

RADU PAUL LUNGU

FIZICĂ STATISTICĂ

**pentru secțiile
Fizică medicală, Biofizică**

Editura Universității din București

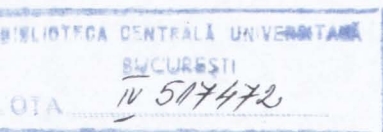
RADU PAUL LUNGU

FIZICĂ STATISTICĂ

pentru secțiile
Fizică medicală,
Biofizică

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2003

Referenți științifici: Prof. dr. **Gheorghe Nenciu**
Prof. dr. **Gheorghe Ciobanu**



792/03

© Editura Universității din București

Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax: 410.23.84

E-mail: editura@unibuc.ro

Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. Bucuresti



C20033831

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale României
LUNGU, RADU PAUL

Fizică statistică pentru secțiunile „Fizică medicală“ și
„Biofizică“ / Radu Paul Lungu - București: Editura
Universității din București, 2003

536 p.

Bibliografie

ISBN 973-575-755-9

53

Introducere

Prezentul manual de fizică statistică se adresează studenților Facultății de Fizică, secțiile “Fizică medicală” și “Biofizică” din anul III, fiind scris în urma predării cursului *Fizică Statistică* precum și a seminarului acestui curs timp de 3 ani.

În forma prezentă acest manual include întregul material prezentat la curs și partea teoretică generală a problemelor discutate la seminar¹, dar sunt introduse capitole suplimentare care în mod normal nu pot fi discutate nici la curs, nici seminar, datorită timpului limitat (1 semestru cu 2 ore de curs și 2 ore de seminar).

Lucrarea este structurată în 3 părți: prima parte *Probleme generale* tratează principiile și formalismul general al mecanicii statistice de echilibru, partea a doua *Aplicații* tratează sisteme particulare (în primul rând sistemele ideale) și cele mai importante metode de aproximație, iar ultima parte *Anexe* conține completări și extensii pentru materialul prezentat în primele două părți.

Trebuie să se evidențieze că autorul a luat în considerare caracterul specific al programelor analitice pentru secțiile de “Fizică medicală” și “Biofizică”, adică faptul că matematica și fizica teoretică au un număr de ore didactice mai mic în raport cu secțiile de “Fizică” sau “Fizică tehnologică”; în consecință, autorul a căutat să facă o prezentare mai detaliată și să suplinească noțiunile de matematică necesare utilizând maxim posibil cele mai simple metode evitând rigurozitatea excesivă. De aceea, acest manual este în unele privințe mai explicit decât alte manuale de fizică statistică (evident cu prețul creșterii volumului lucrării).

Autorul a considerat că este util ca studenții interesați de aprofundarea cunoștințelor de fizică statistică să aibă informații suplimentare care să fie prezentate cu aceleași notații și în același spirit ca și textul de bază. Ca urmare, s-au inclus în această lucrare (care este în principal un manual adresat unei categorii bine delimitată de studenți) capitole suplimentare, care nu sunt incluse în programa analitică a secțiilor specificate anterior și care trebuie să fie considerate extensii a căror lectură are un caracter facultativ; introducerea acestui material suplimentar este motivabilă în primul rând datorită faptului că există o foarte mare diversitate de prezentări în lucrările de fizică statistică, diferențele fiind atât la nivelul notațiilor, dar și la nivelul modului de manipulare a noțiunilor, astfel încât pentru un student care a învățat fizica statistică conform textului principal din acest manual, prezentările din alte lucrări pentru subiecte de tip extensii conduc de cele mai multe ori la dificultăți de înțelegere a respectivelor materiale.

Pe de altă parte trebuie să se ia în considerare că prezentul manual, cu toate extensiile care au fost incluse, nu poate cuprinde decât o mică parte din problemele principale ale mecanicii statistice; de fapt, pentru a prezenta în mod exhaustiv mecanica statistică ar fi necesare mai multe volume de dimensiunile acestei lucrări, astfel încât autorul a făcut o selecție subiectivă a problemelor prezentate. Probabil cele mai importante omisiuni sunt legate de următoarele probleme

- metode de aproximație,
- modele Ising și
- tranziții de fază.

¹Trebuie să se remarce faptul că în prezentul manual au fost incluse numai probleme teoretice, care au un grad mai mare de generalitate, din materialul seminarului; în plus, la seminar sunt rezolvate probleme concrete care pot fi introduse numai într-o culegere de probleme. *Culegerea de probleme de fizică statistică – pentru studenții din anul III* este în faza de redactare (există numai manuscrisul autorului, dar încă nu s-a făcut tehnoredactarea acestei lucrări); există însă un set de probleme cu răspunsuri, adică o mini-culegere de probleme, care este tehnoredactată și poate fi transmisă studenților sub formă electronică.

Datorită faptului că acest manual conține text suplimentar față de materialul prezentat la curs și la seminar, este necesar să se facă o caracterizare succintă a capitolelor conținute în lucrare, împreună cu indicații metodologice.

I. Prima parte, numită *Probleme generale*, conține numai chestiuni generale care fie sunt predate la curs, fie sunt extensii; această parte conține următoarele capitole.

1. **Fundamentele fizicii statistice** sunt prezentate principiile mecanicii statistice clasice și cuantice; acest capitol este necesar aproape în totalitate (excepții: demonstrațiile pentru “Teorema de convoluție a densității de stări” și pentru “Teorema Liouville”).

Pentru o mai bună înțelegere a principiilor mecanicii statistice cuantice s-a prezentat în mod succint setul axiomelor mecanicii cuantice (metoda Dirac) și principalele consecințe pentru teoria statistică; trebuie să se remarce că această prezentare este simplificată (din punct de vedere matematic) și nu se dau demonstrațiile în cazul când acestea sunt incluse în programa analitică a cursului “Mecanica cuantică”.

2. **Ansambluri statistice de echilibru** conține prezentările generale ale ansamblurilor statistice micro-canonic, canonic și grand-canonic; acest capitol este necesar aproape în totalitate (excepții: relațiile între suma de stare canonică și densitatea energetică de stări, precum și exprimarea sumei de stare canonice în termeni de suma de stare grand-canonică – deoarece pentru aceste relații sunt necesare cunoștințe asupra teoriei funcțiilor de variabilă complexă).

Datorită faptului că problemele conținute în acest capitol sunt de cea mai mare importanță pentru mecanica statistică și pentru a facilita înțelegerea acestor probleme, autorul a tratat în mod independent ansamblurile statistice canonic și grand-canonic, chiar dacă prin această metodă s-au comis repetiții și textul a devenit foarte lung.

3. **Principiul Boltzmann** se deduc, atât în cazul clasic, cât și în cazul cuantic, rezultatele generale ale ansamblului statistic generalizat, iar apoi se particularizează aceste rezultate pentru principalele ansambluri statistice de echilibru; acest capitol este o extensie, care nu este inclusă în programa analitică a secției de “Fizică medicală”.

4. **Echivalența ansamblurilor statistice** se demonstrează că la limita termodinamică ansamblurile statistice micro-canonic, canonic și grand-canonic produc ecuații de stare echivalente; acest capitol este o extensie, care nu este inclusă în programa analitică a secției de “Fizică medicală”.

5. **Fluctuații termodinamice** se deduce teoria generală a fluctuațiilor mărimilor extensive și intensive în vecinătatea limitei termodinamice; acest capitol este o extensie, care nu este inclusă în programa analitică a secției de “Fizică medicală”.

6. **Teoreme generale ale mecanicii statistice** se prezintă următoarele subiecte: *Teorema echipartiției energiei*, *Teorema virialului* și *Deducerea statistică a principiilor termodinamicii*; dintre acestea numai “Teorema echipartiției energiei” este inclusă în programa analitică, dar celelalte două secțiuni sunt extensii.

II. A doua parte, numită *Aplicații*, conține numai chestiuni care implică sisteme (sau clase de sisteme) particulare, fiind prezentate la seminar, la curs, sau sunt extensii; această parte conține următoarele capitole:

7. **Sisteme clasice sau semi-clasice ideale** sunt prezentate inițial teoremele generale de factorizare a sumelor de stare canonice și grand-canonic pentru gazele ideale cu translații clasice și pentru rețelele ideale; apoi se calculează în mod explicit sumele de stare uni-particulă pentru cele mai importante grade de libertate dinamice, se prezintă cele mai simple modele de gaze ideale fizice și în ultima parte se discută amestecurile de gaze reactante chimic: majoritatea chestiunilor prezentate în acest capitol sunt subiecte de seminar, dar “legea acțiunii maselor” este discutată la curs.

- 8. Sisteme clasice ideale neomogene** este prezentată tratarea locală grand-canonică, iar apoi se ilustrează metoda pentru un gaz ideal aflat în rotație și în prezența unui câmp gravitațional; acest capitol este o extensie, care nu este inclusă în programa analitică a secției de “Fizică medicală”.
- 9. Gaze cuantice ideale** sunt prezentate în mod detaliat proprietățile generale ale gazelor ideale fermionice și bosonice, limita cuasi-clasică a ecuațiilor de stare, limita puternic degenerată (se discută în mod separat gazul ideal fermionic în aproximația Sommerfeld, iar apoi condensarea bosonică), iar în final se studiază termodinamica statistică a radiației termice și a vibrațiilor rețelei cristaline; acest capitol este predat aproape în totalitate al curs (excepții: condensarea bosonică se prezintă fără detalieri matematice, iar vibrațiile rețelei cristaline sunt uneori omise).
- 10. Sisteme magnetice ideale** sunt prezentate modelele cele mai simple de sisteme ideale: Langevin, Brillouin, Pauli, Landau; acest capitol este studiat în mare parte al seminar (excepție: dia-magnetismul Landau, care este o extensie).
- 11. Metode de aproximație** sunt prezentate următoarele metode de aproximație:
- *metoda Ursell - Mayer* pentru gaze clasice slab neideale (se prezintă la curs numai varianta Ursell, dar metoda diagramatică Mayer este o extensie);
 - *teoria perturbațiilor termodinamice* atât în varianta clasică cât și în varianta cuantică (este prezentată în mod facultativ la seminar numai varianta clasică, cu aplicație sistemul de oscilatori independenți an-armonici);
 - *aproximația câmpului mediu* care se aplică pentru modelul Curie - Weiss al feromagnetismului și pentru modelul Néel al anti-fero-magnetismului (se prezintă la curs, în mod facultativ, numai modelul Curie - Weiss, dar modelul Néel este o extensie).
- 12. Modele Ising** se prezintă modelul Ising uni-dimensional și se face o discuție generală asupra modelelor Ising; modelul Ising uni-dimensional este prezentat la curs.

III. Ultima parte, numită *Anexe*, conține numai chestiuni suplimentare, care nu sunt incluse în programa analitică a secției de “Fizică medicală” (excepție: anumite complemente matematice); această parte conține următoarele capitole:

- A. Complemente matematice** sunt incluse unele subiecte speciale de matematică care sunt necesare pentru rezolvarea problemelor de seminar, sau pentru anumite chestiuni de la curs; la seminar sunt discutate numai secțiunile 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, iar celelalte secțiuni (3, 4, 11, 12) sunt necesare numai pentru unele extensii.
- B. Termodinamica** este o prezentare foarte succintă a principalelor rezultate termodinamice necesare utilizării mecanicii statistice la limita termodinamică; deoarece termodinamica este studiată în cadrul altui curs, unde sunt prezentate în mod detaliat aceste rezultate, această anexă a fost inclusă numai pentru compatibilitatea notațiilor termodinamice din acest manual.
- C. Ansamblul micro-canonic singular** este prezentată succint varianta în care se definesc condițiile micro-canonic prin specificarea exactă a energiei sistemului, ceea ce implică numai un sistem clasic, iar funcția de distribuție este o funcție generalizată singulară (funcție Dirac); această anexă este o extensie, care nu este inclusă în programa analitică a secției de “Fizică medicală”.
- D. Paradoxul Gibbs** este o prezentare succintă a dificultăților fundamentale produse de utilizarea unei mecanici statistice exclusiv clasice pentru fenomene în care se amestecă gaze ideale identice, ceea ce motivează introducerea corecțiilor neclasice (cuantice) pentru numărul infinitezimal de stări din spațiul fazelor; acest subiect este discutat în mod facultativ la seminar.

E. Teorema van Hove pentru limita termodinamică se prezintă într-o manieră elementară teorema care stabilește existența limitei termodinamice pentru o clasă destul de largă de sisteme interesante din punct de vedere fizic; această anexă este o extensie, care nu este inclusă în programa analitică a secției de “Fizică medicală”.

F. Limita clasică a sumei de stare canonice se arată că expresia cuantică a sumei de stare pentru un gaz devine la limita de clasicitate expresia clasică (care include cele două corecții cuantice: factorul Gibbs și constanta Planck); această anexă este o extensie, care nu este inclusă în programa analitică a secției de “Fizică medicală”.

În final, sub titlul **Indicații bibliografice**, sunt prezentate în mod selectiv principalele lucrări de fizică statistică pe care autorul le recomandă studenților spre consultare.

Autorul recunoaște că în procesul elaborării acestui curs a fost influențat în principal de următoarele lucrări:

- în primul rând manualul clasic a lui Kerson Huang *Statistical Mechanics*,
- în al doilea rând manualul profesorului Gheorghe Ciobanu *Termodinamica și Fizica statistică*,
- în al treilea rând notele de curs (aflate în manuscris) ale profesorului Gheorghe Nenciu,
- în fine, într-o măsură mai mică lucrările lui G. H. Wannier, D. Ter Haar, C. Thompson și R. Kubo.

Trebuie să se evidențieze faptul că acest manual poate fi utilizat, de asemenea, de către studenții secțiilor de “Fizică” și “Fizică tehnologică” deoarece autorul a căutat să includă întregul material necesar pentru partea a doua a cursului *Termodinamica și Fizica statistică* (adică “Mecanica statistică”) de la aceste secții² deși chiar și pentru studenții acestor secții unele dintre capitole sunt extensii (care sunt recomandate în mod stăruitor spre lectură și studiu studenților interesați de a avea o pregătire teoretică compatibilă cu cele mai bune universități occidentale).

Autorul dorește să își exprime mulțumirile sale profesorului Gheorghe Ciobanu și profesorului Gheorghe Nenciu pentru discuțiile asupra diverselor probleme ale mecanicii statistice avute în ultimii ani (aceste discuții au influențat în mod esențial textul acestei lucrări) și pentru că autorul s-a inspirat din lucrările lor pentru a scrie anumite părți ale acestui manual.

Radu Paul Lungu

*Noiembrie, 2002
București*

² Autorul intenționează să elaboreze un manual separat pentru studenții secției de “Fizică tehnologică”, în care să se utilizeze un formalism mai elevat din punct de vedere matematic și o prezentare mai succintă.

Cuprins

Introducere	i
I Probleme generale	1
1 Fundamentele fizicii statistice	3
1.1 Introducere	3
1.2 Fundamentele mecanicii statistice clasice	4
1.2.1 Descrierea microscopică (dinamică) a unui sistem clasic	4
1.2.2 Postulatele mecanicii statistice clasice	12
1.2.3 Evoluția temporală a ansamblului statistic clasic	23
1.3 Fundamentele mecanicii statistice cuantice	29
1.3.1 Descrierea microscopică (dinamică) a unui sistem cuantic	29
1.3.2 Postulatele mecanicii statistice cuantice	40
2 Ansambluri statistice de echilibru	51
2.1 Proprietăți generale	51
2.2 Ansamblul statistic micro-canonic	52
2.2.1 Formularea condițiilor micro-canonică	52
2.2.2 Deducerea mărimilor statistice fundamentale	53
2.2.3 Relația termodinamică fundamentală	56
2.3 Ansamblul statistic canonic	64
2.3.1 Formularea condițiilor canonice	64
2.3.2 Deducerea mărimilor statistice fundamentale	65
2.3.3 Relația termodinamică fundamentală	73
2.3.4 Fluctuațiile de energie canonice	75
2.3.5 Proprietăți generale ale sumei de stare canonice	78
2.4 Ansamblul statistic grand-canonic	82
2.4.1 Formularea condițiilor grand-canonică	82
2.4.2 Deducerea mărimilor statistice fundamentale	83
2.4.3 Relația termodinamică fundamentală	96
2.4.4 Fluctuațiile grand-canonică pentru mărimile extensive	99
2.4.5 Proprietăți generale ale sumei de stare grand-canonică	105
3 Principiul Boltzmann	107
3.1 Formularea condițiilor generalizate	107
3.2 Determinarea mărimilor statistice fundamentale	110
3.2.1 Cazul clasic	111
3.2.2 Cazul cuantic	114
3.2.3 Concluzie pentru ambele cazuri (clasic și cuantic)	119
3.3 Relația termodinamică fundamentală	120
3.4 Fluctuațiile mărimilor aleatoare	123
3.5 Cazuri particulare	125
3.5.1 Ansamblul statistic micro-canonic	125
3.5.2 Ansamblul statistic canonic	126

3.5.3	Ansamblul statistic grand-canonic	128
3.5.4	Ansamblul statistic isoterm-isobar	129
3.5.5	Ansamblul statistic electric-magnetic	132
3.5.6	Ansamblul statistic de translație- rotație	137
3.5.7	Concluzie asupra cazurilor particulare de ansambluri statistice	140
4	Echivalența ansamblurilor statistice	141
4.1	Introducere	141
4.2	Echivalența ansamblurilor canonic și micro-canonic	141
4.3	Echivalența ansamblurilor canonic și grand-canonic	147
4.4	Concluzii	154
5	Teoria fluctuațiilor termodinamice la echilibru	155
5.1	Introducere	155
5.2	Distribuția de probabilitate pentru o mărime fluctuantă	157
5.3	Distribuția de probabilitate generală	161
5.4	Cazuri particulare simple	170
6	Teoreme generale ale mecanicii statistice	173
6.1	Teorema echipartiției energiei	173
6.2	Teorema virialului	179
6.3	Principiile termodinamicii	183
II	Aplicații	189
7	Sisteme clasice sau semi-clasice ideale	191
7.1	Proprietăți generale	191
7.2	Contribuțiile gradelor de libertate uni-particulă	207
7.2.1	Contribuția gradelor de translație	207
7.2.2	Contribuția gradelor interne	208
7.3	Sisteme ideale particulare remarcabile	232
7.3.1	Sisteme ideale complet clasice	232
7.3.2	Gaze ideale complexe semi-clasice	234
7.4	Amestecuri de gaze ideale cu translații clasice	246
7.4.1	Ecuatiile termodinamice de stare	246
7.4.2	Condiția de echilibru față de reacții chimice	248
8	Sisteme ideale clasice neomogene	255
8.1	Probleme generale	255
8.2	Gazul ideal cuasi-clasic în rotație și în câmp gravific	261
9	Gaze cuantice ideale	269
9.1	Proprietăți generale	269
9.1.1	Descrierea stărilor pure	269
9.1.2	Suma de stare	271
9.1.3	Expresiile generale ale ecuațiilor termodinamice de stare	273
9.1.4	Funcțiile de distribuție uni-particulă	275
9.1.5	Expresiile ecuațiilor de stare în forma integrală	279
9.2	Limita cuasi-clasică a gazelor cuantice ideale	286
9.3	Termodinamica statistică a gazului fermionic degenerat	291
9.3.1	Observații preliminare	291
9.3.2	Cazul degenerare totală (limita temperaturii nule $T = 0$)	291
9.3.3	Cazul degenerare puternică ($T \ll T_D$)	293
9.4	Termodinamica statistică a gazului bosonic degenerat	296
9.4.1	Observații preliminare	296
9.4.2	Discuția fenomenului de condensare bosonică	299

9.4.3	Studiul tranziției de fază	302
9.5	Sisteme de cuasi-particule bosonice	311
9.5.1	Radiația termică	311
9.5.2	Vibrațiile rețelei cristaline	321
10	Sisteme magnetice ideale	333
10.1	Probleme generale	333
10.2	Magnetismul sistemelor clasice	335
10.3	Magnetismul sistemelor ideale semi-clasice	336
10.4	Magnetismul gazelor cuantice ideale	344
10.4.1	Paramagnetismul sistemului de fermioni liberi (Pauli)	344
10.4.2	Diamagnetismul sistemului de fermioni liberi (Landau)	348
11	Metode de aproximație	359
11.1	Gaze clasice slab neideale	359
11.2	Teoria termodinamică a perturbațiilor	376
11.2.1	Teoria clasică termodinamică a perturbațiilor	376
11.2.2	Teoria cuantică termodinamică a perturbațiilor	381
11.3	Metoda câmpului mediu	395
12	Modele Ising	415
12.1	Generalități	415
12.2	Modelul Ising uni-dimensional	416
III	Anexe	421
A	Complemente matematice	423
A.1	Integrale euleriene	423
A.2	Integrale gaussiene	424
A.3	Distribuția de probabilitate gaussiană	426
A.4	Integrala probabilității	433
A.5	Factorizarea integralelor canonice	434
A.6	Evaluarea asimptotică a integralelor	435
A.7	Volumul hiper-sferei n -dimensionale	437
A.8	Formula de sumare Euler - MacLaurin	438
A.9	Funcții riemanniene	440
A.10	Integrale fermionice și bosonice	442
A.11	Funcții Debye	451
A.12	Inegalitatea Klein	453
B	Complemente de Termodinamică	457
B.1	Introducere	457
B.2	Noțiuni fundamentale și Principiile termodinamicii	457
B.2.1	Noțiuni fundamentale	457
B.2.2	Principiile termodinamicii	461
B.3	Reprezentări termodinamice	462
B.3.1	Reprezentări termodinamice energetice	463
B.3.2	Reprezentări termodinamice entropice	469
C	Formalismul micro-canonic singular	475
C.1	Ansamblul statistic micro-canonic singular	475
C.1.1	Funcția de distribuție	475
C.1.2	Transformarea integralelor	476
C.2	Utilizarea distribuției micro-canonice nesingulare	479
C.3	Lema preliminară a teoremei echipartiției energiei	482

D	Paradoxul Gibbs	485
D.1	Utilizarea mecanicii statistice corectate	485
D.2	Utilizarea mecanicii statistice pur clasice	488
E	Teorema van Hove pentru limita termodinamică	491
E.1	Formularea problemei	491
E.2	Teorema van Hove	494
F	Limita clasică a sumei de stare canonice	499
F.1	Formularea problemei	499
F.2	Baza de stări libere	501
F.3	Evaluarea aproximativă a sumei de stare canonice	504
	Indicații bibliografice	523

Partea I

Probleme generale

Capitolul 1

Fundamentele fizicii statistice

1.1 Introducere

Fizica statistică (numită de către mulți autori *Mecanică statistică*) este capitolul fizicii teoretice care studiază (deduce) comportamentul termodinamic (adică macroscopic) al sistemelor macroscopice pe baza

- unui model microscopic (mecanic) al sistemului,
- legilor mecanicii (clasică sau cuantică),
- metodelor statisticii matematice (în primul rând teoria probabilităților).

Conform definiției anterioare, *mecanica statistică* are următoarele obiective:

- deducerea legilor termodinamicii (principiile și postulatele termodinamicii devin astfel teoreme);
- deducerea ecuației termodinamice fundamentale și a ecuațiilor termodinamice de stare pentru sisteme concrete.

Fizica statistică se poate clasifica după mai multe criterii:

a. după natura proceselor

– *fizică statistică de echilibru*, care va fi studiată în prezentul curs (conform programei analitice),

– *fizică statistică de neechilibru*, care nu constituie subiectul acestui curs;

b. după tipul de mecanică

– *fizică statistică clasică*, care utilizează mecanica clasică,

fizică statistică cuantică, care utilizează mecanica cuantică.

Asupra alegerii tipului de mecanică trebuie să se țină cont de următoarele observații.

Etapa preliminară a teoriei este *modelarea sistemului studiat*: modelul mecanic al sistemului implică aproximări și idealizări asupra micro-sistemelor componente, atât pentru structură cât și pentru interacții (în funcție de condițiile alese). În mod uzual micro-sistemele sunt molecule, atomi sau particule elementare; pentru o exprimare mai concisă se va utiliza terminologia *molecule* pentru micro-sisteme cu structură internă și *particule* pentru micro-sisteme la care se neglijează structura internă.

În mod riguros, toate sistemele microscopice au o comportare eminentă cuantică, teoria clasică fiind incapabilă să descrie corect fenomenele microscopice. Atunci, aparent singura teorie care ar trebui utilizată în fizica statistică ar fi *teoria cuantică relativistă*. Totuși, aplicarea teoriei cuantice relativiste pentru construirea mecanicii statistice implică dificultăți matematice și logice foarte mari (de fapt, până în prezent mecanica statistică bazată pe teoria cuantică relativistă nici nu este măcar fundamentată satisfăcător); pe de altă parte, rezultatele obținute cu această teorie ar fi nerelevante, în majoritatea situațiilor interesante. Ca urmare, se va studia numai mecanica statistică bazată pe *teoria cuantică nerelativistă*.

Aparent paradoxal, fizica statistică bazată pe mecanica clasică produce rezultate termodinamice în excelentă concordanță cu rezultatele experimentale, în anumite situații interesante. De fapt, rezultatele obținute pe baza mecanicii statistice clasice sunt riguros vorbind incorecte, dar aproximează foarte bine rezultatele corecte pentru anumite domenii de valori ale parametrilor termodinamici. Trebuie să se remarce că fizica statistică clasică utilizează

metode matematice și raționamente logice mai simple, astfel că este preferabilă variantei cuantice atunci când rezultatele termodinamice aproximează suficient de bine rezultatele reale (chiar dacă este principial incorectă).

Conform observațiilor anterioare, se vor studia ambele tipuri de mecanici statistice, atât varianta clasică, cât și varianta cuantică.

Studiul *mecanicii statistice clasice* este important din mai multe puncte de vedere:

- i. istoric (a fost prima variantă de fizică statistică);
- ii. pedagogic (se evidențiază mai bine metodele specific statistice, deoarece mecanica este conceptual mai simplă);
- iii. practic (se obțin în anumite situații rezultate relevante din punct de vedere fizic, utilizând un formalism matematic mai simplu).

Pe de altă parte, *mecanica statistică cuantică* prezintă anumite proprietăți specifice, în comparație cu mecanica statistică clasică:

- se utilizează metode matematice de calcul mai dificile decât metodele clasice ale modelelor corespondente (în general metodele de calcul matematic cuantice sunt diferite de cele clasice);
- rezultatele termodinamice sunt mai complexe, în raport cu rezultatele clasice corespondente, dar în limita asimptotică *clasică* acestea tind către rezultatele clasice;
- există situații când nu există limită clasică (evident, în aceste cazuri nu se poate face comparația clasic - cuantic);
- deși detaliile matematice datorate tipului de mecanică sunt mult diferite (clasic față de cuantic), totuși metodele pur *statistice* sunt similare pentru ambele tipuri de mecanici statistice.

Alături de formularea modelului și apoi de efectuarea calculului mecanico - statistic, în final, pentru a obține rezultate în concordanță cu principiile termodinamicii, trebuie efectuată operația matematică numită *limita termodinamică*, care implică trecerea la limita către infinit a tuturor parametrilor extensivi ai sistemului (numărul de particule, energia, volumul, etc.) în mod concertat, astfel ca rapoartele lor să tindă către valori finite.

1.2 Fundamentele mecanicii statistice clasice

1.2.1 Descrierea microscopică (dinamică) a unui sistem clasic

Se vor prezenta în mod succint unele noțiuni de mecanică analitică necesare pentru dezvoltarea ulterioară a formalismului mecanicii statistice clasice. Pentru început se va alege cazul mai simplu, când sistemul este constituit dintr-o singură specie de particule, iar apoi se vor generaliza rezultatele pentru sisteme cu mai multe specii de particule.

Sistemul format dintr-o singură specie de micro-sisteme

În continuare vom considera un sistem mecanic constituit din N micro-sisteme clasice, identice și nerelativiste. Dacă fiecare micro-sistem are s grade de libertate, atunci sistemul total va avea $f = sN$ grade de libertate (mecanice). Pentru mecanica statistică cel mai convenabil formalism al mecanicii este formalismul *canonic* (numit de asemenea *formalismul hamiltonian*). Variabilele care caracterizează fiecare micro-stare (stare dinamică) a sistemului total sunt *coordonatele canonice* (f coordonate de poziție generalizate, împreună cu f coordonate conjugate de impulsuri):

$$(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv (p_1, \dots, p_f; q_1, \dots, q_f).$$

Evoluția temporală (micro-scopică) a sistemului se obține cunoscând *hamiltonianul* (funcția caracteristică) $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{a\})$, care are drept variabile - coordonatele canonice și care are în plus o dependență parametrică față de mărimi caracteristice ale condițiilor externe (volum, număr de particule, intensități ale unor câmpuri externe); atunci, ecuațiile de evoluție sunt

ecuațiile canonice:

$$\begin{cases} \frac{dp_j(t)}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial q_j} \\ \frac{dq_j(t)}{dt} = +\frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial p_j} \end{cases} \quad (j = 1, \dots, f). \quad (1.1)$$

Asupra ecuațiilor de evoluție trebuie să se observe următoarele caracteristici.

1. Ecuațiile Hamilton sunt un sistem de $2f$ ecuații diferențiale ordinare de ordinul 1, în raport cu variabila timp t ; ca urmare, soluțiile generale ale ecuațiilor de evoluție depind de $2f$ constante de integrare (notate $\{C_1, \dots, C_{2f}\}$ și numite uzual *integrale prime*):

$$\begin{cases} p_j = p_j(t; C_1, \dots, C_{2f}) \\ q_j = q_j(t; C_1, \dots, C_{2f}) \end{cases} \quad (j = 1, \dots, 2f). \quad (1.2)$$

Singurele integrale prime (ale unui sistem constituit din multe particule) care au semnificație dinamică sunt *energia* E , *impulsul total* \mathbf{P} (vector) și *momentul cinetic total* \mathbf{L} (vector), adică în total sunt 7 integrale prime cu semnificație fizică, iar restul integralelor prime nu au o semnificație fizică intuitivă. În situațiile uzuale se consideră sisteme care sunt plasate într-o incintă rigidă, astfel că impulsul total și momentul cinetic total au valori nule: $\mathbf{P} = \mathbf{0}$, $\mathbf{L} = \mathbf{0}$; atunci rămâne o singură integrală primă cu semnificație fizică, *energia* E . Trebuie să se remarce că pentru sistemele cu multe grade de libertate, care sunt sisteme tipice pentru mecanica statistică, observabila energie are un rol privilegiat (față de toate celelalte mărimi dinamice).

Din sistemul de ecuații (1.2), prin inversare, se pot obține integralele prime ca funcții de coordonatele canonice: $C_j = C_j(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, ($j = 1, \dots, 2f$).

2. În general este convenabil să se aleagă o stare a sistemului ca *stare inițială*, coordonatele canonice ale acestei stări fiind

$$\begin{cases} p_j(t_0) = p_{0j} \\ q_j(t_0) = q_{0j} \end{cases} \quad (j = 1, \dots, 2f). \quad (1.3)$$

Se observă că integralele prime fiind constante, atunci se pot exprima prin coordonatele canonice inițiale $C_j = C_j(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$, ($j = 1, \dots, 2f$), astfel că din expresiile (1.2) ale soluțiilor ecuațiilor de evoluție, prin înlocuirea integralelor prime se obține

$$\begin{cases} p_j = p_j(t; \mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) \\ q_j = q_j(t; \mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) \end{cases} \quad (j = 1, \dots, 2f). \quad (1.4)$$

adică evoluția temporală a sistemului este o transformare continuă a coordonatelor canonice de la valorile inițiale la valori finale: $(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) \rightarrow (\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$.

3. În cazul sistemelor macroscopice, care conțin foarte multe particule (pentru o cantitate de substanță corespunzătoare cu 1 mol, numărul de micro-sisteme este $N \approx 6 \times 10^{23}$), numărul de ecuații din sistemul hamiltonian este extrem de mare (sunt $2f = 2sN$ ecuații diferențiale); în plus starea inițială nu poate fi cunoscută (la nivel macroscopic), ceea ce face imposibil principial determinarea integralelor prime (cel puțin a celor fără semnificație fizică). Din cauza celor două caracteristici menționate anterior, ecuațiile de evoluție nu pot fi rezolvate nici practic (este imposibil să se determine analitic soluțiile ecuațiilor hamiltoniene, datorită faptului că numărul ecuațiilor este extrem de mare), dar nici principial (chiar dacă s-ar fi putut determina analitic soluțiile generale, acestea depinzând de condițiile inițiale necunoscute – rezultă că nu se pot preciza soluțiile concrete).

Proprietățile ecuațiilor de evoluție prezentate anterior fac necesară o abordare a problemei mecanice (care este problema de plecare pentru mecanica statistică) într-o manieră care să eludeze cunoașterea evoluției explicite a sistemului.

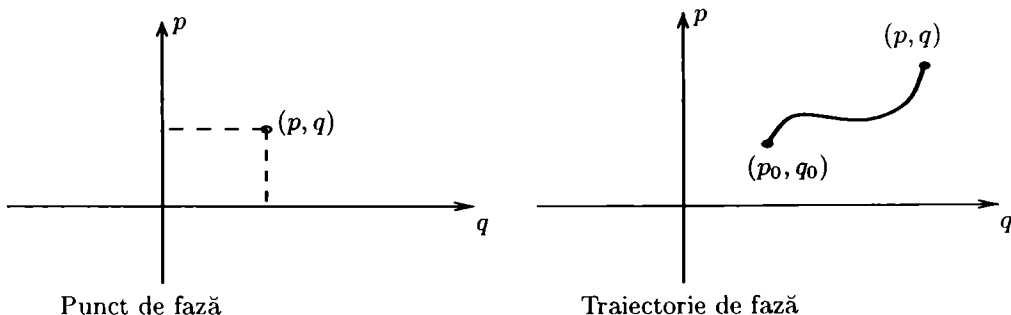


Figura 1.1: Figurarea stărilor în spațiul fazelor.

4. Pentru manipularea stărilor sistemului mecanic este foarte convenabil în mecanica statistică clasică să se utilizeze reprezentarea geometrică a acestor stări, cu ajutorul spațiului fazelor. *Spațiul fazelor* este un spațiu cartesian având drept coordonate variabilele canonice ale sistemului (deci este $2f$ – dimensional). Datorită faptului că o stare microscopică a sistemului este caracterizată prin valorile coordonatelor canonice, rezultă că din punct de vedere geometric această stare se reprezintă prin punctul din spațiul fazelor care are coordonatele egale cu valorile coordonatelor canonice (acesta se numește *punct de fază*); atunci, se poate spune că spațiul fazelor este spațiul micro-stărilor sistemului. În continuare se va nota spațiul fazelor prin simbolul \mathcal{X} ; de asemenea, pentru a avea imagini intuitive se vor figura formal spații de fază cu 2 dimensiuni¹ (ceea ce ar corespunde strict la un sistem mecanic cu 1 grad de libertate), având o coordonată de poziție q și o coordonată de impuls p . În figura (1.1) se reprezintă formal o stare (printr-un punct) și evoluția din starea inițială până în starea finală (printr-o curbă – numită *traietorie de fază*). Fiecare integrală primă $C_j(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = C_j$ reprezintă în spațiul fazelor o hiper-suprafață uni-parametrică, notată Σ_j (adică o varietate $2f - 1$ dimensională în spațiul cu $2f$ dimensiuni). Dintre cele $2f$ integrale prime singura interesantă este *hiper-suprafața iso-energetică*, definită prin condiția

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E. \quad (1.5)$$

Trebuie să se remarce că pentru sisteme normale (care nu conduc la comportări termodinamice patologice) hiper-suprafețele iso-energetice sunt mărginite (adică fără pânze la infinit) și închise; în plus, energia este o mărime mărginită inferior $E \geq E_0$ (finit). În figura (1.2) este reprezentată formal o hiper-suprafață iso-energetică tipică (în spațiul 2-dimensional).

