

Aula 12 – Metais e o gás de elétrons

Prof. Luis Gregório Dias

Sumário

Introdução	1
O gás de elétrons livres em 1D.	1
Condições de contorno periódicas.....	2
Preenchimento dos níveis de energia.....	4
Expressão geral da Energia de Fermi.....	5
Densidade de estados	6
Gás de elétrons conectado a um reservatório térmico.....	8
Comparação com o caso 3D	10
O que veremos a seguir:	11

Introdução

Nesta aula, falaremos sobre o gás de elétrons livres e como este modelo pode ser usado na descrição de [metais](#). Veremos que o gás de elétrons pode ser visto como um modelo de uma banda parcialmente preenchida, em que não há um gap de energia entre os estados preenchidos e os estados vazios. Apresentaremos os cálculos da energia de Fermi e da densidade de estados em 1D e comentaremos como estes os resultados são generalizados para o caso mais realístico de três dimensões espaciais.

O gás de elétrons livres em 1D.

No caso de partículas livres em uma dimensão espacial, o Hamiltoniano inclui apenas o termo de energia cinética de modo que a Equação de Schrödinger fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) \Rightarrow \boxed{\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = -k^2\Psi(x)} \quad \left\{ \begin{array}{l} k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{array} \right.$$

Equação 1

As soluções serão ondas planas na forma $\Psi(x) = Ae^{ikx}$, onde A é uma constante de normalização, como mostrado a seguir:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\Psi(x)}{dx} = ikAe^{ikx} = ik\Psi(x) \\ \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = (ik)^2Ae^{ikx} = -k^2\Psi(x) \quad \text{C.Q.D.} \end{array} \right.$$

Equação 2

Note que as soluções são também são auto-estados do operador *momento linear*. Na representação de coordenadas, o operador momento linear é proporcional à derivada em x , na forma $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ de modo que $\hat{p}\Psi(x) = \hbar k \Psi(x)$. Desta forma, fica clara a relação entre a energia E e o auto-valor do momento linear $p = \hbar k$ na forma $E = \frac{p^2}{2m}$.

Condições de contorno periódicas

A solução de onda plana $\Psi_k(x) = Ae^{ikx}$ leva a uma densidade de probabilidade constante $|\Psi_k(x)|^2 = |A|^2$. A integral de $|\Psi(x)|^2$ em uma região tem um significado físico bem estabelecido que é a probabilidade de se encontrar a partícula nesta região.

Logo, é necessário limitar a região a um comprimento L . Isto porque caso o espaço seja ilimitado, a probabilidade de se encontrar a partícula livre seria “infinita” se integrada no espaço inteiro, o que é um resultado não-físico.

Esta delimitação do domínio das soluções da Eq. de Schrödinger equivale a impor condições de contorno para a solução $\Psi_k(x)$, que levam à quantização das energias possíveis. Estas condições de contorno podem impor, por exemplo, que a função de onda seja nula para $x < 0$ e $x > L$, que são chamadas condições de contorno tipo “parede rígida”.

Aqui vamos fazer algo diferente e impor **condições de contorno periódicas** para $\Psi_k(x)$. Isto equivale a considerar que o espaço é dividido em “cópias” das regiões de comprimento L , como mostrado na figura abaixo.

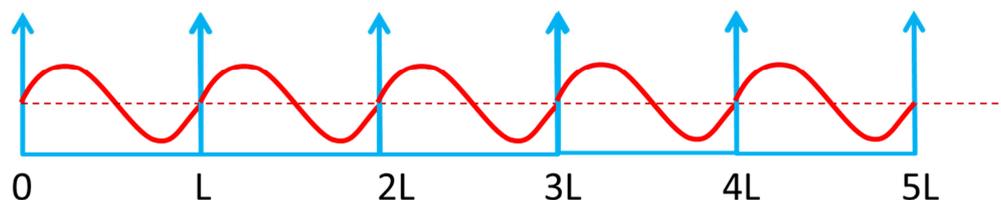


Figura 1: Condições de contorno periódicas $\Psi_k(x + L) = \Psi_k(x)$.

