

Un problema de fermiones

Enunciado

Un gas unidimensional de N electrones libres se encuentra confinado en una muestra de longitud L .

(a) Calcule el logaritmo de la función de partición grancanónica del sistema en función de la temperatura y la fugacidad.

(b) Calcule la energía de Fermi y la energía interna a temperatura nula.

(c) Calcule la energía interna al menor orden no nulo en la temperatura, y a partir de ahí obtenga el calor específico. Expresé sus resultados en función exclusivamente de la temperatura, el número de partículas y la energía de Fermi.

(N_0) ¿Cuál es la dependencia del calor específico a baja temperatura si también tuviera en cuenta la contribución fonónica? La velocidad del sonido c_s es un dato del problema, pero la expresión final no debe contenerla; inclúyala en alguna cantidad relevante.

Ayuda: $\int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$.

(d) Bajo las condiciones del inciso (c), calcule la variación de entropía si la muestra de material varía su temperatura en una cantidad finita ΔT (manteniendo N y L constantes)

Resolución

(a) El logaritmo de la función de partición macrocanónica está dado por

$$\ln(Z_{GC}) = \sum_i \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}), \quad (1)$$

donde i es un estado monoparticular. Los estados de una partícula están rotulados solamente por el momento p , porque la relación de dispersión $\varepsilon_i = \varepsilon(p) = \frac{|p|^2}{2m}$ no depende de las coordenadas ni del espín, por lo cual queda:

$$\ln(Z_{GC}) = \sum_{s,p} \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon_i}) = g_s \sum_p \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon(p)}), \quad (2)$$

siendo $g_s = 2$ la degeneración de espín.

Utilizando el límite semiclassical (o WKB que nos permite sustituir los operadores de posición y momento por variables reales en celdas del espacio de fases cuyo tamaño mínimo está restringido por la relación de incerteza de Heisenberg), llegamos a que:

$$\ln(Z_{GC}) = g_s \int \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon(p)}) \frac{drdp}{h} = \frac{2L}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon(p)}) dp = \frac{4L}{h} \int_0^{\infty} \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon(|p|)}) d|p|, \quad (3)$$

pues la relación de dispersión es una función par.

Haciendo un cambio de variables a la energía se obtiene:

$$\ln(Z_{GC}) \underset{d\varepsilon = \frac{|p|}{m} d|p|}{=} \frac{2L}{h} \sqrt{2m} \int_0^{\infty} \varepsilon^{-1/2} \ln(1 + ze^{-\beta\varepsilon}) d\varepsilon \quad (4)$$

El número medio de electrones y la energía interna están dados, respectivamente, por:

$$\langle N \rangle = \left(\frac{\partial \ln(Z_{GC})}{\partial z} \right)_{\beta, L} = \int_0^{\infty} \underbrace{\frac{2L}{h} \sqrt{2m} \varepsilon^{-1/2}}_{g(\varepsilon)} \underbrace{\frac{1}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon} + 1}}_{n_{FD}(\varepsilon)} d\varepsilon. \quad (5)$$

$$U = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) \varepsilon n_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (6)$$

(b) A $T=0K$ los electrones ocupan estados energéticos hasta la cota máxima dada por la energía de Fermi, ε_F , minimizando la energía interna. De esta forma $n_{FD}(\varepsilon) = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon)$ a temperatura nula, y entonces:

$$\langle N \rangle = \int_0^\infty g(\varepsilon) \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} \underbrace{\frac{2L}{h} \sqrt{2m} \varepsilon^{-1/2}}_{\alpha} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) d\varepsilon \quad (7)$$

$$\langle N \rangle = 2\alpha \varepsilon_F^{1/2} = \frac{4L}{h} \sqrt{2m} \varepsilon_F^{1/2} \Rightarrow \varepsilon_F = \left(\frac{\langle N \rangle}{L} \right)^2 \frac{h^2}{32m} = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m} \quad (8)$$

A esta temperatura la energía interna toma el valor

$$U = \int_0^\infty g(\varepsilon) \varepsilon \theta(\varepsilon_F - \varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{3} \alpha \varepsilon_F^{3/2} = \frac{2}{3} \alpha \varepsilon_F^{1/2} \varepsilon_F \quad (9)$$

$$U = \frac{1}{3} \langle N \rangle \varepsilon_F. \quad (10)$$

(c) Como la temperatura es muy pequeña podemos realizar una expansión de Sommerfeld al orden más bajo no nulo en la temperatura. Como en otras circunstancias usaremos el desarrollo

$$\int_0^\infty d\varepsilon \varphi(\varepsilon) n_{FD}(\varepsilon) \approx \int_0^\mu d\varepsilon \varphi(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d\varphi}{d\varepsilon}(\varepsilon = \mu), \quad (11)$$

donde φ es una función suave en la energía, pero ustedes podrían de manera equivalente expandir en términos de las integrales de Fermi (¡probar de ambas formas!).