5. Pentru mecanica statistică o mărime deosebit de utilă este *numărul de stări corespunzătoare unui domeniu din spațiul fazelor*; se va evidenția, în cursul prezentării acestei probleme, că mecanica clasică nu poate rezolva satisfăcător această chestiune și va fi necesar să se utilizeze argumente cuantice (introduse *ad hoc* în formalismul clasic).

Volumul infinitesimal din spațiul fazelor este, prin definiție:

$$dV = dp_1 \dots dp_f dq_1 \dots dq_f \equiv d^f \mathbf{p} d^f \mathbf{q}, \quad (1.6)$$

iar volumul din interiorul hiper-suprafeței iso-energetice Σ_E se obține prin integrare pe domeniul corespunzător:

$$V(E) = \int_{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E} d^f \mathbf{p} d^f \mathbf{q}. \quad (1.7)$$

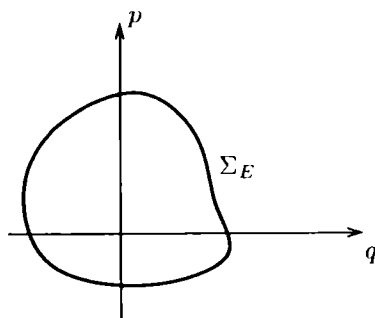


Figura 1.2: Figurarea unei hiper-suprafețe iso-energetice tipice.

¹ Evident că spațiile de fază utilizate în mecanica statistică au un număr mare de dimensiuni (număr par), dar intuitiv nu se pot reprezenta spații cu mai mult de 3 dimensiuni; în consecință, se vor utiliza formal figuri cu spații de fază 2-dimensionale.

Atunci, numărul de stări dinamice corespunzătoare elementului de volum din spațiul fazelor $d\mathcal{V}$, care va fi notat prin $d\Gamma$, este evident proporțional cu acest element de volum $d\Gamma \propto d\mathcal{V}$; datorită faptului că acest număr de stări dinamice este o mărime adimensională, rezultă că trebuie să se utilizeze o constantă de proporționalitate cu dimensiuni egale cu cele ale inversului unui volum din spațiul fazelor, adică se face ipoteza că acest număr de stări dinamice clasice este de forma

$$d\Gamma_{cl} \stackrel{hyp}{=} \frac{d\mathcal{V}}{\mathcal{V}_1}, \quad (1.8)$$

unde \mathcal{V}_1 este *volumul corespunzător unei stări dinamice* în spațiul fazelor. Datorită faptului că produsul coordonatelor canonic conjugate (de poziție și de impuls) are dimensiuni egale cu dimensiunea *acțiunii* (pentru orice grad de libertate dinamic), iar volumul din spațiul fazelor are evident dimensiunea egală cu produsul dimensiunilor tuturor perechilor de coordonate canonice conjugate (pentru toate cele f grade de libertate dinamice ale sistemului) rezultă că volumul unei stări dinamice are dimensiunea

$$[\mathcal{V}_1] = [p \cdot q]^f = [\text{acțiune}]^f.$$

Mecanica clasică nu poate preciza mai mult decât dimensionalitatea volumului \mathcal{V}_1 , dar acest volum se poate deduce utilizând *argumente cuantice*. Astfel, din principiile mecanicii cuantice rezultă că este imposibil să se cunoască exact valorile coordonatelor canonice conjugate, iar relațiile de nedeterminare (Heisenberg) stipulează că produsul nedeterminărilor coordonatelor canonic conjugate (de poziție și de impuls) trebuie să satisfacă condiția $\Delta p_j \cdot \Delta q_j \gtrsim h$, unde h este constanta Planck (neraționalizată). Pe baza relațiilor de nedeterminare Heisenberg se poate diviza spațiul fazelor în celule, fiecare cu volumul dat de nedeterminările minimale:

$$\mathcal{V}_1 = \prod_{j=1}^f \Delta p_j \cdot \Delta q_j = h^f; \quad (1.9)$$

datorită faptului că stările corespunzătoare punctelor de fază dintr-o celulă sunt indiscernabile fizic (în sensul mecanicii cuantice), se poate considera că volumul unei celule cuantice este volumul corespunzător unei stări clasice², adică relația (1.8) devine

$$d\Gamma_{cl} = \frac{d\mathcal{V}}{h^f}.$$

Totuși, expresia precedentă a numărului de stări clasice conduce la rezultate inacceptabile când micro-sistemele au grade de libertate de translație, astfel că sunt posibile permutări ale acestor micro-sisteme (adică sisteme de tip gaz)³; în plus pentru aceste sisteme de tip gaz se obțin ecuații termodinamice fundamentale care nu au proprietăți de omogenitate în concordanță cu principiile termodinamicii. Corectarea rezultatului anterior este de asemenea imposibilă din punctul de vedere al mecanicii clasice și este necesară utilizarea unor argumente cuantice. Astfel, unul dintre principiile mecanicii cuantice (*principiul indiscernabilității particulelor identice*) afirmă că pentru un sistem constituit din particule identice care au grade de libertate de translație (sistem de tip gaz) *stările rezultate prin permutări ale particulelor sunt fizic echivalente* (deși din punct de vedere clasic aceste stări sunt distincte). Datorită faptului că pentru un sistem cu N particule sunt posibile $N!$ permutări, conform principiului cuantic al indiscernabilității, rezultă numărul de stări fizic distincte este egal cu numărul de stări clasice împărțite la numărul de permutări între particule (*regula Gibbs pentru calculul numărului de stări*). Pe de altă parte, pentru sisteme de particule identice, dar care *nu* au grade de libertate de translație (sisteme de tip rețea), nu sunt posibile permutări între particule, astfel că principiul cuantic de indiscernabilitate nu aduce corecții, iar numărul de stări fizic distincte este egal cu numărul de stări clasice.

²Se observă că rezultatul are dimensionalitatea fizică necesară, deoarece constanta Planck are dimensiuni de acțiune. Pe de altă parte, o concluzie strictă poate afirma numai că volumul corespunzător unei stări \mathcal{V}_1 este ca ordin de mărime comparabil cu h^f ; se va justifica a posteriori, prin consecințe, alegerea factorului egal cu unitatea.

³Din punct de vedere istoric aceste rezultate eronate au fost evidențiate pentru prima dată sub forma *paradoxului Gibbs*: aparenta creștere a entropiei la amestecarea gazelor, aflate inițial în două incinte separate, chiar și când cele două incinte conțin aceeași specie de particule care se află la temperaturi și presiuni egale, situație în care ar trebui să se obțină o variație nulă de entropie.

Din discuția precedentă rezultă următoarea expresie a numărului de stări corespunzătoare unui element de volum infinitezimal din spațiul fazelor:

$$d\Gamma = \begin{cases} \frac{d\mathcal{V}}{N! h^f} & \text{(pentru sistem tip gaz) ,} \\ \frac{d\mathcal{V}}{h^f} & \text{(pentru sistem tip rețea) .} \end{cases} \quad (1.10)$$

Expresia anterioară se poate scrie condensat în forma

$$d\Gamma = \frac{d\mathcal{V}}{\mathcal{G}_N h^f} ; \quad (1.11)$$

unde \mathcal{G}_N este *factorul Gibbs*

$$\mathcal{G}_N \equiv \begin{cases} N! & \text{(pentru sisteme tip gaz) ,} \\ 1 & \text{(pentru sisteme tip rețea) .} \end{cases} \quad (1.12)$$

În concluzie, utilizarea exclusivă a mecanicii clasice conduce la rezultate eronate principal pentru numerele de stări, iar corectarea acestor rezultate pur clasice implică utilizarea unor argumente cuantice care sunt bazate pe *relațiile de nedeterminare Heisenberg* și pe *principiul indiscernabilității particulelor identice*⁴.

Pe baza expresiei (1.12) a numărului infinitezimal de stări, se definesc următoarele mărimi importante pentru formalismul statistice:

– *numărul de stări din interiorul unei hiper-suprafețe iso-energetice* Σ_E [zona evidențiată în prima figură din (1.3)]

$$\mathfrak{N}(E) = \int_{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E} d\Gamma = \frac{\mathcal{V}(E)}{\mathcal{G}_N h^f} ; \quad (1.13)$$

– *numărul de stări dintre hiper-suprafețele iso-energetice* Σ_E și $\Sigma_{E+\Delta E}$ [zona evidențiată în a doua figură din (1.3)]

$$\mathcal{W}(E, \Delta E) = \int_{E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \Delta E} d\Gamma ; \quad (1.14)$$

– *densitatea energetică de stări* (pe hiper-suprafața Σ_E)

$$\omega(E) = \frac{\partial \mathfrak{N}(E)}{\partial E} . \quad (1.15)$$

Asupra celor 3 tipuri de numere de stări $\mathfrak{N}(E)$, $\mathcal{W}(E, \Delta E)$ și $\omega(E)$ trebuie să se pună în evidență următoarele observații.

1. Hamiltonianul sistemului are pe lângă dependența principală de coordonatele canonice (ca variabile), o dependență suplimentară de parametrii $\{a\}$ (volumul, numărul de particule, intensități ale unor câmpuri externe, etc.) $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{a\})$. În discuția anterioară parametrii suplimentari (notați $\{a\}$) au fost omiși, pentru concizia exprimării, dar au fost subînțeleși: datorită faptului că cele 3 tipuri de numere de stări sunt prin definiție dependente de hamiltonian, rezultă că aceste mărimi depind de asemenea de acești parametrii suplimentari $\{a\}$, adică o exprimare completă implică scrierea $\mathfrak{N}(E; \{a\})$, $\mathcal{W}(E, \Delta E; \{a\})$ și $\omega(E; \{a\})$.

2. Pentru sisteme normale energia este mărginită inferior: $E \geq E_0$ (unde E_0 este finită): datorită faptului că etalonul de energie se poate alege arbitrar, se va considera în continuare

⁴Este remarcabil că aceste două corecții cuantice, făcute formalismului clasic sunt singurele necesare pentru a obține rezultate acceptabile din punct de vedere fizic. Trebuie să se remarce totuși, că o tratare absolut riguroasă implică utilizarea ab initio a mecanicii statistice cuantice, urmată de efectuarea *limitii clasice*; atunci se obțin, la limită rezultate echivalente cu expresia (1.12). Totuși, metoda de obținere a mecanicii statistice clasice ca limită a mecanicii statistice cuantice implică operații matematice destul de complexe, astfel încât nu va fi utilizată această metodă în capitolul prezent (pentru o mai bună înțelegere, se prezintă această trecere la limită în Anexa F).

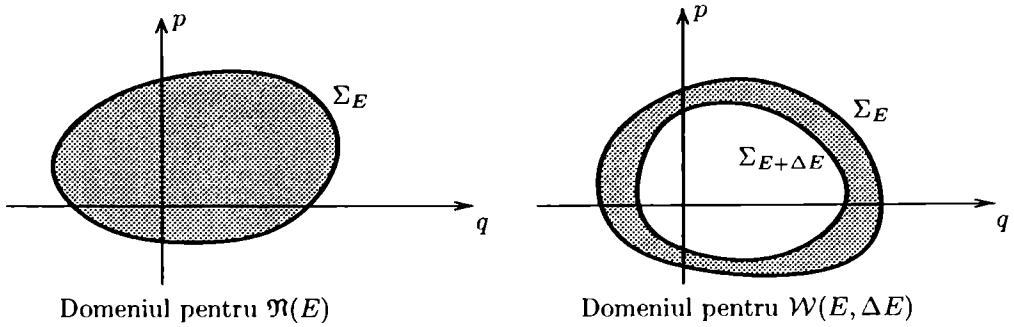


Figura 1.3: Domeniile din spațiul fazelor utilizate pentru numerele de stări.

că energiile sistemelor sunt nenegative, adică $E_0 = 0$, ceea ce va aduce unele simplificări asupra relațiilor între numerele de stări.

3. Conform definițiilor (1.13) – (1.15), se obțin următoarele relații între cele 3 tipuri de numere de stări:

$$\mathfrak{N}(E) = \int_0^E dE' \omega(E'), \quad (1.16)$$

$$\mathcal{W}(E, \Delta E) = \mathfrak{N}(E + \Delta E) - \mathfrak{N}(E) = \int_E^{E+\Delta E} dE' \omega(E'). \quad (1.17)$$

4. În cazurile interesante pentru mecanica statistică (după cum se va arăta ulterior), se consideră $\Delta E \ll E$, astfel că din relația (1.17) rezultă aproximația

$$\mathcal{W}(E, \Delta E) \approx \omega(E) \cdot \Delta E. \quad (1.18)$$

5. Numerele de stări se pot exprima formal prin integrale pe întreg spațiul fazelor, utilizând distribuțiile matematice Schwartz (numite de asemenea funcții generalizate) Heaviside $\theta(x)$ și Dirac $\delta(x)$:⁵

$$\mathfrak{N}(E) = \int_{\mathcal{H} \leq E} d\Gamma = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \theta(E - \mathcal{H}), \quad (1.19)$$

$$\omega(E) = \frac{\partial \mathfrak{N}(E)}{\partial E} = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \frac{\partial}{\partial E} \theta(E - \mathcal{H}) = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}). \quad (1.20)$$

6. Pentru un sistem compus constituit din subsisteme dinamic independente⁶ este valabilă **teorema de convoluție**: *densitatea energetică de stări a sistemului compus este egală cu integrala de convoluție a densităților de stări ale subsistemelor componente*

$$\omega_{ab}(E) = \int_0^E dE' \omega_a(E') \omega_b(E - E'). \quad (1.21)$$

⁵Funcția generalizată Heaviside (funcția treaptă) $\theta(x)$ se definește prin expresia

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & \text{pentru } x > 0, \\ 0, & \text{pentru } x < 0. \end{cases}$$

Funcția generalizată Dirac (funcția puls) $\delta(x)$ are proprietatea de definiție

$$\int_a^b dx f(x) \delta(x) = \begin{cases} f(x_0), & \text{dacă } x_0 \in (a, b), \\ 0, & \text{dacă } x_0 \notin (a, b). \end{cases}$$

În plus, cele două funcții sunt corelate prin relația

$$\delta(x) = \frac{\partial}{\partial x} \theta(x).$$

⁶Un sistem compus este constituit din subsisteme dinamic independente dacă hamiltonianul total este sumă de termeni corespunzători celor două subsisteme, adică hamiltonianul de interacție este neglijabil.

Demonstrație:

- Se consideră sistemul total \mathfrak{S}_{ab} , constituit din subsistemele \mathfrak{S}_a și \mathfrak{S}_b :

$$\mathfrak{S}_{ab} = \mathfrak{S}_a \cup \mathfrak{S}_b .$$

Pentru fiecare dintre cele două subsisteme coordonatele canonice, hamiltonianul și numerele infimizezimale de stări (în spațiul fazelor) sunt

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}_a &\longrightarrow (\mathbf{p}_a, \mathbf{q}_a), \quad \mathcal{H}_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{q}_a), \quad d\Gamma_a = \frac{d^{f_a} \mathbf{p}_a d^{f_a} \mathbf{q}_a}{\mathcal{G}_{N_a} h^{f_a}} \\ \mathfrak{S}_b &\longrightarrow (\mathbf{p}_b, \mathbf{q}_b), \quad \mathcal{H}_b(\mathbf{p}_b, \mathbf{q}_b), \quad d\Gamma_b = \frac{d^{f_b} \mathbf{p}_b d^{f_b} \mathbf{q}_b}{\mathcal{G}_{N_b} h^{f_b}} . \end{aligned}$$

Sistemul total \mathfrak{S}_{ab} are coordonatele canonice $(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b; \mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b)$, numărul infimizezimal de stări

$$d\Gamma_{ab} = \frac{d^{f_a} \mathbf{p}_a d^{f_b} \mathbf{p}_b d^{f_a} \mathbf{q}_a d^{f_b} \mathbf{q}_b}{\mathcal{G}_{ab} h^{f_a+f_b}} = \frac{d^{f_a} \mathbf{p}_a d^{f_a} \mathbf{q}_a}{\mathcal{G}_{N_a} h^{f_a}} \cdot \frac{d^{f_b} \mathbf{p}_b d^{f_b} \mathbf{q}_b}{\mathcal{G}_{N_b} h^{f_b}} = d\Gamma_a \cdot d\Gamma_b ,$$

datorită proprietății de factorizare pe subsisteme a factorului Gibbs

$$\mathcal{G}_{ab} = \mathcal{G}_a \cdot \mathcal{G}_b = \begin{cases} N_a! N_b! & \text{(pentru gaze),} \\ 1 & \text{(pentru rețele).} \end{cases}$$

- Hamiltonianul sistemului total este constituit în general din 3 termeni aditivi: hamiltonienii celor două subsisteme și hamiltonianul de interacție

$$\mathcal{H}_{ab}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b, \mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b) = \mathcal{H}_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{q}_a) + \mathcal{H}_b(\mathbf{p}_b, \mathbf{q}_b) + \mathcal{H}_{int}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b, \mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b) ,$$

dar prin definiție, *independența dinamică* implică anularea hamiltonianului de interacție, astfel că în acest caz hamiltonianul total se reduce la suma hamiltonienilor celor două subsisteme:

$$\mathcal{H}_{ab}(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b, \mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b) = \mathcal{H}_a(\mathbf{p}_a, \mathbf{q}_a) + \mathcal{H}_b(\mathbf{p}_b, \mathbf{q}_b) .$$

- Numărul de stări ale sistemului total, care au energia în intervalul $[E, E + \Delta E]$ este prin definiție

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{ab}(E, \Delta E) &= \int_{E \leq \mathcal{H}_{ab} \leq E + \Delta E} d\Gamma_{ab} = \iint_{E \leq \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b \leq E + \Delta E} d\Gamma_a d\Gamma_b \\ &= \int_{0 \leq \mathcal{H}_a \leq E} d\Gamma_a \int_{E - \mathcal{H}_a \leq \mathcal{H}_b \leq E - \mathcal{H}_a + \Delta E} d\Gamma_b ; \end{aligned}$$

ultima integrală se poate scrie cu ajutorul densității de stări ale sistemului \mathfrak{S}_b (când se consideră $\Delta E \ll E$):

$$\int_{E - \mathcal{H}_a \leq \mathcal{H}_b \leq E - \mathcal{H}_a + \Delta E} d\Gamma_b = \mathcal{W}_b(E - \mathcal{H}_a, \Delta E) \approx \omega_b(E - \mathcal{H}_a) \cdot \Delta E .$$

Atunci $\mathcal{W}_{ab}(E, \Delta E)$ devine

$$\mathcal{W}_{ab}(E, \Delta E) = \Delta E \int_{0 \leq \mathcal{H}_a \leq E} d\Gamma_a \omega_b(E - \mathcal{H}_a) :$$

Pe de altă parte, datorită condiției $0 \leq \mathcal{H}_a \leq E$ este valabilă egalitatea

$$\int_0^E dE' \delta(E' - \mathcal{H}_a) = 1 ,$$

care se introduce în integrala anterioară și apoi se inversează ordinea de integrare; atunci, rezultă egalitățile următoare:

$$\begin{aligned} \int_{0 \leq \mathcal{H}_a \leq E} d\Gamma_a \omega_b(E - \mathcal{H}_a) &= \int_{0 \leq \mathcal{H}_a \leq E} d\Gamma_a \omega_b(E - \mathcal{H}_a) \int_0^E dE' \delta(E' - \mathcal{H}_a) \\ &= \int_0^E dE' \int_{0 \leq \mathcal{H}_a \leq E} d\Gamma_a \omega_b(E - \mathcal{H}_a) \delta(E' - \mathcal{H}_a) . \end{aligned}$$

În ultima integrală, datorită proprietăților generale ale funcției Dirac, se pot efectua următoarele operații:

– se modifică integrandul⁷ conform relației

$$\omega_b(E - \mathcal{H}_a) \delta(E' - \mathcal{H}_a) = \omega_b(E - E') \delta(E' - \mathcal{H}_a);$$

– se extrage termenul constant $\omega_b(E - E')$ din integrala pe spațiul fazelor;

– se extinde integrala la întreg spațiul fazelor (operație posibilă datorită proprietăților generale ale funcției Dirac).

Conform operațiilor specificate, se obține setul de egalități succesive:

$$\begin{aligned} \int_0^E dE' \int_{0 \leq \mathcal{H}_a \leq E} d\Gamma_a \omega_b(E - \mathcal{H}_a) \delta(E' - \mathcal{H}_a) &= \int_0^E dE' \int_{0 \leq \mathcal{H}_a \leq E} d\Gamma_a \omega_b(E - E') \delta(E' - \mathcal{H}_a) \\ &= \int_0^E dE' \omega_b(E - E') \int_{0 \leq \mathcal{H}_a \leq E} d\Gamma_a \delta(E' - \mathcal{H}_a) \\ &= \int_0^E dE' \omega_b(E - E') \int_{\mathcal{X}_a} d\Gamma_a \delta(E' - \mathcal{H}_a) \\ &= \int_0^E dE' \omega_b(E - E') \cdot \omega_a(E'), \end{aligned}$$

ultima egalitate fiind obținută pe baza expresiei (1.20) pentru densitatea energetică de stări.

În final, pe baza relației (1.18), se obține rezultatul (1.21). \square

7. Numerele de stări, discutate anterior, vor fi interesante în cazul asimptotic numit *limita termodinamică* (L. T.), care se definește prin tinderea tuturor mărimilor extensive la valori infinite, dar când rapoartele lor tind către valori finite:

$$\left\{ \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ E \rightarrow \infty \\ \dots \end{array} \right. , \quad \text{condiția} \left\{ \begin{array}{l} V/N \rightarrow \text{finit} \\ E/N \rightarrow \text{finit} \\ \dots \end{array} \right. \quad (1.22)$$

Pentru o clasă de sisteme, numite *sisteme normale*, numărul de stări corespunzătoare interiorului unei suprafețe iso-energetice, la limita termodinamică are expresia aproximativă

$$\mathfrak{N}(E; V, N, \dots) \approx C\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots\right) \cdot e^{N \Phi(E/N, V/N, \dots)}, \quad (1.23)$$

unde $C\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots\right)$ este o funcție lent variabilă, aproximabilă cu o constantă, iar $\Phi\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots\right)$ este o funcție finită și care satisface condițiile

$$\Phi\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots\right) > 0, \quad \frac{\partial}{\partial(E/N)} \Phi\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots\right) > 0, \quad \frac{\partial^2}{\partial(E/N)^2} \Phi\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots\right) < 0.$$

Asupra numărului de stări la limita termodinamică sunt necesare următoarele observații:

– rezultatul (1.23) este foarte dificil de justificat în cazul general, dar este verificat pentru cazurile particulare interesante;

– se va arăta ulterior că dacă numărul de stări are o expresia de tipul (1.23) atunci se obține o comportare termodinamică corectă a sistemului respectiv;

– dacă se concep modele dinamice de sisteme care conduc în limită termodinamică la expresii ale numărului de stări diferite de rezultatul (1.23), atunci se obțin comportări termodinamice patologice (adică incorecte față de principiile termodinamicii);

– expresia (1.23) arată că $\mathfrak{N}(E, \dots)$ este o funcție foarte rapid crescătoare în raport cu energia E ;

– prin derivarea expresiei (1.23) în raport cu energia se obține pentru densitatea energetică de stări, în limită termodinamică o expresie analogă

$$\omega(E; N, V, \dots) = \frac{\partial}{\partial E} \mathfrak{N}(E; N, V, \dots) \approx C\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots\right) \cdot \frac{\partial}{\partial \frac{E}{N}} \Phi\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots\right) e^{N \Phi\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots\right)},$$

⁷Operația este posibilă datorită proprietății $f(x) \delta(x - x_0) = f(x_0) \delta(x - x_0)$.

dar mărimile din fața exponențiale (funcția C și derivata funcției Φ) sunt lent variabile, aproximabile printr-o constantă, astfel că rezultă

$$\omega(E; N, V, \dots) \approx \text{const.} \cdot e^{N \Phi\left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots\right)}, \quad (1.24)$$

ceea ce arată că $\omega(E, \dots)$ este, de asemenea, o funcție foarte rapid crescătoare în raport cu energia.

Sistemul format din mai multe specii de micro-sisteme

Se va considera în continuare un sistem mecanic care este constituit din r specii de micro-sisteme. Specia " l " are N_l micro-sisteme și fiecare micro-sistem are s_l grade de libertate; atunci subsistemul corespunzător speciei " l " are $f_l = N_l s_l$ grade de libertate, iar coordonatele canonice vor fi notate prin $(\mathbf{p}^{(l)}, \mathbf{q}^{(l)})$ și definesc un "spațiu al fazelor parțial" - notat $\mathcal{X}^{(l)}$, care este evident $2f_l$ -dimensional ($l = 1, \dots, r$). În acest spațiu elementul infinitezimal de volum este $d\mathcal{V}^{(l)} = d^{f_l} \mathbf{p}^{(l)} d^{f_l} \mathbf{q}^{(l)}$ iar numărul corespunzător de stări este $d\Gamma^{(l)} = d\mathcal{V}^{(l)} / (\mathcal{G}_{N_l} h^{f_l})$.

Pentru sistemul total sunt $f = \sum_{l=1}^r f_l$ grade de libertate, setul coordonatelor canonice este $(\mathbf{p}^{(1)}, \dots, \mathbf{p}^{(r)}, \mathbf{q}^{(1)}, \dots, \mathbf{q}^{(r)})$, spațiul total al fazelor este produsul direct al spațiilor de fază parțiale $\mathcal{X} = \otimes_{l=1}^r \mathcal{X}^{(l)}$, iar numărul de stări corespunzătoare unui element de volum infinitezimal din spațiul fazelor (total) este

$$d\Gamma = \prod_{l=1}^r \frac{d^{f_l} \mathbf{p}^{(l)} d^{f_l} \mathbf{q}^{(l)}}{\mathcal{G}_{N_l} h^{f_l}} = \prod_{l=1}^r d\Gamma^{(l)}. \quad (1.25)$$

Se observă că factorul Gibbs al sistemului total este egal cu produsul factorilor Gibbs pentru fiecare subsistem (specie chimică), deoarece nu se pot considera identice decât stările obținute prin permutări ale micro-sistemelor din aceeași specie chimică.

În continuare se pot introduce numerele de stări $\mathfrak{N}(E)$, $\mathcal{W}(E, \Delta E)$ și $\omega(E)$ prin expresii formal similare cu cele introduse pentru cazul unui sistem cu o singură specie chimică, adică (1.13) - (1.15), dar evident în acest caz $d\Gamma$ are expresia (1.25), iar integrările se fac pe spațiul fazelor total:

$$\begin{aligned} \mathfrak{N}(E) &= \int_{\mathcal{H} \leq E} d\Gamma, \\ \mathcal{W}(E, \Delta E) &= \int_{E \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E} d\Gamma, \\ \omega(E) &= \frac{\partial}{\partial E} \mathfrak{N}(E). \end{aligned}$$

1.2.2 Postulatele mecanicii statistice clasice

În această secțiune se va considera un sistem macroscopic (termodinamic) - pe de o parte, definit microscopic printr-un model dinamic, - iar pe de altă parte, observat la nivel macroscopic ca fiind într-o stare de echilibru termodinamic (corespunzător unor condiții externe atemporale și cunoscute). Pentru simplitate se va discuta numai cazul când sistemul este închis (adică are un număr fixat de particule), dar în capitolul următor, când se vor prezenta principalele ansambluri statistice, se vor generaliza rezultatele pentru sisteme deschise (cu număr variabil de particule).

Problema fundamentală a mecanicii statistice este determinarea relației dintre descrierea microscopică (dinamică) și descrierea macroscopică (termodinamică) a stărilor sistemului considerat anterior. Relativ la cele două tipuri de descrieri trebuie să se facă următoarele remarci preliminare:

- în *descrierea termodinamică* starea sistemului este o stare de echilibru (atemporală), iar mărimile caracteristice stării - parametrii termodinamici - sunt constante (atemporale) și în număr mic;

- în descrierea microscopică sistemul evoluează în mod continuu pe o mulțime de stări (datorită faptului că micro-sistemele componente se află în mișcare), iar sistemul posedă un număr foarte mare de mărimi dinamice care sunt variabile în timp.

Se observă că unei stări macroscopice (de echilibru) îi corespunde un număr foarte mare de stări microscopice (dinamice).

Din punct de vedere intuitiv stările macroscopice implică o observare grosieră a sistemului, astfel că este plauzibil să se considere că mărimile macroscopice pot fi privite ca medii temporale ale unor mărimi dinamice corespondente. Observația precedentă nu poate fi demonstrată și trebuie considerată ca un postulat al mecanicii statistice, sub forma următoare:

Postulatul 0 (de mediere temporală): valorile observate ale mărimilor macroscopice (parametrii termodinamici) sunt valorile medii temporale ale mărimilor dinamice (microscopice) ale sistemului.

Astfel, pentru mărimea dinamică $A(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)) \equiv A(t)$ se obține setul de valori succesive în cursul evoluției temporale: $\{A(t_1), A(t_2), \dots, A(t_M)\}$, iar valoarea observată, ca medie temporală este media aritmetică a setului anterior:

$$A_{\text{obs}} = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M A(t_j) \equiv \bar{A}. \quad (1.26a)$$

Rezultatul precedent se poate transforma mai convenabil considerând un set continuu de măsurători în intervalul temporal $[t_0, t_0 + \tau]$ (prin trecere la limită cu momente de observabilitate egal distanțate $t_{j+1} - t_j = \Delta t$), astfel că relația (1.26a) devine

$$\bar{A} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M A(t_j) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M \Delta t} \sum_{j=1}^M A(t_j) \Delta t = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} A(t) dt,$$

considerând $M \Delta t = \tau$ și în plus utilizând definiția intuitivă a integralei Riemann.

În ultima relație se observă că timpul de observare macroscopic (τ) este foarte mare în comparație cu timpii caracteristici microscopici ai sistemului, astfel că acest timp poate fi considerat ca infinit; atunci se obține forma matematică cea mai simplă a **postulatului 0 de mediere temporală**:

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} A(t) dt. \quad (1.26b)$$

Se vor prezenta unele consecințe importante ale postulatului de mediere temporală.

- Datorită faptului că un sistem cu multe grade de libertate dinamice are de asemenea un număr foarte mare de mărimi dinamice, dar numărul de mărimi termodinamice este foarte mic, rezultă că majoritatea mărimilor dinamice au medii nule și un număr foarte mic de mărimi dinamice au corespondent macroscopic.

- Starea macroscopică rezultă ca o stare mediată pe un număr foarte mare de stări microscopice.

- Pentru calculul mediilor temporale este necesară cunoașterea evoluției temporale a sistemului, pentru a cunoaște mărimea mediată $A(t)$. Pe de altă parte, după cum s-a evidențiat în secțiunea precedentă, soluția ecuațiilor de evoluție (ecuațiile Hamilton) este imposibilă pentru sisteme macroscopice, atât din punct de vedere practic (există un număr extrem de mare de ecuații diferențiale), dar și din punct de vedere principial (stările microscopice nu sunt direct observabile, astfel că nu se poate cunoaște starea inițială, deci nu pot fi precizate constantele de integrare). Rezultatul anterior arată că metoda directă de utilizare a Postulatului 0 este imposibilă, astfel că acest postulat deși este natural și intuitiv pare că este inutil⁸.

- Din punct de vedere istoric a existat în timpul fundamentării mecanicii statistice (la sfârșitul secolului al XIX-lea și la începutul secolului XX) o încercare de construcție naturală a mecanicii statistice pe baza mecanicii analitice și a utilizării Postulatului 0, metodă inițiată

⁸Se va arăta ulterior că pentru a eluda utilizarea soluției dinamice a ecuațiilor de evoluție va fi necesar să se introducă ipoteze probabilistice, ceea ce va face superfluu Postulatul 0.

și dezvoltată în primul rând de către Ludwig Boltzmann (cunoscută în literatură sub numele de *teorie ergodică*).

Astfel, se consideră un sistem mecanic (macroscopic) \mathfrak{S} , care este izolat (nu interacționează cu sisteme externe); datorită faptului că sistemele mecanice sunt prin definiție conservative, atunci sistemul izolat are energia constantă. Rezultă că pentru sistemul \mathfrak{S} domeniul permis din spațiul fazelor este hiper-suprafața iso-energetică Σ_E , definită prin ecuația $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E$. Se observă că în acest caz orice traiectorie de fază este conținută în hiper-suprafața Σ_E .

În legătură cu această situație L. Boltzmann a enunțat **hipoteza ergodică**: *punctul de fază al unui sistem macroscopic izolat trece succesiv prin toate punctele din hiper-suprafața iso-energetică, dacă se consideră un interval temporal extrem de mare.*

Trebuie să se observe că, ipoteza ergodică afirmă că într-un timp infinit de lung ($\tau \rightarrow \infty$) traiectoria de fază umple complet domeniul din spațiul fazelor permis de condițiile externe, adică hiper-suprafața Σ_E .

Consecința remarcabilă a ipotezei ergodice constă în posibilitatea efectuării medierilor temporale (1.26) fără cunoașterea soluției ecuațiilor de evoluție; după cum se observă direct din expresia (1.26a), adunarea fiind o operație comutativă, rezultă că nu are importanță ordinea în care se produc stările dinamice (în timpul evoluției), ci numai cunoașterea acelor stări pe care le are sistemul. În cazul valabilității ipotezei ergodice, pentru un timp infinit de lung, sistemul trece prin toate stările de pe hiper-suprafața iso-energetică; atunci, operația de mediere se reduce la adunarea valorilor mărimii dinamice considerate, corespunzător tuturor punctelor acestei hiper-suprafețe iso-energetice, fără să mai conteze succesiunea cronologică în care sunt realizate aceste stări.

Rezultatele precedente se exprimă matematic prin transformarea sumei pe stări în integrală pe hiper-suprafața iso-energetică Σ_E în felul următor:

-- se exprimă relația (1.26a) ca limită infinită de puncte

$$\bar{A} = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M A(t_j);$$

-- dacă se notează $d\mathcal{N}$ pentru numărul de stări corespunzătoare elementului de suprafață dA (analog definiției numărului de stări $d\mathcal{N}$ corespunzătoare elementului de volum dV din spațiul fazelor), atunci numitorul (M va fi numărul de stări de pe hiper-suprafața Σ_E) și numărătorul relației precedente (pentru media temporală a mărimii dinamice A) se exprimă ca integrale pe hiper-suprafața Σ_E :

$$M = \sum_{l=1}^L \Delta \mathcal{N}_l \longrightarrow \int_{\Sigma_E} d\mathcal{N} \equiv \frac{1}{C},$$

$$\sum_{j=1}^M A(t_j) = \sum_{l=1}^L \Delta \mathcal{N}_l A(\mathbf{p}_l, \mathbf{q}_l) \longrightarrow \int_{\Sigma_E} d\mathcal{N} A(\mathbf{p}, \mathbf{q});$$

-- atunci, media temporală (1.26) devine

$$\bar{A} = \int_{\Sigma_E} d\mathcal{N} C A(\mathbf{p}, \mathbf{q}).$$

Se observă că forma precedentă a mediei temporale este independentă de evoluția dinamică temporală a sistemului; mai mult, această ultimă expresie are o interpretare "probabilistică" în sensul următor: se consideră că toate stările a priori posibile (permise de condițiile externe de izolare a sistemului) sunt *egal probabile*, adică toate stările de pe hiper-suprafața iso-energetică Σ_E au aceeași probabilitate de apariție, ceea ce implică o densitate de probabilitate $f_S(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ egală cu constanta C , iar toate celelalte stări (corespunzătoare altor valori ale energiei) au probabilitate nulă. Atunci, ultima expresie a mediei temporale se interpretează ca o mediere statistică

$$\bar{A} = \int_{\Sigma_E} d\mathcal{N} f_S(\mathbf{p}, \mathbf{q}) A(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \quad f_S(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = C.$$

Conform celor prezentate, rezultă că pe baza ipotezei ergodice se poate eluda evoluția dinamică explicită și se justifică mecanica statistică prin metode pur dinamice. De fapt, în acest mod a procedat inițial L. Boltzmann și pe baza expresiilor generale obținute s-a putut calcula comportarea termodinamică a unor sisteme simple, iar rezultatele au fost acceptabile în cele mai importante situații⁹.