Matematicamente, a condição de contorno periódica implica que $\Psi_k(x)$ deve obedecer a seguinte condição:

$$\Psi_k(x + L) = \Psi_k(x)$$

Equação 3

Sendo $\Psi_k(x) = Ae^{ikx}$, temos $\Psi_k(x + L) = Ae^{ikx}e^{ikL}$. Ou seja:

$$\Psi_k(x + L) = e^{ikL}\Psi_k(x)$$

Equação 4

Para satisfazer as condições de contorno, o lado direito da Equação 3 deve ser igual ao da Equação 4 de modo que necessariamente devemos ter:

$$e^{ikL} = 1 \Rightarrow k_n L = 2n\pi \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Equação 5

que é uma condição de **quantização da energia**, já que, como visto na Equação 1, temos:

$$E(k_n) = \frac{\hbar^2(k_n)^2}{2m} = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2mL^2}n^2$$

Equação 6

A Figura 2 abaixo mostra o gráfico de $E(k_n)/E_0$ versus k_n , onde $E_0 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$. Note a quantização dos níveis devido à condição periódica de contorno.

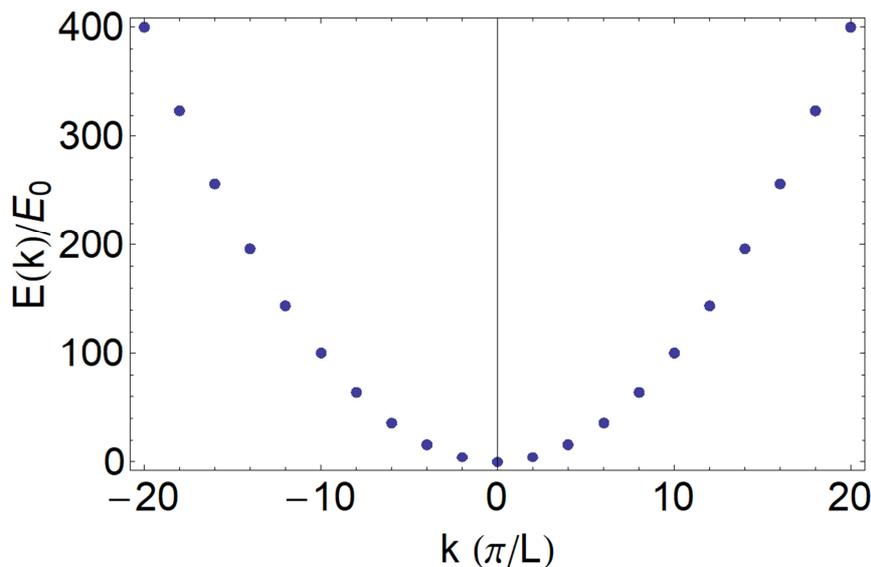


Figura 2: Quantização dos níveis de energia do gás de elétrons livres em 1D.

Preenchimento dos níveis de energia

Na última aula (Aula 11), vimos que a função de onda de partículas em potenciais periódicos é descrita pelo Teorema de Bloch e que o sistema apresenta **bandas de energia**.

Em um certo sentido, o modelo de elétrons livres apresenta estas características. No caso de condições periódicas de contorno, a função de onda obedece à condição do Teorema de Bloch $\Psi_k(x + L) = e^{ikL}\Psi_k(x)$ com a condição adicional de que $e^{ikL} = 1$ o que leva à quantização de k . A energia depende de k_n na forma dada pela Equação 6 acima $E(k_n) = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2mL^2}$ de modo que o modelo é de **apenas uma banda**.

