

## ECUACION DE ESTADO DE UN GAS DE ELECTRONES LIBRES EN $n$ DIMENSIONES

E. Cetina V.

Centro de Investigación de Materiales, UNAM.

(recibido 18 de agosto 1977)

### ABSTRACT

An  $n$ -dimensional free electron gas confined in a box is studied, - finding its equation of state in the limits of weak and strong degeneracy. The energy and the specific heat of the weak degenerate gas are - calculated.

### RESUMEN

Dada un gas de electrones confinados en una caja  $n$ -dimensional, se encuentra su ecuación de estado en los límites de degeneración débil y fuerte. Se calcula la energía y el calor específico para el gas débilmente degenerado.

### 1. INTRODUCCION

Debido al interés surgido recientemente en el estudio de sistemas metálicos de dimensionalidad restringida<sup>(1)</sup> existe la necesidad de estudiar modelos simples que permitan obtener algunas predicciones con respecto a las propiedades termodinámicas de dichos sistemas. Así, en una publicación reciente<sup>(2)</sup> se presenta un modelo de Debye  $n$ -dimensional en que se calcula la densidad de estados fonónicos, la energía de los fonones y el calor específico de la red en el límite de temperaturas bajas. La similitud entre este problema y el de un gas de electrones en una caja  $n$ -dimensional, en lo que respecta a la ecuación de onda que describe a ambos sistemas, indujo al estudio de un gas de electrones<sup>(3)</sup> donde se obtiene la densidad de estados, la energía y el calor específico en el límite de temperaturas bajas. La necesidad de tomar en cuenta el Principio de Exclusión de Pauli para el gas de electrones provoca, como es de esperarse, interesantes diferencias entre este sistema y el gas de fonones.

En este trabajo presentamos la obtención de la ecuación de estado para el gas de electrones, analizando los casos de degeneración débil y degeneración fuerte. La distinción entre un caso y otro surge cuando consideramos la longitud de onda de de Broglie asociada con las partículas del gas y su relación con la indistinguibilidad de las mismas.

## 2. GAS DEBILMENTE DEGENERADO

Los niveles energéticos  $\epsilon$  accesibles a un electrón de masa  $m$ , en un hipercubo  $n$ -dimensional de volumen  $V$  son

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/n}} \sum_{r=1}^n s_r^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/n}} s^2$$

donde  $s^2 = \sum_{r=1}^n s_r^2$  es un entero. Usando este resultado se obtiene una expresión para la presión  $P$ , pues

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial V} = -\frac{2}{n} \frac{\epsilon}{V} \quad (1)$$

y, como

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right),$$

se tiene que la presión, en términos de la energía total  $E$  del sistema es, tomando el promedio pesado de las derivadas que aparecen en (1),

$$P = \frac{1}{V} \frac{2}{n} \frac{\int \epsilon \exp\left(-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/n} kT}\right) d\epsilon}{\int \exp\left(-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/n} kT}\right) d\epsilon} = \frac{2}{n} \frac{E}{V} \quad (2)$$

La energía y el número de partículas  $N$  para el gas de electrones se obtiene de la expresión general<sup>(3)</sup>

$$I = 2A_n \int_0^\infty \phi(E) \{\exp[\beta(E-\mu)] + 1\}^{-1} dE \quad (3)$$

en donde

$$A_n = \frac{V}{(2\pi^{1/2})^n} \frac{1}{\Gamma(n/2)} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)^{n/2},$$

$\beta = 1/k_B T$ ,  $\mu$  es el potencial químico y  $\Gamma(n/2)$  es la función gama. Si  $\phi(E) = E^{n/2}$ ,  $I$  equivale a la energía y si  $\phi(E) = E^{(n/2)-1}$ ,  $I$  equivale a  $N$ . Sustituyendo el desarrollo exacto<sup>(4)</sup>.