Totuși, deși fundamentarea mecanicii statistice pe baza ipotezei ergodice părea metoda cea mai naturală și mai simplă, încă de la începuturile elaborării mecanicii statistice s-a evidențiat că această ipoteză *este falsă*.

Astfel, H. Poincaré a arătat că matematic este imposibil ca o curbă să treacă prin toate punctele unei suprafețe, deci că din punct de vedere geometric ipoteza ergodică este imposibilă; mai mult, utilizând metode matematice complexe, s-a dedus așa numitul *paradox Poincaré (de recurență)*: un sistem care are energie finită și este plasat într-un volum finit din spațiul fizic, după un timp suficient de lung, va ajunge într-o stare oricât de apropiată de orice stare, considerată ca inițială (totuși, pentru un sistem microscopic, care conține peste 10^{20} "particule", acest timp de reîntoarcere este astronomic de mare).

În al doilea rând, J. Loschmidt a evidențiat imposibilitatea concilierii evoluției macroscopice (termodinamice) ireversibile cu legile dinamicii, care sunt invariante la inversia temporală și deci conduc automat la reversibilitate. Astfel, metoda pur dinamică s-a dovedit a fi probabil eronată¹⁰.

Ulterior, P. Ehrenfest a reluat teoria ergodică, ca fundament al mecanicii statistice și a formulat o ipoteză mai slabă, numită *ipoteza cuasi-ergodică*: punctul de fază al unui sistem microscopic izolat trece, după un timp suficient de lung, oricât de aproape de orice punct al hiper-suprafeței iso-energetice (adică traiectoria de fază umple *aproape complet* hiper-suprafața Σ_E). Hipoteza cuasi-ergodică nu conduce la absurdități matematice și ar fi suficientă pentru a justifica mecanica statistică fără să se utilizeze în mod explicit soluțiile ecuațiilor de evoluție. Totuși, din punct de vedere matematic, trebuie să se demonstreze că modelele de sisteme fizic interesante satisfac ipoteza cuasi-ergodică. J. von Neumann și G. D. Birkhoff au formulat condițiile de cuasi-ergodicitate, iar E. Fermi a studiat clase de sisteme care pot fi cuasi-ergodice; totuși, până în prezent (deși s-au făcut eforturi matematice considerabile și repetate) s-a demonstrat cuasi-ergodicitatea numai pentru un model foarte simplu: sistem de particule, considerate sfere rigide, într-o incintă cu pereți ideali (Y. Sinai).

Cercetări matematice sofisticate au arătat că pentru majoritatea sistemelor interesante fizic condițiile de cuasi-ergodicitate nu sunt justificate, mai mult, probabil că majoritatea sistemelor clasice nu satisfac condițiile de cuasi-ergodicitate.

Din discuția anterioară rezultă că fundamentarea mecanicii statistice nu poate fi făcută pe baza unor ipoteze pur dinamice, deși rezultatele mecanicii statistice ar trebui să fie corecte.

Metoda statistică Gibbs - Tolman Situația tipică pentru termodinamică (și implicit pentru mecanica statistică) este următoarea: *sistemul studiat se află în stări determinate incomplet din punct de vedere dinamic* (informația asupra stării sistemului este dată numai printr-un număr mic de mărimi macroscopice, care constituie condițiile externe); pe de altă parte, acestor condiții externe le corespund un număr extrem de mare de stări microscopice. Datorită faptului că definirea stărilor microscopice se face în mod incomplet (numai prin condițiile macroscopice) și aceste situații corespund unui număr foarte mare de stări dinamice posibile, rezultă că nu sunt necesare ipoteze dinamice (de tip ergodic), ci *este necesar să se utilizeze teoria probabilităților ca expresie a informației incomplete asupra stării*.

Atunci, trebuie să se considere două tipuri de stări microscopice¹¹:

1. *stări pure* – care sunt stări definite complet din punct de vedere dinamic,

⁹Faptul că unele modele de sisteme conduceau la comportări termodinamice incorecte nu era datorat formalismului bazat pe ipoteza ergodică, ci pe deficiențe ale mecanicii clasice, aspect neimportant în discuția prezentă.

¹⁰Paradoxurile Poincaré și Loschmidt sunt argumente nu numai împotriva teoriei ergodice, dar și împotriva teoremei H a lui L. Boltzmann, care fiind legată de procesul de tindere spre starea de echilibru macroscopic nu este discutată în prezenta lucrare.

¹¹Denumirile provin prin traducere din germană, unde se numesc *Reinstand* (= stare pură) și respectiv *Gemischstand* (= stare de amestec).

2. *stări mixte* (numite de asemenea *stări de amestec*) – care sunt un set de stări pure posibile, considerate ca evenimente aleatoare, asociate cu probabilități de apariție.

Din definiția anterioară se observă că stările specifice mecanicii analitice sunt stările pure, iar cele specifice mecanicii statistice sunt stările mixte.

În continuare se vor prezenta unele noțiuni din teoria probabilităților (adaptate la spațiul fazelor) care sunt absolut necesare pentru tratarea stărilor mixte din mecanica statistică.

• **Definirea matematică a probabilităților în spațiul fazelor:**

- se consideră un domeniu din spațiul fazelor, notat $\Delta\mathcal{X}$, iar probabilitatea ca starea sistemului să aibă punctul de fază în domeniul $\Delta\mathcal{X}$ va fi notată $w(\Delta\mathcal{X})$;
- atunci setul tuturor probabilităților (corespunzătoare tuturor domeniilor) satisface condițiile:

- a. toate probabilitățile sunt numere reale nenegative și subunitare

$$0 \leq w(\Delta\mathcal{X}) \leq 1 ,$$

- b. pentru întreg spațiul fazelor \mathcal{X} probabilitatea de apariție a unei stări este certitudinea (condiția de normare a probabilităților)

$$w(\mathcal{X}) = 1 ,$$

- c. probabilitatea de apariție a unei stări în reuniunea de domenii disjuncte este egală cu suma probabilităților corespunzătoare celor două subdomenii (teorema de adunare a probabilităților pentru evenimente incompatibile)

$$\Delta\mathcal{X}' \cap \Delta\mathcal{X}'' = \emptyset \implies w(\Delta\mathcal{X}' \cup \Delta\mathcal{X}'') = w(\Delta\mathcal{X}') + w(\Delta\mathcal{X}'') .$$

Dacă funcția $w(\Delta\mathcal{X})$ este definită pentru orice domeniu $\Delta\mathcal{X}$ din spațiul fazelor \mathcal{X} și în plus satisface condițiile precedente, atunci $w(\Delta\mathcal{X})$ este o *măsură de probabilitate pe spațiul \mathcal{X}* . În figura (1.4) este reprezentat un domeniu din spațiul fazelor $\Delta\mathcal{X}$ utilizat pentru definirea măsurii de probabilitate.

Datorită caracterului continuu al spațiului fazelor \mathcal{X} , ca spațiu pentru evenimentele aleatoare, se definește măsura de probabilitate prin *funcția de distribuție* $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, care satisface următoarele condiții:

1. $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ este o funcție definită pe spațiul fazelor și cu valori reale nenegative

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) : \mathcal{X} \rightarrow \mathbb{R}_+ ,$$

2. probabilitatea de apariție a unei stări cu punctul de fază aflat într-un domeniu se obține prin integrarea funcției de distribuție pe domeniul considerat

$$w(\Delta\mathcal{X}) = \int_{\Delta\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \implies w(d\mathcal{X}) \equiv dw = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma ,$$

3. integrala funcției de distribuție pe întregul spațiu al fazelor este unitatea (condiția de normare a funcției de distribuție)

$$\int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 1 .$$

Din condițiile anterioare rezultă că funcția de distribuție $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ precizează complet măsura de probabilitate $w(\Delta\mathcal{X})$.

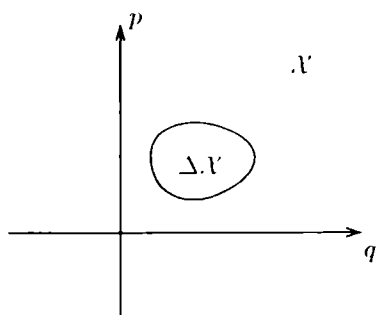


Figura 1.4: Figurarea formală a unui domeniu din spațiul fazelor.

• Teoreme probabilistice remarcabile

1. *Teorema de adunare a probabilităților*: dacă se consideră un eveniment aleatoriu constituit din două evenimente incompatibile, atunci probabilitatea evenimentului compus este egală cu suma probabilităților evenimentelor componente.

2. *Teorema de înmulțire a probabilităților*: dacă se consideră un eveniment aleatoriu constituit din două evenimente simple independente, atunci probabilitatea evenimentului compus este egală cu produsul probabilităților evenimentelor componente.

• Construcția distribuției de probabilitate (ansambluri statistice Gibbs)

Anterior s-a arătat că un sistem macroscopic \mathfrak{S} , are structură dinamică (microscopică) definită de hamiltonianul $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ și condițiile macroscopice sunt definite de domeniul permis din spațiul fazelor \mathcal{X}_a ; datorită cunoașterii incomplete a stării sistemului, toate stările cu puncte de fază în domeniul \mathcal{X}_a sunt posibile, iar evoluția temporală a sistemului se reprezintă printr-o traiectorie de fază conținută în domeniul \mathcal{X}_a . Totuși, este necesar să se evite utilizarea evoluției temporale (datorită faptului nu este posibil să se determine în mod explicit soluțiile ecuațiilor de evoluție), iar pe de altă parte, cunoașterea incompletă a stărilor dinamice implică o abordare probabilistică, în locul unei abordări pur dinamice. Astfel, se consideră că fiecare domeniu din spațiul fazelor are o probabilitate de realizare care în mod natural este proporțională cu intervalul temporal când punctul de fază al sistemului se află în acel domeniu; această modalitate de introducere a probabilităților de apariție a stărilor în spațiul fazelor implică totuși cunoașterea evoluției temporale și este considerată din punct de vedere matematic o definiție probabilistică de tip *temporal*.

În cadrul teoriei probabilităților este fundamentată echivalența între *ansamblul statistic spațial* și *ansamblul statistic temporal*¹². Pentru un sistem macroscopic (aflat într-o stare mixtă) definirea probabilistică de tip *spațial* se realizează fără să se facă apel la evoluția temporală a sistemului, considerând un *ansamblu statistic (Gibbs)* asociat sistemului studiat, prin următoarea procedură:

- i. se consideră un set de sisteme identice cu sistemul \mathfrak{S} , ca structură dinamică (adică toate sistemele sunt copii ale sistemului fizic și au același hamiltonian);
- ii. toate sistemele din setul anterior se află în aceleași condiții externe (cu cele ale sistemului fizic) și sunt independente între ele;
- iii. fiecare dintre sistemele setului anterior specificat se află în una dintre stările dinamice (microscopice) posibile ale sistemului fizic;
- iv. numărul de sisteme din setul considerat este foarte mare $M \gg 1$.

Trebuie să se remarce că ansamblul statistic caracterizează starea mixtă a sistemului \mathfrak{S} , adică definește conceptual măsura de probabilitate, iar această definiție eludează complet evoluția dinamică a sistemului.

În continuare se va explicita construcția Gibbs în spațiul fazelor (la un moment de timp fixat). Datorită faptului că toate sistemele din ansamblul statistic sunt cu aceeași structură dinamică, rezultă că aceste sisteme au spații de fază identice, iar fiecare sistem din ansamblul statistic se află în una din stările permise (aflate în subspațiul \mathcal{X}_a); atunci, se pot figura simultan punctele de fază ale tuturor sistemelor din ansamblul statistic pe același spațiu al fazelor și se obține o distribuție de M puncte, ilustrată formal în figura (1.5). Pentru un număr extrem de mare de sisteme (ale ansamblului statistic) $M \gg 1$, distribuția punctelor de fază corespunzătoare este cuasi-continuă (pentru evitarea unor eventuale singularități se poate face o mediere locală în spațiul fazelor, astfel încât să se obțină o distribuție continuă

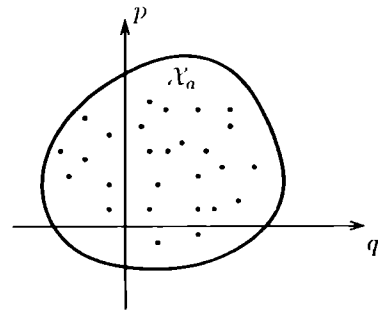


Figura 1.5: Figurarea stărilor corespunzătoare unui colectiv statistic.

¹²Dacă se consideră exemplul clasic al aruncării zarurilor, atunci se pot discuta două variante de definiție practică a probabilităților (prin trecerea la limită, pentru numere mari, a frecvențelor de apariție): varianta care definește *colectivul statistic temporal* când se aruncă zarul de M ori și *colectivul statistic spațial* când se aruncă simultan M zaruri identice; teoria generală a probabilităților arată că atât colectivul statistic spațial cât și colectivul statistic temporal trebuie să conducă la rezultate echivalente.

de puncte).

Cu această distribuție de puncte de fază, măsura de probabilitate din spațiul fazelor, este definită practic prin numărul de puncte $M'(\Delta\mathcal{X})$ din domeniul $\Delta\mathcal{X}$, în condițiile când se efectuează trecerea la limita către infinit a numărului de sisteme ale ansamblului statistic:

$$w(\Delta\mathcal{X}) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M'(\Delta\mathcal{X})}{M}, \quad (1.27)$$

în ipoteza existenței limitei $M \rightarrow \infty$.

Pe baza definiției anterioare se obține funcția de distribuție ca fiind proporțională cu densitatea de puncte în spațiul fazelor

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{dM'(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{M d\Gamma}, \quad (1.28)$$

unde $d\Gamma = dV/(\mathcal{G} h^J)$, iar $dM'(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ este numărul de puncte din elementul infinitezimal de volum (în spațiul fazelor) dV , centrat pe punctul (\mathbf{p}, \mathbf{q}) .

Conform construcției geometrice precedente, funcția de distribuție satisface următoarele proprietăți:

1) este densitatea de probabilitate de localizare în spațiul fazelor (a stărilor microscopice ale sistemului fizic)

$$dw(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma,$$

2) satisface condiția de normare

$$\int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 1,$$

3) este nenulă numai în domeniul permis (de către condițiile externe) \mathcal{X}_a , din spațiul fazelor

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \begin{cases} \neq 0, & \text{pentru } (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \in \mathcal{X}_a, \\ = 0, & \text{pentru } (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \notin \mathcal{X}_a. \end{cases}$$

În concluzie, trebuie să se evidențieze că definirea probabilităților prin ansamblul statistic (în locul utilizării probabilistice a evoluției sistemului fizic) înseamnă înlocuirea colectivului statistic temporal prin colectivul statistic spațial. Pe de altă parte, după definirea conceptuală a acestui colectiv statistic este necesar să se determine explicit funcția de distribuție $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ în cazurile interesante și mai mult, să se arate că interpretarea statistică precedentă este în concordanță cu evoluțiile dinamice ale sistemelor din ansamblul statistic¹³. În plus, utilizarea metodei statistice, ca expresie a cunoașterii incomplete a stărilor sistemelor macroscopice, nu poate fi justificată prin construcții logice și astfel trebuie să fie postulată.

Postulatul 1 (fundamental) are două părți:

a) stările de echilibru termodinamic ale sistemelor macroscopice sunt **stări mixte**, distribuția de probabilitate a stărilor microscopice posibile (compatibile condițiilor macroscopice) fiind caracterizată de o **funcție de distribuție** $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$;

b) valorile observate ale mărimilor termodinamice sunt **mediile statistice** (calculate cu măsura de probabilitate)

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle \equiv \int_{\mathcal{X}} dw A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) A(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (1.29)$$

Asupra Postulatului 1 al mecanicii statistice (numit, de asemenea, *postulatul fundamental* sau *postulatul statistic*) este necesar să se evidențieze următoarele observații.

• Considerarea Postulatului 1 face inutilă utilizarea Postulatului 0 (de mediere temporală), adică se eludează toate dificultățile produse de necunoașterea evoluției temporale a sistemului, în același timp fără să se introducă ipoteze dinamice.

¹³Se va arăta în continuare că pentru situația fundamentală (sistem izolat) distribuția de puncte ale ansamblului statistic trebuie postulată, iar apoi se va arăta că ecuațiile de evoluție sunt în concordanță cu interpretarea statistică (prin intermediul teoremei Liouville).

- Postulatul 1 trebuie să fie considerat un principiu fundamental, care deci nu poate fi deductibil prin raționamente mecanice (dinamice); din contră, acest postulat este justificat numai a posteriori – prin comparația dintre consecințele sale teoretice și rezultatele empirice (la nivel termodinamic).

- Datorită faptului că valorile observate sunt medii statistice, rezultă automat că mărimile dinamice (într-o stare mixtă a sistemului termodinamic) sunt variabile aleatoare (valorile apar cu o anumită probabilitate) și au fluctuații față de valorile medii.

În teoria probabilităților mărimea caracteristică pentru fluctuațiile variabilei aleatoare A este *abaterea pătratică medie relativă*, definită prin relația

$$C(A) \equiv \frac{\sqrt{\langle \Delta A^2 \rangle}}{\langle A \rangle},$$

unde $\langle \Delta A^2 \rangle \equiv \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ este abaterea pătratică medie absolută. Pe de altă parte, parametrii termodinamici au valori bine definite; atunci, rezultă următoarea condiție de valabilitate a mecanicii statistice: *fluctuațiile tuturor mărimilor trebuie să fie neglijabile la limita termodinamică*, adică pentru oricare mărime dinamică A abaterea pătratică medie relativă trebuie să tindă la zero:

$$C(A) \xrightarrow{\text{L.T.}} 0.$$

Conform rezultatului precedent, distribuția de probabilitate pentru valorile oricărei mărimi dinamice trebuie să aibă un maxim foarte ascuțit corespunzător valorii medii, astfel că valorile medii și maxim probabilă sunt practic egale (la limita termodinamică)

$$\langle A \rangle \approx A_{\text{max. prob.}}$$

În figura (1.6) este ilustrată calitativ distribuția de probabilitate pentru mărimea A , unde $f(a)$ este densitatea de probabilitate de apariție a valorii a (considerată o variabilă continuă: adică probabilitatea ca mărimea A să aibă o valoare în intervalul infinitesimal $(a, a + da)$ este $dw(a) = f(a) da$). Totuși, mecanica statistică poate studia, de asemenea, sisteme mici care conțin un număr mic de “particule” ($N < 1000$) – aceste sisteme sunt numite *mezoscopice*; pentru aceste sisteme nu sunt valabile rezultatele termodinamicii și mărimile dinamice aleatoare pot avea fluctuații apreciabile. Această comportare a fluctuațiilor va fi verificată ulterior, când se vor studia ansambluri statistice particulare.

- În formularea Postulatului 1 s-a considerat în mod tacit că sistemul fizic este *termodinamic închis*, adică are un număr constant de “particule”; în acest caz toate stările dinamice posibile ale sistemului sunt definite într-un singur spațiu de fază. Ulterior, se va studia cazul mai general, când sistemul poate avea un număr variabil de “particule” și atunci se va utiliza un set de spații de fază, dar rezultatele acestui ultim caz vor fi deduse utilizând forma Postulatului 1 prezentată anterior.

Postulatul 2 (al probabilităților a priori egale): *dacă se consideră un sistem izolat, atunci ansamblul statistic are punctele de fază distribuite uniform în domeniul din spațiul fazelor, care este permis de condițiile macroscopice:*

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \begin{cases} = \text{constant} & , \text{ pentru } (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \in \mathcal{X}_a, \\ = 0 & , \text{ pentru } (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \notin \mathcal{X}_a. \end{cases} \quad (1.30)$$

Se vor prezenta unele observații importante asupra Postulatului 2.

- Acest postulat al mecanicii statistice este deasemenea nedeductibil prin metodele mecanicii și exprimă probabilități egale de apariție pentru toate stările posibile (conform condițiilor externe) ale unui *sistem izolat*.

- Situația sistemului izolat este situația fundamentală, astfel că acest ultim postulat permite construcția ansamblului statistic în cazul fundamental; ulterior se va arăta că pe

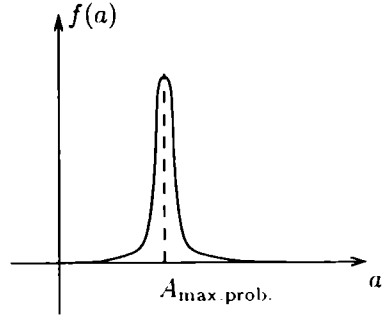


Figura 1.6: Distribuția de probabilitate a unei mărimi dinamice.

baza ansamblului statistic asociat unui sistem izolat, se vor putea construi ansamblurile statistice corespunzătoare sistemelor aflate în contact cu sisteme externe (în primul rând cu rezervoare termodinamice).

- Comparând afirmația Postulatului 2 cu comentariile asupra consecințelor ipotezei ergodice, se observă că acest postulat este echivalent, ca rezultate, cu ipoteza ergodică, dar Postulatul 2 este ab initio o afirmație probabilistică (nu este o afirmație dinamică) și ca urmare nu mai apar dificultățile produse de ipoteze dinamice de tip ergodic sau cuasi-ergodic.

Din prezentările și comentariile făcute pentru Postulatul 1 și Postulatul 2, se observă că în principiu există o metodă de calcul pentru mărimile termodinamice care au corespondent dinamic; totuși, pentru construcția termodinamicii sistemului microscopic (aflat într-o stare mixtă) este necesară definirea *entropiei*. Problema este imposibil de rezolvat considerând numai materialul prezentat anterior, deoarece entropia *nu este o mărime mecanică* (ci aceasta este o mărime specific termodinamică), căreia nu îi corespunde nici o mărime dinamică; în consecință, entropia nu se poate obține prin medierea simplă, conform metodei afirmate de Postulatul 1, ci este necesară definirea entropiei printr-un postulat specific mecanicii statistice, care este al treilea (și ultimul) dintre postulatele acestei teorii.

Postulatul 3 (formula entropiei Boltzmann) *entropia statistică este definită prin relația (Boltzmann)*

$$S = -k_B \langle \ln(\rho) \rangle, \quad (1.31)$$

adică entropia statistică este proporțională cu media statistică a logaritmului funcției de distribuție.

Pentru clarificarea conținutului Postulatului 3 sunt necesare următoarele precizări.

- Entropia fiind o mărime specific termodinamică, este asociabilă numai unei stări mixte; se observă că această mărime se definește tot printr-o operație de mediere statistică, dar spre deosebire de restul mediilor asociate mărimilor termodinamice, în cazul entropiei se mediază o funcție (logaritmul natural) a densității de probabilitate corespunzătoare stării mixte studiate, care este o mărime specific statistică și fără analog mecanic.

- Constanta de proporționalitate (până la semn) este *constanta Boltzmann*, care este una dintre constantele fundamentale ale fizicii; datorită faptului că logaritmul funcției de distribuție (ca și funcția de distribuție – care este o densitate de probabilitate) este adimensională, rezultă că entropia are aceeași dimensionalitate fizică cu constanta Boltzmann.

- Formula Boltzmann definește *entropia statistică*; pentru a se obține *entropia termodinamică* este necesar să se treacă la limita termodinamică.

- Similar primelor două postulate, entropia nu poate fi dedusă prin raționamente de tip mecanic, dar fiind postulată, este necesar să se verifice că satisface (în limită termodinamică) proprietățile standard ale entropiei termodinamice:

1) este o mărime extensivă (satisface proprietatea de aditivitate);

2) este o mărime nedescrescătoare pentru un sistem izolat (din punct de vedere strict matematic această proprietate stipulează că entropia, exprimată numai prin parametri extensivi, trebuie să fie o funcție concavă);

3) este o mărime nenegativă (se va verifica ulterior că mecanica statistică clasică nu asigură această proprietate a entropiei);

4) dacă se definește *temperatura termodinamică* prin relația $T \equiv (\partial S / \partial E)_{\{X\}}^{-1}$, unde $\{X\}$ este setul parametrilor extensivi netermici (cum sunt volumul, numerele de particule. etc.), atunci trebuie să se arate că temperatura are următoarele proprietăți:

în situația când două sisteme se află la echilibru macroscopic și frontiera dintre aceste sisteme este permeabilă numai la transfer microscopic de energie (ceea ce în limbaj termodinamic se numește *contact diaterm*), atunci temperatura este mărimea care are valori egale pentru ambele sisteme;

temperatura trebuie să fie factor integrand al căldurii infinitezimale (aceasta fiind definită statistic drept energie schimbată când toți parametrii extensivi netermici sunt fixați) $dQ \equiv (dE)_{\{X\}} = T dS$.

În continuare se va prezenta o justificare parțială a formulei Boltzmann pentru entropia termodinamică, bazată pe plauzibilitate și pe condiția de aditivitate.

- Se consideră un sistem macroscopic \mathfrak{S} – aflat într-o stare mixtă, care este caracterizată prin funcția de distribuție $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ definită în spațiul fazelor \mathcal{X} . Considerând că entropia trebuie să se exprime printr-o medie statistică, dar mărimea mediată nu este o mărime dinamică ci cu caracter statistic, pe argumente de plauzibilitate, se poate admite ipoteza că mărimea mediată este o funcție (inițial neprecizată, dar universală – având aceeași expresie pentru orice distribuție de probabilitate) a densității de probabilitate

$$S = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho f(\rho) .$$

- Pentru a aplica condiția de aditivitate, se alege un sistem compus \mathfrak{S}_{12} , care este constituit din două subsisteme independente dinamic (\mathfrak{S}_1 și \mathfrak{S}_2): $\mathfrak{S}_{12} = \mathfrak{S}_1 \cup \mathfrak{S}_2$. Conform aditivității entropiei, entropia sistemului total este egală cu suma entropiilor subsistemelor componente: $S_{12} = S_1 + S_2$. Datorită independenței dinamice, stările fiecărui subsistem sunt neinfluențate de celălalt subsistem [adică apariția oricărei stări ($\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1$) a subsistemului \mathfrak{S}_1 este independentă de apariția oricărei stări ($\mathbf{p}_2, \mathbf{q}_2$) a subsistemului \mathfrak{S}_2]; atunci, conform teoremei de înmulțire a probabilităților (pentru evenimente aleatoare independente), probabilitatea ca simultan starea subsistemului \mathfrak{S}_1 să aibă punctul de fază în domeniul $\Delta\mathcal{X}_1$ (din sub-spațiul fazelor \mathcal{X}_1) și starea subsistemului \mathfrak{S}_2 să aibă punctul de fază în domeniul $\Delta\mathcal{X}_2$ (din sub-spațiul fazelor \mathcal{X}_2) este $w_{12}(\Delta\mathcal{X}_1 \otimes \Delta\mathcal{X}_2) = w_1(\Delta\mathcal{X}_1) \cdot w_2(\Delta\mathcal{X}_2)$. Conform relației generale dintre probabilitatea de apariție a unei stări în spațiul fazelor și funcția de distribuție, sunt valabile relațiile

$$\begin{aligned} w_{12}(\Delta\mathcal{X}_1 \otimes \Delta\mathcal{X}_2) &= \int_{\Delta\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \int_{\Delta\mathcal{X}_2} d\Gamma_2 \rho_{12}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) , \\ w_1(\Delta\mathcal{X}_1) &= \int_{\Delta\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \rho_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1) , \\ w_2(\Delta\mathcal{X}_2) &= \int_{\Delta\mathcal{X}_2} d\Gamma_2 \rho_2(\mathbf{p}_2, \mathbf{q}_2) . \end{aligned}$$

Atunci, relația de înmulțire a probabilităților devine:

$$\int_{\Delta\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \int_{\Delta\mathcal{X}_2} d\Gamma_2 \rho_{12}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \int_{\Delta\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \rho_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1) \int_{\Delta\mathcal{X}_2} d\Gamma_2 \rho_2(\mathbf{p}_2, \mathbf{q}_2) ;$$

în ultima egalitate se observă că integralele din ambii membri sunt pe același domeniu (care este $\Delta\mathcal{X}_1 \otimes \Delta\mathcal{X}_2$), astfel că integranzii corespondenți trebuie să fie egali

$$\rho_{12}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \rho_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{q}_1) \cdot \rho_2(\mathbf{p}_2, \mathbf{q}_2) .$$

- Rezultatul se poate interpreta ca **teorema independenței statistice**: *dacă un sistem compus este constituit din subsisteme independente dinamic, atunci funcția de distribuție totală este egală cu produsul funcțiilor de distribuție ale subsistemelor componente*. Pe baza teoremei precedente și a relației generale a entropiei, se poate exprima entropia sistemului compus în forma¹⁴

$$S_{12} = \int_{\mathcal{X}_{12}} d\Gamma_{12} \rho_{12} f(\rho_{12}) = \int_{\mathcal{X}_1} \int_{\mathcal{X}_2} d\Gamma_1 d\Gamma_2 \rho_1 \rho_2 f(\rho_1 \rho_2) .$$

- Pe de altă parte, suma entropiilor celor două subsisteme se poate exprima ca o integrală pe spațiul fazelor total, utilizând condiția de normare pentru fiecare dintre subsisteme

$$\begin{aligned} S_1 + S_2 &= \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \rho_1 f(\rho_1) + \int_{\mathcal{X}_2} d\Gamma_2 \rho_2 f(\rho_2) \\ &= \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \rho_1 f(\rho_1) \int_{\mathcal{X}_2} d\Gamma_2 \rho_2 + \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \rho_1 \int_{\mathcal{X}_2} d\Gamma_2 \rho_2 f(\rho_2) \\ &= \int_{\mathcal{X}_1} \int_{\mathcal{X}_2} d\Gamma_1 d\Gamma_2 \rho_1 \rho_2 \{ f(\rho_1) + f(\rho_2) \} . \end{aligned}$$

- Condiția de aditivitate a entropiei sistemului compus, se rescrie utilizând ultimile două rezultate, astfel că se obține următoarea egalitate:

$$\int_{\mathcal{X}_1} \int_{\mathcal{X}_2} d\Gamma_1 d\Gamma_2 \rho_1 \rho_2 f(\rho_1 \rho_2) = \int_{\mathcal{X}_1} \int_{\mathcal{X}_2} d\Gamma_1 d\Gamma_2 \rho_1 \rho_2 \{ f(\rho_1) + f(\rho_2) \} .$$

¹⁴Pentru concizia exprimării se va omite scrierea explicită a coordonatelor canonice.

Din relația precedentă se obține ecuația funcțională

$$f(\rho_1 \rho_2) = f(\rho_1) + f(\rho_2) ;$$

datorită faptului că $f(\rho)$ trebuie să fie o funcție continuă, iar singura soluție continuă a ecuației funcționale precedente este de tip logaritm, se poate alege soluția de forma $f(\rho) = \text{const.} \ln(\rho)$, de unde rezultă pentru entropie expresia

$$S = \text{const.} \langle \ln(\rho) \rangle .$$

- Alegerea constantei ca fiind egală cu $-k_B$ se obține numai după identificarea entropiei statistice, în limită termodinamică, cu entropia termodinamică.

Discuția anterioară a constituit numai o justificare parțială a formulei Boltzmann, fără să constituie o deducere a acestei formule, care trebuie considerată un postulat al mecanicii statistice.

Trebuie în plus să se evidențieze o metodă echivalentă de a fundamenta mecanica statistică. Se consideră drept postulate fundamentale Postulatul 1 (în forma prezentată anterior), dar Postulatele 2 și 3 se înlocuiesc cu **Principiul Boltzmann**, care se enunță astfel:

- se alege o clasă de funcții de distribuție (densități de probabilitate de localizare a stărilor în spațiul fazelor) care satisfac condiția de normare și în plus produc medii statistice precizate de condițiile de conservare ale situației considerate (acestea sunt determinate de tipul de rezervor cu care sistemul studiat este în contact),
- se definește funcționala entropie prin expresia $S[\rho] \equiv -k_B \langle \ln(\rho) \rangle$,
- funcția de distribuție corespunzătoare stării de echilibru macroscopic al sistemului (aflat în contact cu un posibil rezervor) maximizează funcționala entropie, satisfăcând în plus eventuale condiții de conservare.

Această ultimă variantă de a fundamenta mecanica statistică are unele avantaje (mai ales că nu necesită definirea prealabilă a distribuției statistice pentru sistemul izolat, urmând ca apoi prin raționamente complexe să se deducă distribuțiile statistice pentru sisteme aflate în contact cu anumite rezervoare). Totuși, metoda bazată pe principiul Boltzmann utilizează un formalism matematic mai abstract și implică operații matematice mai sofisticate; datorită acestor ultime motive se va prefera prima formulare a principiilor mecanicii statistice (adică cea bazată pe cele 3 postulate fundamentale), care este mai intuitivă și utilizează un formalism matematic mai simplu¹⁵.

Problema limitei termodinamice Anterior, în finalul discuției despre descrierea mecanică a sistemului, s-a definit limita termodinamică și s-a semnalat comportarea numerelor de stări pentru sistemele termodinamice normale. După prezentarea principiilor mecanicii statistice este necesar să se precizeze în mod explicit metoda implicată în efectuarea limitei termodinamice.

În esență metoda mecanicii statistice de a deduce comportarea termodinamică a unui sistem explicit conține următoarele etape¹⁶.

i. *Etapa inițială*: se formulează modelul dinamic explicit al sistemului, considerat ca un sistem mecanic finit (numărul de particule N este mare, dar finit).

ii. Se efectuează calculele statistice corespunzătoare funcției de distribuție; trebuie remarcat că în această etapă, după efectuarea operațiilor de mediere, rezultatele nu sunt în concordanță cu cerințele generale ale termodinamicii (adică, în general se obțin expresii ale mărimilor cu corespondent termodinamic, care însă nu au toate proprietățile matematice necesare – în principal proprietăți de omogenitate matematică) și în plus depind de condițiile la limită spațiale ale sistemului.

iii. Se efectuează *limita termodinamică* pentru expresiile mediilor statistice (obținute anterior pentru un sistem finit N): acesta implică trecerea formală la limită infinită pentru

¹⁵În Capitolul 3 se deduc rezultatele fundamentale ale diferitelor ansambluri statistice, utilizând Principiul Boltzmann.