Com isto, o preenchimento dos estados sempre vai deixar esta única banda semi-preenchida (mesmo que com energias de Fermi altas), como mostra a Figura 3 abaixo. Desta forma, podemos dizer que um sistema de vários elétrons livres (chamado de “gás de elétrons livres”) tem a característica de um **metal** em relação ao preenchimento de bandas (vide Aula 11).

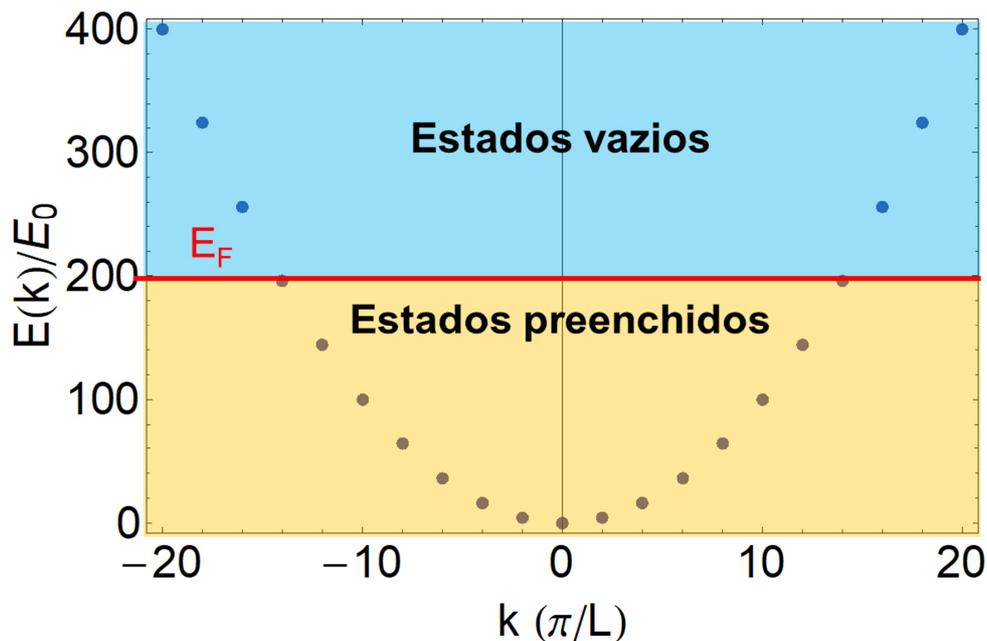


Figura 3: Exemplo de preenchimento da única banda do modelo de elétrons livres

Mas como a energia de Fermi depende do número de elétrons? Vamos fazer um exemplo de preenchimento com $N=10$ elétrons, como mostrado na Figura 4.

Começamos preenchendo o estado de energia mais baixa ($n=0$) com dois elétrons (um com spin para cima e outro com spin para baixo). A seguir, temos dois estados com energias iguais (dados por $k_{\pm 1} = \pm 2\pi/L$ ou $E(k_{\pm 1}) = \frac{4\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$), que comportarão outros 4 elétrons. Por fim, os últimos quatro elétrons restantes serão acomodados

nos estados com $k_{\pm 2} = \pm 4\pi/L$ ou $E(k_{\pm 2}) = \frac{16\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$. Esta será a **energia de Fermi** do sistema. No caso, coincide com a energia do último estado preenchido.

