

§6.6. Distribuția canonică

Să considerăm un sistem care poate face schimb de energie (atât sub formă de căldură, cât și sub formă de lucru mecanic, deci: $\Delta W \neq 0$), dar nu poate face schimb de particule ($\Delta N = 0$) cu mediul înconjurător (v. fig. 6.11).

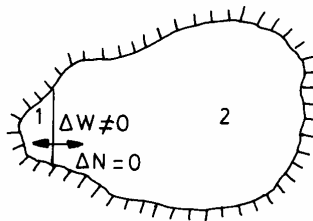


Fig. 6.11

Pentru a deduce expresia densității probabilității corespunzând distribuției canonice, vom porni de la modelul fizic utilizat (considerat) pentru deducerea semnificației statistice a temperaturii și entropiei termodinamice, modificat în sensul că peretele despărțind cele 2 compartimente devine permeabil pentru schimburile tuturor formelor de energie (atât sub formă de căldură, cât și de lucru mecanic). În conformitate cu rezultatul obținut în studiul semnificației statistice a entropiei, probabilitatea ca punctul reprezentativ al unei microstări σ_1 a sistemului studiat 1 ($W_1 \ll W_2$, W) să aparțină elementului de volum dV_1 al spațiului fazelor corespunzător este:

$$dP(\sigma_1 \in dV_1) = \frac{1}{\frac{\partial \Omega}{\partial W}} \frac{\partial \Omega_2}{\partial W_2} \cdot dV_1 .$$

Luând în considerație prima expresie obținută pentru semnificația statistică a entropiei termodinamice: $S = k_B \cdot \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} + \text{constantă}$, precum și faptul că ansamblul (1 + 2) este perfect izolat

(închis), deci: $W = W_1 + W_2 = \text{constantă}$, iar: $\frac{\partial \Omega}{\partial W} = \text{constantă}$, se obține:

$$\frac{dP(\sigma_1 \in dV_1)}{dV_1} = \wp_{can} = C \cdot \exp \frac{S_2(W_2)}{k_B} .$$

Deoarece S_2 corespunde celui de al doilea compartiment (“termostatul”), pentru care energia este: $W_2 = W - W_1$, unde $W_1 \ll W$, se poate dezvolta în serie funcția $S_2(W - W_1)$, neglijând termenii de gradul 2 sau mai înalt. Se obține: $S_2(W - W_1) \cong S_2(W) + \frac{\partial S}{\partial W}(-W_1)$.

Având în vedere faptul că: $\frac{\partial S}{\partial W} = \frac{1}{T}$, iar $S_2(W, N) = \text{constantă}$, se găsește că:

$$\wp_{can} = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{W_1}{k_B T} \right] ,$$

unde Z este o constantă, numită *integrala stărilor* (a distribuției canonice). Evident, indicele 1 (util în cursul deducerii) poate fi eliminat în final, deci:

$$\wp_{can} = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{W}{k_B T} \right] \equiv \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{H(x, a)}{k_B T} \right] .$$

Pornind de la condiția de normare a densității probabilității distribuției (repartiției) canonice:

$$1 = \int_{\infty \text{ phases}} \wp_{can} dV = \frac{1}{Z} \int_{\infty \text{ phases}} \exp \left[-\frac{H(x, a)}{k_B T} \right] \cdot dV ,$$

se obține expresia “integralei stărilor a distribuției canonice”:

$$Z = \int_{\infty_f} \exp\left[-\frac{H(x,a)}{kT}\right] \cdot dV ,$$

unde ∞_f reprezintă întreg spațiul fazelor al sistemului studiat.

Pentru a deduce condiția de realizare a echilibrului termodinamic al sistemelor fizice semideschise (care pot schimba energie, dar nu și particule cu exteriorul), deducem mai întâi probabilitatea ca un asemenea sistem să posede o energie cuprinsă între W și $W + dW$:

$$dP_{can}(W \leq H \leq W + dW) = \frac{1}{Z} \int_{W \leq H \leq W + dW} \exp\left[-\frac{H(x,a)}{kT}\right] \cdot dV = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \cdot \int_{W \leq H \leq W + dW} dV .$$

Având în vedere faptul că volumul hipercoroanei cuprinse între hipersuprafețele $H(x,a) = W$ și $H(x,a) = W + dW$ este egal cu $\frac{\partial \Omega}{\partial W} dW = C \cdot dW \cdot \exp\frac{S}{k}$, unde C este o constantă, se constată că densitatea energetică a probabilității corespunzând distribuției canonice este:

$$\Phi_{can}(W) = \frac{dP_{can}(W \leq H \leq W + dW)}{dW} = A \cdot \exp\left(-\frac{W - T \cdot S}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{F}{kT}\right) ,$$

unde $F = H(x, a) - T \cdot S$ este energia liberă.

În conformitate cu cea de a doua ipoteză fundamentală a fizicii statistice clasice, echilibrul termodinamic corespunde valorii maxime a densității energetice a probabilității $\Phi_{can}(W)$, deci – pentru sistemele fizice semideschise – echilibrul termodinamic corespunde valorii minime a raportului $\frac{F}{T}$, respectiv – în condițiile uzuale în care termostatul 2 asigură o temperatură practic constantă – valorii minime a energiei libere: $F = H(x, a) - T \cdot S$.

§6.7. Aplicații ale distribuției canonice

a) Teoremele echipartiției energiei și virialului

Se consideră – spre exemplu – un sistem de particule (în particular, de molecule, atomi sau ioni) care au energie cinetică de translație și de rotație, precum și o anumită energie potențială – datorată, spre exemplu, anumitor interacțiuni de tip “elastic”, echivalente cu cele produse de resorturi elastice de constante k_n (fig. 6.12).

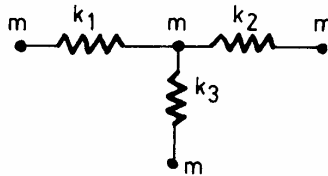


Fig. 6.12

Funcția lui Hamilton a acestui sistem va fi:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{j=1}^{(\lambda-3)N} \frac{L_j^2}{2I_j} + \sum_{n=1}^{3N} \frac{k_n q_n^2}{2} .$$

Valorile medii ale energiei cinetice corespunzând gradului de libertate de translație i , respectiv gradului de libertate de rotație j , sunt:

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle p_i \cdot \frac{p_i}{m} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle p_i \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle , \quad \left\langle \frac{L_j^2}{2I_j} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle L_j \cdot \frac{L_j}{I_j} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle L_j \cdot \frac{\partial H}{\partial L_j} \right\rangle$$

iar valoarea medie a energiei potențiale corespunzând gradului de libertate n este:

$$\left\langle \frac{k_n q_n^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \langle q_n \cdot k_n q_n \rangle = \frac{1}{2} \left\langle q_n \cdot \frac{\partial H}{\partial q_n} \right\rangle.$$

Deoarece coordonata de poziție q_n , impulsul de translație p_i și impulsul de rotație (momentul cinetic) L_j sunt coordonate diferite x_i ale spațiului fazelor, deducerile teoremelor echipartiției energiei (pe grade de libertate), respectiv a virialului, trebuie să înceapă cu calculul valorii medii statistice $\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle$, unde x_i este o coordonată oarecare a spațiului fazelor.

Folosind expresia distribuției canonice, se obține:

$$\left\langle x_i \cdot \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \int_{\infty \text{ phases}} x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \rho_{can} \cdot dV = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \cdot \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \prod_{j=1}^{2l} dx_j, \text{ unde:}$$

$$\left\langle x_i \cdot \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{kT}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ x_i d_{x_i} \left[-\exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \right] \right\} \prod_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{2l} dx_j,$$

$d_{x_i} \left[-\exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \right]$ fiind diferențiala în raport cu coordonata x_i , în timp ce l este numărul total de grade de libertate al sistemului studiat. Deoarece:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x_i d_{x_i} \left[-\exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \right] = -x_i \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dx_i,$$

unde primul termen este nul deoarece $\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)$ tinde mai repede spre zero (pentru $x_i \rightarrow \pm\infty$) decât crește x_i , reiese că:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{kT}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) dx_i \prod_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{2l} dx_j = kT \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \prod_{j=1}^{2l} dx_j.$$

În conformitate cu condiția de normare a densității de probabilitate corespunzând repartiției canonice: $\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \prod_{j=1}^{2l} dx_j = 1$, deci se găsește că: $\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = kT$, pentru toate coordonatele spațiului fazelor.

Pentru $x_i = p_i$, respectiv pentru $x_i = L_j$, se obține:

$$\frac{1}{2} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{kT}{2}, \text{ respectivement: } \frac{1}{2} \left\langle L_j \frac{\partial H}{\partial L_j} \right\rangle = \left\langle \frac{L_j^2}{2I_j} \right\rangle = \frac{kT}{2},$$

deci *teorema echipartiției energiei pe grade de libertate* (de translație, sau de rotație). Pentru $x_i = q_n$, se găsește că:

$$\frac{1}{2} \left\langle q_n \frac{\partial H}{\partial q_n} \right\rangle = \left\langle \frac{k_n q_n^2}{2} \right\rangle = \frac{kT}{2},$$

rezultat numit *teorema virialului*.

Pornind de la teoremele echipartiției energiei și virialului, se poate obține – pentru o rețea cristalină având noduri (atomi sau ioni) care pot avea doar mișcări de translație – următoarea expresie a energiei interne:

$$U_{solide} = N \left(3 \langle E_{cinet. / deg r.lib.} \rangle + 3 \langle E_{pot / deg r.lib.} \rangle \right) = N \left(\frac{3kT}{2} + \frac{3kT}{2} \right) = \nu \cdot N_A \cdot 3kT = 3\nu RT .$$

Având în vedere faptul că volumul unui solid este practic constant, se obține pentru căldura specifică a unui solid expresia:

$$c_s = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{m} \cdot \frac{dU + pdV}{dT} \approx \frac{1}{m} \cdot \frac{dU}{dT} = \frac{3\nu R}{m} = \frac{3R}{\mu} .$$

Ultima relație dedusă este atât de exact verificată experimental încât ... ea a fost obținută mai întâi pe cale experimentală, fiind cunoscută sub numele de *legea empirică a lui Dulong și Petit*.

b) Distribuția Maxwell a moleculelor în raport cu componentele, respectiv cu modulul vitezei lor

(i) Distribuții în raport cu componentele vitezei

Fie $dP(v_x, v_x+dv_x)$ probabilitatea corespunzând valorilor cuprinse între v_x și $v_x + dv_x$ ale componentei u_x a vitezei unei molecule. Deoarece molecula considerată poate schimba (prin ciocniri) energie (cinetică), dar nu și particule, distribuția moleculelor în raport cu vitezele lor va fi un caz particular al distribuției canonice:

$$dP(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{Z_x} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \cdot dv_x .$$

Pornind de la condiția de normare: $\frac{1}{Z_x} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \cdot dv_x = 1$, se obține:

$$Z_x = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \cdot dv_x = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-X^2} dX , \quad \text{unde: } X = v_x \sqrt{\frac{m}{2kT}} .$$

Fie: $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-X^2} dX = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Y^2} dY$, unde X și Y sunt coordonatele corespunzând axelor ortogonale OX și OY . Se găsește că:

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(X^2+Y^2)} \cdot dXdY = \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{2\pi} e^{-r^2} \cdot r dr \cdot d\theta ,$$

deoarece expresia elementului de suprafață în coordonate polare plane este (v. figura 6.13): $dA = rd\theta \cdot dr$.