¹⁶Pentru simplitatea expunerii se va considera cazul unui sistem cu o singură specie de particule, dar este facilă generalizarea la sisteme cu mai multe specii.

toate mărimile extensive ale sistemului în mod concertat, astfel încât rapoartele acestor mărimi (numite *mărimi extensive reduse*) să tindă la valori finite:

$$\left\{ \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ E \rightarrow \infty \\ \dots \end{array} \right. \quad \text{condiție} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{V}{N} \rightarrow v \quad (\text{finit}) \\ \frac{E}{N} \rightarrow u \quad (\text{finit}) \\ \dots \end{array} \right.$$

Atunci, rezultatele (valorile medii statistice ale mărimilor extensive) ale modelului finit se aproximează asimptotic astfel: mărimea dinamică A are media (pentru sistemul cu N particule) $\langle A \rangle_N$, iar cu aceasta se obține valoarea redusă la limita termodinamică

$$a \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle A \rangle_N}{N};$$

atunci mărimea extensivă redusă, trecută la limita termodinamică, are relevanță termodinamică; în final, parametrul termodinamic extensiv asociat mărimii dinamice A , care va fi notat A_{th} este

$$A_{\text{th}} \equiv N_{\text{th}} \cdot a,$$

unde N_{th} este parametrul termodinamic *număr de particule*.

Trebuie să se evidențieze că *problema limitei termodinamice* (adică existența matematică a limitelor principalelor mărimi și relevanța termodinamică a rezultatelor) este foarte dificilă din punct de vedere matematic pentru multe situații interesante din punct de vedere fizic. Deși s-au făcut eforturi matematice considerabile (mai ales în urma lucrărilor lui L. van Hove și D. Ruelle), totuși până în prezent nu există rezultate generale, ci numai pentru clase destul de largi de sisteme interesante.

1.2.3 Evoluția temporală a ansamblului statistic clasic

Postulatul 1 conduce la construcția distribuției de probabilitate (utilizând ansamblul statistic) la *momentul inițial* t_0 , adică se definesc probabilități de apariție pentru stările microscopice ale sistemului, – stări care se reprezintă prin puncte în spațiul fazelor. Totuși, în principiu sistemele componente ale unui ansamblu statistic au fiecare o evoluție dinamică, ceea ce implică o evoluție a punctelor de fază corespondente (pe traiectorii de fază). Atunci, figurând toate stările setului de sisteme componente ale ansamblului statistic pe același spațiu al fazelor, rezultă că distribuția de puncte de fază evoluează temporal. Datorită faptului că un ansamblu statistic este construit la momentul inițial și acesta este esențial pentru definirea principială a distribuției de probabilitate, apare următoarea problemă fundamentală: *dacă evoluția temporală a setului de puncte de fază, conform mecanicii clasice, este compatibilă cu interpretarea probabilistică*; altfel spus, prin construcția ansamblului statistic Gibbs se efectuează interpretarea probabilistică la momentul t_0 , dar nu se asigură automat că acest ansamblu statistic permite să se obțină probabilități de apariție a stărilor dinamice la momente de timp ulterioare, când se consideră că fiecare sistem component al ansamblului statistic evoluează dinamic independent de celelalte sisteme.

Pentru a rezolva problema compatibilității între interpretarea probabilistică și evoluția dinamică sunt necesare unele rezultate generale ale mecanicii analitice, bazate pe *teorema Liouville*.

Datorită faptului că în spațiul fazelor coordonatele de poziție și coordonatele de impuls au roluri geometrice similare, iar pentru deducerea teoremei Liouville se utilizează în primul rând proprietățile geometrice ale spațiului fazelor, este convenabil să se introducă o notație vectorială condensată.

i. Spațiul fazelor pentru un sistem dinamic cu f grade de libertate, notat \mathcal{X} , este considerat în continuare un *spațiu euclidian* $2f$ -dimensional.

ii. Coordonatele unui punct de fază definesc “vectorul de poziție” – care este notat \mathbf{r} – și care are $2f$ coordonate, acestea fiind notate x_j , adică

$$\mathbf{r} = (\mathbf{p}, \mathbf{q}) = (p_1, \dots, p_f; q_1, \dots, q_f) \equiv (x_1, \dots, x_f; x_{f+1}, \dots, x_{2f}),$$

[altfel spus, coordonatele x_j sunt $p_j = x_j$ și $q_j = x_{f+j}$, pentru $j = 1, \dots, f$].

iii. Derivata în timp a “vectorului de poziție” asociat punctului de fază va fi numită “viteza punctului de fază” și va avea coordonatele

$$\mathbf{v} \equiv \dot{\mathbf{r}} = (\dot{\mathbf{p}}, \dot{\mathbf{q}}) = (\dot{p}_1, \dots, \dot{p}_f; \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f) \equiv (\dot{x}_1, \dots, \dot{x}_f; \dot{x}_{f+1}, \dots, \dot{x}_{2f}) .$$

iv. Analog spațiului fizic 3-dimensional, se introduce “operatorul nabra” 2f-dimensional

$$\begin{aligned} \nabla &= \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}, \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_f}; \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_f} \right) \\ &\equiv \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_f}; \frac{\partial}{\partial x_{f+1}}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_{2f}} \right), \end{aligned}$$

care va fi utilizat pentru ca defini mărimi analoge cu gradientul și divergența din analiza vectorială 3-dimensională.

v. O mărime dependentă de coordonatele punctului de fază este numită “câmp scalar” $\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{p}, \mathbf{q})$; pentru un câmp scalar se definește “gradientul” ca fiind mărimea cu 2f componente având expresiile:

$$\begin{aligned} \text{grad } \phi(\mathbf{r}) \equiv \nabla \phi(\mathbf{r}) &= \left(\frac{\partial \phi}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial \phi}{\partial p_f}; \frac{\partial \phi}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial \phi}{\partial q_f} \right) \\ &\equiv \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial \phi}{\partial x_f}; \frac{\partial \phi}{\partial x_{f+1}}, \dots, \frac{\partial \phi}{\partial x_{2f}} \right), \end{aligned}$$

vi. O mărime cu 2f componente dependente de coordonatele punctului de fază este numită “câmp vectorial” $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = (A_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \dots, A_{2f}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$; pentru un câmp vectorial se definește “divergența” prin expresia:

$$\begin{aligned} \text{div } \mathbf{A}(\mathbf{r}) \equiv \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) &= \sum_{j=1}^f \left(\frac{\partial A_j}{\partial p_j} + \frac{\partial A_{f+j}}{\partial q_j} \right) \\ &= \sum_{j=1}^{2f} \frac{\partial A_j}{\partial x_j} . \end{aligned}$$

Utilizând notațiile vectoriale precedente și ecuațiile de evoluție Hamilton (1.1), rezultă direct că viteza punctului de fază are divergență nulă:

$$\text{div } \mathbf{v} = \sum_{j=1}^{2f} \frac{\partial v_j}{\partial x_j} = \sum_{j=1}^f \left(\frac{\partial \dot{p}_j}{\partial p_j} + \frac{\partial \dot{q}_j}{\partial q_j} \right) = \sum_{j=1}^f \left(-\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_j \partial q_j} + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_j \partial p_j} \right) = 0 . \quad (1.32)$$

Trebuie să se remarce faptul că anularea divergenței vitezei punctului de fază este consecința directă a ecuațiilor de evoluție Hamilton.

Pe baza rezultatelor anterioare se poate demonstra următoarea teoremă importantă pentru fundamentarea mecanicii statistice clasice:

Teorema Liouville în cursul evoluției temporale a unui domeniu din spațiul fazelor volumul acestui domeniu rămâne constant.

Explicitare: se consideră la un moment t un domeniu infinitesimal din spațiul fazelor centrat pe punctul $(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$ și care are volumul $dV(t) = d^f \mathbf{p}(t) d^f \mathbf{q}(t)$; atunci, teorema Liouville afirmă că acest volum este constant în timpul evoluției dinamice temporale:

$$dV(t) = \text{constant} , \quad (1.33)$$

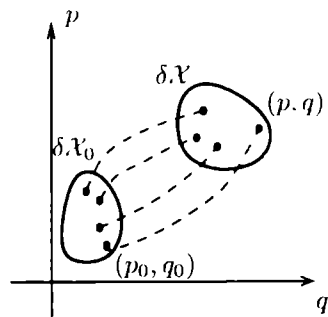


Figura 1.7: Ilustrarea teoremei Liouville.

sau altfel spus *volumul din spațiul fazelor este constant pe traiectoria de fază* (ca mărime, dar forma domeniului se poate modifica). Conform enunțului teoremei Liouville, dacă $(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$ este soluția ecuațiilor dinamice de evoluție corespunzător condițiilor inițiale $(\mathbf{p}(t_0) = \mathbf{p}_0, \mathbf{q}(t_0) = \mathbf{q}_0)$, iar volumele domeniilor infinitezimale corespondente sunt $d\mathcal{V}(t_0)$ [volumul infinitezimal al domeniului din spațiul fazelor inițial, centrat pe punctul $(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$] și respectiv $d\mathcal{V}(t)$ [volumul infinitezimal al domeniului din spațiul fazelor care conține evoluțiile dinamice ale punctelor de fază aflate inițial în $d\mathcal{V}(t_0)$], atunci are loc egalitatea $d\mathcal{V}(t) = d\mathcal{V}(t_0)$.

Ilustrarea geometrică a teoremei Liouville este prezentată în figura (1.7).

*Demonstrație*¹⁷

- Se consideră elementul de volum $d\mathcal{V}(t_0)$, care evoluează dinamic la elementul de volum $d\mathcal{V}(t)$. Datorită faptului că evoluția dinamică a sistemului poate fi considerată o transformare canonică, rezultă că relația între cele două elemente de volum poate fi scrisă ca o schimbare formală de variabile

$$d\mathcal{V}(t) = d^f \mathbf{p}(t) d^f \mathbf{q}(t) = \frac{\partial(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))}{\partial(\mathbf{p}(t_0), \mathbf{q}(t_0))} d^f \mathbf{p}(t_0) d^f \mathbf{q}(t_0) = J(t, t_0) d\mathcal{V}(t_0),$$

$J(t, t_0)$ fiind jacobianul schimbării de variabile, adică explicit

$$J(t, t_0) = \frac{\partial(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))}{\partial(\mathbf{p}(t_0), \mathbf{q}(t_0))} = \frac{\partial(x_1(t), \dots, x_{2f}(t))}{\partial(x_1(t_0), \dots, x_{2f}(t_0))} = \sum_{\pi} (-1)^{\sigma_{\pi}} \prod_{j=1}^{2f} \frac{\partial x_j(t)}{\partial x_{\pi_j}(t_0)},$$

π fiind o permutare a setului $(1, \dots, 2f)$, adică $\pi = (\pi_1 \ \pi_2 \ \dots \ \pi_{2f})$.

- Utilizând proprietățile generale ale jacobianilor se poate exprima $J(t, t_0)$ ca produs de 2 jacobieni corespunzători unui timp intermediar t' (care va fi ulterior ales în vecinătatea timpului final $t' \lesssim t$)

$$J(t, t_0) = \frac{\partial(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))}{\partial(\mathbf{p}(t_0), \mathbf{q}(t_0))} = \frac{\partial(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))}{\partial(\mathbf{p}(t'), \mathbf{q}(t'))} \cdot \frac{\partial(\mathbf{p}(t'), \mathbf{q}(t'))}{\partial(\mathbf{p}(t_0), \mathbf{q}(t_0))} = J(t, t') \cdot J(t', t_0).$$

Atunci, derivata jacobianului transformării se poate exprima în forma

$$\frac{d}{dt} J(t, t_0) = \lim_{t' \rightarrow t} \left\{ \frac{dJ(t, t')}{dt} J(t', t_0) \right\} = \lim_{t' \rightarrow t} \left\{ \frac{dJ(t, t')}{dt} \right\} J(t, t_0);$$

dar la limita $t' \rightarrow t$ ultima derivată se poate calcula utilizând forma explicită a jacobianului (ca determinant funcțional)

$$\begin{aligned} \lim_{t' \rightarrow t} \left\{ \frac{dJ(t, t')}{dt} \right\} &= \sum_{\pi} (-1)^{\sigma_{\pi}} \lim_{t' \rightarrow t} \frac{d}{dt} \left\{ \prod_{j=1}^{2f} \frac{\partial x_j(t)}{\partial x_{\pi_j}(t')} \right\} \\ &= \sum_{\pi} (-1)^{\sigma_{\pi}} \lim_{t' \rightarrow t} \left\{ \sum_{l=1}^{2f} \left[\frac{d}{dt} \frac{\partial x_l(t)}{\partial x_{\pi_l}(t')} \right] \prod_{\substack{j=1 \\ (j \neq l)}}^{2f} \frac{\partial x_j(t)}{\partial x_{\pi_j}(t')} \right\} \\ &= \sum_{\pi} (-1)^{\sigma_{\pi}} \sum_{l=1}^{2f} \left\{ \frac{\partial \dot{x}_l(t)}{\partial x_{\pi_l}(t)} \prod_{\substack{j=1 \\ (j \neq l)}}^{2f} \frac{\partial x_j(t)}{\partial x_{\pi_j}(t)} \right\}, \end{aligned}$$

în ultima egalitate fiind efectuată trecerea la limită după ce s-a făcut derivarea temporală, iar \dot{x}_l este notația uzuală pentru derivata temporală $dx_l(t)/dt$.

- Coordonatele canonice sunt variabile independente, astfel încât derivata unei coordonate în raport cu altă coordonată este nulă când cele două coordonate sunt diferite și 1 când se utilizează aceeași coordonată

$$\frac{\partial x_j(t)}{\partial x_{\pi_j}(t)} = \delta_{j, \pi_j};$$

¹⁷ Pentru simplificarea demonstrației, se consideră că interacțiile particulelor cu frontiera incintei sunt incluse în hamiltonian (aproximația cea mai simplă este să se aleagă aceste interacții ca ciocniri elastice).

dar atunci produsul derivatelor implică o contribuție nenulă numai de la permutarea identică $\pi_0 = I$, adică $\pi_l = l$ (care este evident o permutare pară $\sigma_0 = 2$)

$$\prod_{\substack{j=1 \\ (j \neq l)}}^{2f} \frac{\partial x_j(t)}{\partial x_{\pi_j}(t)} = \delta_{\pi, I} ,$$

astfel că derivata jacobianului se reduce la expresia

$$\lim_{t' \rightarrow t} \left\{ \frac{dJ(t, t')}{dt} \right\} = \sum_{l=1}^{2f} \frac{\partial \dot{x}_l(t)}{\partial x_l(t)} .$$

- În ultima expresie ($\dot{x}_1, \dots, \dot{x}_{2f}$) sunt coordonatele vitezei punctului de fază \mathbf{v} , astfel încât suma precedentă este divergența acestui vector, care s-a arătat anterior că este nulă (consecință a ecuațiilor de evoluție)

$$\lim_{t' \rightarrow t} \left\{ \frac{dJ(t, t')}{dt} \right\} = \operatorname{div} \mathbf{v} = 0 .$$

Pe baza ultimei relații se obține anularea jacobianului corespunzător la momente arbitrare de timp

$$\frac{d}{dt} J(t, t_0) = \lim_{t' \rightarrow t} \left\{ \frac{dJ(t, t')}{dt} J(t', t_0) \right\} = \lim_{t' \rightarrow t} \left\{ \frac{dJ(t, t')}{dt} \right\} J(t, t_0) = 0 ;$$

adică jacobianul transformării canonice corespunzătoare evoluției sistemului între două momente de timp este *atemporal*. Pe de altă parte jacobianul corespunzător cazului $t = t_0$ este evident egal cu unitatea $J(t_0, t_0) = 1$, astfel că se obține în general $J(t, t_0) = 1$.

Atunci, revenind la expresia inițială, se obține invarianța temporală a volumului infinitezimal din spațiul fazelor

$$d\mathcal{V}(t) = J(t, t_0) d\mathcal{V}(t_0) = d\mathcal{V}(t_0) ,$$

adică s-a obținut enunțul teoremei Liouville. □

Ecuția Liouville Pe baza teoremei Liouville (care este o teoremă a mecanicii analitice clasice) se poate deduce ecuația de evoluție a funcției de distribuție, numită *ecuația Liouville*. aceasta fiind un rezultat specific mecanicii statistice clasice

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{j=1}^f \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \frac{\partial \rho}{\partial p_j} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \frac{\partial \rho}{\partial q_j} \right) \equiv \{ \mathcal{H}, \rho \} , \quad (1.34)$$

unde $\{ \mathcal{H}, \rho \}$ este paranteza Poisson dintre hamiltonian și funcția de distribuție.

Demonstrație:

Se consideră ansamblul statistic constituit din M sisteme (evident $M \gg 1$), construit la momentul t_0 ; dacă $dM(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$ este numărul sistemelor cu punctele de fază conținute în domeniul infinitezimal $\delta\mathcal{X}_0$, care are volumul $d\mathcal{V}(t_0)$, atunci, conform definiției (1.28) funcția de distribuție inițială $\rho(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0; t_0)$ este

$$\rho(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0; t_0) = \frac{dM(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)}{M d\Gamma_0} = \frac{dM(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) \cdot \mathcal{G} h^f}{M d\mathcal{V}_0} .$$

În continuare, fiecare sistem al ansamblului statistic evoluează dinamic, conform ecuațiilor Hamilton, astfel încât la momentul t setul de puncte $dM(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$ este localizat în domeniul $\delta\mathcal{X}(t)$ care este centrat pe punctul (\mathbf{p}, \mathbf{q}) , acest punct fiind evoluatul dinamic al punctului $(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0)$, iar domeniul are volumul $d\mathcal{V}(t)$. Conform definiției (1.28), funcția de distribuție în ultimul punct este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) = \frac{dM(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{M d\Gamma} = \frac{dM(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \cdot \mathcal{G} h^f}{M d\mathcal{V}(t)} .$$

(evident factorul Gibbs \mathcal{G} și numărul gradelor de libertate f nu variază în timp). Prin construcție, numerele de puncte corespondente sunt egale $dM(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0) = dM(\mathbf{p}, \mathbf{q})$; pe de altă parte, conform teoremei Liouville, volumul inițial $d\mathcal{V}(t_0)$ și evoluatul său temporal $d\mathcal{V}(t)$

sunt egale $dV(t) = dV(t_0)$ [vezi figura (1.7)]. Atunci, din compararea expresiilor funcțiilor de distribuție, rezultă că de-a lungul traiectoriei de fază funcția de distribuție este constantă

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) = \rho(\mathbf{p}_0, \mathbf{q}_0; t_0),$$

(deoarece toate mărimile corespondente sunt egale).

Datorită faptului că funcția de distribuție depinde de timp atât datorită coordonatelor canonice $(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$, dar și datorită variației în timp a condițiilor externe¹⁸ care implică o dependență parametrică suplimentară $\rho(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t); t)$, atunci proprietatea funcției de distribuție de a fi constantă (pe traiectoria de fază) implică anularea derivatei totale, adică se obține condiția matematică

$$\frac{d\rho}{dt} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_j} \frac{dp_j}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} \right) = 0,$$

conform regulilor generale de derivare. În ultima relație se înlocuiesc derivatele temporale ale coordonatelor canonice, conform ecuațiilor Hamilton (1.1)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^f \left(- \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} + \frac{\partial \rho}{\partial q_j} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \right) = 0,$$

astfel că rezultă ecuația (1.34). □

Interpretarea hidrodinamică a ecuației Liouville Datorită faptului că numărul total de sisteme ale ansamblului statistic este extrem de mare ($M \gg 1$), atunci se poate considera că setul punctelor de fază (corespunzătoare stărilor sistemelor din ansamblul statistic) sunt o mulțime cuasi-continuu care se poate aproxima printr-un mediu continuu deformabil (în spațiul fazelor $2f$ -dimensional). Astfel funcția de distribuție ρ este proporțională cu densitatea mediului (diferența între aceste două mărimi provine din faptul că prima este o densitate de probabilitate normată la unitate, iar a doua este o densitate de puncte normată la numărul total de puncte¹⁹); de asemenea, \mathbf{r} și \mathbf{v} se pot considera vectorul de poziție și respectiv vectorul viteză ale unui element infinitezimal al mediului deformabil ($2f$ -dimensionale).

Conform relației (1.32) divergența vitezei este nulă $\text{div } \mathbf{v} = 0$, astfel că setul punctelor de fază reprezentative se comportă ca un fluid incompresibil²⁰.

Utilizând notații vectoriale, se obține pentru termenul al doilea din ecuația Liouville (cel cu derivate ale coordonatelor canonice) expresia următoare

$$\sum_{j=1}^f \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_j} \frac{dp_j}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} \right) = \mathbf{v} \cdot \text{grad } \rho;$$

pe de altă parte, efectuând în derivările, rezultă (analog cazulul 3-dimensional)

$$\text{div}(\rho \mathbf{v}) = \rho \text{div } \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \text{grad } \rho = \mathbf{v} \cdot \text{grad } \rho,$$

deoarece primul termen este nul.

Cu ajutorul relației precedente ecuația Liouville se rescrie ca o ecuație de continuitate²¹

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (1.35)$$

¹⁸Evident că în acest caz ansamblul statistic corespunde unei stări termodinamice de neechilibru, ceea ce implică valabilitatea ecuației Liouville în condiții mai generale decât cele corespunzătoare echilibrului.

¹⁹Există o diferență suplimentară produsă de factorul Gibbs, în cazul sistemelor de tip gaz.

²⁰În mecanica mediilor continuă se arată că un fluid incompresibil este un mediu deformabil care are divergența câmpului vitezelor (3-dimensională) cu valoare nulă.

²¹În mecanica mediilor continue și în electrodinamică ecuația de continuitate, care exprimă o lege de conservare (a masei, respectiv a sarcinii electrice) are forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0,$$

fiind însă definită în spațiul 3-dimensional.

Din exprimarea ecuației de evoluție a funcției de distribuție (ecuația Liouville) în forma de ecuație de continuitate, rezultă că ρ este densitatea de probabilitate, iar $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$ este densitatea curentului de probabilitate (analog situației din mecanica cuantică), iar această ecuație exprimă conservarea probabilității totale (adică a condiției de normare a probabilității).

Datorită faptului că nu este evidentă conservarea condiției de normare, se va prezenta în continuare deducerea acestei proprietăți utilizând ecuația Liouville (în forma de ecuație de continuitate).

Pentru aceasta se consideră că ansamblul statistic a fost preparat la momentul t_0 , astfel că funcția de distribuție inițială satisface condiția de normare:

$$w_{\text{total}}(t_0) \equiv \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_0) = 1 .$$

La momentul t (ulterior momentului inițial) setul punctelor de fază (ale sistemelor din ansamblul statistic) sunt rezultatul evoluției dinamice (conform ecuațiilor Hamilton), astfel încât funcția de distribuție devine $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t)$, iar probabilitatea totală corespunzătoare este

$$w_{\text{total}}(t) \equiv \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) .$$

Datorită faptului că spațiul fazelor \mathcal{X} este invariant, iar numărul infinitezimal de stări $d\Gamma = dV/(\mathcal{G} h^f)$ este constant (conform teoremei Liouville), atunci la derivarea temporală a probabilității totale se derivează numai funcția de distribuție, care apoi se transformă conform ecuației Liouville

$$\frac{d}{dt} w_{\text{total}}(t) = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{X}} \frac{dV}{\mathcal{G} h^f} \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) = \int_{\mathcal{X}} \frac{dV}{\mathcal{G} h^f} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) = \frac{-1}{\mathcal{G} h^f} \int_{\mathcal{X}} dV \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) .$$

Ultima integrală se transformă conform teoremei Gauss²² în integrala pe hiper-suprafața de la infinit Σ (din spațiul fazelor) astfel că derivata probabilității totale devine

$$\frac{d}{dt} w_{\text{total}}(t) = \frac{-1}{\mathcal{G} h^f} \int_{\Sigma} d\Sigma \mathbf{n}_{\Sigma} \cdot \rho \mathbf{v} ;$$

pe suprafața de la infinit (din spațiul fazelor) funcția de distribuție trebuie să se anuleze $\rho|_{\Sigma} = 0$, acesta fiind condiția de integrabilitate a acestei funcții în spațiul fazelor, astfel încât integrala de suprafață este nulă, adică

$$\frac{d}{dt} w_{\text{total}}(t) = 0 .$$

Ultimul rezultat arată că probabilitatea totală este atemporală, constanta fiind unitatea (este valoarea la momentul inițial)

$$\int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) = \text{constant}(t) = 1 .$$

În concluzie, s-a arătat că ecuația Liouville asigură conservarea condiției de normare a funcției de distribuție, astfel că această ecuație este necesară pentru ca ρ să poată fi considerată o densitate de probabilitate.

S-a verificat că evoluția temporală a setului de puncte de fază asociat ansamblului statistic, dată de ecuațiile Hamilton, menține interpretarea probabilistică a funcției de distribuție²³.

²²Teorema Gauss afirmă că integrala de volum a divergenței unui câmp vectorial este egală cu integrala de suprafață pe frontiera domeniului a componenteii normale a respectivului câmp vectorial

$$\int_{\mathcal{V}} dV \operatorname{div} \mathbf{a} = \int_{\mathcal{S}} dA \mathbf{a} \cdot \mathbf{n}$$

iar rezultatul este independent de numărul de dimensiuni ale spațiului considerat (dar pentru a avea sens noțiunea de suprafață, volum și divergență este necesar ca numărul de dimensiuni ale spațiului să fie $n \geq 3$).

²³Ulterior se va utiliza din nou ecuația Liouville pentru a determina unele proprietăți generale ale funcției de distribuție în cazul ansamblurilor statistice de echilibru.

1.3 Fundamentele mecanicii statistice cuantice

1.3.1 Descrierea microscopică (dinamică) a unui sistem cuantic

Se vor prezenta în mod succint unele noțiuni de mecanică cuantică necesare pentru dezvoltarea ulterioară a formalismului mecanicii statistice cuantice. Datorită faptului că formalismul mecanicii statistice cuantice necesită unele noțiuni matematice care nu au fost studiate la cursuri anterioare, se vor face discuții mai detaliate asupra noțiunilor noi. Deasemenea, se va alege cazul mai simplu, când sistemul este constituit dintr-o singură specie de particule, datorită faptului că situația mai generală când sistemele au mai multe specii de particule se poate discuta în mod analog.

Pentru prezentarea rezultatelor fundamentale ale mecanicii cuantice este cel mai convenabil să se enunțe principiile mecanicii cuantice (s-a ales sistemul de postulate formulat de către P. A. M. Dirac, care este formalismul standard al mecanicii cuantice) și la fiecare dintre aceste principii să se facă observații în legătură cu cele mai importante consecințe.

În toată această secțiune se va considera \mathfrak{S} un sistem cuantic aflat într-o stare maximal determinată (adică o stare pură).

Principiul 1 (al stărilor): stările posibile ale sistemului \mathfrak{S} sunt caracterizate prin funcția de stare $\Psi(q_1, \dots, q_f; t) \equiv \Psi(\mathbf{q}; t)$, unde $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_f)$ este setul coordonatelor de poziție și spin ale componentelor sistemului²⁴. Dacă fiecare micro-sistem are s grade de libertate și sistemul total conține N micro-sisteme, atunci numărul total al gradelor de libertate ale sistemului este $f = sN$.

Funcția de stare $\Psi(\mathbf{q}; t)$ are următoarele proprietăți generale:

- Este o funcție *complexă*, adică $\Psi : \mathbb{D} \rightarrow \mathbb{C}$, unde \mathbb{D} este domeniul coordonatelor \mathbf{q} , iar \mathbb{C} este corpul numerelor complexe.
- Setul tuturor funcțiilor de stare posibile constituie un *spațiu Hilbert*²⁵, notat \mathfrak{H} și numit *spațiul Hilbert al stărilor sistemului*.
- Produsul scalar între două funcții de stare $\Psi_1(\mathbf{q}; t)$ și $\Psi_2(\mathbf{q}; t)$ este, prin definiție (se tratează formal toate coordonatele ca fiind continue)

$$(\Psi_1, \Psi_2) = \int_{\mathbb{D}} d^f \mathbf{q} \Psi_1^*(\mathbf{q}; t) \Psi_2(\mathbf{q}; t);$$

dacă două funcții au produsul scalar nul, atunci aceste funcții sunt *ortogonale*.

- Fiecare funcție de stare este normată la unitate

$$\|\Psi\|^2 \equiv \int_{\mathbb{D}} d^f \mathbf{q} |\Psi(\mathbf{q}; t)|^2 = 1.$$

- Două funcții de stare care diferă numai printr-un factor de fază, adică $\Psi(\mathbf{q}; t)$ și $\Psi'(\mathbf{q}; t) = e^{i\varphi} \Psi(\mathbf{q}; t)$ (unde φ este o mărime reală), sunt *echivalente din punct de vedere fizic*.

- Dacă $\{\Psi_\alpha(\mathbf{q}; t)\}_\alpha$ este un set de funcții de stare posibile și $\{c_\alpha\}_\alpha$ este un set de numere complexe, atunci combinația liniară

$$\Psi(\mathbf{q}; t) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \Psi_{\alpha}(\mathbf{q}; t)$$

este de asemenea o stare posibilă a sistemului (*principiul superpoziției*).

Trebuie să se observe că ultimele proprietăți sunt explicitări ale afirmației că funcțiile de stare aparțin unui spațiu Hilbert.

²⁴ Pentru a nu complica inutil notațiile, în această secțiune se vor trata formal coordonatele drept variabile continue; metoda este riguros corectă numai pentru coordonatele de poziție, dar coordonatele de spin sunt variabile discrete.

²⁵ Prin definiție, un spațiu Hilbert de funcții este un spațiu *liniar* (sunt definite operațiile de adunare ale funcțiilor și de înmulțire a funcțiilor cu numere complexe), *unitar* (este definit un produs scalar dintre două funcții) și este *complet* (toate șirurile Cauchy de funcții au limită în acest spațiu), astfel încât un astfel de spațiu este infinit dimensional, în sensul că există un set infinit de *funcții de bază*, care sunt liniar independente (produsele scalare ale tuturor perechilor de funcții de bază sunt nule) și orice funcție din spațiu se poate scrie ca o combinație liniară a acestor funcții de bază.

Pentru mecanica statistică cuantică este util să se introducă *proiectorul pe sub-spațiul Hilbert asociat unei funcții de stare*; astfel, dacă se consideră funcția de stare $\Psi(\mathbf{q}; t)$, atunci proiectorul asociat \hat{P}_Ψ este operatorul²⁶ din spațiul \mathfrak{H} , care este definit prin relația

$$\hat{P}_\Psi \Phi(\mathbf{q}) = (\Psi, \Phi) \Psi(\mathbf{q}; t), \quad \forall \Phi(\mathbf{q}) \in \mathfrak{H}. \quad (1.36)$$

Conform definiției (1.36), rezultă următoarele proprietăți ale proiectorilor asociați funcțiilor de stare:

i. dacă proiectorul se aplică funcției căreia îi este asociat, atunci se obține un efect banal $\hat{P}_\Psi \Psi(\mathbf{q}) = \Psi(\mathbf{q})$, datorită faptului că în acest caz produsul scalar este norma funcției de stare, care este unitatea;

ii. proiectorul aplicat unei funcții ortogonale pe funcția căreia îi este asociat produce rezultat nul:

$$\hat{P}_\Psi \Phi(\mathbf{q}) = 0, \quad \text{dacă } (\Psi, \Phi) = 0.$$

iii. proiectorii asociați funcțiilor de stare sunt *idempotenți* $\hat{P}_\Psi^2 = \hat{P}_\Psi$;

iv. proiectorii asociați funcțiilor de stare sunt *liniari* și *hermitici* (a se vedea nota de subsol care prezintă definiția operatorilor);

v. proiectorul \hat{P}_Ψ caracterizează operatorial starea corespunzătoare funcției $\Psi(\mathbf{q}; t)$.

Principiul 2 (operatorial) are două părți:

a) *observabilele dinamice ale unui sistem cuantic \mathfrak{S} sunt reprezentate prin operatori definiți în spațiul Hilbert al stărilor sistemului și aceștia sunt operatori liniari, hermitici și au un sistem complet de funcții proprii*;

b) *operatorii observabilelor cu analog clasic se definesc utilizând principiul de corespondență, iar operatorii observabilelor fără analog clasic se postulează*²⁷.

Asupra operatorilor asociați observabilelor dinamice (conform Principiului 2) trebuie să se prezinte următoarele observații.

1. În continuare se va considera formal că mărimii dinamice \mathcal{A} îi este asociat operatorul \hat{A} , care este definit în spațiul Hilbert al stărilor sistemului \mathfrak{H} .

2. Ecuația cu valori proprii a operatorului \hat{A} are forma

$$\hat{A} u_\alpha(\mathbf{q}) = a_\alpha u_\alpha(\mathbf{q}), \quad (1.37)$$

unde a_α este o *valoare proprie*, iar $u_\alpha(\mathbf{q})$ este o *funcție proprie*.

Conform Principiului 2, este de interes numai cazul când operatorul \hat{A} este liniar și hermitic; atunci în mod automat soluțiile ecuației cu valori proprii (1.37) [adică valorile proprii și funcțiile proprii] au proprietăți remarcabile, prezentate în continuare.

2a. Setul valorilor proprii ($\{a_\alpha\}_\alpha$ - numit *spectrul operatorului*) este un set de numere *reale*; în plus acest set este discret sau continuu (pentru simplitate se va considera formal că spectrul operatorului este discret, ceea ce implică un indice discret²⁸ α).

2b. Sistemul funcțiilor proprii este un set *orto-normal* și *complet* în spațiul Hilbert al stărilor \mathfrak{H} , adică funcțiile proprii sunt elemente ale spațiului \mathfrak{H} , satisfac relația de orto-normare

$$(u_\alpha, u_{\alpha'}) \equiv \int_{\mathfrak{D}} d^f \mathbf{q} u_\alpha^*(\mathbf{q}) u_{\alpha'}(\mathbf{q}) = \delta_{\alpha, \alpha'}, \quad (1.38a)$$

²⁶Un operator \hat{A} într-un spațiu Hilbert este o corespondență între funcții ale acestui spațiu, adică în mod explicit $\Psi(\mathbf{q}) \rightarrow \Psi_{\mathcal{A}}(\mathbf{q}) = \hat{A} \Psi(\mathbf{q})$; operatorul este bine definit dacă se precizează relația de corespondență pentru toate funcțiile spațiului.

Pentru mecanica cuantică sunt importanți operatorii *liniari* și *hermitic*, care satisfac proprietățile

$$\begin{aligned} \hat{A}(c_a \Psi_a(\mathbf{q}) + c_b \Psi_b(\mathbf{q})) &= c_a \hat{A}(\Psi_a(\mathbf{q})) + c_b \hat{A}(\Psi_b(\mathbf{q})), & \forall c_a, c_b \in \mathbb{C} \quad \& \quad \forall \Psi_a(\mathbf{q}), \Psi_b(\mathbf{q}) \in \mathfrak{H}, \\ (\Psi_a, \hat{A} \Psi_b) &= (\hat{A} \Psi_a, \Psi_b), & \forall \Psi_a(\mathbf{q}), \Psi_b(\mathbf{q}) \in \mathfrak{H}. \end{aligned}$$

²⁷Exemplul tipic de observabilă fără analog clasic este spinul.

²⁸Cazul spectrului continuu, deși se manipulează formal în mod analog, implică unele subtilități legate de faptul că riguros bind funcțiile proprii nu mai sunt în spațiul Hilbert al stărilor.