$$\exp[\beta(E-\mu) + 1]^{-1} = \frac{\exp(-\beta E)}{\exp(-\beta\mu)} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \exp(-m\beta\mu) \exp(-m\beta E)$$

en (3), con  $\phi(E) = E^{(n/2)-1}$ , se obtiene que

$$\begin{aligned} N &= 2A_n \exp(-\beta\mu) \int_0^{\infty} E^{(n/2)-1} dE \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m z^{-m} \exp[-(m+1)\beta E] \\ &= 2A_n \frac{\Gamma(n/2)}{\beta^{n/2}} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m z^{-(m+1)} (m+1)^{-(n/2)}; \end{aligned} \quad (4)$$

en donde  $z = e^{-\beta\mu}$ . Análogamente

$$E = 2A_n \frac{1}{\beta^{(n/2)+1}} \sum_m (-1)^m z^{-(m+1)} (m+1)^{-(1+(n/2))} \quad (5)$$

Al realizar el cálculo que conduce a (4) es necesario considerar integrales del tipo

$$I_{(n/2)-1}(\nu) = \int_0^{\infty} E^{(n/2)-1} e^{-\nu E} dE = \frac{1}{\nu^{n/2}} \Gamma(n/2)$$

y para el cálculo de  $E$  se considera  $I_{n/2}(\nu) = \frac{d}{d\nu} I_{(n/2)-1}(\nu)$  (5)

Para encontrar la ecuación de estado eliminamos  $z$  de (4) y (5) y sustituimos  $E$  en función de  $N$  en la ecuación (2). Esto nos permitirá encontrar la ecuación de estado en términos del parámetro  $y_n$  definido por

$$y_n = \frac{\beta^{n/2} N}{A_n \Gamma(n/2)} \quad (6)$$

y conocido como parámetro de degeneración, (cuando  $y_n \ll 1$ , que es el caso que consideraremos en esta sección, se dice que el gas está débilmente degenerado), para ello, notamos que (4) expresa a  $\rho = N/V$  como una serie de potencias en  $z^{-1}$ , de modo que podemos proponer la siguiente expresión para  $z^{-1}$  en términos de  $\rho$  <sup>(6)</sup>,

$$z^{-1} = a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots$$

Esta expresión sustituida en (4) conduce a

$$\rho = \frac{2A_n \Gamma(n/2)}{\beta^{n/2} V} \left[ (a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots) - \frac{1}{2^{n/2}} (a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots)^2 + \dots \right],$$

por lo que, al igualar coeficientes con misma potencia de  $\rho$ , tenemos

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{\beta^{n/2} V}{2A_n \Gamma(n/2)}, \\ a_2 &= \frac{1}{2^{n/2}} \frac{\beta^{n/2} V^2}{4A_n^2 [\Gamma(n/2)]^2}, \\ a_3 &= 2^{1-(n/2)} a_1 a_2 + a_1^3 3^{-(n/2)}, \text{ etc.} \end{aligned}$$

Estas identificaciones nos permiten obtener que

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{n}{2} k_B T \left\{ 1 + \frac{\rho \beta^{n/2} V}{2^{(n/2)+2} A_n (n/2)} + \frac{\rho^2 \beta^n V^2}{2^{(n/2)} A_n^2 [\Gamma(n/2)]^2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\rho^2 \beta^n V^2}{3^{(n/2)+1} A_n^2 [\Gamma(n/2)]^2} + \dots \right\} \\ &= \frac{n}{2} k_B T \left\{ 1 + 2^{-(n/2)-2} y_n + [2^{-(n+2)} + 3^{-(n/2)-1}] y_n^2 + \dots \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

y usando (2) tenemos que la ecuación de estado del gas es

$$PV = Nk_B T \left\{ 1 + 2^{-(n/2)-2} y_n + [(2^{-n/4}) + 3^{-(n/2)-1}] y_n^2 + \dots \right\} \quad (8)$$

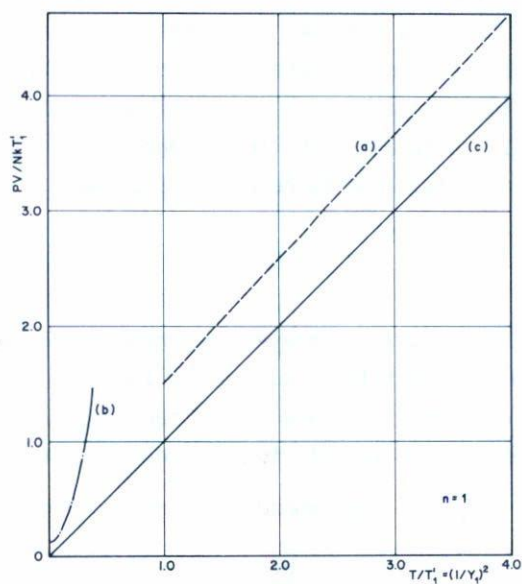


Fig. 1a. Isócoras de un gas unidimensional de electrones libres en los límites (a) de degeneración débil y (b) de degeneración fuerte, en comparación con la de un gas clásico (c).