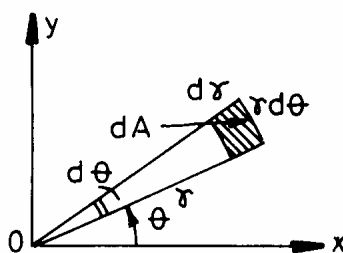


Fig. 6.13

Se obține: $I^2 = \int_0^{2\pi} d\theta \cdot \int_0^{\infty} e^{-r^2} d\left(\frac{r^2}{2}\right) = \pi \cdot e^{-r^2} \Big|_{\infty}^0 = \pi$, deci expresia integralei fazelor devine:

$Z_x = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$, reieșind că densitatea de probabilitate $\wp_M(v_x)$ a distribuției Maxwell a moleculelor în raport cu componenta v_x a vitezei lor este dată de expresia:

$$\wp(v_x) = \frac{dP(v_x, v_x + dv_x)}{dv_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right).$$

În mod asemănător, probabilitățile corespunzând valorilor cuprinse între $[v_y, v_y + dv_y]$ și – respectiv – situate în intervalul $[v_z, v_z + dv_z]$, ale componentelor u_y și u_z , vor fi date de expresiile:

$$\wp(v_y) = \frac{dP(v_y, v_y + dv_y)}{dv_y} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right), \text{ respectiv:}$$

$$\wp(v_z) = \frac{dP(v_z, v_z + dv_z)}{dv_z} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right).$$

Deoarece evenimentele $u_x \in [v_x, v_x + dv_x]$, $u_y \in [v_y, v_y + dv_y]$, și respectiv: $u_z \in [v_z, v_z + dv_z]$ sunt independente între ele, probabilitatea corespunzând “intersecției” acestor evenimente este:

$$\begin{aligned} dP \begin{bmatrix} v_x \leq u_x \leq v_x + dv_x \\ v_y \leq u_y \leq v_y + dv_y \\ v_z \leq u_z \leq v_z + dv_z \end{bmatrix} &= dP(v_x, v_x + dv_x) \cdot dP(v_y, v_y + dv_y) \cdot dP(v_z, v_z + dv_z) = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot dv_x dv_y dv_z. \end{aligned}$$

(ii) Distribuția lui Maxwell în raport cu modulul vitezei

Să considerăm în continuare spațiul fictiv al componentelor v_x , v_y și v_z ale vitezei unei molecule. Locul geometric al stărilor cinematice corespunzând aceleiași valori u a modulului vitezei moleculare va fi o sferă de rază u (în spațiul $\{v_x, v_y, v_z\}$), în timp ce locul geometric al punctelor reprezentative corespunzând stărilor cinematice pentru care modulul u al vitezei unei molecule este cuprins între v și $v+dv$ este dat de coroana sferică cuprinsă între sferele de raze v și $v+dv$ (v. figura 6.14).

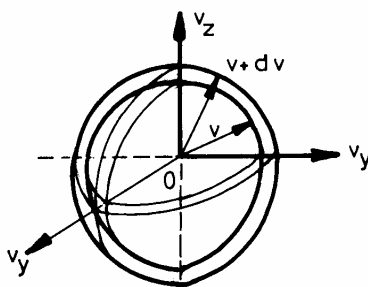


Fig. 6.14

Se găsește că probabilitatea $dP(v, v+dv)$ corespunzând valorilor cuprinse între v și $v+dv$ ale modulului vitezei unei molecule este:

$$dP(v, v+dv) = \int_{v \leq u \leq v+dv} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \int_{v \leq u \leq v+dv} dv_x dv_y dv_z,$$

unde ultima integrală este egală cu volumul $dV = 4\pi v^2 dv$ al coroanei subțiri cuprinse între sferile de raze v și $v+dv$.

În final, se constată că densitatea distribuției Maxwell a moleculelor în raport cu modulul vitezelor lor este:

$$\wp_M(v) = \frac{dP(v, v+dv)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right).$$

(iii) *Principalele viteze caracteristice ale moleculelor unui gaz*

Reprezentarea grafică a dependenței densității distribuției Maxwell a moleculelor în raport cu vitezele lor este prezentată în figura 6.15.

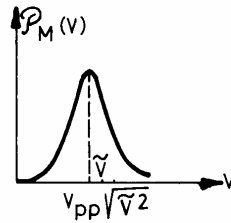


Fig. 6.15

Deducerea expresiei celei mai probabile viteze v_{cmp} a moleculelor pornește de la condiția:

$$\left[\frac{\partial \wp_M(v)}{\partial v} \right]_{v_{cmp}} = 0.$$

Se obține: $A \cdot v_{cmp} \exp\left(-\frac{mv_{cmp}^2}{2kT} \right) \cdot \left(2 - v_{cmp} \cdot \frac{mv_{cmp}}{kT} \right) = 0$ [unde: $A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$] și în final:

$$v_{cmp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}.$$

O altă viteză caracteristică foarte importantă este viteza medie a moleculelor:

$$\tilde{v} = \int_0^{\infty} v \cdot \wp_M(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot 2 \left(\frac{kT}{m} \right)^2 \cdot \int_0^{\infty} X \cdot e^{-X} dX,$$

unde: $X = \frac{mv^2}{2kT}$ (și: $dX = \frac{m}{kT} \cdot v dv$).

Deoarece: $\int_0^{\infty} X \cdot e^{-X} dX = \int_0^{\infty} X \cdot d(-e^{-X}) = -X \cdot e^{-X} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-X} dX = -e^{-X} \Big|_0^{\infty} = 1$, se obține în

final:
$$\tilde{v} = 2 \left(\frac{2kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}.$$

Pornind de la teorema echipartiției energiei pe grade de libertate, se obține:

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{3kT}{2},$$

de unde reiese că viteza (termică) pătratică medie este dată de expresia:

$$v_T = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

În final se constată că valorile rapoartelor vitezelor caracteristice moleculare nu depind nici de temperatură și nici de natura gazului, în particular că:

$$\frac{v_{pp}}{\sqrt{2}} = \frac{\tilde{v}}{\sqrt{8/\pi}} = \frac{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}{\sqrt{3}} = \dots$$

(iv) *Experiența lui Stern (verificarea experimentală a distribuției lui Maxwell)*

Fenomenul fizic esențial pentru experiența lui Stern constă în faptul că evaporarea unei substanțe oarecari începe la temperaturi mai joase decât temperatura de topire a respectivei substanțe.

Dispozitivul experimental al acestei experiențe este format de doi cilindri sudați rigid între ei; un filament de argint A este întins în lungul axei comune a celor doi cilindri (fig. 6.16a). În lungul unei generatoare a cilindrului interior este practică o fantă îngustă F . Dacă spațiul interior al instalației este vidat (adus la presiuni de ordinul “vidului tehnic”), atomii de argint emiși de filamentul (subțire) A [încălzit la o temperatură apropiată (dar ceva mai joasă) decât temperatura de topire a argintului: $T_{t,Ag} \cong 1230K$], care trec prin fanta F se vor deplasa în linie dreaptă. Dacă dispozitivul este fix, atomii emiși de filamentul A se vor depune pe cilindrul exterior în punctul I – imagine geometrică a fantei F (fig. 6.16b).

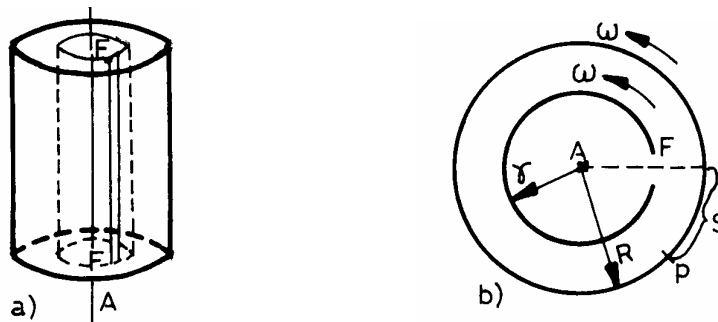


Fig. 6.16

Dacă cilindrii sudați efectuează o mișcare de rotație cu o aceeași viteză unghiulară ω , atomii de argint care au trecut prin fanta F vor prezenta de asemenea o mișcare în linie dreaptă, dar – datorită rotației cilindrilor – punctele P ale “căderii” lor pe cilindrul exterior vor fi situate la diferite distanțe s de punctul I , corespunzând vitezei v a acestor atomi. În fapt, dacă razele cilindrilor sunt r și R , durata tranzitului anumitor atomi între cilindri va fi: $t = \frac{R-r}{v}$, unghiul de

rotație a cilindrului exterior în această durată va fi: $\alpha = \omega t = \omega \cdot \frac{R-r}{v}$, constatând că distanța s

poate fi exprimată prin relația: $s = \alpha R = \frac{\omega R(R-r)}{v}$.

Datorită distribuției Maxwell a atomilor de argint în raport cu vitezele lor, depunerea de argint în lungul cilindrului exterior va fi neuniformă. Stratul metalic de argint depus pe cilindrul exterior poate fi detașat de acest cilindru, decupat în benzi înguste corespunzând distanțelor cuprinse între s și $s+\Delta s$ ($|\Delta s| \ll s$). Dacă masa întregii depuneri este m , iar masa benzii ($s, s+\Delta s$) este $\Delta m(s, s+\Delta s)$, densitatea de probabilitate în raport cu distanța s va fi: $\wp(s) = \frac{\Delta m(s, s+\Delta s)}{\Delta s}$.