(produsul scalar între două funcții proprii se definește similar cu produsul scalar dintre două funcții de stare) și relația de completitudine

$$\sum_{\alpha} u_{\alpha}(\mathbf{q}) u_{\alpha}^*(\mathbf{q}') = \delta^f(\mathbf{q} - \mathbf{q}') , \quad (1.38b)$$

unde $\delta_{\alpha, \alpha'}$ este simbolul Kronecker corespunzător unei perechi de indici (pentru prima relație), iar $\delta^f(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \equiv \delta(q_1 - q'_1) \cdots \delta(q_f - q'_f)$ este funcția Dirac f -dimensională.

Datorită faptului că satisfac relațiile de orto-normare și de completitudine, setul funcțiilor proprii $\{u_{\alpha}(\mathbf{q})\}_{\alpha}$ este o *bază în spațiul* \mathfrak{H} , ceea ce implică proprietatea că orice funcție de stare $\Psi(\mathbf{q}; t)$ poate fi descompusă după această bază (adică se poate exprima ca o combinație liniară a funcțiilor proprii, coeficienții fiind numere complexe și sunt numiți *coeficienți Fourier generalizați*)

$$\Psi(\mathbf{q}; t) = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^{(\Psi)}(t) u_{\alpha}(\mathbf{q}) , \quad (1.39a)$$

iar acești coeficienți Fourier generalizați se obțin prin proiectarea funcției de stare pe funcția proprie corespunzătoare

$$c_{\alpha}^{(\Psi)}(t) = (u_{\alpha} , \Psi) . \quad (1.39b)$$

În plus, setul coeficienților Fourier satisface *relația Parseval*

$$\sum_{\alpha} |c_{\alpha}^{(\Psi)}(t)|^2 = 1 . \quad (1.40)$$

2c. Este convenabil să se introducă operatorii proiectori pe sub-spațiile Hilbert 1-dimensionale generate de funcțiile proprii ale operatorului asociat unei observabile (analog proiectoarelor asociați funcțiilor de stare); astfel, funcției proprii $u_{\alpha}(\mathbf{q})$ i se asociază proiectorul \hat{P}_{α} prin relația de definiție

$$\hat{P}_{\alpha} \Phi(\mathbf{q}) = (u_{\alpha} , \Phi) u_{\alpha}(\mathbf{q}) , \quad (1.41a)$$

unde $\Phi(\mathbf{q})$ este o funcție arbitrară din spațiul Hilbert al stărilor; pentru concizia exprimării se va utiliza terminologia *proiectori proprii*.

Proiectorii asociați funcțiilor proprii ale operatorului \hat{A} au următoarele proprietăți importante:

- i. \hat{P}_{α} este un operator *liniar* și *hermitic* în spațiul \mathfrak{H} (proprietate comună tuturor proiectoarelor);
- ii. proiectorii asociați unei perechi de funcții proprii diferite sunt *ortogonali*

$$\hat{P}_{\alpha} \cdot \hat{P}_{\alpha'} = \hat{0} , \quad \text{dacă } \alpha \neq \alpha' , \quad (1.41b)$$

(pentru că apare produsul scalar între funcțiile proprii ortogonale, care este nul);

- iii. proiectorul \hat{P}_{α} este *idempotent*

$$\hat{P}_{\alpha}^2 = \hat{P}_{\alpha} , \quad (1.41c)$$

(care este o proprietate comună tuturor proiectoarelor);

- iv. suma tuturor proiectoarelor proprii este egală cu operatorul unitate (*relația de completitudine*)

$$\sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} = \hat{1} , \quad (1.41d)$$

[proprietatea se deduce direct din relația de completitudine a setului de funcții proprii (1.39), unde se explicitizează expresiile coeficienților Fourier generalizați

$$\sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} \Phi(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} (u_{\alpha} , \Phi) u_{\alpha}(\mathbf{q}) = \Phi(\mathbf{q}) , \quad \forall \Phi(\mathbf{q}) \in \mathfrak{H} ,$$

iar în final se ține cont de faptul că operatorul unitate, prin definiție are efect banal asupra oricărei funcții din spațiul său];

v. urma (*trace* sau *spur*)²⁹ oricărui projector este egală cu unitatea

$$\text{Sp}\{\hat{P}_\alpha\} = 1, \quad \forall \alpha; \quad (1.41e)$$

[pentru demonstrare se alege baza funcțiilor proprii ale operatorului asociat observabilei, adică baza de funcții este $\{u_{\alpha'}(\mathbf{q})\}_{\alpha'}$; în această bază projectorul \hat{P}_α are numai un singur element de matrice nenul ($u_{\alpha'}(\mathbf{q}), \hat{P}_\alpha u_{\alpha''}(\mathbf{q}) = \delta_{\alpha',\alpha} \delta_{\alpha'',\alpha}$, astfel că proprietatea cerută este evidentă].

2d. Utilizând projectorii proprii se poate exprima un operator în forma

$$\hat{A} = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}, \quad (1.42)$$

numită *reprezentarea spectrală a operatorului*.

[Pentru demonstrație se aplică formal operatorul \hat{A} unei funcții arbitrare $\Psi(\mathbf{q}; t)$ din spațiul Hilbert, apoi se descompune funcția în baza proprie a operatorului și se utilizează proprietatea de liniaritate a operatorului, rezultând egalitățile

$$\hat{A} \Psi(\mathbf{q}; t) = \hat{A} \left\{ \sum_{\alpha} (u_{\alpha}, \Psi) u_{\alpha}(\mathbf{q}) \right\} = \sum_{\alpha} (u_{\alpha}, \Psi) \hat{A} u_{\alpha}(\mathbf{q});$$

în continuare, se utilizează ecuația cu valori proprii a operatorului (1.37) și apoi definiția projectorului propriu (1.41a), obținându-se egalitățile

$$\hat{A} \Psi(\mathbf{q}; t) = \sum_{\alpha} (u_{\alpha}, \Psi) a_{\alpha} u_{\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} (u_{\alpha}, \Psi) u_{\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} \Psi(\mathbf{q}; t);$$

ultima relație este valabilă pentru orice funcție de stare din spațiul \mathfrak{H} , astfel că se obține egalitatea operatorială (1.42)].

3. Conform Principiului de corespondență clasică, dacă \mathcal{A} este o observabilă cu analog clasic, atunci mărimea clasică este o funcție de coordonatele canonice $\mathcal{A}_{cl} = \mathcal{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, iar operatorul cuantic este *aceeași funcție dar în locul coordonatelor canonice sunt operatorii cuantici (de poziție și de impuls) corespondenți*: $\hat{A} = \mathcal{A}(\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{q}})$.

Pentru exemplificare se vor prezenta expresiile operatorilor moment cinetic și hamiltonian pentru un sistem constituit din N particule nerelativiste, care au interacții mutuale binare caracterizate de potențialul $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{r}}_j \times \hat{\mathbf{p}}_j,$$

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}_j^2 + \sum_{\substack{j,k \\ j < k}}^{1,N} v(\hat{\mathbf{r}}_j - \hat{\mathbf{r}}_k).$$

Principiul 3 (de cuantificare): *relațiile de comutare ale operatorilor canonici elementari sunt*

$$[\hat{q}_j, \hat{q}_l] = [\hat{p}_j, \hat{p}_l] = \hat{0}, \quad (1.43a)$$

$$[\hat{q}_j, \hat{p}_l] = i\hbar \delta_{jl} \hat{1}, \quad (1.43b)$$

²⁹Urma unui operator $\hat{\Omega}$ se definește astfel:

- se alege o bază de funcții (arbitrară) a spațiului $\{v_n(\mathbf{q})\}_n$;

- se formează matricea operatorului în baza aleasă anterior $[(v_n, \hat{\Omega} v_{n'})]_{n,n'}$;

- atunci, urma operatorului este suma tuturor elementelor de matrice diagonale ale acestui operator în baza aleasă $\text{Sp}\{\hat{\Omega}\} \equiv \sum_n (v_n, \hat{\Omega} v_n)$.

Pentru mecanica statistică (cuantică) sunt importante următoarele proprietăți ale urmelor:

- urma unui operator este *independentă de baza de funcții aleasă*;

- urma unui produs de operatori este invariantă la permutări circulare ale operatorilor, în particular pentru cazul când sunt 2 operatori are loc identitatea $\text{Sp}\{\hat{\Omega}_1 \cdot \hat{\Omega}_2\} = \text{Sp}\{\hat{\Omega}_2 \cdot \hat{\Omega}_1\}$.

iar pentru operatorii asociați observabilelor fără analog clasic relațiile de comutare se postulează.

Relațiile de comutare (1.43) trebuie scrise pentru variabilele canonice exprimate în coordonate cartesiene³⁰ și în acest caz se obține reprezentarea coordonate a acestor operatori (care acționează asupra funcțiilor de stare)

$$\begin{aligned}\hat{q}_j &= q_j, & (\text{operator multiplicativ}), \\ \hat{p}_j &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_j}, & (\text{operator diferențial}).\end{aligned}$$

Principiul 4 (de interpretare statistică): la măsurarea unei observabile, singurele valori apărute sunt valorile proprii ale operatorului asociat, iar probabilitatea de apariție a unei valori proprii este egală cu modulul pătrat al coeficientului Fourier conjugat funcției proprii corespunzătoare acelei valori proprii, coeficient obținut la dezvoltarea funcției de stare a sistemului după baza funcțiilor proprii ale operatorului asociat observabilei măsurate.

Pentru a explicita enunțul se consideră că sistemul cuantic se află în starea caracterizată de funcția de stare $\Psi(\mathbf{q}; t)$, iar observabila măsurată A este reprezentată de operatorul \hat{A} . Conform discuției anterioare (de la Principiul 2), ecuația cu valori proprii a operatorului \hat{A} este (1.37) și funcția de stare a sistemului are o descompunere în baza proprie a acestui operator de forma (1.39); atunci, Principiul 4 afirmă că probabilitatea de apariție a valorii proprii a_α este

$$w(a_\alpha) = |c_\alpha^{(\Psi)}|^2. \quad (1.44)$$

Se vor semnala cele mai importante consecințe ale acestui principiu.

1. Datorită faptului că previziunile observațiilor sunt numai de natură probabilistică, o caracterizare globală a unui set constituit dintr-un număr mare de observații este dată de valoarea medie; pe baza Principiului 4 se obține că valoarea medie a măsurătorilor efectuate asupra observabilei reprezentate de operatorul \hat{A} , când starea sistemului este caracterizată de funcția $\Psi(\mathbf{q}; t)$, are expresia

$$\langle A \rangle_\Psi = (\Psi, \hat{A}\Psi), \quad (1.45a)$$

care este numită *teorema de medie*.

Expresia anterioară a teoremei de medie se poate rescrie în funcție de coeficienții Fourier generalizați ai funcției de stare față de o bază arbitrară; dacă se consideră o bază a spațiului \mathfrak{H} , notată $\{v_n(\mathbf{q})\}_n$ (evident aceasta nu este în general baza proprie a operatorului asociat observabilei măsurate), atunci funcția de stare $\Psi(\mathbf{q}; t)$ se descompune în forma

$$\Psi(\mathbf{q}; t) = \sum_n c_n^{(\Psi)}(t) v_n(\mathbf{q}),$$

conform relației (1.39) adaptate. Atunci, utilizând liniaritatea produsului scalar, expresia (1.45a) a teoremei de medie devine

$$\begin{aligned}\langle A \rangle_\Psi &= \left(\sum_n c_n^{(\Psi)}(t) v_n, \hat{A} \left\{ \sum_{n'} c_{n'}^{(\Psi)}(t) v_{n'} \right\} \right) = \sum_{n, n'} c_n^{(\Psi)}(t) c_{n'}^{(\Psi)*}(t) (v_n, \hat{A} v_{n'}) \\ &\equiv \sum_{n, n'} c_n^{(\Psi)}(t) c_{n'}^{(\Psi)*}(t) A_{nn'}. \quad (1.45b)\end{aligned}$$

Teorema de medie anterioară se poate rescrie, de asemenea, în forma următoare (care se va dovedi cea mai interesantă pentru mecanica statistică)

$$\langle A \rangle_\Psi = \text{Sp}\{\hat{A} \cdot \hat{P}_\Psi\}. \quad (1.45c)$$

[Pentru a demonstra această ultimă formă a teoremei de medie, se va alege funcția $\Psi(\mathbf{q}; t)$, împreună cu setul de funcții complementare $\{\Phi_1(\mathbf{q}), \Phi_2(\mathbf{q}), \dots\}$ ca fiind o bază orto-normată a spațiului Hilbert \mathfrak{H} ; atunci, urma operatorilor implicați în relația (1.45c) se exprimă în forma

$$\text{Sp}\{\hat{A} \cdot \hat{P}_\Psi\} = (\Psi, \hat{A} \hat{P}_\Psi \Psi) + \sum_l (\Phi_l, \hat{A} \hat{P}_\Psi \Phi_l);$$

³⁰ Dacă se aplică unor coordonate canonice arbitrare - cum ar fi coordonatele sferice sau cilindrice - atunci operatorii impuls pot fi patologici.

datorită acțiunii simple a proiecteurului \hat{P}_Ψ asupra funcțiilor din baza considerată

$$\begin{aligned}\hat{P}_\Psi \Psi(\mathbf{q}; t) &= \Psi(\mathbf{q}; t), \\ \hat{P}_\Psi \Phi_l(\mathbf{q}) &= 0, \quad l = 1, 2, \dots\end{aligned}$$

rezultă că ultima expresie se reduce la primul termen, adică

$$\text{Sp}\{\hat{A} \cdot \hat{P}_\Psi\} = (\Psi, \hat{A}\Psi).$$

S-a obținut astfel echivalența expresiilor (1.45a) și (1.45c).

2. Utilizând Principiul 4 și efectuând operații logice se obține semnificația statistică a funcției de stare: *modulul pătrat al funcției de stare este egal cu densitatea de probabilitate de localizare a sistemului în spațiul configurațiilor*:

$$dw(\mathbf{q}; t) = |\Psi(\mathbf{q}; t)|^2 d^f \mathbf{q}.$$

Rezultatul anterior arată caracterul statistic intrinsec al mecanicii cuantice (adică informația maximală, conform principiilor mecanicii cuantice, are un caracter probabilistic).

3. Pe baza consecințelor Principiului 4 împreună cu relațiile de comutare (care sunt postulate prin Principiul 3) se obțin *relațiile de nedeterminare* (Heisenberg)

$$\Delta q_j \cdot \Delta p_j \geq \hbar/2,$$

care arată că variabilele canonic conjugate pot fi determinate numai cu o anumită imprecizie minimală (specificată de constanta Planck), ceea ce implică incompatibilitatea cuantică a observabilelor conjugate canonic; datorită rezultatului anterior este imposibil să se utilizeze spațiul fazelor³¹.

Principiul 5 (de evoluție) stabilește ecuația de evoluție (Schrödinger)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{q}; t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{q}; t), \quad (1.46)$$

care este o ecuație cu derivate parțiale pentru funcția de stare; se observă că, similar cazului clasic, evoluția sistemului este determinată de către hamiltonian.

Pentru mecanica statistică este convenabil să se transforme ecuația de evoluție într-o ecuație operatorială. În prima etapă se introduce *operatorul de evoluție*, notat $\hat{U}(t, t_0)$, care transformă funcția de stare inițială $\Psi(\mathbf{q}; t_0)$ în funcția de stare evoluată temporal $\Psi(\mathbf{q}; t)$, conform relației (de definiție)

$$\Psi(\mathbf{q}; t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi(\mathbf{q}; t_0). \quad (1.47)$$

Dacă se înlocuiește definiția (1.47) în ecuația de evoluție (1.46), observând că dependența de timp este conținută numai în operatorul de evoluție $\hat{U}(t, t_0)$, rezultă o egalitate valabilă pentru orice funcție de stare inițială $\Psi(\mathbf{q}; t_0)$, ceea ce implică egalitatea operatorilor: atunci, rezultă ecuația diferențială a operatorului de evoluție

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \cdot \hat{U}(t, t_0). \quad (1.48a)$$

Este important să se remarce următoarele proprietăți ale operatorului de evoluție, care se obțin direct din definiție.

- La momentul inițial $t = t_0$ operatorul de evoluție este egal cu operatorul unitate

$$\hat{U}(t, t_0) \Big|_{t=t_0} = \hat{1}, \quad (1.48b)$$

[după cum rezultă din relația (1.47)].

³¹ Rolul spațiului fazelor din mecanica clasică este preluat în mecanica cuantică de către spațiul Hilbert al stărilor. Cele două spații sunt foarte diferite, din punct de vedere matematic: spațiul fazelor este un spațiu euclidian cu $2f$ -dimensiuni, dar spațiul Hilbert este un spațiu de funcții infinit dimensional; de aceea, similitudinile sunt numai formale.

- Operatorul de evoluție este un *operator unitar*, adică satisface condiția

$$\hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) ,$$

[proprietatea rezultă din condiția de conservare a normei funcției de stare (care trebuie să fie permanent egală cu unitatea)

$$(\Psi, \Psi) = (\hat{U}\Psi_0, \hat{U}\Psi_0) = (\Psi_0, \hat{U}^\dagger \cdot \hat{U}\Psi_0) = (\Psi_0, \Psi_0) ,$$

ceea ce implică $\hat{U}^\dagger(t, t_0) \cdot \hat{U}(t, t_0) = \hat{1}$; analog se arată egalitatea $\hat{U}(t, t_0) \cdot \hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{1}$, astfel că inversul operatorului de evoluție este egal cu conjugatul hermitic al acestui operator].

- Operatorul de evoluție este un operator *liniar*

[proprietatea este evidentă, conform definiției și a principiului superpoziției].

Dacă $\hat{P}_\Psi(t_0)$ este proiectorul asociat funcției de stare inițiale $\Psi(\mathbf{q}; t_0)$, iar $\hat{P}_\Psi(t)$ este proiectorul asociat funcției de stare evoluată temporal $\Psi(\mathbf{q}; t)$, atunci cei doi proiectori sunt legați prin relația

$$\hat{P}_\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0) \cdot \hat{P}_\Psi(t_0) \cdot \hat{U}^\dagger(t, t_0) . \quad (1.49)$$

[Pentru a justifica relația precedentă se aplică proiectorul $\hat{P}_\Psi(t)$ unei funcții arbitrare din spațiul \mathfrak{H} , notată $\Phi(\mathbf{q})$, se explicitează acțiunea proiectorului cu ajutorul funcției de stare asociată, apoi se exprimă funcția de stare conform relației (1.47) și se obțin egalitățile

$$\hat{P}_\Psi(t) \Phi(\mathbf{q}) = (\Psi(t), \Phi) \Psi(\mathbf{q}; t) = (\hat{U}(t, t_0)\Psi(t_0), \Phi) \hat{U}(t, t_0) \Psi(\mathbf{q}; t_0) ;$$

în continuare se utilizează liniaritatea operatorului de evoluție (care poate fi extras înaintea produsului scalar), se transferă operatorul de evoluție în interiorul produsului scalar la cealaltă funcție (conform definiției conjugatului hermitic) și apoi se utilizează definiția proiectorului pe starea inițială, rezultând egalitățile

$$\hat{P}_\Psi(t) \Phi(\mathbf{q}) = \hat{U}(t, t_0) (\Psi(t_0), \hat{U}^\dagger(t, t_0) \Phi) \Psi(\mathbf{q}; t_0) = \hat{U}(t, t_0) \cdot \hat{P}_\Psi(t_0) \cdot \hat{U}^\dagger(t, t_0) \Phi(\mathbf{q}) .$$

Datorită faptului că, prin definiție, doi operatori sunt egali dacă au acțiuni identice asupra tuturor funcțiilor din spațiul respectiv

$$\hat{A} \Phi(\mathbf{q}) = \hat{B} \Phi(\mathbf{q}) , \quad \forall \Phi(\mathbf{q}) \in \mathfrak{H} \quad \iff \quad \hat{A} = \hat{B} .$$

atunci penultima egalitate conduce direct la relația (1.49)].

Utilizând relația (1.49) și ecuația diferențială a operatorului de evoluție (1.48a), se obține *forma operatorială a ecuației Schrödinger*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_\Psi(t) = [\hat{H} , \hat{P}_\Psi(t)] . \quad (1.50)$$

Demonstrație:

Se derivează formal relația (1.49), observând că în membrul drept timpul este conținut numai în operatorii de evoluție

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_\Psi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) \cdot \hat{P}_\Psi(t_0) \cdot \hat{U}^\dagger(t, t_0) + \hat{U}(t, t_0) \cdot \hat{P}_\Psi(t_0) \cdot i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}^\dagger(t, t_0) ;$$

conform ecuației (1.48a) derivatele operatorului de evoluție se exprimă în formele

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \cdot \hat{U}(t, t_0) ,$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}^\dagger(t, t_0) = - \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}^\dagger(t, t_0) \right\}^\dagger = - \{ \hat{H} \cdot \hat{U}(t, t_0) \}^\dagger = - \hat{U}^\dagger(t, t_0) \cdot \hat{H} ,$$

(hamiltonianul este un operator hermitic $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$). Atunci, prin înlocuirea derivatelor operatorului de evoluție și apoi utilizarea repetată a relației (1.49) se obține

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_\Psi(t) &= \hat{H} \cdot \hat{U}(t, t_0) \cdot \hat{P}_\Psi(t_0) \cdot \hat{U}^\dagger(t, t_0) - \hat{U}(t, t_0) \cdot \hat{P}_\Psi(t_0) \cdot \hat{U}^\dagger(t, t_0) \cdot \hat{H} \\ &= \hat{H} \cdot \hat{P}_\Psi(t) - \hat{P}_\Psi(t) \cdot \hat{H} , \end{aligned}$$

adică ecuația (1.50). □

Principiul 6 (de identitate): *particulele identice (ca structură și proprietăți) sunt absolut indiscernabile.*

Conform acestui principiu, comportarea a particulelor cuantice este complet diferită de comportarea clasică (particulele clasice identice sunt discernabile, datorită faptului că traiectoria clasică a fiecărei particule este bine definită principial); din contră, în cazul cuantic nu se poate defini o traiectorie (ar fi în contradicție cu relațiile de nedeterminare), astfel încât indiscernabilitatea absolută a particulelor identice are consecințe esențiale pentru sisteme formate din particule identice care au grade de libertate de translație (adică sisteme de tip gaz); în acest caz există posibilitatea producerii unor permutări între particule, iar stările rezultate prin aceste permutări trebuie considerate ca aceeași stare fizică.

Conform observației precedente, pentru sisteme de tip gaz constituite din micro-sisteme identice, sunt valabile următoarele consecințe ale Principiului de identitate:

- *observabilele sistemului sunt invariante (simetrice) la permutări ale micro-sistemelor,*
- *starea sistemului este invariantă fizic la permutări ale micro-sistemelor.* Ca urmare, funcția de stare a sistemului total trebuie să fie *simetrică* sau *anti-simetrică* la permutări ale coordonatelor corespunzătoare micro-sistemelor³².

Pentru a explicita matematic afirmațiile anterioare, se va considera un sistem cuantic format din N micro-sisteme identice, care au grade de libertate de translație și se alege o permutare π pentru N obiecte: $\pi = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & N \\ \pi_1 & \pi_2 & \dots & \pi_N \end{pmatrix}$ și operatorul de permutare corespunzător $\hat{\Pi}$ (care efectuează permutarea π la variabilele unei funcții) $\hat{\Pi} f(x_1, \dots, x_N) = f(x_{\pi_1}, \dots, x_{\pi_N})$. Atunci, notând \hat{x}_j totalitatea operatorilor asociați coordonatelor de poziție, de impuls și de spin ale micro-sistemului "j", operatorul asociat unei mărimi dinamice a sistemului total este de forma $\hat{A} = \mathcal{A}(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_N)$ și este invariant la permutări:

$$\hat{\Pi} \hat{A} = \hat{A} .$$

Analog, notând coordonatele de poziție și spin ale micro-sistemului "j" prin q_j , funcția de stare a sistemului total, $\Psi(q_1, \dots, q_N; t) \equiv \Psi(\mathbf{q}; t)$ este simetrică sau anti-simetrică la permutări

$$\hat{\Pi} \Psi(\mathbf{q}; t) = \pm \Psi(\mathbf{q}; t) .$$

În teoria cuantică relativistă (teoria cuantică a câmpurilor) se poate demonstra *teorema spin - statistică* (datorată lui W. Pauli)³³: *există numai două tipuri de particule, funcție de spinul particulelor, particule cu spin întreg ($s = 0, 1, 2, \dots$) numite bosoni și particule cu spin semi-întreg ($s = 1/2, 3/2, \dots$) numite fermioni; pentru un sistem constituit din bosoni identici funcția de stare este simetrică la permutări ale particulelor, iar pentru un sistem constituit din fermioni identici funcția de stare este anti-simetrică la permutări ale particulelor.*

Evident, principiul de identitate și consecințele sale asupra simetriei la permutări a funcției de stare are sens numai dacă sunt posibile permutări fizice ale particulelor, adică numai când aceste particule au grade de libertate de translație (sistem de tip gaz); pentru sisteme de tip rețea, care au particulele localizate, nu se mai pune problema simetriei la permutări a funcției de stare.

În plus, trebuie să se observe că pentru sistemele constituite din bosoni sau fermioni identici (care pot efectua translații), datorită restricției asupra funcției de stare (a sistemului total) de a fi simetrică (respectiv anti-simetrică) la permutări ale coordonatelor (de poziție și spin) ale particulelor, rezultă că spațiul Hilbert al stărilor fizice este numai sub-spațiul Hilbert simetric \mathfrak{H}_s , respectiv sub-spațiul Hilbert anti-simetric \mathfrak{H}_a .

Probleme generale asupra descrierii dinamice a unui sistem cuantic. Din prezentarea principiilor mecanicii cuantice și a celor mai importante consecințe, rezultă că situația este mai dificilă, atât din punct de vedere matematic, dar și din punct de vedere logic în raport cu situația clasică corespondentă.

În principal apar următoarele dificultăți (suplimentare față de teoria clasică):

³²S-a arătat anterior că funcția de stare este definită fizic numai până la un factor de fază arbitrar.

³³Dacă se consideră numai teoria cuantică nerelativistă, atunci *teorema spin - statistică* trebuie postulată.

- starea sistemului implică o informație probabilistică (în locul unei informații exacte);
- există observabile incompatibile (în sensul relațiilor de nedeterminare);
- necesitatea utilizării unui spațiu Hilbert de funcții, în locul spațiului fazelor (acesta din urmă având avantajul intuitivității).

Ca urmare, determinarea evoluției temporale a unui sistem macroscopic (care conține un număr foarte mare de particule) este imposibilă datorită dificultăților matematice legate de ecuația de evoluție (este o ecuație cu derivate parțiale pentru funcția de stare, iar un astfel de obiect matematic este mai dificil de manipulat decât sistemul ecuațiilor ordinare ale mecanicii clasice); de asemenea, analog cazului clasic, nu este posibil să se precizeze complet starea microscopică a sistemului total la un moment dat (considerat ca *moment inițial*).

Numerele de stări cuantice se introduc în mod analog mărimilor clasice, fiind legate de valorile energiei sistemului.

Se consideră că sistemul are operatorul hamiltonian \hat{H} (cunoscut în principiu) și ecuația cu valori proprii a energiei

$$\hat{H} \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}) = E_{\alpha} \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}), \quad (1.51)$$

are soluția $\{ \{ \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}) \}_{\nu=1, \dots, g_{\alpha}}, E_{\alpha} \}_{\alpha}$ (considerată principial cunoscută); se observă că valorile proprii ale energiei sunt degenerate, adică la valoarea proprie E_{α} corespund g_{α} funcții proprii liniar independente (mai mult, acestea sunt ortogonale reciproc). Pentru toate sistemele nepatologice spectrul de energie este mărginit inferior $E_{\alpha} \geq E_0$ (unde E_0 este *energia stării fundamentale a sistemului*); de asemenea, se consideră că sistemul este localizat într-o regiune finită din spațiu, astfel încât din condițiile la limită rezultă că spectrul de energie este *discret*.

Utilizând soluțiile ecuației cu valori proprii ale energiei sistemului se definesc următoarele mărimi importante pentru formalismul mecanicii statistice:

numărul de stări cu energia inferioară valorii E

$$\mathfrak{N}(E) = \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ (E_{\alpha} \leq E)}} 1 = \sum_{(E_{\alpha} \leq E)} g_{\alpha}; \quad (1.52)$$

numărul de stări cu energia aflată în intervalul $[E, E + \Delta E]$

$$\mathcal{W}(E, \Delta E) = \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ (E \leq E_{\alpha} \leq E + \Delta E)}} 1 = \sum_{(E \leq E_{\alpha} \leq E + \Delta E)} g_{\alpha}; \quad (1.53)$$

densitatea energetică de stări (la energia E)

$$\omega(E) = \frac{\partial \mathfrak{N}(E)}{\partial E}. \quad (1.54)$$

Asupra mărimilor definite anterior sunt importante următoarele observații.

1. Aceste mărimi sunt analoge cazului clasic [a se vedea expresiile (1.13) – (1.15)], dar nu se utilizează spațiul fazelor și nu mai apar problemele clasice legate de definirea corectă a numărului infinitesimal de stări $d\Gamma$; se remarcă faptul că mărimile cuantice sunt definite mai natural și nu sunt necesare corecții din exteriorul teoriei (cum a fost în cazul clasic).

2. Datorită condițiilor externe, hamiltonianul sistemului are o dependență parametrică de unele mărimi suplimentare, notate $\{a\}$ (numărul de particule, volumul, intensități ale unor câmpuri externe, etc.) $\hat{H}(\{a\})$; în consecință, valorile proprii ale energiei au de asemenea aceeași dependență față de mărimile $\{a\}$. Evident atunci, numerele de stări depind de aceste mărimi, astfel că pentru o exprimare completă ar trebui scris $\mathfrak{N}(E; \{a\})$, $\mathcal{W}(E, \Delta E; \{a\})$ și $\omega(E; \{a\})$.

3. Limita termodinamică se definește la fel ca în cazul clasic [a se vedea relația (1.22) și pentru *sistemele normale* numărul de stări are expresia asimptotică (la limita termodinamică) identică cu rezultatul (1.23)

$$\mathfrak{N}(E; V, N, \dots) \approx C \left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots \right) \cdot e^{N \Phi \left(\frac{E}{N}, \frac{V}{N}, \dots \right)},$$

4. Conform definițiilor (1.52) – (1.54), se obțin următoarele relații între cele 3 tipuri de numere de stări (pentru simplitate se alege energia stării fundamentale cu valoare nulă $E_0 = 0$)³⁴:

$$\mathfrak{N}(E) = \int_0^E dE' \omega(E'), \quad (1.55)$$

$$\mathcal{W}(E, \Delta E) = \mathfrak{N}(E + \Delta E) - \mathfrak{N}(E) = \int_E^{E+\Delta E} dE' \omega(E'). \quad (1.56)$$

5. În cazurile interesante pentru mecanica statistică (după cum se va arăta ulterior), se consideră $\Delta E \ll E$, astfel că din relația (1.56) rezultă aproximația³⁵

$$\mathcal{W}(E, \Delta E) \approx \omega(E) \cdot \Delta E. \quad (1.57)$$

6. Numerele de stări se pot exprima formal prin sumări pe întreg setul de stări proprii ale energiei, utilizând funcțiile generalizate Heaviside $\theta(x)$ și Dirac $\delta(x)$ ³⁶:

$$\mathfrak{N}(E) = \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ (E_\alpha \leq E)}} 1 = \sum_{\alpha, \nu} \theta(E - E_\alpha), \quad (1.58)$$

$$\omega(E) = \frac{\partial \mathfrak{N}(E)}{\partial E} = \sum_{\alpha, \nu} \frac{\partial}{\partial E} \theta(E - E_\alpha) = \sum_{\alpha, \nu} \delta(E - \mathcal{H}). \quad (1.59)$$

7. Pentru un sistem compus constituit din subsisteme dinamic independente este valabilă **teorema de convoluție**: *densitatea energetică de stări a sistemului compus este egală cu integrala de convoluție a densităților de stări ale subsistemelor componente*³⁷

$$\omega_{ab}(E) = \int_0^E dE' \omega_a(E') \omega_b(E - E'). \quad (1.60)$$

Demonstrație:

Se consideră sistemul total \mathfrak{S}_{ab} , constituit din subsistemele \mathfrak{S}_a și \mathfrak{S}_b :

$$\mathfrak{S}_{ab} = \mathfrak{S}_a \cup \mathfrak{S}_b :$$

Spațiul Hilbert al sistemului total (\mathfrak{H}_{ab}) este produs direct al sub-spațiilor Hilbert ale celor două subsisteme (\mathfrak{H}_a și respectiv \mathfrak{H}_b): $\mathfrak{H}_{ab} = \mathfrak{H}_a \otimes \mathfrak{H}_b$.

În general hamiltonianul sistemului compus este suma dintre hamiltonienii subsistemelor componente și hamiltonianul de interacție

$$\hat{H}_{ab} = \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{H}_{int},$$

unde hamiltonienii celor două subsisteme sunt operatori în sub-spațiile Hilbert corespunzătoare (\hat{H}_a în \mathfrak{H}_a , respectiv \hat{H}_b în \mathfrak{H}_b), iar hamiltonianul de interacție \hat{H}_{int} este un operator în spațiul Hilbert total \mathfrak{H}_{ab} . Dacă cele două subsisteme sunt dinamic independente, atunci prin definiție, hamiltonianul de interacție este nul și astfel hamiltonianul total este sumă de doi operatori definiți fiecare în câte un sub-spațiu Hilbert distinct $\hat{H}_{ab} = \hat{H}_a + \hat{H}_b$.

În această situație (independența dinamică a subsistemelor) soluția ecuației cu valori proprii a energiei sistemului total se exprimă prin soluțiile ecuațiilor cu valori proprii ale subsistemelor: valorile proprii sunt sume ale valorilor proprii corespunzătoare subsistemelor, iar funcțiile proprii sunt produsul funcțiilor proprii corespunzătoare subsistemelor:

$$E_{\alpha}^{(ab)} \equiv E_{\alpha' \alpha''}^{(ab)} = E_{\alpha'}^{(a)} + E_{\alpha''}^{(b)},$$

$$\psi_{\alpha \nu}^{(ab)}(\mathbf{q}^{(ab)}) \equiv \psi_{\alpha' \nu', \alpha'' \nu''}^{(ab)}(\mathbf{q}^{(a)}, \mathbf{q}^{(b)}) = \psi_{\alpha' \nu'}^{(a)}(\mathbf{q}^{(a)}) \cdot \psi_{\alpha'' \nu''}^{(b)}(\mathbf{q}^{(b)}),$$

³⁴ Rezultatele sunt formal similare cu cele clasice [a se vedea relațiile (1.16) – (1.1)].

³⁵ Rezultatul este identic cu cel clasic, care are expresia (1.18).

³⁶ Rezultatele sunt analoge cu cele clasice, exprimate prin formulele (1.19) și (1.20), dar sumele pe stările cuantice au corespondenți clasici integrale pe spațiul fazelor; proprietățile funcțiilor Heaviside și Dirac sunt prezentate în subsolul paginii 9.

³⁷ Rezultatul este formal identic cu cel clasic, conform expresiei (1.21).

iar indicele unei stări proprii a sistemului compus este egal cu perechea de indici ai stărilor proprii al subsistemelor: $(\alpha\nu) \equiv (\alpha'\nu', \alpha''\nu'')$.