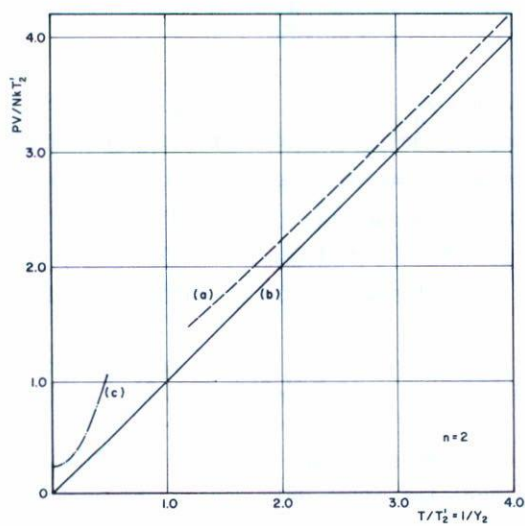


Fig. 1b. Isócoras de un gas bidimensional. Casos débilmente degenerados (a), fuertemente degenerado (b), y clásico (c).

La ecuación (8), válida para el caso del gas débilmente degenerado, pues consideramos sólo términos lineales y cuadráticos en  $y_n$ , representa correcciones para el gas de electrones en relación con la ecuación de estado de un gas clásico, de partículas distinguibles, que obedece la estadística de Maxwell - Boltzmann. Es interesante notar que, de la expresión (8), podemos concluir que la ecuación de estado

$$PV = Nk_B T$$

se cumple para el gas clásico, independientemente de la dimensión.

El parámetro  $y_n$  está relacionado con la longitud de onda de de Broglie  $\lambda_n$  asociada con los electrones que forman el gas. En efecto, al escribir  $\lambda_n$  en términos de la velocidad promedio  $u_n$  de los electrones -- [ $u_n = \frac{\Gamma[(n+1)/2]}{\Gamma(n/2)} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2}$ , ver apéndice] , se tiene que

$$\lambda_n = \lambda_0 \frac{\Gamma(n/2)}{\Gamma[(n+1)/2]}$$

donde  $\lambda_0 = \hbar / (2mk_B T)^{1/2}$  es una longitud de onda de de Broglie independiente de la dimensión. Por lo tanto,

$$y_n = \frac{N}{V} \frac{1}{\pi^{n/2}} \lambda_0^n ;$$

y es claro que, cuando  $y_n \ll 1$ ,  $\lambda_0 \ll \left(\frac{\pi^{1/2}}{\rho^{1/n}}\right)$ ; es decir,  $\lambda_0$  es mucho menor que la distancia  $r_0$  de separación entre las partículas,  $r_0 \sim \rho^{-(1/n)}$ , y éstas pueden tratarse como distinguibles, de modo que la ecuación de estado (7) refleja propiedades muy parecidas a las de un gas de partículas que obedecen estadística de Maxwell - Boltzmann.

Partiendo de (8) obtenemos, para el calor específico

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{n}{2} N k_B \{1 + 2^{-(n/2)-3} (2-n) y_n + [2^{-(n+2)} + 3^{-(n/2)-1}] (1-n) y_n^2 + \dots\} \quad (9)$$

Las figuras 1 a, b y c muestran las gráficas de  $PV/Nk_B T'$  contra  $T/T'_n$  a volumen constante para los casos  $n=1, 2$  y  $3$ . El parámetro  $T'_n = N^{2/n} / \{A_n^{2/n} [\Gamma(n/2)]^{2/n} k_B\}$  está relacionado con  $y_n$  a través de la expresión  $y_n = (T'_n/T)^{n/2}$ . En la figura se muestra el comportamiento en ambos lí-