Deoarece probabilitatea corespunzând vitezelor cuprinse între v și $v+\Delta v$ este egală cu probabilitatea corespunzătoare distanțelor cuprinse între $s = \frac{\omega R(R-r)}{v}$ și $s + \Delta s$ (unde:

$\Delta s = -\frac{\omega R(R-r)}{v^2} \Delta v$), se obține: $\wp(v)|\Delta v| = dP(v, v+\Delta v) = dP(s, s+\Delta s) = \wp(s)|\Delta s|$.

În final, se găsește că: $\wp(v) = \wp(s) \cdot \left| \frac{\Delta s}{\Delta v} \right| = \wp(s) \cdot \frac{\omega R(R-r)}{v^2}$, de unde apare posibilitatea de a verifica experimental distribuția (teoretică a lui Maxwell) a moleculelor în raport cu vitezele lor.

Probleme

5. Deduceți expresia densității de saturație a curentului termoelectronic emis de un solid. Temperatura termodinamică a suprafeței emițătoare este T , iar energia necesară pentru extracția unui electron “liber” din solid este E_{ex} .

Rezolvare: Fie n - numărul total de electroni liberi din unitatea de volum a solidului și Ox - direcția normalei pe suprafața emițătoare (fig. 6.17).

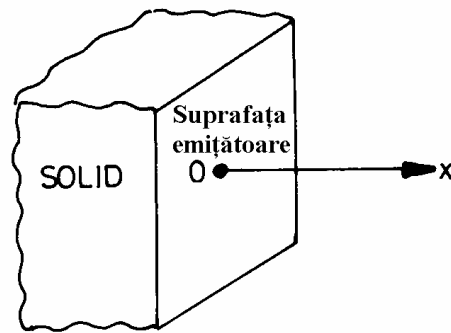


Fig. 6.17

Pentru ca un electron “liber” din solid să poată părăsi solidul, energia cinetică orientată a acestui electron trebuie să satisfacă condiția: $\frac{m}{2} v_x^2 \geq E_{ex}$, deci: $v_x \geq \sqrt{\frac{2}{m} E_{ex}}$. Numărul electronilor liberi având componenta u_x cuprinsă între v_x și v_x+dv_x fiind: $dn(v_x+dv_x) = n \cdot dP(v_x+dv_x)$, de unde: $dn(v_x, v_x + dv_x) = n \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{kT}\right) dv_x$, contribuția acestor electroni la densitatea de saturație a curentului termoelectronic va fi: $dj_s(v_x+dv_x) = e \cdot v_x \cdot dn(v_x+dv_x)$, unde e este sarcina electrică elementară (egală cu modulul sarcinii electronului).

Deoarece vitezele uzuale ale electronilor sunt considerabil mai mici decât viteza luminii (în vid) c , avem: $\frac{c}{v_x} \gg 1$, deci:

$$j_s = \int_{\sqrt{2E_{ex}/m}}^c e \cdot dn(v_x, v_x + dv_x) = en \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot \int_{\sqrt{2E_{ex}/m}}^c v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x .$$

Dacă: $X = \frac{mv_x^2}{2kT}$, avem: $X_{\min} = \frac{m}{2kT} \left(v_x^2\right)_{\min} = \frac{E_{ex}}{kT}$ și: $v_x dv_x = \frac{kT}{m} dX$, deci:

$$j_s = en \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot \frac{kT}{m} \int_{E_{ex}/kT}^{\infty} e^{-X} dX = en \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{E_{ex}}{kT}\right) .$$

În final, dacă: $en\sqrt{\frac{k}{2\pi m}} = C$ este o constantă fizică depinzând de natura solidului (prin intermediul numărului n de electroni liberi din unitatea de volum și al masei efective m a electronilor liberi ai solidului considerat), dependența în raport cu temperatura suprafeței emițătoare a densității de saturație a curentului termoelectronic va fi:

$$j_s(T) = C \cdot T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ex}}{kT}\right).$$

6. Pornind de la distribuția Maxwell a moleculelor unui gaz în raport cu vitezele lor, deduceți expresia celei mai probabile valori a energiei cinetice de translație a unei molecule.

Rezolvare: Dacă $E_c = \frac{m}{2}v^2$ și $dE_c = mv \cdot dv$, probabilitățile corespunzând valorilor cuprinse între E_c și $E_c + dE_c$ ale energiei cinetice (de translație) a unei molecule, respectiv valorilor cuprinse între v și $v + dv$ ale modulelor vitezelor moleculare, trebuie să fie egale:

$$\wp(E_c) \cdot dE_c = dP(E_c, E_c + dE_c) = dP(v, v + dv) = \wp(v) \cdot dv.$$

$$\text{Se obține: } \wp(E_c) = \wp(v) \frac{dv}{dE_c} = \frac{\wp(v)}{m \cdot v} = \frac{4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)}{m \cdot v}.$$

$$\text{Deoarece: } v = \sqrt{\frac{2}{m} E_c}, \text{ se găsește că: } \wp(E_c) = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \cdot E_c^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right). \text{ Pentru a}$$

deduce expresia celei mai probabile valori a energiei cinetice de translație a unei molecule, se impune condiția de maxim a densității energetice (în raport cu energia cinetică de translație) a

$$\text{probabilității: } 0 = \left(\frac{dP(E_c)}{dE_c}\right)_{E_{c,cmp}} = \left[\frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} E_c^{-1/2} \left(\frac{1}{2} - \frac{E_c}{kT}\right)\right]_{E_{c,cmp}},$$

de unde se obține că: $E_{c,cmp} = 2kT$.

Se constată că – deoarece distribuțiile moleculelor în raport cu energia cinetică de translație, respectiv în raport cu vitezele lor – sunt (totuși) diferite – avem:

$$E_{c,cmp} = 2kT \neq \frac{m}{2} v_{pp}^2 = \frac{m}{2} \cdot \frac{2kT}{m} = kT.$$

7. Se știe că hidrogenul posedă 3 izotopi: ^1H (prothiu), $^2\text{H} \equiv \text{D}$ (deuteriu) și ^3H (trithiu), abundența naturală relativă (în raport cu prothiul) a deuteriului fiind: $a_0 \cong 1,56 \cdot 10^{-4}$. O metodă elementară de îmbogățire a conținutului în deuteriu constă în decantări repetate ale coloanelor de hidrogen molecular ajunse la echilibru. Deduceți expresiile: a) abundenței relative în deuteriu a_1 corespunzând jumătății inferioare a unei coloane de înălțime $2H$; b) abundenței relative a_2 obținute în jumătatea inferioară, după înlocuirea jumătății superioare a unei coloane cu conținutul jumătății inferioare a unei alte coloane; c) numărului N de decantări necesare pentru a crește abundența relativă în deuteriu până la valoarea $a_N = 0.90$ (vezi fig. 6.18).

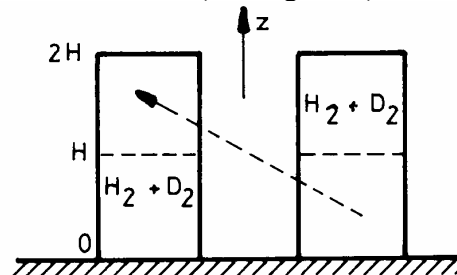


Fig. 6.18

Rezolvare: a) Pornind de la expresia distribuției canonice, se poate deduce distribuția (Boltzmann) a moleculelor în raport cu “altitudinea” lor z :

$$\wp(z) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right).$$

Condiția de normare a densității de probabilitate $\wp(z)$: $\int_0^{2H} \wp(z) dz = 1$ ne conduce la expresia integralei fazelor corespunzătoare:

$$Z = \int_0^{2H} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz = \frac{kT}{mg} \left[1 - \exp\left(-\frac{2mgH}{kT}\right)\right].$$

Probabilitatea ca o moleculă de masă m să fie situată în jumătatea inferioară a coloanei considerate este:

$$p(0, H) = \int_0^H \wp(z) dz = \frac{1}{Z} \int_0^H \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz = \frac{1 - \exp\left(-\frac{mgH}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{2mgH}{kT}\right)} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{mgH}{kT}\right)}.$$

Pentru valorile numerice indicate și pentru molecula de prothiu (H_2), modulul argumentului ultimei exponențiale are valoarea (aproximativă):

$$x = \frac{mgH}{kT} = \frac{\mu gH}{RT} = \frac{20 \cdot 9,80 \cdot 20}{8310 \cdot 300} \cong 1,57 \times 10^{-4} \quad (<< 1).$$

Deoarece: $\mu(D_2) \approx 2 \mu(H_2)$, abundența relativă a deuteriului în jumătatea inferioară a coloanei considerate va fi:

$$a_1 = a_o \frac{1 + \exp\left(-\frac{mgH}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{2mgH}{kT}\right)} \approx a_o \frac{1 - \frac{mgH}{kT}}{1 - \frac{2mgH}{kT}} \approx a_o \left(1 + \frac{mgH}{kT}\right).$$

b) După înlocuirea jumătății superioare a unei coloane prin conținutul jumătății inferioare a unei alte coloane, abundența relativă în deuteriu (în jumătatea inferioară a coloanei astfel formate) va fi (la echilibru):

$$a_2 \approx a_1 \left(1 + \frac{mgH}{kT}\right) \approx a_o \left(1 + \frac{mgH}{kT}\right)^2.$$

va fi (la echilibru):

c) După N decantări: $a_N \approx a_o \left(1 + \frac{mgH}{kT}\right)^N$, de unde se găsește că:

$$N = \frac{\ln \frac{a_N}{a_o}}{\ln \left(1 + \frac{mgH}{kT}\right)} \approx \frac{kT}{mgH} \ln \frac{a_N}{a_o}.$$

Efectuând calculele numerice, se obține:

$$N = \frac{1}{1,57 \times 10^{-4}} \ln \frac{0,9}{1,56 \times 10^{-4}} \approx 5,5 \times 10^4 \text{ decantări necesare.}$$