Numărul de stări ale sistemului total cu energiile aflate în intervalul $[E, E + \Delta E]$ (se va considera cazul $\Delta E \ll E$) este, conform definiției,

$$\mathcal{W}_{ab}(E, \Delta E) = \sum_{(E \leq E_{\alpha}^{(ab)} \leq E + \Delta E)} 1 = \sum_{(E \leq E_{\alpha'}^{(a)} + E_{\alpha''}^{(b)} \leq E + \Delta E)} 1.$$

Sumarea peste stările sistemului compus se poate efectua în două etape: întâi pe stările subsistemului \mathfrak{S}_b , iar apoi pe stările subsistemului \mathfrak{S}_a ; astfel se obține numărul de stări ale subsistemului \mathfrak{S}_b care au energiile cu valori în intervalul mic $[E - E_{\alpha'}^{(a)}, E - E_{\alpha'}^{(a)} + \Delta E]$, care se poate aproxima cu ajutorul densității de stări, conform relației (1.57)

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{ab}(E, \Delta E) &= \sum_{(0 \leq E_{\alpha'}^{(a)} \leq E)} \left\{ \sum_{(E - E_{\alpha'}^{(a)} \leq E_{\alpha''}^{(b)} \leq E - E_{\alpha'}^{(a)} + \Delta E)} 1 \right\} \\ &= \sum_{(0 \leq E_{\alpha'}^{(a)} \leq E)} \mathcal{W}_b(E - E_{\alpha'}^{(a)}; \Delta E) \approx \sum_{(0 \leq E_{\alpha'}^{(a)} \leq E)} \omega_b(E - E_{\alpha'}^{(a)}) \cdot \Delta E. \end{aligned}$$

Pe de altă parte, aproximația (1.57) se poate aplica de asemenea mărimii $\mathcal{W}_{ab}(E, \Delta E)$, adică $\mathcal{W}_{ab}(E, \Delta E) \approx \omega_{ab}(E) \cdot \Delta E$, rezultând relația

$$\omega_{ab}(E) = \sum_{(0 \leq E_{\alpha'}^{(a)} \leq E)} \omega_b(E - E_{\alpha'}^{(a)}).$$

În continuare se procedează similar cu tratarea clasică (dar integrările în spațiul fazelor corespund la sumări pe stări proprii ale energiei):

se utilizează următoarea proprietate a funcției Dirac

$$\int_0^E dE' \delta(E' - E_{\alpha'}^{(a)}) = \theta(E' - E_{\alpha'}^{(a)}),$$

pentru a transforma expresia densității de stări într-o sumare pe toate stările proprii ale energiei (fără restricții)

$$\omega_{ab}(E) = \sum_{\alpha'\nu'} \omega_b(E - E_{\alpha'}^{(a)}) \theta(E' - E_{\alpha'}^{(a)}) = \sum_{\alpha'\nu'} \omega_b(E - E_{\alpha'}^{(a)}) \int_0^E dE' \delta(E' - E_{\alpha'}^{(a)});$$

- în ultima expresie se inversează operațiile de sumare și integrare, apoi se transformă densitatea de stări, conform unei proprietăți remarcabile a funcției Dirac

$$\omega_b(E - E_{\alpha'}^{(a)}) \delta(E' - E_{\alpha'}^{(a)}) = \omega_b(E - E') \delta(E' - E_{\alpha'}^{(a)}),$$

astfel că se obține

$$\omega_{ab}(E) = \int_0^E dE' \sum_{\alpha'\nu'} \omega_b(E - E_{\alpha'}^{(a)}) \delta(E' - E_{\alpha'}^{(a)}) = \int_0^E dE' \sum_{\alpha'\nu'} \omega_b(E - E') \delta(E' - E_{\alpha'}^{(a)});$$

- după ultima transformare, se observă că densitatea de stări poate fi extrasă în fața sumei, iar cantitatea rămasă este $\omega_a(E')$, conform expresiei (1.59)

$$\omega_{ab}(E) = \int_0^E dE' \omega_b(E - E') \sum_{\alpha'\nu'} \delta(E' - E_{\alpha'}^{(a)}) = \int_0^E dE' \omega_b(E - E') \omega_a(E'),$$

adică s-a obținut relația (1.60). □

În finalul acestei prezentări trebuie să se observe că, deși formalismele mecanicii clasice și ale mecanicii cuantice sunt foarte diferite, totuși există o puternică similitudine formală între numerele de stări, ceea ce va avea implicații importante. Această similitudine între expresiile clasice și cuantice se poate rezuma prin regulile:

i. hamiltonianul clasic $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ corespunde energiei proprii cuantice E_{α} ;

ii. integrarea în spațiul fazelor $\int_{\mathcal{X}} d\Gamma \dots$ corespunde la sumarea peste stările proprii ale energiei $\sum_{\alpha\nu} \dots$ (se va arăta ulterior că regula de corespondență este mai generală, relația cuantică fiind o urmă în spațiul Hilbert al stărilor sistemului).

1.3.2 Postulatele mecanicii statistice cuantice

Se va considera, analog cazului clasic, un sistem macroscopic definit microscopic printr-un model dinamic (ca sistem cuantic) și aflat într-o stare de echilibru termodinamic (determinată de cunoașterea condițiilor externe macroscopice, care sunt date prin parametri atemporali).

Problema fundamentală a mecanicii statistice este să se deducă comportarea macroscopică pe baza modelului microscopic al sistemului. Din acest punct de vedere, se remarcă două tipuri de descrieri ale stărilor sistemului:

– *descrierea termodinamică* în care starea sistemului este o stare de echilibru (atemporală) și mărimile caracteristice stării sunt un număr mic de parametri macroscopici atemporali;

– *descrierea microscopică* este posibilă, în principiu, numai dacă sistemul este bine definit din punct de vedere cuanto-mecanic, adică numai atunci când se poate utiliza în principiu noțiunea de funcție de stare.

Relativ la posibilitatea existenței unei funcții de stare a sistemului studiat, trebuie să se observe că există două situații.

1. Cazul *sistemului izolat*, când există în principiu o funcție de stare a sistemului $\Psi(\mathbf{q}; t)$ (independent de posibilitatea teoretică și practică de a determina această funcție de stare); aceasta este situația studiată uzual în mecanica cuantică. Datorită faptului că funcția de stare evoluează în timp (chiar dacă se mențin fixate condițiile externe), rezultă că mărimile dinamice ale sistemului au medii cuantice variabile în timp, conform teoremei de medie (1.45)

$$\langle A \rangle_{\Psi}(t) = (\Psi(t), \hat{A}\Psi(t)) = \sum_{n, n'} c_n^{(\Psi)}(t) c_{n'}^{(\Psi)*}(t) (\hat{A})_{nn'},$$

(ultima expresie fiind scrisă pentru o bază arbitrară a spațiului Hilbert al stărilor).

2. Cazul când *sistemul este în contact cu un rezervor*; atunci, conform principiilor mecanicii cuantice, se poate concepe numai o funcție de stare a sistemului total (sistemul studiat împreună cu rezervorul), dacă acest sistem total poate fi considerat izolat: nu există o funcție de stare relativă numai la sistemul studiat, deoarece interacția dintre cele două subsisteme nu poate fi considerată arbitrar de mică. Pentru construcția funcției de stare a sistemului total $\Psi_t(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)}; t)$ este însă necesar să se introducă un model mecanic (microscopic) al rezervorului și a interacției dintre cele două subsisteme ale sistemului total; numai în aceste condiții se poate calcula valoarea medie cuantică a unei observabile dinamice a sistemului, utilizând teorema de medie (1.45)

$$\langle A \rangle_{\Psi_t}(t) = (\Psi_t(t), \hat{A}\Psi_t(t)).$$

Pe de altă parte, rezervorul este un sistem auxiliar, considerat foarte mare în raport cu sistemul studiat, dar modelul microscopic al rezervorului nu trebuie să aibă relevanță asupra comportării sistemului; rezultă atunci că problema cuantică este considerabil mai dificilă decât problema analogă clasică³⁸.

În continuare se va proceda analog cazului clasic și se vor expune principiile mecanicii statistice cuantice împreună cu principalele consecințe.

Din punct de vedere intuitiv este plauzibil să se considere că observațiile macroscopice sunt medii temporale ale valorilor microscopice (în cazul cuantic sunt valorile medii instantanee, conform teoremei de mediere cuantică); totuși, afirmația anterioară nu este evidentă, astfel că trebuie introdusă ca un postulat fundamental.

Postulatul 0 (de mediere temporală): *valorile observate ale mărimilor macroscopice (parametri termodinamici) sunt valorile medii temporale ale mediilor cuantice pentru mărimile dinamice ale sistemului.*

³⁸În cazul sistemului clasic se poate considera interacția cu rezervorul arbitrar de mică, iar pe de altă parte nu este utilizată funcția de stare; de aceea formalismul clasic este mai simplu.

Astfel, dacă se consideră că sistemul se află în starea $\Psi(\mathbf{q}; t)$ (este funcție de stare a unui sistem izolat), iar mărimea dinamică este reprezentată de operatorul \hat{A} , atunci valoarea observată (macroscopică) este

$$A_{\text{obs}} = \bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} dt \langle A(t) \rangle_{\Psi}, \quad (1.61)$$

(s-a considerat că intervalul temporal de observare este foarte mare, la scară microscopică, astfel încât se poate trece la limita infinită).

Postulatul de mediere temporală este un postulat natural și intuitiv (plauzibil), dar metoda de calcul implicată este imposibilă, atât din punctul de vedere practic, cât și teoretic (apar toate dificultățile din teoria clasică, dar există dificultăți suplimentare).

i. Astfel, pentru un sistem constituit dintr-un număr foarte de particule este practic imposibil să se rezolve matematic ecuația de evoluție (Schrödinger), adică să se determine soluția generală a acestei ecuații.

ii. Deoarece se precizează starea sistemului numai prin condițiile macroscopice, atunci este imposibil să se determine condițiile inițiale microscopice, astfel încât nu se poate obține soluția ecuației de evoluție (chiar dacă s-ar fi putut deduce soluția generală a ecuației).

iii. Modelul sistemului izolat este o idealizare aflată în contradicție cu teoria cuantică a proceselor de măsurare. Astfel, în teoria clasică se poate introduce o perturbație neglijabilă în procesul de măsurare, dar în teoria cuantică perturbația minimală introdusă de aparatul de măsură (considerat ca un sistem extern) este determinată de către relațiile de imprecizie Heisenberg, deci nu mai poate fi neglijată.

iv. Introducerea unui model fictiv pentru rezervor (operație necesară când se consideră sisteme neizolate) conduce la o complicare extremă a problemei.

Pe de altă parte, ipoteze de tip ergodic sunt mai dificil de formulat în cazul cuantic și probabil sunt false; ca urmare, Principiul de mediere temporală este irrelevant și problema statistică fundamentală trebuie formulată probabilistic (analog cazului clasic).

Metoda statistică (J. von Neumann): rezultatele negative ale încercărilor de deducere prin mediere temporală directă a comportamentului termodinamic al unui sistem macroscopic, pe baza unui model microscopic cuanto-mecanic, arată, la fel ca și în cazul clasic, că în acest caz este o situație specifică, calitativ diferită de situațiile proprii mecanicii cuantice: *sistemul studiat se află în stări determinate incomplet din punct de vedere dinamic*; ca urmare, nu este posibil să se reducă problema la cazul dinamic cu ajutorul unor ipoteze suplimentare, ci datorită *absenței unei informații dinamice complete* este necesar să se utilizeze *metode statistice*.

Teoria riguroasă (care a fost elaborată de către J. von Neumann) stipulează că un sistem cuantic (nu este obligatoriu să fie macroscopic) se poate afla în una din următoarele situații:

- *stări pure* (Reinstand), care sunt stări caracterizate dinamic complet, adică există în acest caz o funcție de stare $\Psi(\mathbf{q}; t)$ și proiectorul 1-dimensional corespunzător \hat{P}_{Ψ} ;
- *stări mixte* sau *de amestec* (Gemischstand), care sunt stări caracterizate dinamic incomplet (informația dinamică asupra stării este incompletă); în acest caz nu se poate preciza (principal) o funcție de stare, respectiv nu se poate defini un proiector corespondent, dar o astfel de stare este caracterizată de *operatorul statistic* $\hat{\rho}$ (care este analogul funcției de distribuție clasică).

Stările mixte corespund unei situații calitativ diferite de stările pure (în cazul general o stare mixtă nu este reductibilă la cazul stărilor pure).

Se va arăta ulterior că formalismul stărilor mixte conține ca un caz limită formalismul stărilor pure.

Conform clasificării anterioare, se poate reformula axiomatica mecanicii cuantice:

- a) *în cazul stărilor pure* – este valabil sistemul de principii enunțat anterior (axiomatica standard formulată de P. A. M. Dirac);
- b) *în cazul stărilor mixte* – se introduce un alt sistem de axiome, bazat pe utilizarea operatorului statistic (în locul funcției de stare, respectiv a proiecteurului corespondent).

P1 Starea sistemului este caracterizată de către *operatorul statistic* $\hat{\rho}$, care este un operator definit în spațiul Hilbert al stărilor sistemului cuantic și care satisface următoarele proprietăți:

- i. $\text{Sp}\{\hat{\rho}\} = 1$ (are urma egală cu unitatea);
- ii. $\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$ (hermiticitate);
- iii. $\hat{\rho}$ este un operator *pozitiv definit*;
- iv. $\hat{\rho}$ este un operator *mărginit*.

P2 Este identic cu *Principiul 2 (operatorial)* al axiomaticii Dirac.

P3 Este identic cu *Principiul 3 (de cuantificare)* al axiomaticii Dirac.

P4 Valoarea medie a unei observabile, caracterizată prin operatorul \hat{A} , este

$$\langle A \rangle_\rho = \text{Sp}\{\hat{A} \cdot \hat{\rho}\} .$$

P5 Ecuația de evoluție a operatorului statistic este (ecuația Liouville - von Neumann)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] .$$

P6 Este identic cu *Principiul 6 (de identitate)* al axiomaticii Dirac.

Din punctul de vedere al rigurozității matematice ar trebui utilizată metoda axiomatică J. von Neumann; totuși, pentru motive pedagogice și pentru a evidenția corespondența cu mecanica statistică clasică, este preferabil să se construiască fundamentele mecanicii statistice cuantice prin metoda similară metodei clasice Gibbs - Tolman, adică să se considere stările mixte reductibile la un set de stări pure realizabile probabilistic (ca urmare, nu se vor postula ab initio proprietățile operatorului statistic, ci se va construi acest operator într-o manieră similară cazului clasic, iar apoi se va arăta că sunt satisfăcute proprietățile acestui operator).

Postulatul 1 (statistic) are două părți:

- a) stările de echilibru termodinamic ale sistemelor macroscopice sunt stări mixte, considerate un set de stări pure care se realizează cu o distribuție de probabilitate;
- b) valorile observate ale mărimilor termodinamice sunt valorile medii statistice calculate cu distribuția de probabilitate a setului de stări pure posibile.

Enunțul anterior al Postulatulului 1 trebuie completat cu următoarele observații.

- Pentru a avea o comportare termodinamică veritabilă, este necesar ca după efectuarea mediilor statistice să se efectueze *limita termodinamică* a rezultatelor, în mod similar cazului clasic.

- Este necesar să se explicitizeze matematic Postulatul 1 în sensul următor:

- se consideră un set de funcții de stare la momentul t , notat $\{\Psi_j(\mathbf{q}; t)\}_j$, ortonormat și complet, care poate fi considerat o bază în spațiul Hilbert al stărilor sistemului;

- se consideră o distribuție de probabilitate $\{w_j\}_j$, asociată stărilor $\{\Psi_j(\mathbf{q}; t)\}_j$, adică w_j este probabilitatea de apariție a stării caracterizate de funcția de stare $\Psi_j(\mathbf{q}; t)$; atunci, această distribuție de probabilitate satisface condițiile $w_j \in [0, 1]$ și $\sum_j w_j = 1$.

Conform afirmațiilor anterioare, setul funcțiilor de stări pure împreună cu probabilitățile de apariție corespondente $\{\Psi_j(\mathbf{q}; t), w_j\}_j$ este informația caracteristică completă a stării mixte.

Valoarea medie statistică a unei observabile se obține ca medie ponderată, cu probabilitățile de realizare a stărilor pure posibile, a mediilor cuantice pe stările pure respective:

$$A_{\text{obs}} \equiv \langle A \rangle = \sum_j w_j \langle A \rangle_{\Psi_j} . \quad (1.62)$$

Se observă că media statistică, în cazul cuantic, se poate considera ca fiind medie statistică a mediilor cuantice pe stările pure posibile.

• Pentru a defini conceptual distribuția de probabilitate se utilizează un *colectiv statistic Gibbs*, definit similar cazului clasic ca un ansamblu statistic de tip spațial:

– se alege un set format dintr-un număr foarte mare ($M \gg 1$) de sisteme identice cu sistemul studiat (adică toate sistemele au aceeași structură dinamică și se află în aceleași condiții externe);

– fiecare dintre sistemele colectivului statistic se află în una dintre stările posibile ale sistemului real, iar aceste sisteme sunt independente între ele;

– dacă în starea $\Psi_j(\mathbf{q}; t)$ se află M_j sisteme, atunci măsura de probabilitate este, prin definiție,

$$w_j = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_j}{M},$$

(se face ipoteza că există această limită).

Se observă că în cazul cuantic setul mărimilor aleatoare fundamentale (stările dinamice ale sistemului) este discret, astfel că măsura de probabilitate corespunzătoare este discretă, de asemenea; situația este conceptual mai simplă decât în cazul clasic (unde stările dinamice posibile erau o mulțime continuă).

Matricea statistică și operatorul statistic se definesc prin explicitarea expresiei (1.62) pentru media statistică.

– Se alege o bază a spațiului Hilbert de stări³⁹; conform notațiilor utilizate pentru relația (1.45b), se va nota această bază prin $\{v_n(\mathbf{q})\}_n$.

– Se descompun funcțiile de stare $\Psi_j(\mathbf{q}; t)$ după baza aleasă anterior, în conformitate cu relația (1.39)

$$\Psi_j(\mathbf{q}; t) = \sum_n c_n^{(j)}(t) v_n(\mathbf{q}).$$

Atunci, valoarea medie a observabilei \hat{A} într-o stare pură Ψ_j este, conform relației (1.45b)

$$\langle \hat{A} \rangle_{\Psi_j} = (\Psi_j(t), \hat{A} \Psi_j(t)) = \sum_{n, n'} c_n^{(j)}(t) c_{n'}^{(j)*}(t) A_{n'n},$$

unde $A_{n'n} \equiv (v_{n'}, \hat{A} v_n)$ este un element de matrice a operatorului \hat{A} în baza $\{v_n(\mathbf{q})\}_n$; atunci matricea acestui operator în baza considerată va fi $\hat{A} \equiv [A_{nn'}]_{nn'}$.

Se înlocuiesc mediile precedente în relația (1.62) și se efectuează separat sumările pe stările pure posibile ale coeficienților Fourier generalizați

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_j w_j \langle \hat{A} \rangle_{\Psi_j} = \sum_{n, n'} \left(\sum_j w_j c_n^{(\Psi)}(t) c_{n'}^{(\Psi)*}(t) \right) A_{n'n}.$$

În ultima expresie a mediei statistice apare o mărime, care este dependentă numai de distribuția de probabilitate și de coeficienții Fourier generalizați ai funcțiilor de stare (în raport cu baza aleasă); ca urmare, această mărime este numită *matricea statistică* în baza $\{v_n(\mathbf{q})\}_n$, fiind notată prin $\hat{\rho} \equiv [\rho_{nn'}]_{nn'}$, adică elementul de matrice este :

$$\rho_{nn'} \equiv \sum_j w_j c_n^{(\Psi)}(t) c_{n'}^{(\Psi)*}(t), \quad (1.63)$$

iar expresia mediei statistice devine

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{n, n'} \rho_{nn'} A_{n'n}. \quad (1.64)$$

Se vor prezenta unele observații importante asupra rezultatelor precedente, reprezentate prin expresiile (1.63) – (1.64).

³⁹În general se utilizează baza proprie a unei observabile, cum este baza funcțiilor proprii ale energiei sistemului.

1. Expresia mediei statistice se poate rescrie, utilizând matricile $\hat{\rho}$ și \hat{A} și definiția urmei matriciale⁴⁰

$$\langle A \rangle = \sum_{n,n'} \rho_{nn'} A_{n'n} = \sum_n (\hat{\rho} \cdot \hat{A})_n = \text{tr} \{ \hat{\rho} \cdot \hat{A} \},$$

această ultimă formă având avantajul că arată independența mediei statistice în raport cu baza aleasă.

2. Matricea statistică conține întreaga informație asupra stării mixte.

3. Conform Postulatului 1 (în forma enunțată anterior), media statistică $\langle A \rangle$ se obține prin 2 operații de mediere succesive:

- medierea cuantică intrinsecă pe stări pure, prin care se obține $\langle A \rangle_{\Psi_j}$;
- medierea statistică propriu zisă (determinată de cunoașterea incompletă a stării).

Totuși, în cazul general (când nu se poate defini o funcție de stare a sistemului studiat, acesta fiind cuplat cu un rezervor) nu se poate defini setul $\{w_j, \Psi_j(\mathbf{q}; t)\}_j$; atunci, conform metodei axiomatice introdusă de J. von Neumann, se postulează direct matricea statistică $\hat{\rho}$, iar cele 2 operații de mediere sunt simultane.

4. Conform definiției (1.63), elementele de matrice statistică se pot interpreta ca media pe ansamblul statistic a produselor de coeficienți Fourier generalizați (corespunzători dezvoltării funcției de stare a sistemului în raport cu baza aleasă)

$$\rho_{nn'} = \sum_j w_j c_n^{(\Psi)}(t) c_{n'}^{(\Psi)*}(t) = \overline{c_n c_{n'}^*},$$

această interpretare fiind datorată lui Tolman.

5. Relația de mediere (1.64) poate fi exprimată în manieră operatorială⁴¹ considerând că, analog matricii \hat{A} , matricea statistică $\hat{\rho}$ este de asemenea matricea unui operator în baza aleasă anterior $\{v_n(\mathbf{q})\}_n$, adică

$$\rho_{nn'} = (v_n, \hat{\rho} v_{n'}), \quad (1.65)$$

operatorul $\hat{\rho}$ fiind numit *operatorul statistic*. În acest caz, relația de mediere, exprimată anterior ca urmă matricială, se poate rescrie ca *urmă operatorială*, conform observațiilor prezentate în nota de subsol din pagina 32

$$\langle A \rangle = \text{tr} \{ \hat{\rho} \cdot \hat{A} \} = \text{Sp} \{ \hat{\rho} \cdot \hat{A} \} = \text{Sp} \{ \hat{A} \cdot \hat{\rho} \} \quad (1.66)$$

(evident, în interiorul urmei ordinea celor doi operatori este fără importanță).

Exprimarea operatorială arată în mod explicit că mediile statistice sunt independente de baza de funcții aleasă anterior.

6. Operatorul statistic se poate introduce fără să se utilizeze baza de funcții $\{v_n(\mathbf{q})\}_n$, dacă se consideră operatorul proiector \hat{P}_j asociat funcției de stare $\Psi_j(\mathbf{q}; t)$ și se utilizează expresia mediei cuantice în forma (1.45c)

$$\langle A \rangle_{\Psi_j} = \text{Sp} \{ \hat{A} \cdot \hat{P}_j \}.$$

Atunci, conform Postulatului 1, expresia mediei statistice (1.62) devine

$$\langle A \rangle = \sum_j w_j \langle A \rangle_{\Psi_j} = \sum_j w_j \text{Sp} \{ \hat{A} \cdot \hat{P}_j \} = \text{Sp} \left\{ \hat{A} \cdot \sum_j w_j \hat{P}_j \right\},$$

(ultima egalitate s-a obținut datorită liniarității urmei operatoriale).

Pe de altă parte, prin compararea rezultatului precedent cu expresia (1.66) a mediei statistice se obține pentru operatorul statistic următoarea expresie generală

$$\hat{\rho} = \sum_j w_j \hat{P}_j, \quad (1.67)$$

⁴⁰ Prin definiție, dacă se consideră o matrice $\check{M} \equiv [M_{nn'}]_{nn'}$, atunci *urma* acestei matrici este suma elementelor sale diagonale $\text{tr} \{ \check{M} \} \equiv \sum_n M_{nn}$.

⁴¹ Relațiile operatoriale au avantajul unei similitudini formale mai directe cu expresiile clasice.

Trebuie să se remarce că relația precedentă *nu implică* o expresie analoagă pentru funcții, de tipul $\Psi(\mathbf{q}; t) = \sum w_j \Psi_j(\mathbf{q}; t)$; de fapt, într-o stare mixtă *nu există o funcție de stare*, iar operatorul statistic *nu este un projector* (se va arăta ulterior că operatorul statistic se reduce la un projector numai când starea mixtă se reduce la o stare pură). Datorită imposibilității construirii unei funcții de stare ca o combinație liniară de funcții de stare corespunzătoare unor stări pure, starea mixtă este numită în unele lucrări drept “o superpoziție incoherentă de stări pure”.

Se va arăta ulterior că operatorul statistic este analogul cuantic al funcției de distribuție clasică.

Proprietățile operatorului statistic sunt consecințe directe ale definiției (unele dintre aceste proprietăți vor fi postulatele J. von Neumann).

1. *Funcțiile proprii ale operatorului statistic sunt funcțiile de stare ale stărilor pure posibile și valorile proprii corespunzătoare sunt probabilitățile asociate acestor stări pure.*

Pentru a demonstra afirmația precedentă se ține cont de faptul că la definirea operatorului statistic [prin formula (1.67)] funcțiile stărilor pure sunt reciproc ortogonale ($\Psi_j, \Psi_l = 0$ dacă $j \neq l$); atunci proiectorii asociați sunt ortogonali $\hat{P}_j \cdot \hat{P}_l = 0$ și în plus, fiecare projector este idempotent $\hat{P}_j^2 = \hat{P}_j$. Atunci, conform definiției (1.36), proiectorii considerați au acțiuni simple asupra funcțiilor de stare:

$$\begin{aligned} \hat{P}_j \Psi_j(\mathbf{q}; t) &= \Psi_j(\mathbf{q}; t), \\ \hat{P}_j \Psi_l(\mathbf{q}; t) &= 0, \quad \text{pentru } j \neq l. \end{aligned}$$

Aplicând operatorul statistic asupra unei funcții de stare, pe baza relațiilor anterioare, se obțin egalitățile:

$$\hat{\rho} \Psi_l(\mathbf{q}; t) = \sum_j w_j \hat{P}_j \Psi_l(\mathbf{q}; t) = w_l \Psi_l(\mathbf{q}; t),$$

ceea ce arată că $\Psi_l(\mathbf{q}; t)$ este o funcție proprie și w_l este o valoare proprie a operatorului statistic $\hat{\rho}$. □

2. *Elementele diagonale ale matricii statistice sunt egale cu probabilitățile de apariție a stărilor corespunzătoare funcțiilor bazei alese.*

Demonstrarea afirmației se bazează pe interpretarea directă a elementelor diagonale ale matricii statistice în baza $\{v_n(\mathbf{q})\}_n$, care au expresia [a se vedea (1.63)]

$$\rho_{nn} = \sum_j w_j c_n^{(j)} c_n^{(j)*} = \sum_j w_j |c_n^{(j)}|^2,$$

unde $c_n^{(j)} = (v_n, \Psi_j)$, este coeficientul Fourier generalizat asociat funcției de bază $v_n(\mathbf{q})$. Dar conform consecințelor directe ale Principiului 4 al mecanicii cuantice [a se vedea relația (1.44)], modulul pătrat al unui coeficient Fourier generalizat este egal cu probabilitatea de apariție a stării asociate cu funcția proprie $v_n(\mathbf{q})$ când sistemul se află cu certitudine în starea pură care are funcția de stare $\Psi_j(\mathbf{q}; t)$. În starea mixtă care are măsura de probabilitate $\{w_j\}$, fiecare stare pură are o probabilitate de apariție, iar evenimentele “apariția unei stări pure” (în cadrul stării mixte) și “apariția unei stări asociate bazei de funcții” (în cazul alegerii unei stări pure) sunt independente; conform calculului probabilităților, probabilitatea evenimentului compus este produsul probabilităților evenimentelor componente, adică $w_j \cdot |c_n^{(j)}|^2 = w_n^{(j)}$ este probabilitatea de apariție a stării asociate funcției de bază $v_n(\mathbf{q})$ cu condiția ca să apară starea proprie $\Psi_j(\mathbf{q}; t)$. În starea mixtă aparițiile stărilor pure sunt evenimente incompatibile (adică apariția unei stări exclude apariția oricărei alte stări); atunci, probabilitatea totală pentru apariția stării asociate funcției de bază v_n , când sistemul se află în starea mixtă este suma probabilităților corespunzătoare tuturor stărilor pure (conform teoremei de adunare a probabilităților), adică

$$w_n = \sum_j w_n^{(j)} = \sum_j w_j |c_n^{(j)}|^2,$$

care coincide cu elementul diagonal al matricii statistice în baza $\{v_n\}_n$. □

3. *Operatorul statistic are urma egală cu unitatea* (este echivalentă cu condiția de normare)

$$\text{Sp} \{ \rho \} = 1 \tag{1.68}$$

(se observă că aceasta este prima proprietate a operatorului statistic din cadrul Postulatului 1 în formularea J. von Neumann).

Proprietatea se verifică direct, utilizând faptul că toți proiectorii au urma egală cu unitatea $\text{Sp}\{\hat{P}_j\} = 1$, iar apoi condiția de normare a probabilităților stărilor pure

$$\text{Sp}\{\hat{\rho}\} = \sum_j w_j \text{Sp}\{\hat{P}_j\} = \sum_j w_j = 1,$$

care este proprietatea cerută.

La același rezultat se putea ajunge pe cale matricială [utilizând o bază arbitrară de funcții $\{v_n(\mathbf{q})\}_n$ și expresia (1.63) a matricii statistice]

$$\text{Sp}\{\hat{\rho}\} = \sum_n \rho_{nn} = \sum_n \sum_j w_j |c_n^{(j)}|^2 = \sum_j w_j \left\{ \sum_n |c_n^{(j)}|^2 \right\};$$

dar ultima sumă este unitatea, conform relației Parseval $\sum_n |c_n^{(j)}|^2 = 1$, iar în continuare se utilizează condiția de normare a probabilităților, astfel că se obține

$$\text{Sp}\{\hat{\rho}\} = \sum_j w_j = 1,$$

adică se verifică proprietatea. □

4. Operatorul statistic este hermitic (autoadjunct)

$$\hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho} \tag{1.69}$$

(se observă că aceasta este a doua proprietate a operatorului statistic din cadrul Postulatului 1 în formularea J. von Neumann).

Proprietatea este evidentă, dacă se consideră expresia operatorului statistic (1.67), pentru că probabilitățile w_j sunt numere reale și proiectorii \hat{P}_j sunt operatori hermitici⁴².

Analog cazului precedent, proprietatea se poate verifica matricial; astfel din expresia (1.63) a elementelor de matrice și utilizând faptul că probabilitățile sunt numere reale, rezultă

$$(\rho^\dagger)_{nn'} = \rho_{n'n}^* = \sum_j w_j c_{n'}^{(j)*} c_n^{(j)} = \rho_{nn'},$$

adică matricea statistică este hermitică, ceea ce implică hermiticitatea operatorului. □

5. Operatorul statistic este semi-pozitiv definit, adică valorile proprii ale operatorului statistic sunt semi-pozitive

$$\hat{\rho} u_\alpha(\mathbf{q}) = \rho_\alpha u_\alpha(\mathbf{q}) \implies \rho_\alpha \geq 0 \tag{1.70}$$

(se observă că aceasta este a treia proprietate a operatorului statistic din cadrul Postulatului 1 în formularea J. von Neumann).

S-a arătat anterior că funcțiile proprii ale operatorului statistic sunt funcțiile de stare corespunzătoare stărilor pure și valorile proprii sunt egale cu probabilitățile asociate stărilor pure, adică ecuația cu valori proprii a operatorului statistic este

$$\hat{\rho} \Psi_j(\mathbf{q}; t) = w_j \Psi_j(\mathbf{q}; t).$$

Datorită faptului că probabilitățile sunt prin definiție mărimi semi-pozitive (și sub-unitare), rezultă direct proprietatea cerută. □

6. Operatorul statistic este mărginit, adică elementele sale de matrice sunt mărginite în modul; mai exact, este valabilă inegalitatea

$$|\rho_{nn'}| \leq 1 \tag{1.71}$$

(se observă că aceasta este a patra proprietate a operatorului statistic din cadrul Postulatului 1 în formularea J. von Neumann).

⁴²O combinație liniară cu coeficienți reale de operatori hermitici este un operator hermitic.

Pentru demonstrație se utilizează expresia (1.67) a operatorului statistic, apoi relațiile de ortogonalitate și idempotență ale proiectoarelor pe stările pure, adică $\hat{P}_j \cdot \hat{P}_l = \delta_{jl} \hat{P}_j$, iar în final proprietatea $\text{Sp}\{\hat{P}_j\} = 1$; atunci rezultă setul de egalități

$$\text{Sp}\{\hat{\rho}^2\} = \sum_{j,l} w_j w_l \text{Sp}\{\hat{P}_j \cdot \hat{P}_l\} = \sum_j w_j^2 \text{Sp}\{\hat{P}_j\} = \sum_j w_j^2.$$

Pe de altă parte, probabilitățile w_j fiind nenegative rezultă inegalitatea⁴³ $\sum_j w_j^2 \leq (\sum_j w_j)^2$ și apoi utilizând încă o dată condiția de normare a probabilităților se obține inegalitatea

$$\text{Sp}\{\hat{\rho}^2\} = \sum_j w_j^2 \leq \left(\sum_j w_j\right)^2 = 1.$$

Din relația precedentă se observă că $\text{Sp}\{\hat{\rho}^2\}$ este pozitivă, astfel că se poate scrie setul de inegalități

$$0 \leq \text{Sp}\{\hat{\rho}^2\} \leq 1,$$

care sunt specifice operatorului statistic.

Utilizând o bază arbitrară și faptul că matricea statistică este hermitică ($\rho_{nm} = \rho_{mn}^*$) se poate scrie

$$\text{Sp}\{\hat{\rho}^2\} = \sum_{n,m} \rho_{nm} \rho_{mn} = \sum_{n,m} |\rho_{nm}|^2.$$

Astfel, inegalitățile satisfăcute de urma pătratului operatorului statistic se transcriu cu ajutorul elementelor de matrice (într-o bază arbitrară) în forma

$$0 \leq \sum_{n,m} |\rho_{nm}|^2 \leq 1,$$

de unde rezultă direct inegalitatea (1.71). □

Ecuția de evoluție a operatorului statistic cunoscută sub numele *ecuația Liouville - von Neumann*, este:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad (1.72)$$

(se observă că aceasta este Postulatul 5 în formularea J. von Neumann).

Pentru demonstrație se consideră expresia (1.67) a operatorului statistic, unde probabilitățile w_j sunt atemporale și proiectorii pe stările pure depind de timp conform ecuației Schrödinger operatoriale (1.50); atunci, prin derivarea directă a operatorului statistic, se obține

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \sum_j w_j i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{P}_j(t) = \sum_j w_j [\hat{H}, \hat{P}_j(t)] = [\hat{H}, \sum_j w_j \hat{P}_j(t)] = [\hat{H}, \hat{\rho}],$$

adică ecuația (1.72). □

Se remarcă o analogie formală între ecuația Liouville clasică și ecuația Liouville - von Neumann cuantică (funcția de distribuție devine operatorul statistic, iar paranteza Poisson devine comutatorul).