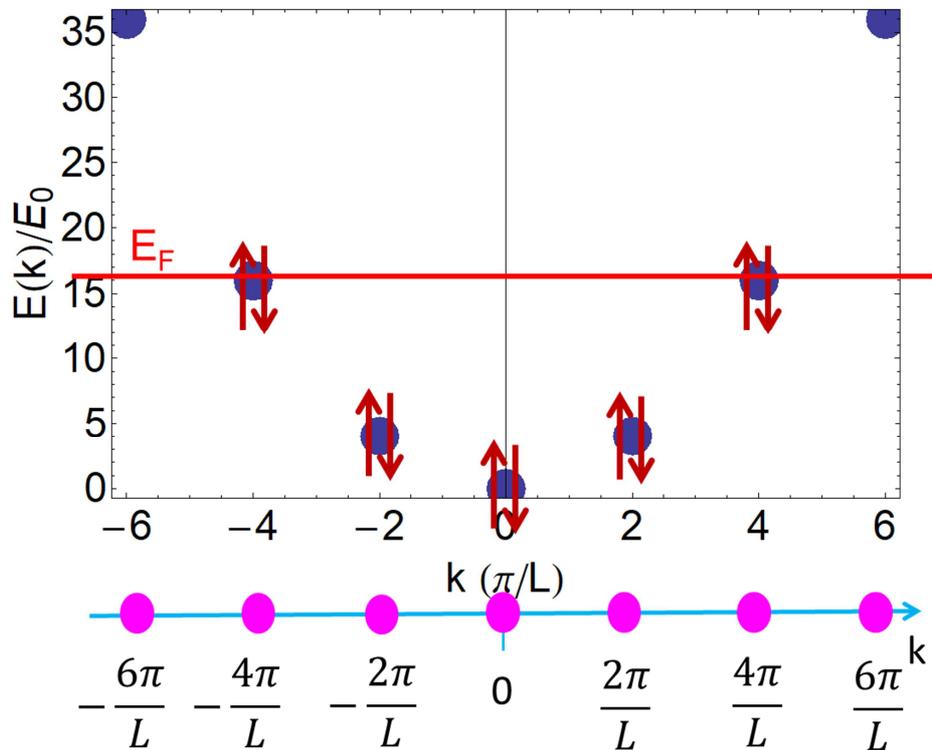


Figura 4: Preenchimento da banda com $N=10$ elétrons.

Expressão geral da Energia de Fermi

No exemplo acima, vimos que, para $N=10$ elétrons é dada por $E_F(N = 10) = \frac{16\hbar^2\pi^2}{2mL^2}$. Mas qual será a expressão de $E_F(N)$ para um N qualquer?

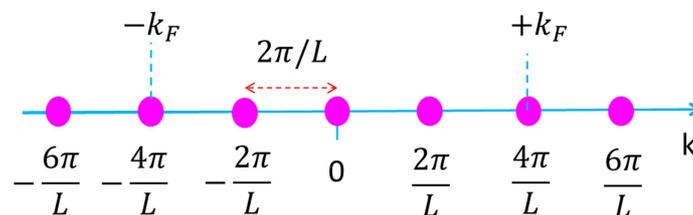


Figura 5: Estados k_n separados por $2\pi/L$.

Para isto, podemos definir k_F tal que:

$$E_F = \frac{\hbar^2 (k_F)^2}{2m}$$

Equação 7

de modo que k_F será o valor de k do último nível ocupado (vide Figura 5 acima). Por simplicidade, vamos considerar o caso em que o último estado está completamente preenchido.

Se temos N elétrons e o último estado está completamente preenchido, o número de estados preenchidos será $\frac{2k_F}{(2\pi/L)} + 1$, já que os estados estão distribuídos em uma linha de comprimento $2k_F$ e a separação entre dois estados é $2\pi/L$, como mostra a Figura 5 (o "+1" dá conta do estado em $k=0$).

Assim, o número N de elétrons será igual duas vezes o número de estados preenchidos (já que cabem dois elétrons por estado) e podemos encontrar k_F através da relação:

$$N = 2 \times \left(\frac{2k_F}{2\pi/L} + 1 \right) \Rightarrow k_F = \frac{\pi (N - 2)}{2L}$$

Logo, a energia de Fermi para um sistema de N elétrons com o último estado preenchido é:

$$E_F = \frac{(N - 2)^2 \hbar^2 \pi^2}{4 \cdot 2mL^2} \quad \text{no limite} \quad E_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m} n^2$$

$N \gg 1$

Equação 8

onde $n=N/L$ é a densidade de elétrons. Vemos então que, para N grande, a energia de Fermi varia com o quadrado da densidade de elétrons em 1D. Isto é um resultado importante e voltaremos a este ponto mais à frente.