§6.8. Distribuția macrocanonică

Să considerăm un sistem fizic “total deschis”, care poate efectua atât schimburi de energie ($\Delta W \neq 0$), cât și de particule ($\Delta N \neq 0$) cu mediul înconjurător. Pentru a deduce expresia densității de probabilitate corespunzând distribuției macrocanonice, va trebui să folosim un model fizic

asemănător celui utilizat pentru studiul distribuției canonice, însă modificat astfel ca peretele despărțind cele 2 compartimente să permită și schimbul de particule (fig. 6.19). Probabilitatea ca punctul reprezentativ al microstării σ_1 a sistemului studiat (1) să fie situat în elementul de volum dV_1 al spațiului fazelor corespunzător este dată de expresia dedusă în cadrul studiului semnificației statistice a entropiei termodinamice:

$$dP(\sigma_1 \in dV_1) = \frac{1}{\frac{\partial \Omega}{\partial W}} \cdot \frac{\partial \Omega_2}{\partial W_2} \cdot dV_1 .$$

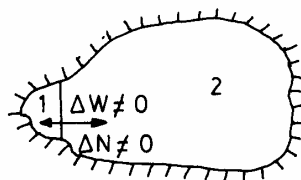


Fig. 6.19

Folosind prima expresie obținută pentru semnificația statistică a entropiei termodinamice:

$$S = k_B \ln \frac{\partial \Omega}{\partial W} + \text{constantă} ,$$

precum și faptul că ansamblul format de sistemul studiat (1) și termostat (2) fiind perfect izolat:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial W} = \text{constantă} , \text{ se obține că: } \wp_{Mcan} = \frac{dP(\sigma_1 \in dV_1)}{dV_1} = C \cdot \exp \frac{S_2}{k_B} .$$

Deoarece entropia S_2 corespunde celui de al doilea compartiment (termostatul) pentru care energia este: $W_2 = W - W_1$, iar numărul de particule este: $N_2 = N - N_1$, se poate dezvolta în serie funcția $S_2(W - W_1, N - N_1)$, neglijând termenii de gradul 2 (sau mai înalt) în W_1 și N_1 , datorită inegalităților: $W_1 \ll W$ și $N_1 \ll N$. Se obține:

$$S_2(W - W_1, N - N_1) \cong S_2(W, N) + \frac{\partial S}{\partial W}(-W_1) + \frac{\partial S}{\partial N}(-N_1) .$$

Având în vedere că: $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dW + p \cdot dV - \mu \cdot dN}{T}$, de unde: $\frac{\partial S}{\partial W} = \frac{1}{T}$ și: $\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$, iar – pe de altă parte că $S_2(W, N) = \text{constantă}$, se găsește că:

$$\wp_{Mcan} = \frac{1}{Z_M} \exp \left[-\frac{W_1 - \mu N_1}{kT} \right] ,$$

unde Z_M este o constantă, numită *integrala stărilor (funcția de partiție) a distribuției macrocanonice*. Desigur, indicele 1 - care a fost util în cursul deducerii - poate fi eliminat acum,

deci:

$$\wp_{Mcan} = \frac{1}{Z_M} \exp \left(-\frac{H(x, a) - \mu \cdot N}{kT} \right) .$$

Deoarece numărul de particule al sistemului este variabil, iar integralele pe spațiul fazelor nu modifică numărul de particule, reiese că semnificația – pentru sisteme total deschise – a următoarei integrale este:

$$\int_{\infty \text{ phases}} \wp_{Mcan} dV = \frac{1}{Z_M} \int_{\infty \text{ phases}} \exp \left[-\frac{H(x, a) - \mu N}{kT} \right] \cdot dV = p(N) ,$$

unde $p(N)$ reprezintă probabilitatea ca sistemul să aibă N particule.

Condiția de normare a densității de probabilitate a distribuției macrocanonice va fi:

$$\sum_{N=0}^{\infty} p(N) = \frac{1}{Z_M} \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\infty \text{ phases}} \exp\left[-\frac{H(x,a) - \mu \cdot N}{kT}\right] \cdot dV = 1 .$$

Se constată că expresia funcției de partiție (integralei stărilor) a distribuției macrocanonice este:

$$Z_M = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\infty \text{ phases}} \exp\left[-\frac{H(x,a) - \mu \cdot N}{kT}\right] \cdot dV .$$

Pentru a deduce condiția de realizare a echilibrului termodinamic al sistemelor total deschise, se poate deduce mai întâi probabilitatea corespunzătoare energiilor cuprinse între W și $W+dW$ pentru asemenea sisteme (corespunzând distribuției macrocanonice):

$$\begin{aligned} dP_{Mcan}(W \leq H \leq W + dW) &= \frac{1}{Z_M} \int_{W \leq H \leq W + dW} \exp\left(-\frac{H - \mu \cdot N}{kT}\right) \cdot dV = \\ &= \frac{1}{Z_M} \exp\left(-\frac{W - \mu \cdot N}{kT}\right) \int_{W \leq H \leq W + dW} dV . \end{aligned}$$

Având în vedere că volumul hipercoroanei cuprinse între suprafețele $H(x,a)=W$ și $H(x,a)=W+dW$ este egal cu $\frac{\partial \Omega}{\partial W} dW = C \cdot dW \cdot \exp \frac{S}{k}$, unde C este o constantă, se găsește că densitatea energetică a probabilității corespunzând distribuției macrocanonice este:

$$\Phi_{Mcan}(W) = \frac{dP_{Mcan}(W \leq H \leq W + dW)}{dW} = A \cdot \exp\left(-\frac{W - T \cdot S - \mu \cdot N}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Omega_F}{kT}\right),$$

unde $\Omega_F = H(x,a) - T \cdot S - \mu \cdot N$ este energia liberă generalizată.

În conformitate cu cea de a doua ipoteză fundamentală a fizicii statistice clasice, echilibrul termodinamic corespunde valorii maxime a densității energetice $\Phi(W)$ a probabilității, deci – în cazul sistemelor complet deschise – echilibrul termodinamic corespunde valorii minime a raportului $\frac{\Omega_F}{T}$, respectiv – deoarece termostatul 2 asigură o temperatură T practic constantă – valorii minime a energiei libere generalizate:

$$\Omega_F = H(x,a) - T \cdot S - \mu \cdot N .$$

§6.9. Aplicații ale distribuției macrocanonice

Teoria cuasitermodinamică a fluctuațiilor

Fie W_e și N_e ($\gg 1$) valorile energiei și numărului de particule într-o anumită stare de echilibru a unui sistem fizic (macroscopic) total deschis. Să considerăm o stare de fluctuație, caracterizată de valorile $W_e + \Delta W$ și $N_e + \Delta N$ ale energiei și numărului de particule al sistemului. Teoria cuasitermodinamică a fluctuațiilor se referă la stări de fluctuație foarte apropiate de anumite stări de echilibru termodinamic, pentru care avem (în consecință):

$$|\Delta W| \ll W_e \quad \text{și} \quad |\Delta N| \ll N_e .$$

Pentru a deduce ordinele de mărime ale fluctuațiilor pătratice medii, trebuie să plecăm de la expresia densității energetice de probabilitate corespunzătoare:

$$\Phi_{Mcan}(W_e + \Delta W, N_e + \Delta N) = A \cdot \exp\left[-\frac{W_e + \Delta W - T \cdot S(W_e + \Delta W, N_e + \Delta N) - \mu(N_e + \Delta N)}{kT}\right]$$

Funcția $S(W_e + \Delta W, N_e + \Delta N)$ poate fi dezvoltată în serie, neglijând – pentru $|\Delta W| \ll W_e$ și $|\Delta N| \ll N_e$ – termenii de gradul 3 (sau mai înalt) în ΔW sau (și) în ΔN . Se obține:

$$S(W_e + \Delta W, N_e + \Delta N) \cong S(W_e, N_e) + \frac{\partial S}{\partial W} \Delta W + \frac{\partial S}{\partial N} \Delta N + \frac{\partial^2 S}{\partial W^2} \cdot \frac{(\Delta W)^2}{2!} + \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \cdot \frac{(\Delta N)^2}{2!} + \dots$$

Pornind de la relațiile: $\frac{\partial S}{\partial W} = \frac{1}{T}$ și: $\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$, se găsește că:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial W^2} = \left[\frac{d}{dW} \left(\frac{1}{T} \right) \right]_{a_i, N = \text{const.}} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{dT}{dW} \right)_{a_i, N},$$

și:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} = \left[\frac{d}{dN} \left(-\frac{\mu}{T} \right) \right]_{a_i, W = \text{const.}} = \frac{\mu}{T^2} \left(\frac{dT}{dN} \right)_{a_i, W}.$$

Dacă parametrii externi a_i rămân constanți, primul principiu al Termodinamicii devine: $dW = \delta Q + \mu \cdot dN = C \cdot dT + \mu \cdot dN$, unde C este capacitatea calorică a sistemului studiat. Se constată că:

$$\left(\frac{dT}{dW} \right)_{a_i, N} = \frac{1}{C}, \quad \text{și:} \quad \left(\frac{dT}{dN} \right)_{a_i, W} = -\frac{\mu}{C}, \quad \text{deci:}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial W^2} = -\frac{1}{CT^2} \quad \text{și:} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial N^2} = -\frac{\mu^2}{CT^2}.$$

Introducând expresia (corespunzând unei mici fluctuații, a) entropiei termodinamice $S(W_e + \Delta W, N_e + \Delta N)$ în expresia densității energetice a probabilității, se obține:

$$\Phi_{Mcan}(W_e + \Delta W, N_e + \Delta N) = A \cdot \exp \left[-\frac{W_e - T \cdot S(W_e, N_e) - \mu N_e}{kT} \right] \times \\ \times \exp \left[-\frac{(\Delta W)^2}{2CkT^2} - \frac{\mu^2 (\Delta N)^2}{2CkT^2} \right] = \Phi_{Mcan}(W_e, N_e) \cdot \exp \left[-\frac{(\Delta W)^2}{2CkT^2} - \frac{\mu^2 (\Delta N)^2}{2CkT^2} \right].$$

Comparând această expresie cu cea corespunzând unei distribuții normale bidimensionale¹ se constată că distribuția valorilor energiei și numărului de particule este normală (bidimensională) cu fluctuațiile pătratice medii: $s(W) = \sqrt{CkT^2}$, respectiv: $s(N) = \frac{1}{\mu} \sqrt{CkT^2}$.

