerfeld

Para determinar as propriedades termodinâmicas tais como a energia e o número médio de partículas, dadas pelas expressões (6.14) e (6.15), devemos efetuar integrais do tipo

$$\mathcal{I}(T) = \int_0^\infty g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}d\varepsilon, \quad (6.28)$$

em que $g(\varepsilon)$ não depende de T nem de μ . Para baixas temperaturas desejamos mostrar a seguinte expansão assintótica

$$\mathcal{I}(T) = \int_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}g'(\mu)(k_B T)^2, \quad (6.29)$$

denominada expansão de Sommerfeld, válida até termos quadráticos em $k_B T/\mu$.

Inicialmente vemos que

$$\mathcal{I}(0) = \int_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (6.30)$$

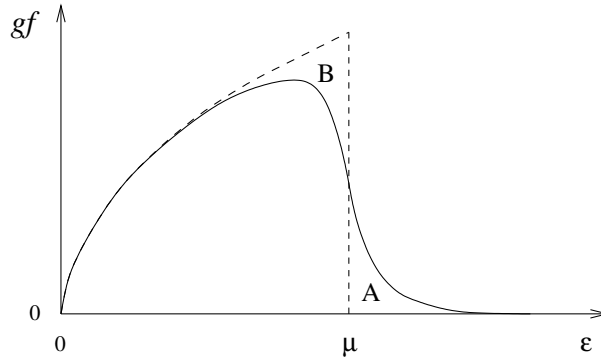


Figura 6.2: Integrando $g(\varepsilon)f(\varepsilon)$ da integral (6.28) versus ε . A linha contínua representa gf a uma temperatura finita e a linha tracejada, à temperatura nula.

que subtraído de (6.28) resulta numa expressão que pode ser escrita como

$$\mathcal{I}(T) - \mathcal{I}(0) = \int_0^\mu \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon + \int_\mu^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon - \int_0^\mu g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.31)$$

ou

$$\mathcal{I}(T) - \mathcal{I}(0) = \mathcal{I}_A - \mathcal{I}_B, \quad (6.32)$$

em que

$$\mathcal{I}_A = \int_\mu^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon, \quad (6.33)$$

que é igual à área da região A da figura 6.2, e

$$\mathcal{I}_B = \int_0^\mu g(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^\mu \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = \int_0^\mu \frac{g(\varepsilon)}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} d\varepsilon \quad (6.34)$$

que é igual à área da região B da figura 6.2. Vale notar que as áreas das regiões A e B não são iguais. A área de A é ligeiramente maior do que a área de B.

Em seguida efetuamos as seguintes mudanças de variáveis. Na integral \mathcal{I}_A fazemos a mudança $\xi = \beta(\varepsilon - \mu)$, de modo que $\varepsilon = \mu + k_B T \xi$, para obter

$$\mathcal{I}_A = \int_\mu^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon = k_B T \int_0^\infty \frac{g(\mu + k_B T \xi)}{e^\xi + 1} d\xi. \quad (6.35)$$

Na integral \mathcal{I}_B fazemos a mudança $\xi = -\beta(\varepsilon - \mu)$, de modo que $\varepsilon = \mu - k_B T \xi$, para obter

$$\mathcal{I}_B = \int_0^\mu \frac{g(\varepsilon)}{1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}} d\varepsilon = k_B T \int_0^{\beta\mu} \frac{g(\mu - k_B T \xi)}{1 + e^\xi} d\xi. \quad (6.36)$$

Como estamos interessados numa expansão de baixas temperaturas podemos estender o limite superior da integral \mathcal{I}_B até o infinito e assim obter a seguinte expressão para a diferença entre as áreas das regiões A e B,

$$\mathcal{I}_A - \mathcal{I}_B = k_B T \int_0^\infty \frac{g(\mu + k_B T \xi) - g(\mu - k_B T \xi)}{e^\xi + 1} d\xi. \quad (6.37)$$