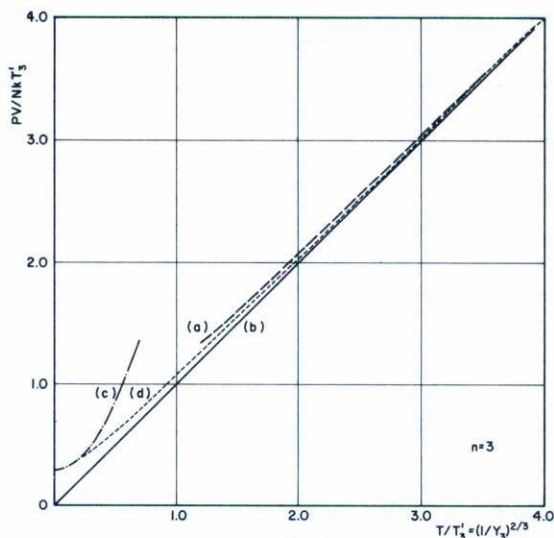


Fig. 1c. Isócoras de un gas tridimensional. (a) débilmente degenerado, (b) fuertemente degenerado, (c) clásico, y (d) ajuste numérico.

mites de degeneración, y el caso para el gas clásico; el gas fuertemente degenerado será tratado en la próxima sección. Para trazar las curvas completas es necesario recurrir a análisis numérico pues no existe una expresión analítica en la región en que el gas no es ni fuertemente ni débilmente degenerado. Uno de estos análisis<sup>(7)</sup> nos ha permitido, mediante una adecuada interpolación, trazar la curva completa para  $n=3$ , como aparece en la figura 1c; no hemos hallado análisis similares para  $n=1$  y  $2$ . Las figuras 2a, b y c presentan las gráficas de  $C_v/nkT_n^2$  contra  $T/T_n^2$  para los casos  $n=1, 2$  y  $3$ . Notamos que cuando  $T \rightarrow \infty$   $C_v \rightarrow \frac{n}{2} R$  por mol, de acuerdo con la ley de Dulong - Petit. Para  $n=2$  el término que representa las correcciones con respecto al gas clásico es aquél en  $y_n^2$ , ya que el término lineal se anula. En general, para  $y_n \ll 1$ , en los tres casos se presentan pequeñas desviaciones con respecto al gas clásico, como era de esperarse, dada la forma general de la ecuación de estado (8).

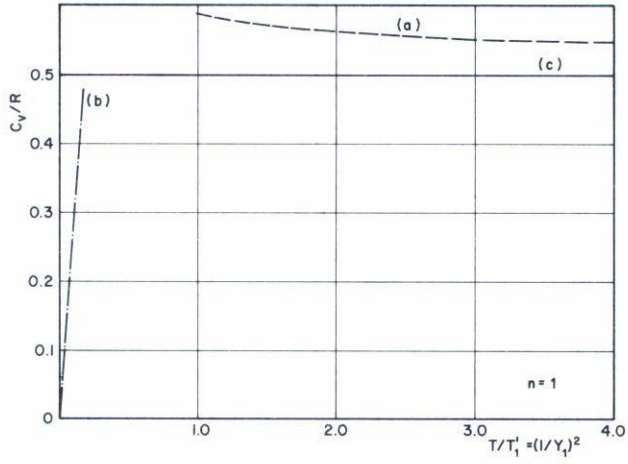


Fig. 2a. Calor específico para el gas unidimensional. (a) débilmente degenerado, (b) fuertemente degenerado, (c) clásico.