Si utilizamos (11) para la ecuación del número medio de partículas llegamos a que:

$$\langle N \rangle = \int_0^\infty \underbrace{g(\varepsilon)}_{\varphi(\varepsilon)} n_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon \approx 2\alpha \mu^{1/2} - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{1}{2} \alpha \mu^{-3/2} \quad (12)$$

$$\langle N \rangle \approx 2\alpha \mu^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \frac{1}{4} \right] \quad (13)$$

$$\underbrace{\frac{\langle N \rangle}{2\alpha}}_{\varepsilon_F^{1/2}} \approx \mu^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right], \quad (14)$$

donde hemos identificado la raíz cuadrada de la energía de Fermi a partir de (8). ¿Qué hacemos ahora? En este tipo de problemas es usual reemplazar el potencial químico por la energía de Fermi en el término que va como $(k_B T/\mu)^2$, pues de otras formas las correcciones serían de orden superior. Haciendo esto, y usando desarrollos del tipo $(1+x)^\eta \approx 1 + \eta x$ para x pequeños, se obtiene:

$$\varepsilon_F^{1/2} \approx \mu^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (15)$$

$$\mu^{1/2} \approx \varepsilon_F^{1/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (16)$$

$$\mu \approx \varepsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad (17)$$

$$\mu \approx \varepsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]. \quad (18)$$

Procediendo de manera similar con la energía interna, resulta:

$$U = \int_0^\infty \underbrace{g(\varepsilon)\varepsilon}_{\varphi(\varepsilon)} n_{FD}(\varepsilon) d\varepsilon \approx \frac{2}{3}\alpha\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{1}{2}\alpha\mu^{-1/2} \quad (19)$$

$$U \approx \frac{2}{3}\alpha\mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (20)$$

$$U \approx \frac{1}{3} \underbrace{2\alpha\mu^{1/2}}_{Ver\ ec.\ (13)} \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (21)$$

$$U \approx \frac{1}{3} \langle N \rangle \left[1 + \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad (22)$$

$$U \approx \frac{1}{3} \langle N \rangle \varepsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (23)$$

Distribuyendo términos y quedándonos sólo con los términos cuadráticos en la temperatura, llegamos finalmente a:

$$U \approx \frac{1}{3} \langle N \rangle \varepsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right], \quad (24)$$

por lo que el calor específico a longitud constante, en estas condiciones, es:

$$c_L^{el} = \frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{L, \langle N \rangle} \approx \frac{\pi^2}{6} k_B \left(\frac{T}{T_F} \right). \quad (25)$$

(N₀) ¡Felicitaciones, has desbloqueado un nuevo inciso! (Que no se incluyó en la evaluación.)

Hay muchas formas de estimar la contribución fonónica al calor específico. Una es calcular el logaritmo de la función de partición en este caso y derivar de éste las expresiones deseadas (como hicimos en el apunte del problema 10 de la guía de estadística de Bose-Einstein); sin embargo, como sabemos que los fonones son cuasipartículas bosónicas de potencial químico nulo, la energía interna del gas de fonones asociado a las vibraciones de esta muestra puede escribirse genéricamente como:

$$U^{red} = U_0 + \sum_r \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_r} - 1} \hbar\omega_r g_r(\omega) d\omega, \quad (26)$$

donde U_0 es la energía de punto cero que no contribuye al calor específico, r es un índice de rama (o de «polarización»), $n_{BE} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_r} - 1}$ es la distribución de Bose-Einstein para este caso y $g_r(\omega)$ la densidad de estados o de modos normales para la rama r . En este caso sólo habría una rama porque estamos en una dimensión.

Para seguir utilizaremos el modelo de Debye, el cual supone que el sólido se comporta como una muestra continua con ramas degeneradas¹ de relación de dispersión $\omega(k) = c_s k$, donde c_s es la velocidad (efectiva en casos más generales) del sonido y $k > 0$. Esto supone reemplazar la densidad de estados verdadera por una densidad de estados de Debye, $g_D(\omega)$, y la existencia de una frecuencia de corte, ω_D , una frecuencia máxima del modelo llamada frecuencia de Debye.

Tenemos así:

$$U^{vib} = U_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \hbar\omega g_D(\omega) d\omega. \quad (27)$$

¹La degeneración implica que en un caso general la suma sobre ramas sea igual al número de ramas acústicas degeneradas, que en este caso es 1 pues estamos en 1D.