¹ O distribuție N -dimensională, în raport cu parametrii de univocitate U_1, U_2, \dots, U_N este numită normală dacă prezintă: a) un singur maxim, corespunzând celor mai probabile valori $U_{1cmp}, U_{2cmp}, \dots, U_{Ncmp}$ ale parametrilor de univocitate, b) o simetrie totală în raport cu cele mai probabile valori, densitatea de probabilitate a distribuției normale satisfăcând egalitatea:

$$\wp_{norm}(U_{1pp} - \Delta U_1, \dots, U_{Npp} - \Delta U_N) = \wp_{norm}(U_{1pp} + \Delta U_1, U_{2pp} + \Delta U_2, \dots, U_{Npp} + \Delta U_N)$$

pentru orice variație ΔU_i a parametrului de univocitate U_i ($i = 1, 2, \dots, N$), c) independența cauzelor care produc deviațiile valorilor parametrului U_i : (i) pornind de la $U_{i,cmp}$ până la $U_{i,cmp} + \Delta U_i$, (ii) pornind de la $U_{i,cmp} + \Delta U_i$ până la $U_{i,cmp} + 2\Delta U_i$, ș.a.m.d.

Se demonstrează [16] că densitatea de probabilitate a distribuției normale N -dimensionale

este dată de expresia: $\wp_{norm., N} = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^N |\det \bar{\Gamma}|}} \exp \left(-\frac{\bar{\varepsilon}^T \cdot \bar{\Gamma}^{-1} \cdot \bar{\varepsilon}}{2} \right)$,

unde $\bar{\varepsilon}$ este vectorul coloană al erorilor $\varepsilon_i (= U_i - U_{i,pp})$, $\bar{\varepsilon}^T$ este transpusul (vectorul "linie") vectorului $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\Gamma}$ este matricea covarianțelor (elementele sale sunt egale cu mediile statistice: $\Gamma_{ij} = \langle \varepsilon_i \cdot \varepsilon_j \rangle$), iar $\det \bar{\Gamma}$ este valoarea determinantului matricii $\bar{\Gamma}$. Pentru $N=2$, $U_1 = X$ și $U_2 = Y$, expresia densității de probabilitate a distribuției normale devine:

Nu există o expresie generală (pentru substanțe fizice de natură diferită) a capacității calorice. În situațiile extreme (și opuse) ale gazelor perfecte, respectiv solidelor, ecuațiile calorice de stare sunt: $U_{gp} = \frac{i}{2} \nu RT$, respectiv: $U_s = 3\nu RT$; se constată că expresiile capacităților calorice (la volum constant) corespunzând gazelor perfecte, respectiv solidelor, sunt: $C_{gp} = \frac{i}{2} \nu R = \frac{i}{2} \nu N_A k = \frac{i}{2} Nk$ și: $C_s = 3\nu R = 3Nk$, deci – în general (pentru o substanță oarecare) – capacitatea calorică C este de ordinul de mărime al $N.k$ ($C \sim N.k$), iar energia internă este de ordinul de mărime al $C.T$ ($W \sim C.T$).

Reiese că ordinul de mărime al fluctuației pătratică medii relative a energiei este:

$$\frac{s(W)}{W} \sim \frac{\sqrt{CkT^2}}{C \cdot T} = \sqrt{\frac{k}{C}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

În ceea ce privește fluctuațiile numărului de particule, am constatat deja (în cadrul deducerii legii lui Dulong și Petit) prezența unor contribuții egale (pentru solide) ale energiei cinetice de translație (oscilație) ale nodurilor rețelei cristaline și – respectiv – energiei potențiale (de interacțiune): $C_s T = \mu_s N$. Rezultă că - în general: $\mu \leq \frac{C \cdot T}{N}$, deci:

$$\frac{s(N)}{N} = \frac{\sqrt{CkT^2}}{\mu N} \geq \frac{\sqrt{CkT^2}}{C \cdot T} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Pentru eșantioane solide de ordinul $10^{-2} m$ (sau mai mari), masa este de ordinul unei zecimi de mol (sau mai mari), deci numărul de particule este de ordinul 10^{22} (sau mai mare) molecule (sau atomi); în consecință, ordinul de mărime al fluctuațiilor medii relative pentru asemenea eșantioane

$$\wp_{n2}(X, Y) = \frac{1}{2\pi \cdot s(X) \cdot s(Y) \sqrt{1-r^2}} \exp\left\{-\frac{1}{2(1-r^2)}\left[\zeta^2(x) + \zeta^2(y) - 2r \cdot \zeta(x)\zeta(y)\right]\right\}$$

unde $s(X) = \sqrt{\left\langle (x - x_{pp})^2 \right\rangle}$ este eroarea pătratică medie a valorilor individuale ale parametrului X ,

$r = \frac{Cov(X, Y)}{s(X) \cdot s(Y)}$ este coeficientul de corelație al parametrilor X și Y , iar $\zeta(x) = \frac{x - x_{pp}}{s(X)} \equiv \frac{\varepsilon_X}{s(X)}$

este eroarea redusă corespunzând valorii individuale x . Locul geometric al punctelor (x, y) pentru care densitatea de probabilitate are o aceeași valoare \wp este elipsa de ecuație:

$$\left[\frac{x - x_{pp}}{s(X)}\right]^2 + \left[\frac{y - y_{pp}}{s(Y)}\right]^2 - 2r \cdot \frac{x - x_{pp}}{s(X)} \cdot \frac{y - y_{pp}}{s(Y)} = -2(1-r^2) \cdot \ln\left[2\pi \cdot s(X)s(Y)\sqrt{1-r^2} \cdot \wp\right].$$

Se constată că pentru $|r| \rightarrow 1$, aceste elipse devin segmente în lungul dreptelor:

$\frac{x - x_{pp}}{s(X)} = \frac{y - y_{pp}}{s(Y)} \cdot \text{sgn } r$; se constată astfel că valoarea $|r|$ este o măsură a intensității corelației

dintre parametrii X și Y . În mod uzual, corelațiile pentru care $|r| \geq 0,99$ (se demonstrează matematic că $r \in [-1, 1]$) sunt considerate drept foarte intense, cele pentru care $|r| \in (0,95; 0,99)$ sunt considerate drept intense, corelațiile având $|r| \in (0,8; 0,95)$ sunt considerate de intensitate medie, iar cele pentru care $|r| \in (0,5; 0,8)$ sunt apreciate drept slabe. În cazul valorilor $|r| < 0,5$, corelația dintre parametrii X și Y nu este sigură (este posibil ca parametrii X și Y să fie independenți, valoarea $r \neq 0$ fiind datorată unui număr insuficient de rezultate experimentale). Evident, valorile pozitive ale $Cov(X, Y)$ și r corespund dependențelor direct proporționale ale valorilor Y în raport cu valorile X , iar valorile negative ale $Cov(X, Y)$ și r – dependențelor $Y = f(X)$ invers proporționale.

este 10^{-11} sau mai mic (practic, fluctuațiile nu sunt observabile în acest caz). Dimpotrivă, deoarece pentru componentele solide utilizate în microelectronică (având dimensiuni de ordinul 10^{-6} m, sau mai mici), numărul particulelor este de ordinul 10^{10} (sau mai mic), ordinul de mărime al fluctuațiilor medii relative va fi 10^{-5} (sau chiar 10^{-4}); aceste fluctuații sunt observabile, fiind numite uzual *zgomote* (electronice). Evident, pentru sisteme fizice având $N \leq 10^4$ particule, fluctuațiile mărimilor fizice sunt observabile chiar și cu instrumente de sensibilitate modestă, metodele termodinamicii (începând cu primul postulat) ne mai fiind aplicabile.

Problemă

8. Deduceți dependențele de temperatură ale: a) celei mai probabile valori a numărului de vacanțe (defecte) dintr-un cristal ionic (v. figura 6.20 pentru exemple de vacanțe într-un cristal cubic de sare de bucătărie *NaCl* și, de asemenea, problema 2 a paragrafului 6.5), b) rezistenței electrice a unei asemenea piese solide.

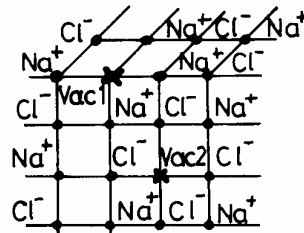


Fig. 6.20

Rezolvare: a) Fie W_v – energia necesară pentru extragerea unui ion din rețeaua cristalină (dar fără a-l expulza în afara piesei solide). Energia liberă generalizată corespunzând unei piese având N_v vacanțe pentru un număr total de N noduri ale rețelei cristaline este:

$$\Omega_F(N, N_v) = W_o + N_v W_v - T \cdot S(N, N_v) - \mu(N - N_v) ,$$

unde W_o este energia corespunzând unui cristal perfect (fără vacanțe: $N_v=0$). În conformitate cu rezultatul problemei 2 (paragraful 3.5), avem:

$$\Omega_F(N, N_v) \approx (W_o - k_B \ln N! - \mu N - const.) + N_v (W_v + \mu) + k_B T \ln N_v! + k_B T \ln(N - N_v)!$$

Dacă $E_v = W_v + \mu$ reprezintă energia necesară pentru extragerea unui ion: (i) din rețeaua cristalină, și: (ii) din piesa solidă considerată, folosind aproximația lui Stirling (valabilă pentru $N \ll 1$): $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$, se obține:

$$\Omega_F(N, N_v) \approx N_v E_v + k_B T \{ N_v (\ln N_v - 1) + (N - N_v) [\ln(N - N_v) - 1] \} + constante.$$

Se știe că echilibrul termodinamic al unui sistem fizic total închis corespunde valorii minime a energiei libere generalizate Ω_F . Reiese că valoarea cea mai probabilă (la temperatura T) a populației de vacanțe N_v corespunzând unui număr de N noduri ale rețelei cristaline este soluția ecuației:

$$0 = \left(\frac{\partial \Omega_F}{\partial N_v} \right)_{N_v, cmp} = \left\{ E_v + k_B T \left[\ln N_v - 1 + N_v \cdot \frac{1}{N_v} - \ln(N - N_v) + 1 - \frac{N - N_v}{N - N_v} \right] \right\}_{N_v, cmp} ,$$

deci:
$$\ln \frac{N_{v,cmp}}{N - N_{v,cmp}} = - \frac{E_v}{k_B T} .$$

Ținând seamă că energia necesară pentru formarea unei vacanțe este de ordinul de mărime al 0,1 ... 1 eV, în timp ce energia “termică” $k_B T$ este de ordinul de mărime al 10^{-2} eV (pentru $T \sim 300$

K), se constată că: $N_{v,cmp} \ll N$, deci:
$$N_{v,cmp}(T) \cong N \cdot \exp\left(- \frac{E_v}{kT}\right) .$$

b) Deoarece conductivitatea electrică $\sigma \left(= \frac{1}{\rho} \right)$ este proporțională cu numărul de ioni din unitatea de volum, în timp ce rezistența electrică este proporțională cu rezistivitatea electrică ρ , se obține: $R(T) \sim \rho(T) \sim \frac{1}{\sigma(T)} \sim \frac{1}{N_v(T)} \sim \exp \frac{E_v}{k_B T}$, deci:

$$\frac{R(T)}{R(T_o)} = \exp \left[\frac{E_v}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right] \quad \text{și:} \quad R(T) = R(T_o) \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right], \quad \text{unde:} \quad B = \frac{E_v}{k_B}$$

este o constantă fizică specifică cristalului ionic studiat, iar T_o este o temperatură (constantă) de “referință”. Se găsește astfel că rezistența electrică a cristalelor ionice (termistorilor) scade exponențial cu creșterea temperaturii T [de “lucru (regim)”].