A expressão no numerador pode ser expandida em série de potências de ξ . A expansão até termos lineares em ξ vale

$$g(\mu + k_B T \xi) - g(\mu - k_B T \xi) = 2g'(\mu)k_B T \xi, \quad (6.38)$$

que nos leva ao seguinte resultado

$$\mathcal{I}_A - \mathcal{I}_B = 2g'(\mu)(k_B T)^2 \int_0^\infty \frac{\xi}{e^\xi + 1} d\xi = \frac{\pi^2}{6} g'(\mu)(k_B T)^2, \quad (6.39)$$

em que levamos em conta que a integral vale $\pi^2/12$. Como $\mathcal{I}(T) - \mathcal{I}(0) = \mathcal{I}_A - \mathcal{I}_B$, obtemos finalmente

$$\mathcal{I}(T) = \mathcal{I}(0) + \frac{\pi^2}{6} g'(\mu)(k_B T)^2, \quad (6.40)$$

que é equivalente à expressão desejada (6.29) tendo em vista o resultado (6.30) para $\mathcal{I}(0)$.

Capacidade térmica eletrônica

Em seguida determinamos a capacidade térmica de um gás de elétrons livres no regime de baixas temperaturas, isto é, a temperaturas muito menores do que a temperatura de Fermi. Nesse regime o gás de elétrons é denominado gás de elétrons degenerados. Para obter as expansões assintóticas de (6.14) e (6.15), válidas para baixas temperaturas, usamos a expansão de Sommerfeld (6.29). Para a expansão assintótica de U utilizamos $g(\varepsilon) = \varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon)$ para obter

$$U = \frac{V}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu^{5/2} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right\}, \quad (6.41)$$

e para a expansão assintótica de N utilizamos $g(\varepsilon) = \mathcal{D}(\varepsilon)$ para obter

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right\}, \quad (6.42)$$

válidas para $k_B T \ll \mu$.

Experimentalmente as propriedades termodinâmicas são medidas a partir de uma amostra de sólido que obviamente possui um número de elétrons que é mantido inalterado. Para obter as grandezas termodinâmicas como funções de N , em particular a capacidade térmica C_v , eliminamos o potencial químico das expressões obtidas acima para obter U como função de T , V e N . Com essa finalidade começamos por obter μ como função de T , V e N . A partir de (6.42) e usando o resultado (6.24), obtemos

$$\mu = \varepsilon_F \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right\}^{-2/3}. \quad (6.43)$$

Como estamos interessados em obter expressões que sejam válidas a baixas temperaturas, aproximamos μ no lado direito por ε_F . Em seguida levamos em conta que $(1+x)^{-2/3} = 1 - 2x/3$ para $x \ll 1$ para alcançar o resultado

$$\mu = \varepsilon_F \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\}, \quad (6.44)$$

que é a expressão de μ como função de V e N . Lembrar que tanto ε_F quanto T_F são funções de V e N . Dessa expressão vemos que o potencial químico diminui com a temperatura a N e V constantes.

Em seguida, dividimos membro a membro as equações (6.41) e (6.42) para obter

$$\frac{U}{N} = \mu \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right\} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right\}^{-1}. \quad (6.45)$$

Nessa equação, substituímos o potencial químico que está fora dos parênteses pela expressão dada por (6.44) e aqueles que estão entre parênteses por $\varepsilon_F = k_B T_F$. Esse procedimento resulta na expressão

$$\frac{U}{N} = \varepsilon_F \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\} \left\{ 1 + \frac{15\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\} \left\{ 1 + \frac{3\pi^2}{24} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\}^{-1}. \quad (6.46)$$

Levando em conta que $(1+x)^{-1} = 1-x$ para $x \ll 1$, e efetuando o produto dos termos entre parênteses, obtemos até ordem $(T/T_F)^2$ a seguinte fórmula

$$U = \frac{3}{5}N\varepsilon_F \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\}, \quad (6.47)$$

que é a expressão desejada para U . Vale a pena notar que a pressão dos elétrons é dada por $pV = 2U/3$, isto é,

$$pV = \frac{2}{5}N\varepsilon_F \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right\}. \quad (6.48)$$

Para determinar a capacidade térmica C_v basta efetuar a derivada $C_v = (\partial U/\partial T)_{V,N}$. Derivando U relativamente à temperatura,

$$C_v = \frac{\pi^2}{2}Nk_B \frac{T}{T_F}. \quad (6.49)$$

Esse resultado nos diz que a capacidade térmica de elétrons livres degenerados possui comportamento linear com a temperatura. A medida da capacidade térmica eletrônica nos permite obter a temperatura de Fermi.