Densidade de estados

Como mostramos na Equação 6 acima, a energia de um dado estado de índice n cresce com n^2 . Desta forma, a separação em energia entre dois níveis sucessivos $E(k_{n+1}) - E(k_n)$ é maior quanto maior a energia $E(k_n)$. Isto é ilustrado na Figura 6 abaixo: para energia mais altas, o espaçamento entre os estados é maior.

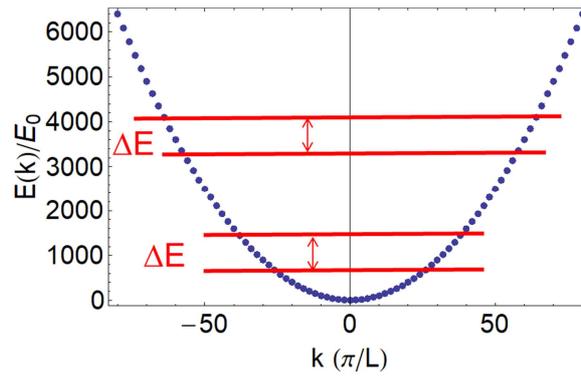


Figura 6

Isto mostra que os níveis não estão igualmente distribuídos em regiões de energia. Podemos fazer a pergunta:

Dada uma energia E , quantos estados temos entre E e $E + \Delta E$?

Para responder a esta pergunta, primeiramente fixamos uma energia $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ e calculamos o número de estados $N_{st}(E)$ que existem entre $-k$ e $+k$. Como dois estados estão separados por $2\pi/L$, teremos (vide Figura 5):

$$(N_{st} - 1) \times \frac{2\pi}{L} = 2k$$

Equação 9

de modo que

$$N_{st} = \frac{L}{\pi} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} E^{1/2} + 1$$

Equação 10

onde o “+1” corresponde ao estado com $E=0$.

Podemos agora ver como varia o número de estados N_{st} dada uma variação ΔE na energia. Diferenciando, temos:

$$\frac{\Delta N_{st}}{\Delta E} = \frac{L}{\pi} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{1}{2} E^{-1/2}$$

Equação 11

Isto nos leva à [densidade de estados](#) $\rho_{1D}(E)$, dada por:

$$\Delta N_{st} = \rho_{1D}(E) \Delta E$$

Equação 12

ou seja:

$$\rho_{1D}(E) = \frac{L\sqrt{2m}}{h} E^{-1/2}$$

Equação 13

Vemos que $\rho_{1D}(E)$ **decrece com a energia**, o que implica que teremos menos estados por unidade de energia para energias mais altas.

Este comportamento é uma particularidade do caso 1D. Em 3D, o número de estados cresce mais rápido que $E^{1/2}$ por conta do fato de o “grid” de pontos no espaço k não formar uma linha (como mostra a Figura 5) mas sim um cubo (ou uma esfera). Com isso, a densidade de estados em 3D cresce com a energia e teremos mais estados por unidade de energia para energias mais altas. Comentaremos mais sobre isso à frente.

Gás de elétrons conectado a um reservatório térmico

Para finalizar nossa discussão sobre o gás de elétrons, vamos considerar o caso em que o sistema de elétrons livres está em contato com um reservatório térmico à uma temperatura T . Neste caso, os elétrons vão obedecer à **distribuição de Fermi-Dirac**. Para relembrar este conceito, sugiro ver (ou rever) a Aula 26 do curso de Física Quântica: <https://www.youtube.com/watch?v=lzeZNwGATnw>

Em linhas gerais, a distribuição de Fermi-Dirac nos diz que a ocupação média de um estado de energia ε em um gás de férmions conectados a um reservatório térmico de temperatura T e potencial químico μ é dada por:

$$f_D(\varepsilon, T, \mu) = \frac{1}{(e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1)}$$

Equação 14

A Figura 7 abaixo mostra o gráfico da distribuição de Fermi-Dirac para $T=0$ e para T diferente de zero mas pequeno em relação a μ .