§6.10. Elemente de Fizică Statistică Cuantică

a) Principiul de excluziune al lui W. Pauli

Analiza structurilor electronice ale atomilor arată că (v. și manualele de liceu) aceste structuri pot fi explicate pornind de la principiul de excluziune (formulat de W. Pauli) care afirmă că “nu este posibil să existe 2 electroni într-un același sistem fizic (atom, ion, moleculă, rețea cristalină, etc) care să aibă toate numerele cuantice identice, deci să se găsească într-o aceeași stare cuantică”. O analiză mai largă (spre exemplu, pentru nucleele atomice) a acestei probleme arată că principiul de excluziune al lui Pauli este valabil de asemenea și pentru alte particule (protoni, neutroni, etc), și anume pentru particulele având un spin semi-întreg. Particulele care satisfac principiul de excluziune sunt numite *fermioni* (de la numele fizicianului italian *Enrico Fermi*). Dimpotrivă, particulele care nu satisfac principiul de excluziune (putând coexista fără restricții într-o aceeași stare cuantică și într-un același microsistem fizic) sunt numite *bozoni* (de la numele fizicianului indian *Bose*). Valorile spinului bozonilor sunt numere întregi. Reiese că, spre exemplu, un nucleu atomic este un fermion dacă numărul de masă A este impar, respectiv – dacă numărul de masă A este par – nucleul atomic va fi un bozon. În mod asemănător, dacă suma nucleonilor și electronilor unei microparticule (moleculă, atom sau ion) este pară, particula va fi un boson, în cazul contrar – particula va fi un fermion.

Este necesar să evidențiem aici posibilitatea existenței unui anumit număr G (numit *ordin de degenerare*) de stări cuantice diferite ale unor fermioni, pentru care respectivele particule au aceeași energie. Spre exemplu, doi electroni se pot găsi concomitent în starea energetică fundamentală (K) a unui atom, având aceeași energie, dar spini opuși (v. figura 6.21). Rezultă că ordinul de degenerare al electronilor este $G_e=2$.

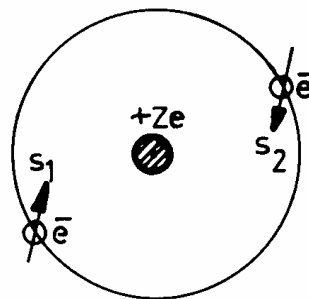


Fig. 6.21

b) Deducerile statisticilor cuantice Fermi-Dirac și, respectiv, Bose-Einstein²

Pentru a deduce populația medie cu fermioni într-o stare cuantică de energie E , vol considera ciocnirile elastice dintre 2 fermioni având inițial energiile E_1 și E_2 (v.figura 6.22). Fie E_1' și E_2' energiile finale ale acestor fermioni (evident: $E_1' + E_2' = E_1 + E_2$).

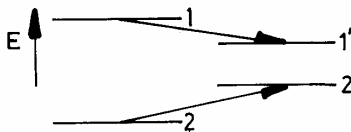


Fig. 6.22

Numărul $dN_{12 \rightarrow 1'2'}(dt)$ al tranzițiilor cuantice pornind de la perechea de stări $\{1, 2\}$ până la perechea de stări $\{1', 2'\}$, în intervalul de timp $(t, t+dt)$, trebuie să fie proporțional cu durata dt a acestui interval, cu populațiile medii ale stărilor inițiale, precum și cu numerele de “locuri libere” în stările finale $1'$ și $2'$:

$$dN_{12 \rightarrow 1'2'}(dt) = Cdt \cdot \langle N(E_1) \rangle \cdot \langle N(E_2) \rangle \left[1 - \langle N(E_1') \rangle \right] \cdot \left[1 - \langle N(E_2') \rangle \right].$$

La echilibru statistic, numerele de tranziții $12 \rightarrow 1'2'$ și, respectiv $1'2' \rightarrow 12$, în aceeași durată dt trebuie să fie egale (constanta C fiind aceeași, deoarece ea depinde doar de natura și de numărul fermionilor):

$$\begin{aligned} dN_{12 \rightarrow 1'2'}(dt) &= Cdt \cdot \langle N(E_1) \rangle \cdot \langle N(E_2) \rangle \left[1 - \langle N(E_1') \rangle \right] \cdot \left[1 - \langle N(E_2') \rangle \right] = \\ &= dN_{1'2' \rightarrow 12}(dt) = Cdt \cdot \langle N(E_1') \rangle \cdot \langle N(E_2') \rangle \left[1 - \langle N(E_1) \rangle \right] \cdot \left[1 - \langle N(E_2) \rangle \right]. \end{aligned}$$

Împărțind ultima egalitate prin produsul:

$$Cdt \cdot \langle N(E_1) \rangle \cdot \langle N(E_2) \rangle \cdot \langle N(E_1') \rangle \cdot \langle N(E_2') \rangle,$$

se obține:
$$\left[\frac{1}{\langle N(E_1') \rangle} - 1 \right] \cdot \left[\frac{1}{\langle N(E_2') \rangle} - 1 \right] = \left[\frac{1}{\langle N(E_1) \rangle} - 1 \right] \cdot \left[\frac{1}{\langle N(E_2) \rangle} - 1 \right].$$

Prin înlocuire directă, putem constata că soluția acestei ecuații funcționale (necunoscuta este funcția $\langle N(E) \rangle$), dublată de condiția corespunzând ciocnirilor elastice: $E_1 + E_2 = E_1' + E_2'$, este:

$\frac{1}{\langle N(E) \rangle} - 1 = \alpha \cdot \exp(\beta E)$, unde – deoarece populația medie trebuie să scadă odată cu creșterea energiei E - α și β sunt constante pozitive.

Se obține expresia populației medii cu fermioni ai unei stări cuantice de energie E (statistica lui Fermi și Dirac):
$$\langle N_f(E) \rangle = \frac{1}{1 + \alpha \cdot \exp(\beta E)}.$$

Desigur, populația medie cu fermioni a unei stări energetice E este de G ori mai mare:

$$\langle N_{f,etat\ energ.}(E) \rangle = \frac{G}{1 + \alpha \cdot \exp(\beta E)}.$$

În cazul bozonilor, numărul $dN_{12 \rightarrow 1'2'}(dt)$ al tranzițiilor va fi proporțional cu populațiile rezultante $1 + \langle N(E_1') \rangle$ și $1 + \langle N(E_2') \rangle$ ale stărilor finale, deci condiția de echilibru statistic:

$$dN_{12 \rightarrow 1'2'}(dt) = Cdt \cdot \langle N(E_1) \rangle \cdot \langle N(E_2) \rangle \left[1 + \langle N(E_1') \rangle \right] \cdot \left[1 + \langle N(E_2') \rangle \right] =$$

² Necesitatea de a studia anumite elemente privind statisticile cuantice înaintea examinării propriu-zise a Fizicii cuantice, ne impune aici unele deduceri simplificate (de rigurozitate limitată).

$$= dN_{1'2' \rightarrow 12}(dt) = Cdt \cdot \langle N(E_1') \rangle \cdot \langle N(E_2') \rangle [1 + \langle N(E_1) \rangle] \cdot [1 + \langle N(E_2) \rangle]$$

va conduce la *expresia Bose-Einstein* a populației medii cu bozoni a unei stări cuantice de energie E :

$$\langle N_b(E) \rangle = \frac{1}{\alpha \cdot \exp(\beta E) - 1}.$$

Pentru a deduce expresiile “constantelor” fizice α și β , trebuie să utilizăm principiul de corespondență dintre fizica cuantică și cea clasică, care afirmă că – pentru valori mari ale energiei E – rezultatele fizicii cuantice trebuie să se particularizeze în rezultatele fizicii clasice; rezultă că aproximațiile asimptotice (pentru $\beta E \gg 1$) ale distribuțiilor cuantice trebuie să conducă la expresia clasică a populației medii, corespunzând distribuției macrocanonice ($W = N.E$):

$$\wp_{Mcan}(W.N) = \frac{1}{Z_M} \cdot \exp\left[-\frac{N(E-\mu)}{kT}\right], \text{ deci:}$$

$$\begin{aligned} \underset{\beta E \gg 1}{Apr.asimpt.} \langle N_f(E) \rangle &= \underset{\beta E \gg 1}{Apr.asimpt.} \langle N_b(E) \rangle = \frac{1}{\alpha} \exp(-\beta E) = \langle N_{clastica}(E) \rangle \sim \\ &\sim \wp_{Mcan}(1) = \frac{1}{Z_M} \cdot \exp\left[-\frac{E-\mu}{kT}\right]. \end{aligned}$$

Se constată că: $\beta = \frac{1}{kT}$. Deoarece pornind de la distribuția macrocanonică³ se deduce:

$$\langle N_f(E) \rangle = p_{Mcan}(1 \in E) = \frac{\exp\left(-\frac{E-\mu}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E-\mu}{kT}\right)} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{E-\mu}{kT}\right)},$$

reiese că: $\alpha = \exp\left(-\frac{\mu}{kT}\right)$. În final, se găsește că expresiile populațiilor medii cu fermioni, respectiv cu bozoni, ale nivelului energetic E (având ordinul de degenerare G) sunt:

$$\langle N_{f, stare\ energ.}(E) \rangle = \frac{G}{1 + \exp\frac{E-\mu}{kT}}, \quad (\text{Fermi-Dirac})$$

respectiv:
$$\langle N_{b, stare\ energ.}(E) \rangle = \frac{G}{\exp\frac{E-\mu}{kT} - 1}, \quad (\text{Bose-Einstein})$$

Reprezentarea grafică a dependenței $\langle N_f \rangle = f(E)$ este indicată în figura 6.23, pentru temperaturile $T = 0\text{ K}$, respectiv $T \sim 10^2\text{ K}$. Se constată că potențialul electrochimic μ are semnificația de cea mai înaltă energie a unui fermion la temperaturi foarte joase: $T \rightarrow 0\text{ K}$.

