

Física estatística

Sistemas de Fermi ideais

MEFT, IST

“Before I came here I was confused about this subject. Having listened to your lecture I am still confused. But on a higher level.”

Enrico Fermi (1901–1954)

Os efeitos quânticos em sistemas ideais

- Sistemas ideais: interações intermoleculares negligenciáveis.
- Queremos ver os efeitos quânticos: já não obrigamos a que o comprimento de onda térmico seja muito inferior à separação média entre partículas [ver aula 2!; ver também aulas 15 e 16]: libertamos a restrição $\lambda^3 \frac{N}{V} = n \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \ll 1$
- O parâmetro $(n\lambda^3)$ vai ser importante:
 - no limite $(n\lambda^3) \rightarrow 0$ as propriedades do sistema devem aproximar-se dos seus valores clássicos;
 - quando $(n\lambda^3)$ se aproxima de 1 o comportamento do sistema afasta-se significativamente do limite clássico e é caracterizado pelos efeitos quânticos.

⇒ Comportamento quântico revela-se a temperaturas “relativamente baixas” e/ou densidades “relativamente altas”.

- Já sabemos que

$$\frac{PV}{kT} = \log \Xi(z, V, T) = \sum_p \log [1 + z \exp(-\beta E_p)]$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi(z, V, T) = \sum_p \langle n_p \rangle = \sum_p \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta E_p) + 1}$$

- No limite $V \rightarrow \infty$, $\sum_p \rightarrow (V/h^3) \int d^3 p = (V/h^3) \int 4\pi p^2 dp$

$$\frac{P}{kT} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \log \left[1 + z \exp \left(-\beta \frac{p^2}{2m} \right) \right]$$

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1} \exp \left(\beta \frac{p^2}{2m} \right) + 1}$$

Funções de Fermi-Dirac

No tratamento dos sistemas de Fermi aparecem frequentemente integrais do tipo

$$F_\nu(z) = \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx$$

que são conhecidas como *funções de Fermi-Dirac*.

Algumas notas sobre as funções de Fermi-Dirac:

- Quando $z \rightarrow 0$,

$$F_\nu(z) \simeq z\Gamma(\nu)$$

- Definimos

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} F_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx$$

Funções de Fermi-Dirac: representação em série

- Temos a relação de recorrência

$$z \frac{\partial}{\partial z} f_\nu(z) = f_{\nu-1}(z)$$

- Para z pequeno ($z \lesssim 1$) podemos expandir a integranda em série de Taylor:

$$\begin{aligned} f_\nu(z) &= \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty x^{\nu-1} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} (ze^{-x})^l dx \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{z^l}{l^\nu} = z - \frac{z^2}{2^\nu} + \frac{z^3}{3^\nu} - \dots \end{aligned}$$

Funções de Fermi-Dirac: casos limite

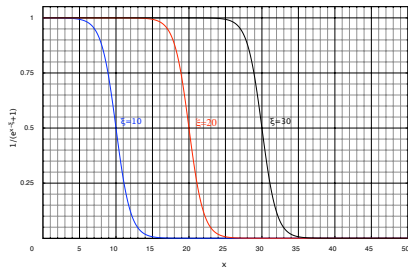
- Para z pequeno, consideramos os primeiros termos de f_ν (o primeiro termo é z).
- E para z grande???
- Introduzimos a variável $\xi = \log z = \mu/kT$.
- As funções de Fermi-Dirac escrevem-se

$$F_\nu(\xi) \equiv \Gamma(\nu) f_\nu(\xi) = \int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{\exp(x - \xi) + 1} dx$$

- Para ξ grande, o integral é controlado pelo factor $[\exp(x - \xi) + 1]^{-1}$
- Este factor só se afasta significativamente dos seus valores limite (0, quando $x \rightarrow \infty$; 1, quando $x \rightarrow 0$) numa vizinhança de $x = \xi$.

Funções de Fermi-Dirac: limite para z grande

- Em primeira aproximação, podemos substituir o factor $[\exp(x - \xi) + 1]^{-1}$ por uma função em degrau!



- Vem

$$F_v(\xi) \simeq \int_0^\xi x^{v-1} dx = \frac{\xi^v}{v}$$

$$f_v(z) \simeq \frac{(\log z)^v}{\Gamma(v+1)}$$

Funções de Fermi-Dirac: aproximação de Sommerfeld

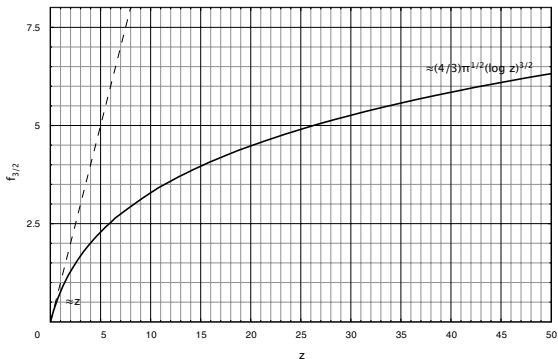
- Para z grande, em primeira aproximação [$\Gamma(5/2) = (3/4)\sqrt{\pi}$], [Veremos já de seguida que precisamos de $f_{3/2}$, que é igual a $\lambda^3 N/V$]