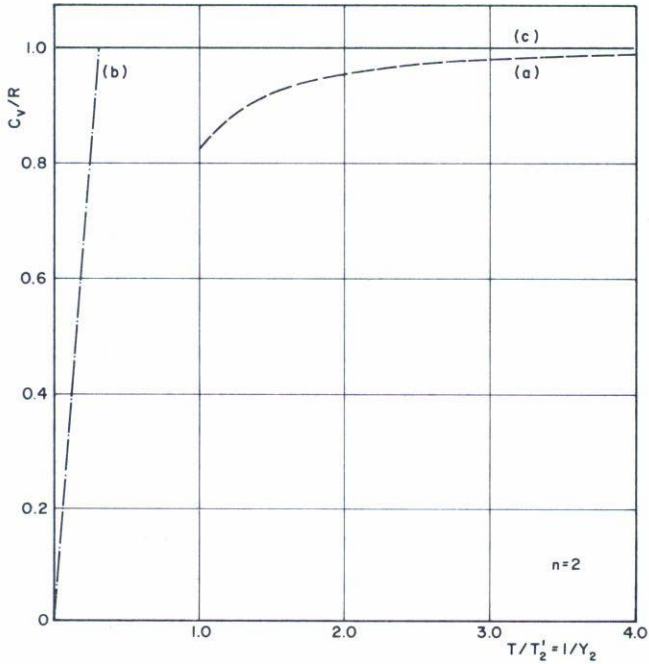


Fig. 2b. Calor específico para el gas bidimensional. (a) débilmente degenerado, (b) fuertemente degenerado, (c) clásico.



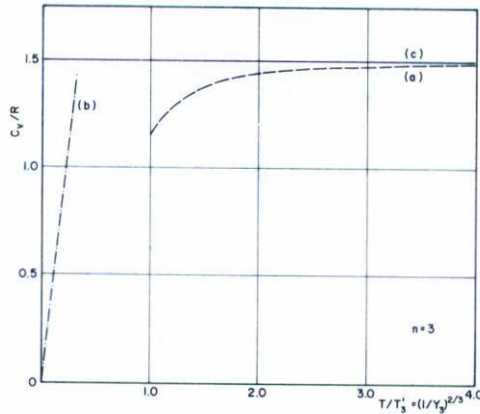


Fig. 2c. Calor específico para el gas tridimensional. (a) débilmente degenerado, (b) fuertemente degenerado, (c) clásico.

### 3. GAS FUERTEMENTE DEGENERADO

Cuando el parámetro de degeneración no es pequeño, la expresión (8) no es válida, es necesario realizar un tratamiento diferente y es posible hallar expresiones aproximadas sólo en el límite de temperaturas bajas. Para evaluar las integrales que aparecen en (3) en el límite que nos interesa se realiza un desarrollo en serie convencional, que ha sido generalizado a  $n$  dimensiones<sup>(3)</sup>, obteniéndose

$$N = \frac{4A}{n} \mu^{n/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{24} n(n-2) \mu^{-2} \beta^{-2} + \frac{7\pi^4}{11520} n(n-2)(n-4)(n-6) \mu^{-4} \beta^{-4} + \dots \right] \quad (10)$$

y

$$E = \frac{4A}{n+2} \mu^{(n/2)+1} \left[ 1 + \frac{n(n+2)}{24} \pi^2 \mu^{-2} \beta^{-2} + \frac{7\pi^4}{11520} (n+2)n(n-2)(n-4) \mu^{-4} \beta^{-4} + \dots \right] \quad (11)$$

Para  $T = 0$  estas expresiones se reducen a

$$N(0) = \frac{4}{n} A E_F^{n/2}$$

$$E(0) = \frac{4}{n+2} E_F^{(n/2)+1}$$

donde  $E_F$  es el valor del potencial químico a temperatura cero, dado por <sup>(3)</sup>

$$E_F = \left( \frac{nN}{4A} \right)^{2/n} \quad (12)$$

Usando (10), (11) y (12) se tiene que la energía es, a segundo orden de aproximación en  $T$

$$E = \frac{n}{n+2} N E_F \left[ 1 + \frac{\pi^2}{12} (n+2) \beta^{-2} E_F^{-2} \right]$$

y, para la ecuación de estado

$$PV = \frac{2}{n} E = \frac{2N}{n+2} E_F \left[ 1 + \frac{\pi^2}{12} (n+2) \beta^{-2} E_F^{-2} \right]$$