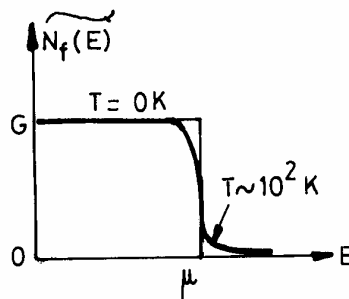
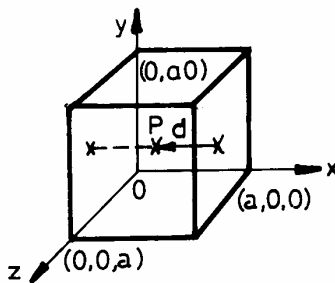


Fig. 6.23

³ Se folosește aici o distribuție semicuantică (Boltzmann), care păstrează expresia distribuției (macrocanonice) clasice, dar înlocuiește densitatea de probabilitate prin însăși respectiva probabilitate.

§6.11. Distribuția energetică a electronilor liberi în solide
a) Unde staționare în cavități

În conformitate cu ipoteza lui de Broglie, oricărui fascicule de microparticule, în particular fasciculelor de electroni “liberi” din solide, li se asociază o undă de probabilitate. Deoarece, deobicei electronii “liberi” nu pot părăsi solidul, unda staționară de probabilitate (care se formează prin suprapunerea unei incidente cu unda reflectată) trebuie să aibă noduri pe suprafețele care delimitează solidul. Pentru a simplifica studiul undelor staționare în cavități (în particular, al undelor de probabilitate corespunzând electronilor “liberi” din solide), se consideră o cavitate (în particular, un solid) cubică de latură a (v. fig. 6.24).


Fig. 6.24

Vom începe această analiză cu studiul unei staționare având axa Ox drept direcție de propagare. Fie $x = a - d$ coordonata unui punct P de observație; dacă ecuația unei incidente (directe) este: $\xi_i(x, t) = A \cdot \cos\left(t - \frac{a-d}{v}\right)$, din cauza “saltului de fază” de π radiani la reflexie, ecuația unei inverse (după reflexie) va fi: $\xi_r = -A \cdot \cos\left[\omega\left(t - \frac{a+d}{v}\right)\right]$. Se găsește că ecuația unei staționare este:

$$\xi_{sx} = \xi_i + \xi_r = A \left\{ \cos\left[\omega\left(t - \frac{a-d}{v}\right)\right] - \cos\left[\omega\left(t - \frac{a+d}{v}\right)\right] \right\} = -2A \cdot \sin(\omega t - k_x a) \cdot \sin(k_x d),$$

unde simbolul $k_x = \frac{\omega}{v}$ reprezintă vectorul de undă corespunzând propagării în lungul axei Ox .

Deoarece pentru $d = a$, avem: $\xi_{sx} = 0$, din ecuația:

$$\xi_{sx} = -2A \cdot \sin(\omega t - k_x a) \cdot \sin(k_x d) = 0,$$

se găsește că: $k_x a = n_x \pi$, unde n_x este un număr întreg diferit de zero. Se constată că vectorul de undă corespunzând propagării în lungul axei Ox este cuantificat: $k_x = n_x \frac{\pi}{a}$. În general, direcția propagării este arbitrară, ecuația unei unde plane fiind (v. figura 6.25):

$$\xi(\vec{r}, t) = A \cdot \cos\left[\omega\left(t - \frac{b}{v}\right)\right] = A \cdot \cos\left(\omega t - \frac{\omega}{v} \bar{l}_y \cdot \vec{r}\right) = A \cdot \cos(\omega t - \bar{k} \cdot \vec{r}),$$

unde \bar{l}_y este vectorul unitar al direcției de propagare a unei plane, iar $\bar{k} = \frac{\omega}{v} \bar{l}_y$ este vectorul de undă corespunzând unei plane. Deoarece: $\bar{k} = k_x \bar{l}_x + k_y \bar{l}_y + k_z \bar{l}_z$ (unde \bar{l}_x, \bar{l}_y și \bar{l}_z sunt vectorii unitari ai axelor reciproc perpendiculare Ox, Oy și Oz), iar componentele k_y, k_z ale vectorului de undă sunt cuantificate – în cavitatea cubică considerată – într-un mod asemănător componentei k_x : $k_y = n_y \frac{\pi}{a}$, $k_z = n_z \frac{\pi}{a}$ (unde $n_y, n_z \in \mathbf{Z} - \{0\}$), se obține:

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{\pi}{a} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \frac{\pi}{a} n, \quad \text{unde:} \quad n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}.$$

Să considerăm spațiul fictiv al numerelor reale (v. figura 6.26).

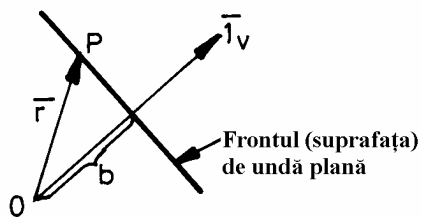


Fig. 6.25

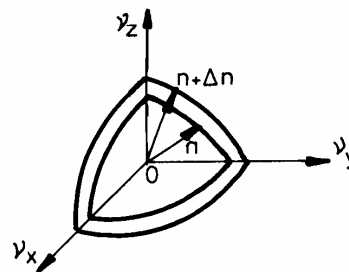


Fig. 6.26

Fiecare punct având – în acest spațiu – coordonate întregi reprezintă o undă staționară posibilă. Undele staționare corespunzând întregilor $v_x = |n_x|$, respectiv $v_x = -|n_x|$:

$$\xi_{sx}(|n_x|) = -2A \cdot \sin(\omega t - |n_x|\pi) \cdot \sin\left(\frac{|n_x|\pi}{a} d\right),$$

$$\xi_{sx}(-|n_x|) = -2A \cdot \sin(\omega t + |n_x|\pi) \cdot \sin\left(-\frac{|n_x|\pi}{a} d\right),$$

sunt identice până la inversia sensului timpului, cu alte cuvinte sunt identice pentru propagări reversibile, cum este cazul examinat aici. Se constată că doar punctele având toate coordonatele – numere întregi pozitive corespund unor unde staționare diferite între ele. Deoarece: $k = \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{a} n$, de unde: $n = \frac{2a}{\lambda}$, locul geometric al punctelor reprezentând undele staționare având lungimi de undă cuprinse între $\lambda - \Delta\lambda$ și λ ($\Delta\lambda \ll \lambda$) va fi o optime (partea cuprinsă în primul “octant” al spațiului $\{v_x, v_y, v_z\}$, a) coroanei sferice cuprinse între sferele de raze $n = \frac{2a}{\lambda}$ și

$n + \Delta n = \frac{2a}{\lambda - \Delta\lambda}$ (deoarece $\Delta\lambda \ll \lambda$). Ținând seamă că, de regulă, pentru undele (de Broglie)

asociate⁴: $a \geq 10^{-6} m$, în timp ce: $\lambda \leq 10^{-9} m$, rezultă că: $n \geq 10^3$. Deoarece, în plus, fiecare punct având coordonate – numere întregi este centrul unui cub de latură 1, iar aceste cuburi ocupă complet (fără intersecții sau spații intermediare (libere)) spațiul numerelor reale $\{v_x, v_y, v_z\}$, se găsește că (n fiind foarte mare) numărul undelor staționare distincte $\Delta\Sigma(\Delta V; \lambda - \Delta\lambda, \lambda)$ din cavitatea cubică de volum $\Delta V = a^3$, având lungimea de undă cuprinsă între $\lambda - \Delta\lambda$ și λ , este egal cu volumul optimii coroanei sferice cuprinse între sferele de raze n și $n + \Delta n$:

$$\Delta\Sigma(\Delta V; \lambda - \Delta\lambda, \lambda) \approx \frac{1}{8} 4\pi n^2 \Delta n = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2a}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{2a}{\lambda^2} \Delta\lambda = \frac{4\pi a^3}{\lambda^4} \Delta\lambda.$$

În final, se găsește că (în condițiile specificate) densitatea spectralo-volumică σ_λ a numărului de unde staționare, definită prin relația: $\sigma_\lambda = \frac{\Delta\Sigma(\Delta V; \lambda - \Delta\lambda, \lambda)}{\Delta V \cdot \Delta\lambda} = \frac{\Delta\sigma(\lambda - \Delta\lambda, \lambda)}{\Delta\lambda}$, este dată de

⁴ Pentru undele electromagnetice din domeniul optic: $\lambda \leq 10^{-5} m$, iar pentru cavitățile uzuale: $a \geq 10^{-2} m$, avem:

$$n = \frac{2a}{\lambda} \geq 10^3.$$

expresia:
$$\sigma_\lambda = \frac{\Delta\Sigma(a^3; \lambda - \Delta\lambda, \lambda)}{a^3 \Delta\lambda} = \frac{4\pi}{\lambda^4} .$$

b) Distribuția energetică a undelor (de Broglie) asociate electronilor liberi din solide

În conformitate cu ipoteza lui de Broglie, lungimea de undă asociată unui electron aflat într-o mișcare uzuală (nerelativistă) este: $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}}$, deoarece expresia nerelativistă a energiei

cinetice este:
$$E_c = \frac{m}{2} v^2 = \frac{p^2}{2m} .$$

Numărul electronilor liberi având energii cinetice cuprinse între E_c și $E_c + dE_c$ este egal cu cel corespunzând undelor de Broglie de lungimi de undă cuprinse între $\lambda - d\lambda$ și λ dacă:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} , \quad \text{iar:} \quad d\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_c^3}} \cdot \frac{dE_c}{2} .$$

Pentru o unitate de volum (a spațiului fizic), se obține:

$$\sigma_\lambda d\lambda = d\sigma(\lambda - d\lambda, \lambda) = d\sigma(E_c, E_c + dE_c) = \sigma_{E_c} dE_c$$

deci densitatea spectrală (în raport cu energiile cinetice) și volumică va fi:

$$\sigma_{E_c} = \sigma_\lambda \frac{d\lambda}{dE_c} = \frac{4\pi}{\lambda^4} \cdot \frac{h}{2\sqrt{2mE_c^3}} = 4\pi \frac{(2mE_c)^2}{h^4} \cdot \frac{h}{2\sqrt{2mE_c^3}} = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot E_c^{1/2} .$$

Reprezentarea grafică a dependenței $\sigma_{E_c} = f(E_c)$ este indicată în figura 6.27 (semi-parabolă).