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2} \equiv \frac{\lambda^3}{V/N}$$

- Uma aproximação melhor deve-se a Sommerfeld (1928). A primeira correcção é

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

A função $f_{3/2}$



A função de Fermi-Dirac $f_{3/2}$

De volta ao gás de Fermi ideal

Regressando ao gás ideal de Fermi,

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z)$$

onde λ é o comprimento de onda térmico,

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2}$$

- Os casos limite de z grande e z pequeno correspondem a valores elevados ou reduzidos do produto $\lambda^3(N/V)$.
- λ decresce com a temperatura; N/V é a densidade do gás.

Termodinâmica do gás de Fermi

- Energia interna:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi(z, V, T) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \Xi(z, V, T)$$

$$= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \right) = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda^3} f_{5/2}(z)$$

$$U = \frac{3}{2} NkT \frac{f_{5/2}(z)}{f_{3/2}(z)}$$

- Temos a relação

$$P = \frac{2}{3} u \quad ; \quad u = \frac{U}{V}$$

Termodinâmica do gás de Fermi (cont.)

- Capacidade calorífica:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$$

- Energia livre de Helmholtz:

$$A = \bar{N}kT \log z - kT \log \Xi(z, V, T)$$

- Entropia:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \equiv \frac{U - A}{T}$$

Limite das altas temperaturas / baixas densidades

Este limite corresponde a $\lambda^3 \frac{N}{V} \ll 1$

- Os efeitos quânticos devem ser pequenos...
- A equação para N/V é

$$\lambda^3 \frac{N}{V} \simeq z$$

- A equação de estado é

$$\frac{P}{kT} \lambda^3 \simeq z$$

- Substituindo z ,

$$P = \frac{NkT}{V} \quad ; \quad U = \frac{3}{2}NkT \quad ; \text{etc.} \quad \text{☺}$$

- Números de ocupação:

$$\langle n_p \rangle = \frac{z \exp(-\beta E_p)}{1 + z \exp(-\beta E_p)} \simeq \lambda^3 \frac{N}{V} \exp(-\beta E_p)$$

Limite das altas temperaturas / baixas densidades (cont.)

Se precisarmos de mais do que da primeira ordem...

- A equação para N/V é

$$\lambda^3 \frac{N}{V} = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots$$

- É possível inverter a série para z ,

$$z = \frac{\lambda^3}{V/N} + \frac{1}{2^{3/2}} \left(\frac{\lambda^3}{V/N} \right)^2 + \dots$$

- Obtém-se

$$\frac{PV}{NkT} = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} a_l \left(\lambda^3 \frac{N}{V} \right)^{l-1}$$

Limite das altas temperaturas / baixas densidades (cont.)

- É uma expressão com a forma de uma expansão de Virial!!!

$$a_1 = 1 \quad ; \quad a_2 = -\frac{1}{4\sqrt{2}} \simeq -0.17678$$

$$a_3 = -\left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8}\right) \simeq -0.00330$$

$$\frac{PV}{NkT} = \left[1 + \frac{1}{4\sqrt{2}} \lambda^3 \frac{N}{V} + \dots \right]$$

- O segundo coeficiente de Virial é $\lambda^3/4\sqrt{2} > 0$
- As correcções ao gás ideal não resultam de interacções moleculares, mas de efeitos quânticos!
- Efeito semelhante ao de uma força “repulsiva”... resultante do princípio de exclusão!

Limite das baixas temperaturas / altas densidades

Este limite corresponde a valores de $\lambda^3 \frac{N}{V} \gg 1$

- Baixas temperaturas e/ou altas densidades
- Comprimento de onda de de Broglie é muito maior que a separação média entre as partículas \Rightarrow efeitos quânticos importantes.
- λ também depende da massa ($\sim m^{-1/2}$) \Rightarrow os efeitos quânticos são mais fáceis de detectar para moléculas leves.
- É o H_2 um bom candidato??? No H_2 as interações intermoleculares são fortes \Rightarrow os desvios quânticos ao comportamento do gás ideal são mascarados pelos efeitos das interações...
- É o limite do *gás degenerado*.