Pe de altă parte, utilizând soluția formală a ecuației Schrödinger operatoriale (1.49)

$$\hat{P}_\Psi(t_0) \longrightarrow \hat{P}_\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0) \cdot \hat{P}_\Psi(t_0) \cdot \hat{U}^\dagger(t, t_0)$$

și expresiile operatorului statistic la momentele inițial și final (1.67)

$$\hat{\rho}(t_0) = \sum_j w_j \hat{P}_j(t_0) \longrightarrow \hat{\rho}(t) = \sum_j w_j \hat{P}_j(t),$$

⁴³Dacă se consideră un set de numere nenegative $\{a_n\}_n$, atunci

$$\left(\sum_n a_n\right)^2 = \sum_n a_n^2 + \sum_{\substack{n,m \\ (n \neq m)}} a_n a_m \leq \sum_n a_n^2$$

deoarece al doilea termen este negativ (în general este pozitiv).

se obține

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(t) &= \sum_j w_j \hat{P}_j(t) = \sum_j w_j \hat{U}(t, t_0) \cdot \hat{P}_\Psi(t_0) \cdot \hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}(t, t_0) \left\{ \sum_j w_j \hat{P}_j(t_0) \right\} \hat{U}^\dagger(t, t_0) \\ &= \hat{U}(t, t_0) \cdot \hat{\rho}(t_0) \cdot \hat{U}^\dagger(t, t_0),\end{aligned}$$

care este soluția formală a ecuației Liouville - von Neumann.

Consecința importantă a ecuației Liouville - von Neumann este *conservarea condiției de normare cuantice*:

$$\text{Sp} \{ \hat{\rho}(t) \} = \text{Sp} \{ \hat{\rho}(t_0) \} = 1.$$

Această proprietate se poate demonstra prin două metode.

1. În prima metodă se utilizează relația între operatorul statistic inițial și operatorul statistic evoluat temporal, exprimată prin soluția formală a ecuației Schrödinger operatoriale, apoi proprietatea urmei de a fi invariantă la permutări circulare ale operatorilor și la faptul că operatorul de evoluție este un operator unitar; atunci se obțin egalitățile

$$\text{Sp} \{ \hat{\rho}(t) \} = \text{Sp} \{ \hat{U}(t, t_0) \cdot \hat{\rho}(t_0) \cdot \hat{U}^\dagger(t, t_0) \} = \text{Sp} \{ \hat{\rho}(t_0) \cdot \hat{U}^\dagger(t, t_0) \cdot \hat{U}(t, t_0) \} = \text{Sp} \{ \hat{\rho}(t_0) \}.$$

2. În a doua metodă se utilizează direct ecuația de evoluție a operatorului statistic (Liouville - von Neumann) pentru a estima variația temporală a urmei acestui operator

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \text{Sp} \{ \hat{\rho}(t) \} = \text{Sp} \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) \right\} = \text{Sp} \{ [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \} = \text{Sp} \{ \hat{H} \cdot \hat{\rho}(t) \} - \text{Sp} \{ \hat{\rho}(t) \cdot \hat{H} \} = 0$$

(pentru că urma produsului a doi operatori este independentă de ordinea operatorilor).

Atunci, rezultă că urma operatorului statistic este independentă de timp, adică rezultatul cerut. \square

Cazul ansamblului statistic corespunzător unei stări pure se obține prin particularizarea rezultatelor anterioare.

În cazul când sistemul se află într-o stare pură, caracterizată prin funcția de stare $\Psi_{j_0}(\mathbf{q}; t)$, atunci formalismul stărilor mixte se poate aplica prin particularizare, considerând că din setul stărilor posibile (conform condițiilor externe) $\{ \Psi_j \}_j$ singura stare care apare este starea menționată anterior; ca urmare, starea Ψ_{j_0} apare cu certitudine $w_{j_0} = 1$, iar toate celelalte stări posibile au probabilități nule de apariție $w_j = 0$, pentru $j \neq j_0$.

Se vor semnala principalele rezultate obținute în această situație.

i. Media statistică a unei observabile se reduce la simpla medie cuantică pe starea pură aleasă

$$\langle A \rangle = \sum_j w_j \langle A \rangle_{\Psi_j} = \langle A \rangle_{\Psi_{j_0}}.$$

ii. Matricea statistică este

$$\rho_{\alpha\alpha'} = \sum_j w_j c_\alpha^{(j)} c_{\alpha'}^{(j)*} = c_\alpha^{(j_0)} c_{\alpha'}^{(j_0)*}.$$

iii. Operatorul statistic se reduce la proiectorul pe starea pură

$$\hat{\rho} = \sum_j w_j \hat{P}_j = \hat{P}_{j_0},$$

de unde se poate obține pentru media unei observabile

$$\langle A \rangle = \text{Sp} \{ \hat{A} \cdot \hat{\rho} \} = \text{Sp} \{ \hat{A} \cdot \hat{P}_{j_0} \},$$

care este în concordanță cu expresia (1.45c) a teoremei de medie pe o stare pură.

Datorită faptului că operatorul statistic asociat unei stări pure este un proiector, rezultă că acesta este un operator idempotent (proprietate generală a proiectoarelor) $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$, de unde rezultă că în acest caz este satisfăcută condiția

$$\text{Sp} \{ \hat{\rho}^2 \} = 1.$$

De fapt, se poate arăta că o condiție suficientă ca o stare să fie pură este: $\text{Sp} \{ \hat{\rho}^2 \} = 1$.

De asemenea, operatorul statistic asociat unei stări pure are valori proprii deosebit de simple; ecuația cu valori proprii a operatorului statistic se scrie în forma

$$\hat{\rho} u_n(\mathbf{q}) = \rho_n u_n(\mathbf{q}) .$$

În acest caz, din ecuația cu valori proprii precedentă, se obține

$$\hat{\rho}^2 u_n(\mathbf{q}) = \rho_n^2 u_n(\mathbf{q}) ,$$

iar pe de altă parte, utilizând idempotența operatorului statistic, rezultă

$$\hat{\rho}^2 u_n(\mathbf{q}) = \hat{\rho} u_n(\mathbf{q}) = \rho_n u_n(\mathbf{q}) ;$$

Din compararea celor două egalități anterioare se obține

$$\rho_n^2 = \rho_n ,$$

de unde rezultă că valorile proprii ale operatorului statistic asociat unei stări pure sunt⁴⁴

$$\rho_n = 0, 1 .$$

Pe de altă parte, condiția de normare a operatorului statistic (1.68) este

$$\text{Sp} \{ \hat{\rho} \} = \sum_n \rho_n = 1 ,$$

cea ce, împreună cu rezultatul anterior, implică următoarea proprietate a operatorului statistic asociat unei stări pure: spectrul operatorului $\hat{\rho}$ conține o valoare proprie $\rho_{n_0} = 1$, iar toate celelalte valori proprii sunt nule. Datorită faptului că valorile proprii ale unui operator statistic sunt egale cu probabilitățile de apariție ale stărilor pure posibile, rezultă că în cazul unei stări pure, valoarea proprie unitatea corespunde probabilității stării pure alese, iar valorile proprii nule corespund celorlalte stări pure posibile (care au probabilități nule de apariție).

Postulatul 2 (al probabilităților a priori egale) este analog cazului clasic: *pentru un sistem izolat toate stările permise de către condițiile macroscopice au probabilități de apariție egale*

$$w_j = \begin{cases} \rho_0 & , \text{ pentru } \Psi_j \in \mathfrak{H}_0 , \\ 0 & , \text{ pentru } \Psi_j \notin \mathfrak{H}_0 , \end{cases} \quad (1.73)$$

unde ρ_0 este o constantă, iar \mathfrak{H}_0 este sub-spațiul Hilbert al stărilor permise (de către condițiile externe).

Se vor semnala unele consecințe și observații ale acestui principiu.

i. Conform expresiei generale a operatorului statistic (1.67) și a Postulatului 2, operatorul statistic pentru sistemul izolat se poate exprima în forma

$$\hat{\rho} = \rho_0 \sum_{\substack{j \\ (\Psi_j \in \mathfrak{H}_0)}} \hat{P}_j = \rho_0 \hat{P}_0 ,$$

unde \hat{P}_0 este proiectorul pe sub-spațiul stărilor permise \mathfrak{H}_0 ⁴⁵.

ii. Postulatul 2 (al probabilităților a priori egale) nu este deductibil prin metode mecanice; pe de altă parte, din acest postulat se poate construi ansamblul statistic în cazul fundamental (când sistemul este izolat)⁴⁶; în plus, acest postulat are analog clasic.

⁴⁴Se observă că pentru obținerea rezultatului anterior s-a utilizat numai faptul că operatorul statistic este în acest caz idempotent, adică proprietatea menționată pentru valorile proprii este generală a proiectoarelor.

⁴⁵Dacă se consideră un set de proiectori ortogonali $\{ \hat{P}_j \}$, atunci suma acestor proiectori $\sum_j \hat{P}_j \equiv \hat{P}_0$ este de asemenea un proiector.

⁴⁶Se va arăta ulterior că pe baza rezultatelor sistemului izolat se pot deduce rezultatele pentru sisteme aflate în contact cu rezervoare.

Postulatul 3 (definiția entropiei statistice) este similar cazului clasic

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \text{Sp} \{ \hat{\rho} \cdot \ln \hat{\rho} \}, \quad (1.74)$$

numită *formula Boltzmann - von Neumann*.

Trebuie să se remarce că formula cuantică Boltzmann - von Neumann este analogă formulei clasice Boltzmann, dar argumentarea este mult mai dificilă decât în cazul clasic.

Analog cazului clasic, se poate formula **Principiul Boltzmann**: se definește funcționala entropie

$$S[\rho] \equiv \langle S \rangle_\rho = -k_B \text{Sp} \{ \hat{\rho} \cdot \ln \hat{\rho} \},$$

pentru $\hat{\rho}$ un operator statistic arbitrar (satisfacă condiția de normare); operatorul statistic al stării de echilibru maximizează funcționala entropie, în condițiile relațiilor de conservare impuse de condițiile externe.

Se poate arăta că Principiul Boltzmann permite deducerea directă a distribuțiilor statistice pentru cazurile când sistemul studiat este fie izolat, fie cuplat cu diverse rezervoare termodinamice, constituind o formulare axiomatică echivalentă cu Principiile 2 și 3. Totuși, atât conținutul fizic, cât și formalismul matematic implicat, sunt mai dificile decât cele corespunzătoare metodei Tolman (utilizarea Principiilor 2 și 3), astfel că se va evita construirea ansamblurilor statistice pe baza acestui principiu⁴⁷.

Problema limitei termodinamice este analogă cazului clasic, dar apar dificultăți matematice mai mari; ca urmare, se va face ipoteza *existenței limitei termodinamice* și a *relevanței termodinamice a rezultatelor*.

Concluzii din comparația între mecanica statistică clasică și mecanica statistică cuantică, se pot evidenția următoarele rezultate.

a) Există deosebiri mari între formalismele mecanicii clasice și mecanicii cuantice (pentru stări pure).

b) Există o analogie puternică între teoriile statistice bazate pe cele două tipuri de mecanici:

- argumentația logică este de același tip,
- formalismele matematice sunt similare, evidențiindu-se următoarele corespondențe

$$\begin{array}{ll} \text{spațiul fazelor } \mathcal{X} & \longrightarrow \text{spațiul Hilbert al stărilor } \mathfrak{H} . \\ \text{funcția de distribuție } \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) & \longrightarrow \text{operatorul statistic } \hat{\rho} , \\ \text{integrala în spațiul fazelor } \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \dots & \longrightarrow \text{urma în spațiul Hilbert } \text{Sp} \{ \dots \} \end{array}$$

Ca urmare, pentru a exprima simultan rezultate clasice și cuantice se va utiliza următoarea *notație simbolică*

$$\text{Tr} \{ F \} \stackrel{\text{not}}{\equiv} \begin{cases} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) , & \text{cazul clasic ,} \\ \text{Sp} \{ \hat{F} \} , & \text{cazul cuantic .} \end{cases} \quad (1.75)$$

⁴⁷ Pentru o mai bună înțelegere, în Capitolul 3 se prezintă deducerea rezultatelor fundamentale ale ansamblurilor statistice pe baza Principiului Boltzmann.

Capitolul 2

Ansambluri statistice de echilibru

2.1 Proprietăți generale

Când sistemul microscopic studiat se află într-o stare de echilibru termodinamic, atunci toți parametri de stare (macroscopici) *sunt atemporali*; deoarece acești parametri macroscopici sunt medii statistice calculate cu funcția de distribuție (în cazul clasic) $\langle A \rangle = \int d\Gamma \rho A$, respectiv cu operatorul statistic (în cazul cuantic) $\langle A \rangle = \text{Sp}\{\hat{\rho} \cdot \hat{A}\}$, rezultă că în această situație mărimea statistică fundamentală (funcția de distribuție, respectiv operatorul statistic) *este atemporală*.

Se vor prezenta în mod separat, pentru cazul clasic și apoi pentru cazul cuantic, consecințele generale ale atemporalității mărimilor statistice fundamentale.

Cazul clasic: Deoarece funcția de distribuție (corespunzătoare unei stări de echilibru termodinamic) $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ este atemporală, derivata sa parțială în raport cu timpul este nulă $\partial\rho/\partial t = 0$; atunci, ecuația Liouville (1.34) arată că paranteza Poisson a funcției de distribuție și a hamiltonianului este nulă

$$\{\mathcal{H}, \rho\} = 0.$$

În mecanica clasică se arată că orice mărime care are paranteza Poisson cu hamiltonianul nulă este o *constantă de mișcare* (adică este constantă în timp); deoarece funcția de distribuție $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ nu este o mărime dinamică, rezultă că această mărime trebuie să fie o funcție de constantele de mișcare dinamice ale sistemului, care sunt integralele prime.

În cazul cel mai simplu, când sistemul este izolat, singurele constante dinamice aditive (cu semnificație macroscopică) sunt hamiltonianul \mathcal{H} , impulsul total \mathbf{P} și momentul cinetic total \mathbf{L} , astfel că funcția de distribuție a unui sistem izolat și aflat într-o stare de echilibru termodinamic trebuie să depindă numai de aceste mărimi: $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho(\mathcal{H}, \mathbf{P}, \mathbf{L})$. Uzual sistemul se află într-o incintă fixă (observațiile asupra sistemului se efectuează în sistemul de referință al incintei), astfel că impulsul total și momentul cinetic total au *valori nule*: $\mathbf{P} = \mathbf{0}$ și $\mathbf{L} = \mathbf{0}$; atunci funcția de distribuție depinde de coordonatele canonice *numai prin intermediul hamiltonianului*¹

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})), \quad (2.1)$$

Această proprietate a funcției de distribuție corespunzătoare stărilor de echilibru termodinamic ale unui sistem izolat este numită *ergodicitatea ansamblului statistic*.

Trebuie însă să se observe că proprietatea de ergodicitate a funcției de distribuție nu implică ipoteza ergodică².

¹ Este important să se observe că hamiltonianul depinde parametric de mărimi suplimentare cum sunt numărul de micro-sisteme N și volumul V .

² Din punct de vedere etimologic, termenul *ergodicitate* provine din limba elină, fiind format prin compunerea termenilor *erg* (care este o contracție din $\epsilon\rho\gamma\omicron\nu =$ acțiune) și *hod* (care este o contracție din $\nu\omicron\delta\omega\varsigma =$ drum), având inițial înțelesul corespunzător teoriei lui L. Boltzmann; prin denaturare, termenul semnifică "ceea ce are legătură cu energia".

Cazul cuantic se discută în mod similar cu cazul clasic. Deoarece operatorul statistic (corespunzător unei stări de echilibru termodinamic) $\hat{\rho}$ este atemporal, derivata sa parțială în raport cu timpul este nulă $\partial\hat{\rho}/\partial t = 0$; atunci, ecuația Liouville - von Neumann (1.72) arată că operatorul statistic comută cu hamiltonianul

$$[\hat{H}, \hat{\rho}] = \hat{0}.$$

În mecanica cuantică se arată că orice operator care comută cu hamiltonianul este o *constantă de mișcare* (adică are media constantă în timp); operatorul statistic $\hat{\rho}$ nu este asociat unei mărimi dinamice, astfel că acest operator trebuie să fie o funcție de operatorii asociați constantelor de mișcare dinamice ale sistemului (observabile comutabile cu hamiltonianul).

În cazul cel mai simplu, când sistemul este izolat, singurele constante dinamice aditive (cu semnificație macroscopică) sunt hamiltonianul \hat{H} , impulsul total $\hat{\mathbf{P}}$ și momentul cinetic total $\hat{\mathbf{L}}$, astfel că operatorul statistic al unui sistem izolat și aflat într-o stare de echilibru termodinamic trebuie să depindă numai de acești operatori: $\hat{\rho} = \rho(\hat{H}, \hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{L}})$. Uzual sistemul se află într-o incintă fixă (observațiile asupra sistemului se efectuează în sistemul de referință al incintei), astfel că singurele stări posibile corespund la situațiile când impulsul total și momentul cinetic total au *valori proprii nule*: $\mathbf{P} = \mathbf{0}$ și $\mathbf{L} = \mathbf{0}$; atunci operatorul statistic este o *funcție numai de operatorul hamiltonian*³

$$\hat{\rho} = \rho(\hat{H}). \quad (2.2)$$

Această proprietate a operatorului statistic corespunzător stărilor de echilibru termodinamic ale unui sistem izolat este numită *ergodicitatea ansamblului statistic*, la fel ca și în cazul clasic.

În concluzie, se observă că ecuația de evoluție statistică (ecuația Liouville clasică, respectiv ecuația Liouville - von Neumann cuantică) asigură ergodicitatea ansamblurilor statistice asociate stărilor de echilibru termodinamic ale sistemelor izolate (aceasta este a doua utilizare importantă a ecuației de evoluție statistică).

În continuare, se vor deduce din principii rezultatele cele mai importante ale ansamblului statistic fundamental, care este numit *ansamblul micro-canonic*, iar apoi utilizând acest ansamblu statistic, se vor deduce rezultatele importante pentru ansamblurile statistice derivate utilizate cel mai frecvent în aplicații, adică *ansamblul statistic canonic* și *ansamblul statistic grand-canonic*.

2.2 Ansamblul statistic micro-canonic

2.2.1 Formularea condițiilor micro-canonic

Condițiile micro-canonic prin definiție sunt asociate unui sistem termodinamic izolat. Condiția de izolare a sistemului studiat implică absența unor câmpuri externe și faptul că mărimile extensive ale sistemului (energia E , volumul V , numărul de micro-sisteme N și eventual alte mărimi extensive) sunt *constante*⁴.

Deși condițiile micro-canonic au drept consecință directă că sistemul studiat are energia constantă, totuși nu este convenabil să se lucreze direct cu restricția $E = \text{constant}$, din două motive principale:

în primul rând se obțin funcții singulare, ceea ce implică dificultăți matematice⁵;

- în al doilea rând a considera energia sistemului având o valoare precis determinată este o idealizare, datorită faptului că procesul de măsurare implică obligatoriu introducerea unei perturbații a energiei (ΔE); mai mult, pentru sisteme cuantice această perturbație este

³Analog cazului clasic, se observă că hamiltonianul depinde parametric de mărimi suplimentare cum sunt numărul de micro-sisteme N și volumul V .

⁴Pentru a simplifica discuția se vor considera numai sisteme cu un singură specie de micro-sisteme și de asemenea, se vor neglija eventualele proprietăți suplimentare de tipul electric, magnetic, etc. Trebuie însă să se observe că volumul este un parametru al sistemului numai atunci când micro-sistemele au grade de libertate de translație (adică sunt de tip gaz), dar pentru sisteme de tip rețea nu mai apare volumul; pentru a nu complica inutil notațiile se va include convențional volumul între parametrii macroscopici ai sistemului.

⁵Trebuie însă să se remarce că există lucrări de mecanică statistică clasică care utilizează formalismul funcțiilor singulare; pentru o mai bună înțelegere, în Anexa C se prezintă acest formalism în cazul clasic.

limitată inferior prin relația de nedeterminare timp - energie. De fapt, în cazul sistemelor cuantice energia nu poate avea decât una dintre valorile sale proprii E_n , astfel că prin alegerea unei valori arbitrare pentru energie este posibil ca această valoare să nu coincidă cu una dintre valorile proprii ($E \neq E_n$).

Datorită motivelor specificate anterior este preferabil să se formuleze condițiile micro-canonic astfel:

- i. numărul de micro-sisteme N și eventual volumul V sunt constante și precis determinate;
- ii. energia E (deși este considerată constantă) este cunoscută cu o imprecizie foarte mică ΔE , adică valorile posibile ale energiei sunt în intervalul $[E, E + \Delta E]$, unde $\Delta E \ll E$ (energia este cuasi-determinată).

Din definiția anterioară rezultă că se obține o valoare precis determinată a energiei prin efectuarea limitei $\Delta E \rightarrow 0$ în rezultatele finale, ocolindu-se astfel atât dificultățile matematice, cât și dificultățile fizice.

Totuși, dacă se ține cont de faptul că pentru a obține rezultate fizice este necesar să se efectueze limita termodinamică, atunci mărimile extensive E, N, V vor tinde la infinit în mod concertat (rapoartele lor rămân finite) și dacă se menține imprecizia energiei ΔE fixă, rezultă că în limită termodinamică are loc relația $\Delta E/E \rightarrow 0$, astfel că nu mai este necesară limita $\Delta E \rightarrow 0$.

Conform Postulatului 1 (statistic) al mecanicii statistice (clasică sau cuantică), pentru a defini conceptual măsura de probabilitate a stării mixte asociate unui sistem aflat în condiții micro-canonic, se utilizează *ansamblul statistic micro-canonic*, definit astfel⁶:

- se consideră un set format dintr-un număr foarte mare de sisteme identice - ca structură dinamică - cu sistemul studiat și acestea sunt independente între ele;
- toate sistemele se află în aceleași condiții micro-canonic cu cele ale sistemului fizic;
- fiecare dintre sistemele setului se află în una dintre stările microscopice posibile (permise de către condițiile externe).

Având definită măsura de probabilitate micro-canonică, se poate deduce funcția de distribuție clasică $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; V, N) = \rho(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; V, N))$, respectiv operatorul statistic cuantic $\hat{\rho} = \rho(\hat{H}(V, N))$ corespunzător stărilor mixte micro-canonic (în expresiile precedente ale mărimilor statistice fundamentale s-a utilizat în mod explicit ergodicitatea ansamblului statistic micro-canonic).

2.2.2 Deducerea mărimilor statistice fundamentale

A. Cazul clasic

Conform condițiilor micro-canonic, stările permise satisfac restricțiile

$$\begin{cases} N, V = \text{fixate}, \\ E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \Delta E, \end{cases}$$

astfel încât domeniul din spațiul fazelor al stărilor permise (\mathcal{X}_a) este situat între hiper-suprafețele iso-energetice Σ_E și $\Sigma_{E+\Delta E}$; în figura (2.1) este ilustrat acest domeniu.

Pe baza Principiului 2 (al probabilităților a priori egale), funcția de distribuție micro-canonică este constantă în domeniul \mathcal{X}_a și nulă în restul spațiului fazelor

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \begin{cases} C, & \text{pentru } E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \Delta E, \\ 0, & \text{pentru } \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \notin [E, E + \Delta E]. \end{cases}$$

Constanta C se determină utilizând condiția de normare a funcției de distribuție

$$\int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 1;$$

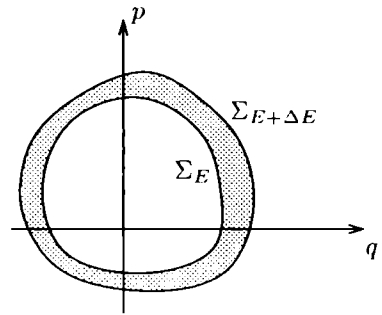


Figura 2.1: Figurarea domeniului permis de condițiile micro-canonic.

⁶Trebuie să se observe că această definiție este particularizarea definiției generale pentru cazul când sistemul studiat se află în condiții micro-canonic.

astfel, pentru cazul micro-canonic integrala este

$$\int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = C \int_{E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \Delta E} d\Gamma = C \mathcal{W}(E, \Delta E),$$

iar din condiția ca valoarea să fie unitatea, se obține $C = \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)}$.

Funcția de distribuție micro-canonică se poate exprima în formă condensată utilizând *funcția caracteristică a domeniului permis din spațiul fazelor* (numită de asemenea funcția de proiecție pe domeniul \mathcal{X}_a)

$$P_{E, \Delta E}(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) \equiv \begin{cases} 1, & \text{pentru } E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \Delta E, \\ 0, & \text{în rest.} \end{cases}$$

Atunci, cu ajutorul valorii constantei C (determinate anterior) și a funcției caracteristice $P_{a,b}(x)$, *funcția de distribuție micro-canonică* se exprimă în forma

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} P_{E, \Delta E}(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})). \quad (2.3)$$

Asupra rezultatului anterior sunt importante următoarele observații.

i. Expresia (2.3) arată în mod explicit ergodicitatea ansamblului statistic micro-canonic.

ii. Funcția caracteristică $P_{a,b}(x)$ definită în general prin expresia

$$P_{a,b}(x) = \begin{cases} 1, & \text{pentru } a \leq x \leq a + b, \\ 0, & \text{în rest,} \end{cases}$$

are graficul ilustrat în figura (2.2).

Utilizând definiția, se deduce direct proprietatea de translație a funcției⁷ $P_{a,b}(x)$:

$$P_{a,b}(x + x_0) = P_{a-x_0, b}(x),$$

deoarece

$$a \leq x + x_0 \leq a + b \iff a - x_0 \leq x \leq a - x_0 + b.$$

iii. Valoarea medie a unei observabile dinamice, calculată cu ansamblul statistic canonic are expresia

$$\langle A \rangle = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma P_{E, \Delta E}(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) A(\mathbf{p}, \mathbf{q}),$$

sau explicit

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \int_{E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \Delta E} d\Gamma A(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (2.4)$$

B. Cazul cuantic

Conform condițiilor micro-canonic, stările proprii ale energiei care sunt permise satisfac restricțiile

$$\begin{cases} N, V & = \text{fixate,} \\ E & \leq E_\alpha \leq E + \Delta E, \end{cases}$$

unde E_α este o valoare proprie a energiei sistemului, corespunzând ecuației cu valori proprii $\hat{H} \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}) = E_\alpha \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q})$, iar setul funcțiilor proprii $\{\psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q})\}_{\alpha\nu}$ este o bază în spațiul Hilbert al stărilor sistemului \mathfrak{H} .

⁷ Această proprietate va fi utilizată la deducerile rezultatelor fundamentale pentru ansamblurile statistice canonic și grand-canonic.

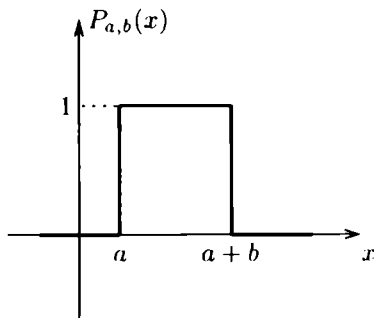


Figura 2.2: Figurarea funcției caracteristice unui interval de pe axa reală.

Atunci, subspațiul Hilbert al stărilor permise de condițiile micro-canonicе (\mathfrak{H}_0) este subspațiul Hilbert generat de funcțiile proprii ale energiei corespunzătoare valorilor proprii $E_\alpha \in [E, E + \Delta E]$.

Conform Postulatului 2 (al probabilităților a priori egale) operatorul statistic al sistemului izolat este

$$\hat{\rho} = C \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ E \leq E_\alpha \leq E + \Delta E}} \hat{P}_{\alpha\nu} \equiv C \hat{P}_{E, \Delta E},$$

unde $\hat{P}_{\alpha\nu}$ este proiectorul pe subspațiul generat de funcția proprie a energiei⁸ $\psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q})$, iar $\hat{P}_{E, \Delta E}$ este proiectorul pe subspațiul Hilbert al stărilor permise micro-canonic \mathfrak{H}_0 .

Constanta C se determină utilizând condiția de normare $\text{Sp}\{\hat{\rho}\} = 1$; dar prin evaluarea directă a urmei, se obține

$$\text{Sp}\{\hat{\rho}\} = C \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ (E \leq E_\alpha \leq E + \Delta E)}} \text{Sp}\{\hat{P}_{\alpha\nu}\} = C \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ (E \leq E_\alpha \leq E + \Delta E)}} 1 = C \mathcal{W}(E, \Delta E),$$

pentru că urma oricărui proiector 1-dimensional este unitatea, iar $\mathcal{W}(E, \Delta E)$ este numărul de stări proprii ale energiei corespunzătoare valorilor proprii E_α situate în intervalul $[E, E + \Delta E]$. Atunci, constanta este $C = 1/\mathcal{W}(E, \Delta E)$, iar operatorul statistic micro-canonic are expresia

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \hat{P}_{E, \Delta E}. \quad (2.5)$$

Matricea statistică se exprimă cel mai convenabil în baza funcțiilor proprii ale energiei $\psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q})$, datorită acțiunii foarte simple a proiectorului pe subspațiul Hilbert al stărilor micro-canonic permise, asupra acestor funcții. Astfel, pentru o funcție proprie aflată în subspațiul \mathfrak{H}_0 , se obține un rezultat banal

$$\begin{aligned} \hat{P}_{E, \Delta E} \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}) &= \sum_{\substack{\alpha', \nu' \\ (E \leq E'_\alpha \leq E + \Delta E)}} \hat{P}_{\alpha'\nu'} \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}) = \sum_{\substack{\alpha', \nu' \\ (E \leq E'_\alpha \leq E + \Delta E)}} \delta_{\alpha'\alpha} \delta_{\nu'\nu} \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}) \\ &= \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}), \quad \text{pentru } E \leq E_\alpha \leq E + \Delta E, \end{aligned}$$

iar pentru o funcție proprie care nu se află în subspațiul \mathfrak{H}_0 , se obține un rezultat nul

$$\begin{aligned} \hat{P}_{E, \Delta E} \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}) &= \sum_{\substack{\alpha', \nu' \\ (E \leq E'_\alpha \leq E + \Delta E)}} \hat{P}_{\alpha'\nu'} \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}) \\ &= 0, \quad \text{pentru } E_\alpha \notin [E, E + \Delta E]. \end{aligned}$$

Pe baza rezultatelor precedente, se obține expresia matricii statistice în baza funcțiilor proprii ale energiei

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha\nu, \alpha'\nu'} &\equiv (\psi_{\alpha\nu}, \hat{\rho} \psi_{\alpha'\nu'}) = \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} (\psi_{\alpha\nu}, \hat{P}_{E, \Delta E} \psi_{\alpha'\nu'}) \\ &= \begin{cases} \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} (\psi_{\alpha\nu}, \psi_{\alpha'\nu'}) = \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\nu\nu'}, & \text{pentru } E_\alpha \in [E, E + \Delta E], \\ 0, & \text{pentru } E_\alpha \notin [E, E + \Delta E]. \end{cases} \end{aligned}$$

Se observă că această matrice statistică este *diagonală*, proprietate datorată ergodicității operatorului statistic micro-canonic,

$$\rho_{\alpha\nu, \alpha'\nu'} = \rho_\alpha \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\nu\nu'},$$

⁸Conform definiției, acest proiector are acțiune banală asupra funcției proprii a energiei asociată $\hat{P}_{\alpha\nu} \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}) = \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q})$ și are acțiune nulă asupra celorlalte funcții proprii ale energiei $\hat{P}_{\alpha\nu} \psi_{\alpha'\nu'}(\mathbf{q}) = 0$, când $(\alpha'\nu') \neq (\alpha\nu)$.

iar elementele diagonale au expresia

$$\rho_{\alpha} = \begin{cases} \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} & , \text{ pentru } E_{\alpha} \in [E, E + \Delta E] , \\ 0 & , \text{ pentru } E_{\alpha} \notin [E, E + \Delta E] , \end{cases}$$

sau exprimat condensat, cu ajutorul funcției caracteristice $P_{\alpha, b}(x)$ (care a fost utilizată anterior pentru exprimarea funcției de distribuție clasică)

$$\rho_{\alpha} = \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} P_{E, \Delta E}(E_{\alpha}) . \quad (2.6)$$

Ultima expresie, comparată cu relația (2.3), arată similitudinea între expresiile funcției de distribuție clasică și elementele diagonale ale matricii statistice cuantice.

Valoarea medie a unei observabile dinamice pe ansamblul statistic micro-canonic se obține direct din relația generală împreună cu expresia particulară a operatorului statistic

$$\langle A \rangle = \text{Sp} \{ \hat{\rho} \cdot \hat{A} \} = \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \text{Sp} \{ \hat{P}_{E, \Delta E} \cdot \hat{A} \} , \quad (2.7)$$

sau, utilizând în mod explicit elemente de matrice în baza funcțiilor proprii ale energiei (când matricea statistică este diagonală), expresia explicită

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{\alpha, \nu} \sum_{\alpha', \nu'} \rho_{\alpha\nu, \alpha'\nu'} A_{\alpha'\nu', \alpha\nu} = \sum_{\alpha, \nu} \sum_{\alpha', \nu'} \rho_{\alpha} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\nu\nu'} A_{\alpha'\nu', \alpha\nu} = \sum_{\alpha, \nu} \rho_{\alpha} A_{\alpha\nu, \alpha\nu} \\ &= \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ (E \leq E_{\alpha} \leq E + \Delta E)}} A_{\alpha\nu, \alpha\nu} . \end{aligned}$$

2.2.3 Relația termodinamică fundamentală

Pe baza Postulatului 3 (formula entropiei Boltzmann), atât în cazul clasic cât și în cazul cuantic, se poate deduce **relația termodinamică fundamentală a ansamblului statistic micro-canonic**

$$S(E, V, N) = k_B \ln \mathcal{W}(E, \Delta E; V, N) , \quad (2.8)$$

adică: *entropia este proporțională cu numărul de stări din vecinătatea valorii alese pentru energie, constanta de proporționalitate fiind constanta Boltzmann.*

Demonstrație:

• Cazul clasic

Se utilizează expresia Postulatului 3 în forma (1.31) $S = -k_B \langle \ln(\rho) \rangle$, care în cazul micro-canonic implică efectuarea medierii statistice cu formula (2.4)⁹, dar funcția de distribuție micro-canonică are expresia (2.3), adică în mod explicit este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \begin{cases} \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} & , \text{ pentru } \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \in [E, E + \Delta E] , \\ 0 & , \text{ pentru } \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \notin [E, E + \Delta E] . \end{cases}$$

Se observă că în domeniul de integrare utilizat pentru operația de mediere integrandul $\ln \rho$ este constant, astfel că se obține

$$\begin{aligned} S &= -k_B \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \int_{E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \Delta E} d\Gamma \ln \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \\ &= -k_B \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \cdot \ln \left[\frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \right] \int_{E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \Delta E} d\Gamma \\ &= -k_B \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} (-1) \ln [\mathcal{W}(E, \Delta E)] \cdot \mathcal{W}(E, \Delta E) , \end{aligned}$$

ultima egalitate fiind obținută observând că integrala rămasă este prin definiție numărul de stări $\mathcal{W}(E, \Delta E)$; în final, se efectuează simplificările evidente și se obține relația (2.8).