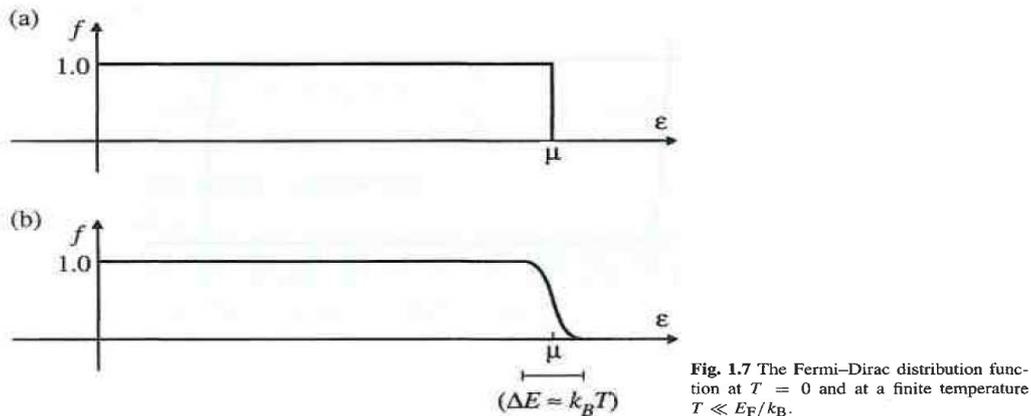


Figura 7: Distribuição de Fermi-Dirac. Retirado de ..

Notamos que o valor máximo desta distribuição é 1 e os estados com energia ϵ muito menor que μ ($\epsilon \ll \mu$) tem ocupação média máxima. Ou seja, são **estados preenchidos** por férmions. Já os estados com $\epsilon \gg \mu$ tem ocupação média próxima de zero. São **estados vazios**. No caso de $T=0$, vemos ocorre uma abrupta queda na ocupação de 1 para 0 exatamente em $\epsilon = \mu$. Ou seja, todos os estados com $\epsilon < \mu$ estão ocupados e todos os estados com $\epsilon > \mu$ estão vazios. Já para $T \neq 0$, esta transição é mais suave.

Note que a distribuição de Fermi-Dirac não inclui o spin. Assim, para descrever um gás de elétrons, é necessário multiplicar a ocupação por 2 para incluir o fato que cada estado pode ser ocupado por 2 elétrons (princípio de Pauli).

Se temos um número N fixo de elétrons (ensemble canônico), podemos então calcular N integrando (somando) as ocupações dadas pela distribuição de Fermi-Dirac (incluindo o fator 2 de spin) entre 0 e a energia máxima (no caso, infinito) ponderados pela densidade de estados com energia entre ϵ e $\epsilon + \Delta\epsilon$. A expressão será:

$$N = \underbrace{2}_{\text{spin}} \times \int_0^{\infty} \rho(\epsilon) f_D(\epsilon, T, \mu) d\epsilon$$

Equação 15

Nós já calculamos a densidade de estados para um gás de elétrons em 1D (vide Equação 13). Neste caso, o número N de partículas será dado por:

$$N = 2 \frac{L\sqrt{2m}}{h} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{-\frac{1}{2}}}{(e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1)} d\epsilon$$

Equação 16

A temperatura zero, podemos usar esta expressão para calcular o potencial químico. Como a ocupação é nula para $\varepsilon > \mu(0)$, a integral é limitada para energias entre 0 e $\mu(0)$:

$$N = \frac{L\sqrt{2m}}{\hbar\pi} \int_0^{\mu(0)} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon = \frac{L\sqrt{2m}}{\hbar\pi} 2 [\mu(0)]^{\frac{1}{2}}$$