Calor específico de metais

A capacidade térmica de metais inclui não apenas a capacidade térmica eletrônica mas também a capacidade térmica da rede cristalina. Estamos supondo que as contribuições para a capacidade térmica devidas às interações entre elétrons e fônons sejam desprezíveis. Somando a capacidade térmica eletrônica, dada por (6.49), com a capacidade térmica da rede, calculado de acordo com o modelo de Debye, vista no capítulo 4, obtemos o seguinte resultado para o calor específico c_v de metais a baixas temperaturas

$$c_v = \gamma T + \alpha T^3, \quad (6.50)$$

em que

$$\alpha = \frac{12\pi^4}{5} \frac{k_B}{T_D^3} \quad (6.51)$$

e

$$\gamma = \frac{\pi^2}{2} z \frac{k_B}{T_F}, \quad (6.52)$$

sendo z é o número de elétrons livres por átomo. O calor específico é definido como a capacidade térmica a volume constante dividido pelo número de átomos.

Um gráfico dos dados experimentais de c_v/T como função de T^2 deve ser linear. O coeficiente linear determina α e a intersecção com a ordenada determina γ . O resultados experimentais para γ , que denotamos por γ^* , diferem de γ dado por (6.52), embora sejam da mesma ordem de grandeza. Como a temperatura de Fermi é inversamente proporcional à massa m do elétron, o coeficiente γ é proporcional a m . A discrepância pode ser explicada admitindo que os elétrons de condução possuem massa efetiva m^* , que pode ser distinta de m e definida por

$$m^* = \frac{\gamma^*}{\gamma} m. \quad (6.53)$$

Experimentalmente γ^* desvia-se de γ devido a vários fatores que não foram levados em consideração na teoria de elétrons livres: (a) a interação com o potencial periódico dos íons, (b) interação elétron-eletron, (c) interação elétron-fônon.

Exercícios

1. A relação de dispersão de um gás de elétrons livres ultra-relativísticos é dada por

$$\varepsilon_{\vec{k}} = c\hbar\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}.$$

Determine o número e a densidade de orbitais. Mostre que a pressão p se relaciona com a energia U por meio de $pV = U/3$. Determine a energia U no regime de elétrons livres degenerados e mostre que a capacidade térmica vale

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

2. Mostre que o potencial químico de um gás de elétrons livres degenerados é dado por

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

A partir dessa expressão obtenha o resultado (6.44).

3. Use a identidade termodinâmica

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_N = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_\mu - \left(\frac{\partial U}{\partial \mu}\right)_T \frac{(\partial N/\partial T)_\mu}{(\partial N/\partial \mu)_T}$$

para mostrar que a capacidade térmica a volume constante C_v de um gás de elétrons livres degenerados vale

$$C_v = \frac{\pi^2}{3} \mathcal{D}(\varepsilon_F) k_B^2 T.$$

A partir dessa expressão obtenha o resultado (6.49).

4. Determine a compressibilidade isotérmica $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$ e o coeficiente de expansão térmica $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$ de um gás de elétrons livres degenerados. A partir desses resultados ache a capacidade térmica a pressão constante $C_p = C_v + TV\alpha^2/\kappa_T$ e determine a razão C_p/C_v .

5. Determine a energia livre de Helmholtz F de um gás de elétrons degenerados. A partir dela ache a entropia $S = -\partial F/\partial T$.

6. Mostre que para um gás de elétrons livres a razão S/N entre a entropia e o número de elétrons só depende da razão μ/T entre o potencial químico e a temperatura. A partir desse resultado mostre que $pV^{5/3}$ é constante ao longo de uma adiábata.