Baixas temperaturas / altas densidades: energia de Fermi

- Próximo do zero absoluto, a equação para o número de partículas escreve-se

$$\lambda^3 \frac{N}{V} = f_{3/2}(z) \simeq \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log z)^{3/2}$$

- Como

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m k T} \right)^{1/2}$$

vem,

$$z \simeq \exp\left(\frac{\epsilon_F}{kT}\right)$$

- ... onde ϵ_F é a *energia de Fermi* ($\equiv \mu$ quando $T \rightarrow 0$),

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (6\pi^2 n)^{2/3} \quad ; \quad n = \frac{N}{V}$$

Números de ocupação e energia de Fermi

- Próximo do zero absoluto, os números de ocupação são

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{z^{-1} \exp(\beta E_p) + 1} \simeq \frac{1}{\exp[\beta (E_p - \epsilon_F)] + 1}$$

- No limite $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$), $\exp[\beta (E_p - \epsilon_F)]$ tende para zero ou para infinito, se $E_p < \epsilon_F$ ou $E_p > \epsilon_F$, respectivamente!

$$\langle n_p \rangle_{T=0} = \begin{cases} 1 & , \text{ se } E_p < \epsilon_F \\ 0 & , \text{ se } E_p > \epsilon_F \end{cases}$$

- ⇒ Todos os níveis abaixo da energia de Fermi estão ocupados; todos os níveis acima da energia de Fermi estão desocupados!
- O resultado interpreta-se imediatamente à luz do princípio de exclusão de Pauli.

Energia de Fermi (cont.)

- No espaço dos momentos, as partículas preenchem uma esfera de raio p_F , designada por *superfície de Fermi*.
- Nos slides anteriores esteve implícito que os estados não eram degenerados... (onde?)
- Se houver estados degenerados (por exemplo $g = 2s + 1$ para partículas de spin s), vem

$$\frac{P}{kT} = \frac{g}{\lambda^3} f_{5/2}(z) \quad ; \quad \frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda^3} f_{3/2}(z)$$

- A expressão para a energia de Fermi vem corrigida,

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{2/3}$$

Comportamento a baixas temperaturas

- Usamos as expressões de Sommerfeld para $f_{3/2}$ e $f_{5/2}$:

$$f_{5/2}(z) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\log z)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} (\log z)^{-2} \dots \right]$$

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

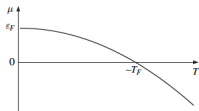
- Os termos de primeira ordem obtêm-se todos facilmente 😊
[e correspondem ao caso limite $T = 0$]
- A aproximação seguinte é bem mais difícil...
- O parâmetro de expansão é kT/ϵ_F

Baixas temperaturas: níveis de ocupação

- Resulta:

- Substituindo $f_{3/2}$ na equação de N/V ,

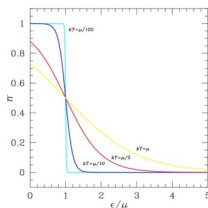
$$\mu = kT \log z = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$$



- Usamos este μ na expressão dos níveis de ocupação,

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(E_p - \mu)] + 1}$$

O desvio em relação à função de degrau é da ordem de kT .



Baixas temperaturas: energia interna e pressão

- Resulta (cont.):

- Substituindo $f_{5/2}$ e $f_{3/2}$ na equação de U ,

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5}(kT \log z) \left[1 + \frac{\pi^2}{2}(\log z)^{-2} + \dots \right]$$

- Substituindo $kT \log z$ na expressão anterior,

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

O primeiro termo é a energia do estado fundamental do gás de Fermi.

- A pressão é dada por

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{5} n \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$$

Baixas temperaturas: pressão e C_V

- Sobre a pressão a $T = 0$:
 - Mesmo ao zero absoluto, a pressão é diferente de zero.
 - É um fenómeno quântico, designado por “movimento do ponto zero” (*zero-point motion*).
 - A energia interna também é diferente de zero
- Capacidade calorífica:
 - Derivando a expressão de U ,

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\epsilon_F} + \dots$$

- Quando $T \rightarrow 0$, $C_V \rightarrow 0$ (3ª lei da termodinâmica!)
- Quando $T \rightarrow \infty$, $C_V \rightarrow \frac{3}{2}Nk$ (limite clássico!)
- Quando T é próximo de zero, $C_V \propto T$.

Capacidade calorífica C_V

- O comportamento linear com T para baixas temperaturas é típico dos sistemas de Fermi:
 - quando T aumenta a partir de 0, algumas partículas são excitadas para níveis $E_p > \epsilon_F$;
 - as partículas com energias da ordem de $\epsilon_F - kT$ são excitadas para a região $\epsilon_F + kT$;
 - o número de partículas excitadas é da ordem de $(kT/\epsilon_F)N$
 - A energia total de excitação é da ordem de $\Delta U \sim (kT/\epsilon_F)NkT$;
 - Onde $C_V \sim (kT/\epsilon_F)Nk$.

Sistemas muito diferentes podem estudar-se a partir do gás de Fermi! Alguns exemplos são:

- Paramagnetismo (Pauli)
- Diamagnetismo (Landau)
- Estrelas anãs brancas (ver teste de 13/5/2011)
- Modelo estatístico do átomo
- Gás de electrões nos metais
- Emissão termiónica e efeito fotoeléctrico.
- Fusão inercial
- Efeito de Hall quântico
- Gás de Fermi ultra-relativista (ver exercício 2. do teste de 28/5/2014)