¿Cómo calculamos la densidad de modos de Debye, y más en particular la frecuencia de Debye? Pidiendo que el número de modos normales del sistema, que aquí es $1 < N >$, sea igual a la integral de la densidad de estados; es decir:

$$\langle N \rangle = \int_0^{\omega_D} g_D(\omega) d\omega. \quad (28)$$

Ahora bien, contar estados una variable debe ser lo mismo que hacerlo en otra. Si contamos modos rotulándolos por el vector de onda, se tendrá:

$$\langle N \rangle = \sum_k 1 = \sum_k \frac{\Delta k}{\Delta k} \approx \frac{1}{\Delta k} \int_{-k_D}^{k_D} d\bar{k} = \frac{2}{\Delta k} \int_0^{k_D} dk = \frac{L}{\pi} \int_0^{k_D} dk, \quad (29)$$

donde \bar{k} es un vector de onda genérico en 1D y $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$ la separación entre dos vectores de onda 1D permitidos.

Si hacemos un cambio de variables a la frecuencia usando la relación de dispersión dada por el modelo de Debye, obtenemos:

$$\langle N \rangle = \frac{L}{\pi} \int_0^{k_D} dk = \frac{1}{c_s} \frac{L}{\pi} \int_0^{\omega_D} d\omega. \quad (30)$$

¡Comparando con la expresión (28) llegamos a que en 1D la densidad de modos de Debye es constante!

$$g_D(\omega) = \frac{1}{c_s} \frac{L}{\pi}. \quad (31)$$

Es trivial entonces encontrar la frecuencia de Debye integrando (28):

$$\omega_D = \frac{\langle N \rangle}{L} c_s \pi. \quad (32)$$

Derivando la expresión (27) tenemos que la contribución fonónica del calor específico es:

$$c_L^{vib} = \frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{L, \langle N \rangle} = - \frac{k_B \beta^2}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{L, \langle N \rangle} = \frac{k_B \beta^2}{\langle N \rangle} \int_0^{\omega_D} g_D(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} d\omega \quad (33)$$

$$c_L^{vib} = k_B \underbrace{\frac{1}{\langle N \rangle} \frac{1}{c_s} \frac{L}{\pi}}_{1/\omega_D} \int_0^{\omega_D} \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^x - 1)^2} d\omega = k_B^2 \frac{T}{\omega_D} \int_0^{x_D} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = k_B \frac{T}{T_D} \int_0^{x_D} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (34)$$

donde se ha definido $x = \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, por lo que el límite superior de integración es $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{T_D}{T}$. Si la temperatura es baja (esto es $T \ll T_D$), podemos hacer tender el límite superior de la integral a infinito, quedando:

$$c_L^{vib} = k_B \frac{T}{T_D} \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx}_{=\Gamma(3)\zeta(2)=\frac{\pi^2}{3}} \approx \frac{\pi^2}{3} k_B \frac{T}{T_D}. \quad (35)$$

De esta forma tenemos que, a baja temperatura:

$$c_L \approx \frac{\pi^2}{6} k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) + \frac{\pi^2}{3} k_B \left(\frac{T}{T_D} \right). \quad (36)$$

Para resolver este inciso no hubiese estado mal tomar algún camino más expeditivo para determinar la contribución fonónica, por ejemplo haciendo una analogía con el caso 3D: si en éste $C_V^{vib} = 3 \langle N \rangle k_B f_D(x_D)$, donde $3 \langle N \rangle$ es el número de modos normales del sistema y $f_D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$ es la tercera función de Debye, en 1D esperaríamos que

$$C_L^{vib} = 1 \langle N \rangle k_B \frac{1}{x_D} \int_0^{x_D} dx \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}.$$

Si hacemos tender el límite superior de la integral a infinito recuperamos (35).

Tampoco hubiese sido del todo incorrecto decir que el calor específico de los fonones a baja temperatura va como $c_L^{vib} \sim A \left(\frac{T}{T_D}\right)^D$, donde D es la dimensión. Si bien esta dependencia funcional es correcta nos faltaría determinar el factor de proporcionalidad A en 1D; pero al fin y al cabo éste no es más que un número.

(e) Como la entropía es una función de estado, su variación puede calcularse utilizando un proceso reversible que conecte el estado inicial con el final. Por la segunda ley sabemos que

$$TdS = \delta Q_{rev}, \quad (37)$$

y por lo tanto

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T}. \quad (38)$$

A raíz de lo que nos dice el enunciado consideramos como proceso reversible una transformación a longitud constante el la cual la temperatura del sistema varíe en una cantidad finita ΔT . Para la misma $\delta Q_{rev} = \langle N \rangle c_L dT$, y entonces:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{c_L}{T} dT = \frac{\pi^2}{6} \langle N \rangle k_B \left[\left(\frac{\Delta T}{T_F} + 2 \frac{\Delta T}{T_D} \right) \right]. \quad (39)$$

Por supuesto, obviando el aporte fonónico:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{c_L}{T} dT = \frac{\pi^2}{6} \langle N \rangle k_B \frac{\Delta T}{T_F}. \quad (40)$$