El resultado aquí obtenido para  $n=3$  concuerda cualitativamente con el reportado en la literatura <sup>(8)</sup> y representa correcciones cuantitativas del mismo, según podemos concluir mediante el análisis numérico mencionado <sup>(7)</sup>, ver figura 1c. Para el calor específico se obtiene <sup>(3)</sup>

$$C_V = \frac{2}{3} \pi^2 A_n E_F^{(n/2)-1} k_B^2 T,$$

en donde se ve que el calor específico varía linealmente con  $T$ , independientemente de la dimensión.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha encontrado la ecuación de estado de un gas de electrones  $n$ -dimensional en los casos de degeneración débil y fuerte. Para el caso del gas débilmente degenerado se ha encontrado que la ecuación de estado revela pequeñas diferencias con respecto a un gas clásico de Maxwell-Boltzmann, mientras que la ecuación de estado de un gas clásico es  $PV = Nk_B T$ , independientemente de la dimensionalidad. Se ha definido una longitud de onda térmica  $n$ -dimensional en la que la dimensionalidad contribuye sólo con un factor numérico, que multiplica a la expresión adimensional  $\lambda_0$ . La expresión hallada para el calor específico comprueba el comportamiento anterior y tiende claramente al valor predicho por la ley de -  
Dulong - Petit.

Para degeneraciones fuertes las expresiones halladas para la ecuación de estado concuerdan cualitativamente con las reportadas en la literatura<sup>(8)</sup> y representan una pequeña corrección cuantitativa. Como se había reportado anteriormente, el calor específico varía linealmente con la temperatura, independientemente de la dimensión.

#### AGRADECIMIENTO

Agradezco al Dr. Ariel A. Valladares sus valiosos comentarios y sugerencias a lo largo del desarrollo del trabajo.

#### APENDICE

##### Distribución Maxwelliana de Velocidades y Velocidad Promedio de los Electrones en el Modelo n-Dimensional

La distribución maxwelliana de velocidades para las partículas en el gas n-dimensional se obtiene calculando el volumen  $d\Omega_n$  contenido en una cáscara esférica n-dimensional que está entre  $v$  y  $v+dv$ , y multiplicándolo por la función de distribución de velocidades. El volumen vale  $nD_n v^{n-1} dv$ , donde  $D_n$  es una constante cuyo valor es  $(2\pi^{n/2})/n\Gamma(n/2)$ ,<sup>(2)</sup> y mediante una generalización inmediata del caso tridimensional se obtiene que la distribución gaussiana n-dimensional  $\rho(\vec{v})$  es

$$\rho(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{n/2} e^{-mv^2/2k_B T}$$

donde  $v^2 = v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_n^2$ , de modo que la distribución Maxwelliana  $\rho_v(v)$  es

$$\rho_n(v) = \frac{2}{\Gamma(n/2)} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{n/2} v^{n-1} e^{-mv^2/2k_B T}.$$

Esta expresión nos permite hallar la velocidad promedio  $u_n$  en términos de la cual se define la llamada longitud de onda térmica de de Broglie; dicha velocidad está dada por

$$u_n = \int_0^\infty v \rho_v(v) dv = \frac{2}{\Gamma(n/2)} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{n/2} \int_0^\infty v^n e^{-mv^2/2k_B T} dv = \frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{\Gamma(\frac{n}{2})} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2},$$

de modo que

$$\lambda_n = \frac{\hbar}{m\mu_n} = \lambda_0 \frac{\Gamma(n/2)}{\Gamma[(n+1)/2]},$$

con

$$\lambda_0 = \frac{\hbar}{(2mk_B T)^{1/2}}$$

#### REFERENCIAS

1. Ver, por ejemplo, W.A. Reed, F.S.L. Hsu, R.J. Schutz, J.E. Graebner y H.J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975) 473.
2. A.A. Valladares, *Am. J. Phys.* 43 (1975) 308.
3. E. Cetina, F. Magaña y A.A. Valladares "The free electron gas in n-dimensions". *Am. J. Phys.* octubre 1977.
4. J. Kestin y J.R. Dorfman, *A Course in Statistical Thermodynamics*, Academic Press, New York (1971) p. 354.
5. I.S. Gradshteyn e I.M. Ryzhik, *Table on Integrals, Series and Products*, Academic Press, New York (1965) p. 317.
6. Ver ref. 4, p. 356
7. J. McDougall y E.C. Stoner, *Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. A.*, 237(1938)67.
8. Ver ref. 4, p. 364.