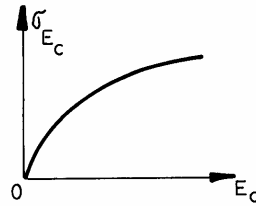


Fig. 6.27

c) Distribuția energetică a electronilor liberi în solide; energia Fermi (pentru metale)

Numărul electronilor liberi $dn(E_c, E_c + dE_c)$ din unitatea de volum a unui solid, având energia cinetică cuprinsă între E_c și $E_c + dE_c$ poate fi calculat în modul următor:

$$dn(E_c, E_c + dE_c) = d\sigma(E_c, E_c + dE_c) \cdot \langle N_{f, \text{stari energ.}}(E) \rangle = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{G \cdot E_c^{1/2} dE_c}{1 + \exp \frac{E - \mu}{kT}} ,$$

unde $E = E_c + \tilde{U}$ este energia totală (de regulă, negativă) a unui electron liber într-un solid, \tilde{U} fiind energia potențială (de interacțiune) medie a unui electron “liber” într-un solid (v. figura 6.28). Dacă $\mu_c = \mu - \tilde{U}$ (> 0) este potențialul electrochimic cinetic al unui electron “liber”, densitatea energetică a electronilor liberi dintr-un solid va avea expresia:

$$\frac{dn(E_c, E_c + dE_c)}{dE_c} = 2\pi G \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{E_c^{1/2}}{1 + \exp \frac{E_c - \mu_c}{kT}} .$$

Reprezentările grafice ale dependențelor $\frac{dn}{dE_c} = f(E_c)$ pentru $T \rightarrow 0 K$ și $T \sim 10^3 K$ sunt indicate în figura 6.29.

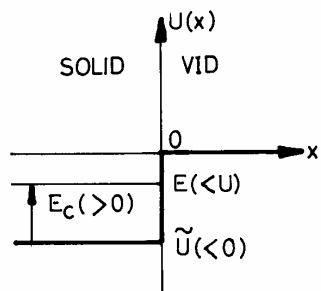


Fig. 6.28

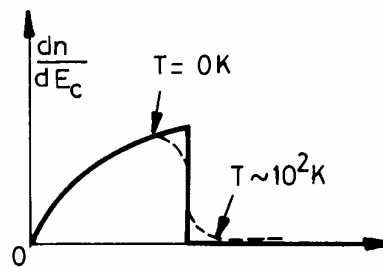


Fig. 6.29

Absența benzilor energetice interzise în metale, ne permite să deducem numărul total al electronilor liberi din unitatea de volum a unui metal prin expresia:

$$n = 2\pi G \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty \frac{E_c^{1/2} dE_c}{1 + \exp\left(\frac{E_c - \mu_c}{kT}\right)}$$

Pentru temperaturi foarte joase: $T \rightarrow 0 K$, densitatea energetică a numărului de electroni liberi din unitatea de volum a solidului este nulă pentru $E_c > \mu_c$, respectiv este dată de expresia:

$$\text{Expr.asimpt.}_{T \rightarrow 0 K} \frac{dn}{dE_c} = 2\pi G \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot E_c^{1/2}, \text{ pentru } E_c \leq \mu_c.$$

Deoarece există o slabă dependență de temperatură a potențialului electrochimic, vom numi *energie Fermi* – limita potențialului electrochimic cinetic la temperaturi foarte joase: $E_F = \lim_{T \rightarrow 0 K} \mu_c$. Pentru $T \rightarrow 0 K$, se obține:

$$n = 2\pi G \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \int_0^{E_F} E_c^{1/2} dE_c = 2\pi G \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} E_F^{3/2},$$

de unde (pentru metale):

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{2/3}$$

Problemă

9. Să se evalueze energia Fermi pentru cupru (masa atomică: $A_{Cu} \cong 63,54$, densitatea $\rho \cong 8900 \frac{kg}{m^3}$). Se presupune că (în acest metal) există un electron liber pentru fiecare atom de cupru și că masa efectivă a electronilor liberi din cupru este de ordinul de mărime al masei de repaus a electronului în vid: $m_{oe} \cong 9,108 \times 10^{-31} kg$. Numărul lui Avogadro este: $N_A \cong 6,026 \times 10^{26}$ molecule/kmol), constanta lui Planck $h \cong 6,626 \times 10^{-34} J \cdot s$, iar sarcina electrică elementară este: $e \cong 1,602 \times 10^{-19} C$.

Rezolvare: Fie z - numărul electronilor liberi corespunzând unui atom al metalului. Deoarece numărul atomilor din unitatea de volum a metalului este: $n_a = \rho \frac{N_A}{A}$, numărul corespunzător n de

electroni liberi va fi: $n = z \cdot n_a = z \cdot N_A \cdot \frac{\rho}{A}$. Pentru cupru ($z = 1$), se obține:

$$n = 1 \cdot \frac{6,026 \times 10^{26} \times 8900}{63,54} \cong 8,44 \times 10^{28} \text{ electroni liberi /m}^3.$$

În final, se obține ($G = 2$):

$$E_F = \frac{6,626^2 \times 10^{-68}}{2 \times 9,108 \times 10^{-31}} \left(\frac{3 \times 84,4 \times 10^{27}}{4\pi \times 2} \right)^{2/3} \cong 11,24 \times 10^{-19} \text{ J},$$

respectiv (deoarece: $1 \text{ eV} \cong 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$):

$$E_F \cong \frac{11,24 \times 10^{-19} \text{ J}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ J}} \cong 7,02 \text{ eV}.$$

10. Deduceți expresia energiei cinetice medii a unui electron liber la temperaturi foarte joase: $T \rightarrow 0 \text{ K}$.

Rezolvare: Densitatea energetică a probabilității la temperaturi foarte joase este dată de expresia:

$$\text{Expr.asimpt.}_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \varphi(E_c) = \frac{1}{n} \cdot \text{Expr.asimpt.}_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \frac{dn}{dE_c} = \frac{2\pi G \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot E_c^{1/2}}{2\pi G \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} E_F^{3/2}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{E_c^{1/2}}{E_F^{3/2}}.$$

Pornind de la definiția valorilor medii (v. §6.1), se găsește că:

$$\text{Expr.asimpt.}_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \langle E_c \rangle = \int_0^{E_F} E_c \cdot \text{Expr.asimpt.}_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \varphi(E_c) \cdot dE_c = \frac{3}{2 \cdot E_F^{3/2}} \int_0^{E_F} E_c^{3/2} dE_c,$$

și - în final:

$$\text{Expr.asimpt.}_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \langle E_c \rangle = \frac{3}{2 \cdot E_F^{3/2}} \cdot \frac{E_F^{5/2}}{5/2} = \frac{3}{5} E_F.$$

REFERINȚE

1. H. Demange, G. Germain, M. Notin “Comprendre et Appliquer la Thermodynamique”, Masson, Paris – New York – Barcelonne – Milan, 1978.
2. P. Morlaës, J. Cl. Morlaës “Thermodynamique chimique”, Vuipert, Paris, 1982.
3. *** “La Physique”, Encycl. Sci. de l’Univers, Gauthier-Villars, Bordas, Paris, 1981.
4. H. Lumbroso “Problèmes résolus de Thermodynamique. Physique de la matière”, 3-ème edition, Euroscience International, Paris, 1992.
5. M. Sprackling “Thermal Physics”, Macmillan Physical Science, 1991.
6. R.L. Sweigert, M.J. Goglia “Thermodynamics”, Ronald Press Comp., 1955.
7. E. Fermi “Thermodynamics”, Dover Publ., Inc., New York, 1941.
8. R. Balian “Du microscopique au macroscopique. Cours de Physique Statistique de l’École Polytechnique”, 2 vol., Edit. Marketing, Paris, 1982.
9. F. Reif “Statistical Physics”, Berkeley Physics Course, vol.5, 1968.
10. L.D. Landau, E.M. Lifschitz “Physique Statistique”, Édit. Mir, Moscou, 1967.
11. W. Macke “Thermodynamik und Statistik”, Geest & Portig, Leipzig, 1963.
12. Sommerfeld A. “Thermodynamics and Statistical Mechanics”, Academic Press, New York, 1964.
13. Schrödinger E. “Statistical Thermodynamics”, Cambridge University Press, 1967.
14. Huang K. “Statistical Mechanics”, John Wiley, New York-London, 1963.
15. Kubo R. “Statistical Mechanics”, North Holland Publishing House, Amsterdam, 1965.

16. Feynman R.P. "Statistical Mechanics", Benjamin W.A., Reading, Mass., 1972.
17. Haar D. "Elements of Statistical Mechanics", Rinehart & Comp., New York, 1955.
18. Bălescu R. "Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics", J. Wiley, New York, 1975.
19. Kestin J., Dorfman J.R. "A Course in Statistical Thermodynamics", Academic Press, New York, 1971.
20. Ș. Țițeica "Termodinamica", Edit. Acad. Române, București, 1982.
21. G. Moisil "Fizica pentru ingineri", Ed. Tehnică, București, 1973.
22. G. Moisil "Termodinamica", Edit. Acad. Române, București, 1988.
23. I.M. Popescu "Fizica", Edit. Didact. Pedag., București, 1982, vol.1.
24. I.M. Popescu, D. Iordache, Șt. Tudorache, M. Stan, L. Fara "Probleme Rezolvate de Fizică", vol.1, Editura. Tehnică, București, 1984.
25. D. Iordache "Noțiuni și Metode Generale ale Fizicii", Atelierele poligrafice ale Institutului Politehnic București, 1980.
26. D. Iordache "Fundamentele Fizicii Moderne", Atelierele poligrafice ale Institutului Politehnic din București, 1985.
27. D. Iordache, T. Pop, A. Sala "Thermodynamique et Physique Statistique", Université "Politehnica" de Bucarest, 1993.