Equação 17

Invertendo e isolando o potencial químico, obtemos:

$$\mu(T=0) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m} \left(\frac{N}{L} \right)^2$$

Equação 18

Considerando que N/L é a densidade n do gás de elétrons, [esta é exatamente a expressão que obtivemos para a energia de Fermi para \$N \gg 1\$ mostrada na Equação 8](#). Ou seja, para o gás de elétrons, [o potencial químico a temperatura zero corresponde à energia de Fermi](#). Isto está ilustrado na Figura 8 abaixo. Esta identificação do resultado a temperatura zero é tão forte que muitas vezes os termos “potencial químico” e “energia de Fermi” são usados como sinônimos quando estamos nos referindo a metais.

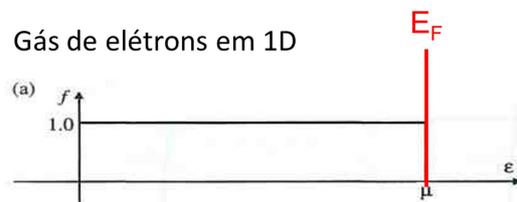


Figura 8: Gás de elétrons em 1D a temperatura zero.

Comparação com o caso 3D

Até aqui, fizemos todos os cálculos considerando apenas uma dimensão espacial (x). Ocorre que os metais são cristais em 3D de modo que as funções de onda e estrutura de bandas devem ser descritas em 3 dimensões (x,y,z). É possível generalizar os resultados de 1D para 2D e 3D (e trataremos disto nos exercícios).

Os cálculos da energia e da densidade de estados no caso 3D tem algumas diferenças qualitativas em relação ao caso 1D, como mostrado na Tabela 1 abaixo:

1D		3D
$E_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m} n^2$		$E_F = \left(\frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{2m} \right) n^{\frac{2}{3}}$
$\rho_{1D}(E) = \frac{L\sqrt{2m}}{h} E^{-1/2}$		$\rho_{3D}(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$

Tabela 1

Notamos que:

- i. Em 3D, a energia de Fermi cresce com a densidade mas com um fator $n^{2/3}$ ao invés de n^2 .
- ii. A **densidade de estados em 3D aumenta com a energia** (é proporcional a $E^{1/2}$) ao invés de decair como no caso 1D ($\sim 1/E^{1/2}$). Esta é uma diferença importante: há mais estados por unidade de energia para energias maiores por conta da maior degenerescência.

Estes dois pontos decorrem do fato de que, em 3D, \vec{k} é um **vetor** com três componentes $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ e a energia é dada $E(k) = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}$. Com isso, há mais possibilidades de degenerescência de estados pois há várias de combinações possíveis de k_x, k_y, k_z que resultam na mesma energia.

Ainda fica a pergunta: o cálculo a “temperatura zero” que fizemos para o potencial químico ainda é válido no caso de temperaturas da ordem da temperatura ambiente (~ 300 K)? Ou seja, o gás de elétrons com $k_B T \ll \mu$ é uma boa aproximação?

A aproximação se justifica pois as energias de Fermi típicas em metais são muito maiores que a energia térmica ambiente. Valores típicos da energia de Fermi em metais são da ordem de alguns elétron-volts (eV).

Tomemos cobre, como exemplo, cuja energia de Fermi é da ordem de 7 eV. Se isto for convertido para energia térmica (dividindo-se pela constante de Boltzmann $k_B = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/K), isto resulta em uma temperatura de mais de 81 mil Kelvin (!), o que é cerca de 270 vezes a temperatura ambiente. Logo, a aproximação $k_B T \ll \mu$ é válida para metais à temperatura ambiente.

O que veremos a seguir:

Na próxima aula falaremos sobre **semicondutores**. Faremos uma visita a um Laboratório do Instituto de Física da USP e aprenderemos mais sobre como são produzidos estes materiais e quais as suas aplicações em dispositivos e na pesquisa em Física. Até a próxima aula!