⁹Anterior, s-a dedus expresia (2.4) pentru media micro-canonică, considerând $A(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ o observabilă dinamică; rezultatul rămâne valabil pentru funcții de coordonatele spațiului fazelor, chiar dacă nu reprezintă mărimi dinamice, cum este logaritmul funcției de distribuție.

• **Cazul cuantic**

Se procedează analog cazului clasic și se utilizează expresia Postulatului 3 în forma (1.74) $S = -k_B (\ln(\rho))$; această expresie, în cazul micro-canonice, implică efectuarea medierii statistice cu formula (2.7), în acest caz fiind mai convenabil de utilizat forma matricială¹⁰. Operatorul statistic micro-canonice are expresia (2.5), iar matricea sa în baza energiei este diagonală, elementele diagonale având expresia explicită

$$\rho_\alpha = \begin{cases} \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} & , \text{ pentru } E_\alpha \in [E, E + \Delta E] , \\ 0 & , \text{ pentru } E_\alpha \notin [E, E + \Delta E] . \end{cases}$$

Se observă că în domeniul de sumare utilizat pentru operația de mediere sumandul este constant ($\ln \rho_{\alpha\nu, \alpha\nu} = \ln [1/\mathcal{W}(E, \Delta E)]$), astfel că se obține

$$\begin{aligned} S &= -k_B \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ (E \leq E_\alpha \leq E + \Delta E)}} (\ln \rho)_{\alpha\nu, \alpha\nu} \\ &= -k_B \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \cdot \ln \left[\frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} \right] \sum_{\substack{\alpha, \nu \\ (E \leq E_\alpha \leq E + \Delta E)}} 1 \\ &= -k_B \frac{1}{\mathcal{W}(E, \Delta E)} (-1) \ln [\mathcal{W}(E, \Delta E)] \cdot \mathcal{W}(E, \Delta E) , \end{aligned}$$

ultima egalitate fiind obținută observând că suma rămasă este prin definiție numărul de stări $\mathcal{W}(E, \Delta E)$; în final, se efectuează simplificările evidente și se obține relația (2.8). \square

Deducerile relației termodinamice fundamentale micro-canonice, făcute anterior în mod separat pentru cazurile clasic și cuantic, arată că deși formalismele utilizate în etapele intermediare de calcul sunt diferite (datorită formalismelor matematice diferite ale mecanicii clasice și respectiv ale mecanicii cuantice), totuși rezultatele finale (cu relevanță termodinamică) sunt identice, adică în ambele cazuri entropia este legată direct de numărul de stări care au energia în vecinătatea valorii alese a energiei sistemului. Mai mult, deși aceste numere de stări se calculează în mod diferit pentru sistemele clasice și pentru sistemele cuantice, totuși ambele tipuri de numere de stări au comportări asimptotice identice în limită termodinamică.

Pe de altă parte, expresia entropiei dată de relația (2.8) are relevanță macroscopică numai după efectuarea limitei termodinamice; conform observației precedente, se va efectua limita termodinamică la fel în ambele cazuri (clasic și cuantic).

Limita termodinamică a fost definită anterior pentru sisteme clasice (a se vedea pagina 22), iar pentru sisteme cuantice situația este formal identică. Numărul de stări $\mathfrak{M}(E; V, N)$ și densitatea energetică de stări corespunzătoare $\omega(E; V, N)$ au expresiile asimptotice (1.23) – (1.24), rezultat valabil atât pentru sisteme clasice cât și pentru sisteme cuantice.

Conform rezultatelor anterioare, din expresia (2.8), care a fost obținută pentru un sistem finit caracterizat de parametrii E, N, V (care sunt de asemenea finiți), se calculează entropia specifică $s(u, v)$, definită ca limita

$$s(u, v) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(E; V, N)}{N} , \quad \text{cu condițiile: } \begin{cases} E/N & \rightarrow u \\ V/N & \rightarrow v \end{cases}$$

atunci, entropia termodinamică este $S_{\text{th}}(U, V_{\text{th}}, N_{\text{th}}) = N_{\text{th}} s(U/N_{\text{th}}, V_{\text{th}}/N_{\text{th}})$; se observă că relevanță termodinamică are numai entropia specifică (după efectuarea limitei termodinamice).

Pe baza observației precedente se va arăta că relația termodinamică fundamentală (2.8) se poate scrie *la limita termodinamică* în alte două forma echivalente.

¹⁰ Anterior, s-a dedus expresia (2.7) pentru media micro-canonice, considerând \hat{A} o observabilă dinamică; rezultatul rămâne valabil pentru operatori din spațiul Hilbert al stărilor, chiar dacă nu reprezintă mărimi dinamice, cum este logaritmul operatorului statistic (similar cazului clasic).

Forma a II-a pentru relația termodinamică fundamentală se obține utilizând legătura între numărul de stări $\mathcal{W}(E, \Delta E; V, N)$ și densitatea energetică de stări $\omega(E; V, N)$, care pentru nedeterminări mici ale energiei $\Delta E \ll E$ este (1.18) [cazul clasic], respectiv (1.57) [cazul cuantic]¹¹; de fapt, cele două relații sunt formal identice

$$\mathcal{W}(E, \Delta E; V, N) \approx \omega(E; V, N) \Delta E, \quad \text{pentru } \Delta E \ll E.$$

Atunci, din relația (2.8) împreună cu relația precedentă se obține la limita termodinamică pentru entropia specifică expresia

$$\begin{aligned} s(E/N, V/N) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln [\mathcal{W}(E, \Delta E; V, N)]}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln [\omega(E; V, N) \Delta E]}{N} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln [\omega(E; V, N)]}{N} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln [\Delta E]}{N}. \end{aligned}$$

Conform relației asimptotice (1.24) densitatea energetică de stări este în limită termodinamică de forma

$$\omega(E; V, N) \approx C_\omega \exp [N \Phi(E/N, V/N)],$$

unde C_ω este aproximativ o constantă, iar $\Phi(u, v)$ este o funcție finită; atunci rezultă aproximația (în limită termodinamică)

$$\ln [\omega(E; V, N)] \approx \ln C_\omega + N \Phi(E/N, V/N),$$

astfel că primul termen din expresia precedentă a entropiei specifice este egal cu

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln [\omega(E; V, N)]}{N} = k_B \Phi(E/N, V/N) = \text{finit};$$

pe de altă parte, se observă că ΔE este menținută constantă la efectuarea limitei termodinamice, astfel că al doilea termen devine nul

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln [\Delta E]}{N} = 0.$$

Reunind rezultatele precedente se obține

$$S(E, V, N) \underset{LT}{=} k_B \ln \omega(E; V, N), \quad (2.9)$$

care este a doua formă a relației termodinamice micro-canonică fundamentale.

Se observă că după efectuarea limitei termodinamice, entropia nu mai este dependentă de nedeterminarea energiei ΔE .

Forma a III-a pentru relația termodinamică fundamentală rezultă din relația precedentă, prin compararea numărului de stări $\mathfrak{N}(E; V, N)$ cu densitatea energetică de stări corespunzătoare $\omega(E; V, N)$. Aceste mărimi sunt în general corelate prin relația (1.15), respectiv (1.54) [cele două relații sunt formal identice, prima fiind relația clasică, iar a doua fiind relația cuantică]; datorită expresiilor asimptotice (1.23) - (1.24), logaritmiile celor două mărimi au formele:

$$\ln \mathfrak{N}(E; V, N) \underset{LT}{\approx} \ln C + N \Phi(E/N, V/N),$$

$$\ln \omega(E; V, N) \underset{LT}{\approx} \ln C + N \Phi(E/N, V/N) + \ln \frac{\partial \Phi(E/N, V/N)}{\partial E/N}.$$

adică aceștia diferă în limită termodinamică printr-o cantitate neglijabilă

$$\ln \omega(E; V, N) \underset{LT}{\approx} \ln \mathfrak{N}(E; V, N) + \ln \frac{\partial \Phi(E/N, V/N)}{\partial E/N}.$$

¹¹S-a arătat anterior, la formularea condițiilor micro-canonică, că prin trecere la limita termodinamică este automat îndeplinită condiția $\Delta E \ll E$.

Atunci, entropia specifică, inițial exprimată cu relația (2.9), devine în limită termodinamică

$$\begin{aligned} s(E/N, V/N) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln [\omega(E; V, N)]}{N} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln [\mathfrak{N}(E; V, N)]}{N} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln [\partial \Phi / \partial (E/N)]}{N}. \end{aligned}$$

În ultima relație primul termen este finit (conform relației asimptotice scrise anterior), dar al doilea termen este nul, pentru că mărimea $\partial \Phi / \partial (E/N)$ este finită; rezultă că entropia se poate scrie (în limită termodinamică) în forma

$$S(E, V, N) \underset{LT}{=} k_B \ln \mathfrak{N}(E; V, N), \quad (2.10)$$

care este a treia formă a relației termodinamice micro-canonic fundamentale.

Prin compararea expresiilor (2.8) și (2.10) rezultă că în limita termodinamică contribuția dominantă la entropie provine de la stările cu energia maximă (adică în vecinătatea valorii E), deoarece $\mathcal{W}(E, \Delta E)$ este numărul de stări cu energia în vecinătatea valorii E , iar $\mathfrak{N}(E)$ este numărul de stări cu energii mai mici ca valoarea E . Evident, acest rezultat este datorat expresiei asimptotice (1.23) care arată că $\mathfrak{N}(E)$ este o funcție foarte rapid crescătoare în raport cu energia.

Verificarea proprietăților termodinamice ale entropiei este o discuție logic necesară, deoarece Postulatul 3 (clasic sau cuantic) definește *entropia statistică*, care în limita termodinamică trebuie să aibă proprietățile fundamentale ale entropiei termodinamice¹².

Pentru a verifica proprietățile legate de temperatură și de cantitatea de căldură, se consideră un sistem compus $\mathfrak{S}_{ab} = \mathfrak{S}_a \cup \mathfrak{S}_b$, care este izolat și frontiera internă (dintre subsisteme) Σ_{ab} este *diatermă*, adică permite schimb de energie numai sub formă microscopică, fără variații de volum sau transfer de particule. Situația discutată este reprezentată schematic în figura (2.3).

Conform definiției condițiilor, volumele celor două subsisteme V_a și V_b sunt fixate, numerele de micro-sisteme conținute în cele două subsisteme N_a și N_b sunt fixate, dar energiile fiecărui subsistem E_a și E_b nu sunt constante, ci numai energia sistemului total $E = E_a + E_b + E_{int}$ este constantă (pentru că sistemul este izolat).

Prin ipoteză, frontiera internă este diatermă, astfel încât trebuie să se considere o interacție între cele două subsisteme (care este responsabilă de transferul microscopic de energie între subsisteme); totuși, pentru sisteme macroscopice se poate considera energia de interacție ca fiind *neglijabilă cantitativ* în raport cu energiile celor două subsisteme¹³ $E_{int} \ll E_a, E_b$. În aceste condiții energia sistemului total este aproximativ egală cu suma energiilor subsistemelor $E \approx E_a + E_b$, iar cele două subsisteme sunt cuasi-independente dinamic.

Dacă se pot considera subsistemele \mathfrak{S}_a și \mathfrak{S}_b ca fiind cuasi-independente, conform teoremei de convoluție [a se vedea relația (1.21) pentru cazul clasic și relația (1.60) pentru cazul

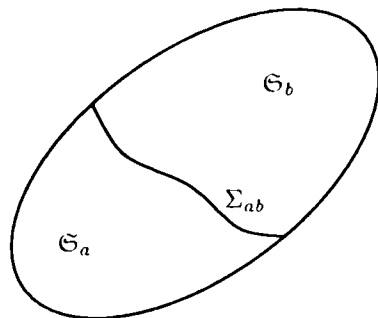


Figura 2.3: Reprezentarea schematică a sistemului compus.

¹²În discuția făcută după formularea Postulatului 3, s-a verificat numai aditivitatea entropiei pentru un sistem compus din subsisteme dinamice independente, dar s-a evidențiat că entropia termodinamică are proprietăți suplimentare, care vor trebui verificate.

¹³Energia de interacție poate fi considerată foarte mică față de energiile subsistemelor, dar existența acesteia este esențială din punct de vedere calitativ, pentru că asigură stabilirea echilibrului termic între cele două subsisteme. Din punct de vedere fizic se poate înțelege micimea energiei de interacție considerând că interacțiile microscopice au rază scurtă de acțiune; atunci, procesele de interacțiune între cele două subsisteme macroscopice implică numai micro-sistemele aflate în vecinătatea frontierei interne, iar numărul acestor micro-sisteme este considerabil mai mic decât numerele totale de micro-sisteme din fiecare subsistem.

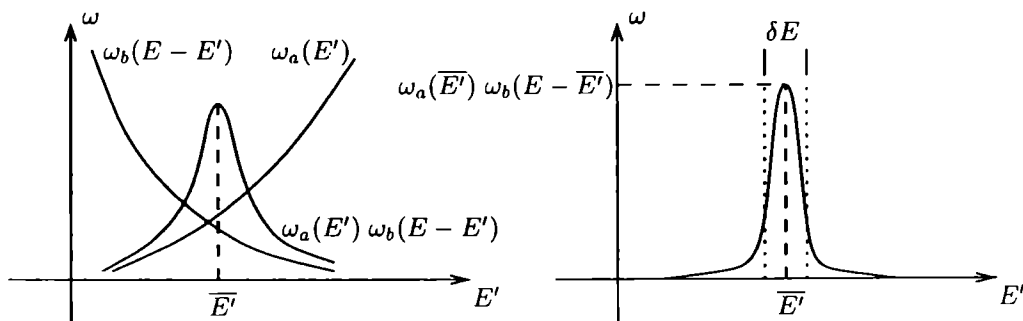


Figura 2.4: Graficele calitative ale densităților energetice de stări.

cuantic], densitatea energetică de stări a sistemului compus se scrie în forma

$$\omega_{ab}(E) = \int_0^E dE' \omega_a(E') \omega_b(E - E').$$

Datorită faptului că densitatea energetică de stări $\omega(E)$ este la limita termodinamică o funcție foarte rapid crescătoare, rezultă că integrandul integralei de convoluție este un produs dintre termenul $\omega_a(E')$, care este o funcție foarte rapid crescătoare și termenul $\omega_b(E - E')$, care este o funcție foarte rapid descrescătoare, în raport cu variabila de integrare E' ; atunci, integrandul $\omega_a(E') \omega_b(E - E')$ este o funcție cu un maxim foarte pronunțat la \bar{E}' și având lărgimea la semi-înălțime δE . În figura (2.4) sunt reprezentate calitativ graficele funcțiilor precedente.

Pe baza observațiilor anterioare se poate aproxima integrala de convoluție prin produsul dintre valoarea integrandului în punctul de maxim și lărgimea la semi-înălțime a graficului:

$$\omega_{ab}(E) \approx \omega_a(\bar{E}') \omega_b(E - \bar{E}') \delta E,$$

unde valoarea \bar{E}' corespunde maximului integrandului: $\omega_a(E') \omega_b(E - E')|_{E'=\bar{E}'} = \max$.

Maximul integrandului se determină, conform metodei generale din analiza matematică, prin anularea derivatei; totuși, este mai convenabil să se utilizeze condiția modificată.

Astfel, dacă $f(x)$ este o funcție continuă, care are un maxim în punctul \bar{x} , atunci condiția din care se determină maximul este anularea derivatei $f'(x)|_{x=\bar{x}} = 0$. Dacă în plus funcția este nenulă în maxim $f(\bar{x}) \neq 0$, anularea derivatei implică, de asemenea, anularea derivatei logaritmului funcției:

$$\frac{d}{dx} \ln f(x) \Big|_{x=\bar{x}} = \frac{f'(\bar{x})}{f(\bar{x})} = 0.$$

Această ultimă formă a condiției de maxim (anularea derivatei logaritmului) este convenabilă pentru funcții de tip produs.

În cazul studiat funcția care trebuie maximizată este integrandul convoluției, astfel încât condiția de maxim se poate scrie în forma

$$\frac{\partial}{\partial E'} \ln [\omega_a(E') \omega_b(E - E')] \Big|_{E'} = 0.$$

Datorită condiției de conservare a energiei $E_a + E_b = E$, derivata din membrul stâng al condiției de maximizare se poate scrie în forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E'} \ln [\omega_a(E') \omega_b(E - E')] \Big|_{E'} &= \frac{\partial \ln [\omega_a(E')]}{\partial E'} \Big|_{E'} + \frac{\partial \ln [\omega_b(E - E')]}{\partial E'} \Big|_{E'} \\ &= \frac{\partial \ln [\omega_a(E_a)]}{\partial E_a} \Big|_{E_a=\bar{E}'} - \frac{\partial \ln [\omega_b(E_b)]}{\partial E_b} \Big|_{E_b=E-\bar{E}'} \end{aligned}$$

astfel încât condiția de maxim devine

$$\frac{\partial \ln [\omega_a(E_a)]}{\partial E_a} \Big|_{E_a} = \frac{\partial \ln [\omega_b(E_b)]}{\partial E_b} \Big|_{E_b}$$

Rezultatul anterior are următoarea interpretare termodinamică: mărimea $\left. \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}}$ are valori egale pentru ambele subsisteme aflate în contact diaterm și în stări de echilibru termodinamic; pe de altă parte, conform proprietății fundamentale a temperaturii termodinamice, *temperatura* T este acea mărime specifică termodinamicii, care are valori egale pentru sisteme aflate în contact diaterm și la echilibru termodinamic. Atunci mărimea considerată anterior este o funcție de temperatura termodinamică

$$\left. \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = \varphi(T),$$

unde $\varphi(T)$ este o funcție universală (adică identică pentru toate sistemele).

Funcția $\varphi(T)$ se poate determina cu ajutorul următoarelor argumente.

i. Din relația precedentă, rezultă că derivarea se face la volum V și număr de particule N constante, astfel că se poate scrie egalitatea: $d \ln \omega(E)|_{V,N} = \varphi(T) dE$.

ii. Este mai convenabil să se adimensionalizeze relația anterioară; deoarece numerele de stări sunt mărimi adimensionale $[\mathfrak{N}] = [\mathcal{W}] = 1$, iar prin definiție densitatea energetică de stări este derivata numărului de stări în raport cu energia, rezultă că aceasta are dimensiunea $[\omega] = [\mathfrak{N}]/[E] = 1/[E]$. Pe de altă parte, în limita termodinamică este valabilă relația simplă între ω și \mathcal{W} : $\mathcal{W} \approx \omega \cdot \Delta E$ și cum nedeterminarea energiei ΔE este o constantă, rezultă egalitatea: $d \ln \mathcal{W} = d \ln \omega + d \ln \Delta E = d \ln \omega$; atunci, în relația fizică este preferabil să se utilizeze \mathcal{W} în locul lui ω , astfel că se poate scrie relația echivalentă

$$d \ln \mathcal{W}(E, \Delta E)|_{V,N} = \varphi(T) dE.$$

iii. Contactul dintre subsistemele \mathfrak{S}_a și \mathfrak{S}_b se face prin frontiera diatermă, ceea ce implică un schimb de energie între aceste subsisteme care este interpretabil termodinamic drept *căldură*: $dE|_{V,N} = \delta Q$; pe de altă parte, termodinamica afirmă că δQ este o formă Pfaff holonomă care are factorul integrand egal cu *inversul temperaturii*, iar diferențiala totală exactă rezultantă este *entropia termodinamică*: $dS = \frac{1}{T} \delta Q$.

Conform observațiilor termodinamice anterioare, în relația fizică considerată funcția $\varphi(T)$ este un factor integrand al căldurii: pentru a putea efectua ulterior analiza dimensională, se alege factorul integrand multiplicat cu o constantă: $\varphi(T) = \text{const.}/T$, iar relația fizică devine

$$d \ln \mathcal{W}(E, \Delta E)|_{V,N} = \varphi(T) dE = \frac{\text{const.}}{T} \delta Q = \text{const.} dS,$$

adică diferențiala logaritmului numărului de stări diferă de diferențiala entropiei numai printr-o constantă multiplicativă.

iv. Constanta de proporționalitate se determină (parțial) prin analiză dimensională:

- entropia are dimensiunea constantei Boltzmann, deci $[dS] = [k_B]$;

- numărul de stări este adimensional, deci $[d\mathcal{W}] = 1$;

atunci, constanta are dimensiunea fizică egală cu inversa dimensiunii constantei Boltzmann $[\text{const.}] = 1/[k_B]$ și se poate considera că este de forma: $\text{const.} = c/k_B$, unde c este o constantă numerică pură (adimensională). Alegerea valorii constantei numerice implică alegerea etalonului de temperatură; pentru cea mai simplă alegere $c = 1$ se obține scara Kelvin de temperatură¹⁴: $[T] = K$. Cu ajutorul alegerii precedente $\text{const.} = 1/k_B$, relația $S - \mathcal{W}$, devine $dS = k_B d \ln \mathcal{W}$, din care rezultă prin integrare $S = k_B \ln \mathcal{W} + S_0$, unde S_0 este o constantă.

v. În cazul sistemului cuantic numărul de stări este un întreg pozitiv $\mathcal{W} \geq 1$, de unde se obține $k_B \ln \mathcal{W} \geq 0$; dacă se impune condiția ca entropia să fie nenegativă (dar posibil nulă), $S \geq 0$, atunci din relația $S - \mathcal{W}$ rezultă că trebuie să se aleagă constanta S_0 nulă, rezultând relația

$$S = k_B \ln \mathcal{W},$$

care este formula Boltzmann micro-canonică¹⁵.

¹⁴ Afirmația este verificată prin consecințele sale asupra modelelor explicite simple.

¹⁵ În cazul sistemelor clasice nu se poate asigura a priori pozitivitatea numărului de stări \mathcal{W} și nici a entropiei; ca urmare, în acest caz alegerea constantei nule $S_0 = 0$ poate fi făcută numai din argumente de simplitate.

În concluzie, din discuția precedentă a rezultat că forma micro-canonică a formulei Boltzmann pentru entropie verifică proprietățile termodinamice ale entropiei care sunt legate de temperatură și de căldură; totuși, pentru a avea o verificare completă este necesar să se probeze încă două proprietăți ale entropiei: *aditivitatea pe subsisteme* și *caracterul non-descrescător pentru sistemul izolat*.

Pentru prima proprietate se utilizează faptul că pentru sistemul compus $\mathfrak{S}_{ab} = \mathfrak{S}_a \cup \mathfrak{S}_b$ densitatea energetică de stări, definită exact prin integrala de convoluție, se poate aproxima la echilibru termodinamic între subsistemele componente prin expresia

$$\omega_{ab}(E) = \int_0^E dE' \omega_a(E') \omega_b(E - E') \approx \omega_a(\overline{E}') \omega_b(E - \overline{E}') \delta E \equiv \omega_a(\overline{E}_a) \omega_b(\overline{E}_b) \delta E .$$

Utilizând forma a II-a a relației termodinamice fundamentale și lucrând în limita termodinamică se obține pentru entropia specifică a sistemului total expresia

$$\begin{aligned} s_{ab}(E/N, V/N) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S_{ab}(E, V, N)}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln \omega_{ab}(E, V, N)}{N} \\ &\approx \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln \omega_a(\overline{E}_a, V_a, N_a)}{N} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln \omega_b(\overline{E}_b, V_b, N_b)}{N} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln \delta E}{N} , \end{aligned}$$

unde $N = N_a + N_b$ este numărul total de micro-sisteme și $V = V_a + V_b$ este volumul total. La limita termodinamică logaritmiile densităților energetice de stări ale subsistemelor sunt proporționale cu numerele de particule ale subsistemului respectiv ($\ln \omega_i \propto N_i$ unde $i = a, b$), dar lărgimea maximului densității energetice de stări a sistemului compus este proporțională cu numărul total de particule ($\delta E \propto N$); atunci rezultă următoarele comportări asimptotice ale celor 3 termeni din expresia precedentă a entropiei specifice:

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln \omega_a(\overline{E}_a, V_a, N_a)}{N} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S_a(\overline{E}_a, V_a, N_a)}{N} \propto \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_a}{N} = \text{finit} , \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln \omega_b(\overline{E}_b, V_b, N_b)}{N} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S_b(\overline{E}_b, V_b, N_b)}{N} \propto \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_b}{N} = \text{finit} , \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k_B \ln \delta E}{N} &\propto \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln E}{N} = 0 . \end{aligned}$$

Conform rezultatelor precedente, primii doi termeni produc entropiile celor două subsisteme, iar ultimul termen dispare, astfel încât se obține (în limită termodinamică)

$$S_{ab} \stackrel{\text{LT}}{=} S_a + S_b ,$$

adică s-a verificat proprietatea *de aditivitate a entropiei (pe subsisteme)*.

Pentru ultima proprietate, se consideră că sistemul compus (care a fost definit în această secțiune) are inițial cele două subsisteme izolate și acestea se află fiecare într-o stare de echilibru termodinamic; dacă parametrii de stare inițiali ai subsistemelor sunt (E_a^0, V_a, N_a) și respectiv (E_b^0, V_b, N_b) , atunci pe baza proprietății de aditivitate a entropiei pe subsisteme (izolate), entropia inițială a sistemului total este

$$\begin{aligned} S_i &= S_a(E_a^0, V_a, N_a) + S_b(E_b^0, V_b, N_b) = k_B \ln \omega_a(E_a^0, V_a, N_a) + k_B \ln \omega_b(E_b^0, V_b, N_b) \\ &= k_B \ln [\omega_a(E_a^0, V_a, N_a) \omega_b(E_b^0, V_b, N_b)] . \end{aligned}$$

În continuare, se menține sistemul total în condiții de izolare, dar frontiera internă devine diatermă; atunci, se produce un proces (irreversibil) de evoluție spre o nouă stare de echilibru termodinamic a subsistemelor, care implică un transfer microscopic de energie, fără variații ale volumelor sau ale numerelor de micro-sisteme¹⁶. În starea finală (corespunzătoare echilibrului termodinamic între cele două subsisteme) parametrii de stare ai subsistemelor sunt $(\overline{E}_a, V_a, N_a)$ și $(\overline{E}_b, V_b, N_b)$, iar entropia sistemului total este $S_f = k_B \ln \omega_{ab}$. Trebuie să se observe că valorile energiilor finale ale subsistemelor $\overline{E}_a = \overline{E}'$ și $\overline{E}_b = E - \overline{E}'$

¹⁶În mod excepțional este posibil ca stările inițiale ale subsistemelor să fie compatibile cu starea finală de echilibru termodinamic comun, caz în care nu mai are loc evoluția macroscopică a sistemului.

corespund maximizării integrandului convoluției care definește densitatea energetică de stări a sistemului total ω_{ab} ; atunci, se poate face aproximația

$$\omega_{ab}(E) \approx \omega_a(\overline{E}') \omega_b(E - \overline{E}') \delta E = \omega_a(\overline{E}_a) \omega_b(\overline{E}_b) \delta E ,$$

iar entropia totală finală devine

$$S_f = k_B \ln [\omega_a(\overline{E}_a) \omega_b(\overline{E}_b) \delta E] \stackrel{\text{LT}}{=} k_B \ln [\omega_a(\overline{E}_a, V_a, N_a) \omega_b(\overline{E}_b, V_b, N_b)]$$

(ultima egalitate a fost obținută pe baza faptului că ultimul termen δE are contribuție neglijabilă în limită termodinamică, după cum s-a arătat la demonstrarea proprietății de aditivitate a entropiei sistemului compus; de asemenea, s-au explicitat dependențele în raport cu volumele și cu numerele de micro-sisteme).

Datorită faptului că mărimea $\omega_a(E', V_a, N_a) \omega_b(E - E', V_b, N_b)$ are maximumul la $\overline{E}_a = \overline{E}'$, respectiv $\overline{E}_b = E - \overline{E}'$, rezultă că entropia finală este egală cu maximumul posibil al entropiei (în condițiile când energia sistemului total $E_a + E_b = E$ este constantă); atunci este realizată condiția $S_f \geq S_i$, ceea ce implică următoarea proprietate: *entropia unui sistem izolat este nedescrescătoare*.

Concluzii termodinamice (rezultate din discuția precedentă).

i. S-a arătat că entropia statistică are la limita termodinamică proprietățile generale ale entropiei termodinamice.

ii. Relația termodinamică fundamentală se poate exprima prin una dintre cele trei forme exprimate în formulele (2.8) – (2.10), care implică utilizarea numerelor de stări $\mathfrak{N}(E; V, N)$, $\mathcal{W}(E, \Delta E; V, N)$ sau a densității energetice de stări $\omega(E; V, N)$; rezultatele sunt echivalente în limită termodinamică și constituie expresia *entropiei sistemului* ca funcție de energia E , volumul V (eventual) și numărul de micro-sisteme N ale sistemului termodinamic studiat: $S(E, V, N)$. Datorită faptului că ansamblul micro-canonice implică un sistem termodinamic izolat, energia sistemului este constantă, astfel că energia internă termodinamică se poate identifica cu energia mecanică $\mathcal{U} = E$. Atunci expresia anterioară a entropiei se interpretează ca *ecuație termodinamică fundamentală entropică* $S(E, V, N) = S(\mathcal{U}, V, N)$, care conține întreaga informație termodinamică asupra sistemului (adică se pot obține toate ecuațiile de stare termodinamice și toți coeficienții termodinamici prin operații de derivări ale acestei ecuații).

Conform rezultatelor generale ale termodinamicii¹⁷ forma diferențială entropică fundamentală (diferențiala entropiei exprimată prin variabilele sale naturale) este

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{\mathfrak{P}}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN ,$$

unde \mathfrak{P} este presiunea (dacă sistemul este de tip gaz)¹⁸, iar μ este potențialul chimic (dacă sistemul conține mai multe specii chimice, atunci apare o sumă cu termeni corespunzători fiecărei specii chimice).

Utilizând forma diferențială termodinamică, se obțin ecuațiile de stare termodinamice prin derivarea entropiei (ca ecuație termodinamică fundamentală entropică):

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} , \quad \frac{\mathfrak{P}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} , \quad - \frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} . \quad (2.11)$$

Este remarcabil că pentru deducerea rezultatelor termodinamice nu este necesar să se efectueze în mod explicit operațiile de mediere afirmate de către Postulatul 1 (fundamental); este suficient să se determine în limita termodinamică entropia (din logaritmul numerelor de stări sau a densității energetice de stări), iar apoi toate mărimile termodinamice se obțin prin derivări ale acestei entropii¹⁹.

¹⁷În Anexa (B) se prezintă succint principalele rezultate ale termodinamicii care au importanță pentru mecanica statistică.

¹⁸Dacă sistemul este de tip rețea, acest termen lipsește din forma diferențială.

¹⁹Mecanica statistică permite, în plus, calculul unor medii care nu sunt exprimate direct prin ecuații termodinamice de stare, iar atunci este necesară efectuarea operațiilor de mediere explicite.

2.3 Ansamblul statistic canonic

2.3.1 Formularea condițiilor canonice

Condițiile canonice prin definiție sunt asociate unui sistem termodinamic închis²⁰ și care este în contact cu un rezervor termic (termostat)²¹.

Conform formulării condițiilor canonice, este necesar să se definească explicit, din punct de vedere mecanic rezervorul termic \mathcal{R}_T .

Rezervorul termic este un sistem auxiliar, asociat sistemului studiat, care are o extensie mult mai mare decât extensia sistemului studiat; ca urmare, numărul gradelor de libertate dinamice ale rezervorului f_R este foarte mare în raport cu numărul de grade de libertate dinamice ale sistemului studiat f și în consecință, parametrii extensivi ai rezervorului \mathcal{R}_T sunt foarte mari față de parametrii corespondenți ai sistemului studiat \mathcal{S} : $E_R \gg E$, $V_R \gg V$, $N_R \gg N$.

Frontiera diatermă implică un transfer microscopic de energie între sistemul \mathcal{S} și rezervorul \mathcal{R}_T (fără variația parametrilor extensivi netermici - volumul și numărul de micro-sisteme).

Rezultatul esențial, datorat extensiei foarte mari a rezervorului în raport cu sistemul studiat, este că starea rezervorului este nemodificată de interacția cu sistemul \mathcal{S} . Într-adevăr, la variații ale energiei δE care sunt apreciabile pentru sistemul \mathcal{S} corespund variații $\delta E_R = -\delta E$ (se consideră că reuniunea celor două sisteme este un sistem izolat, astfel că energia totală se conservă) care sunt neglijabil de mici $\delta E_R \ll E_R$; în consecință, energia rezervorului este aproape constantă, iar volumul V_R și numărul de micro-sisteme N_R sunt riguros constante. Deoarece starea de echilibru a unui sistem termodinamic este determinată complet de valorile parametrilor săi extensivi, rezultă că starea rezervorului (aflat la echilibru termodinamic) nu este modificată de interacția cu sistemul studiat. Se observă că rezervorul se află aproximativ în condiții micro-canonic (pentru că $E_R \approx \text{constant}$, $V_R = \text{constant}$, $N_R = \text{constant}$) și are o temperatură bine determinată T_R .

Sistemul studiat \mathcal{S} fiind în contact cu rezervorul \mathcal{R}_T printr-o frontieră diatermă²², în condiții de echilibru termodinamic temperatura sistemului este egală cu temperatura rezervorului $T = T_R$. Din discuția anterioară, rezultă că sistemul aflat în condiții canonice are parametrii extensivi netermici constanți (cum sunt volumul V și numărul de micro-sisteme N), energia nu este constantă, dar fiind la echilibru termodinamic cu un rezervor termic, are temperatura constantă (impusă de rezervor).

Trebuie să se observe că rezervorul este un sistem auxiliar, care are numai rolul de a impune sistemului studiat o temperatură fixată, dar valorile explicite ale parametrilor săi extensivi (cum sunt E_R , V_R , N_R) și structura sa dinamică sunt fără importanță; atunci, va trebui ca în rezultatele asupra sistemului studiat să nu apară caracteristici dinamice ale rezervorului.

Conform Postulatului 1 (statistic) al mecanicii statistice (clasică sau cuantică), pentru a defini conceptual măsura de probabilitate a stării mixte asociate unui sistem aflat în condiții canonice, se utilizează ansamblul statistic canonic, definit astfel²³:

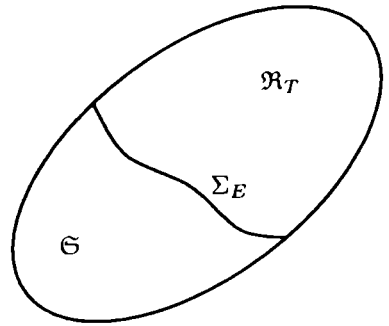


Figura 2.5: Reprezentarea sistemului aflat în condiții canonice.

²⁰ Prin definiție un sistem este închis, din punct de vedere termodinamic când numărul de micro-sisteme componente este constant (adică sistemul are frontiere impermeabile chimic).

²¹ Pentru a simplifica discuția se vor considera numai sisteme cu un singură specie de micro-sisteme și de asemenea, se vor neglija eventualele proprietăți suplimentare de tipul electric, magnetic, etc. (la fel ca în cazul micro-canonic). Trebuie însă să se observe că volumul este un parametru al sistemului numai atunci când micro-sistemele au grade de libertate de translație (adică sunt de tip gaz), dar pentru sisteme de tip rețea nu mai apare volumul; pentru a nu complica inutil notațiile se va include convențional volumul între parametrii macroscopici ai sistemului.

²² A se vedea definiția mecanică pentru frontiera diatermă, de la pagina 59.

²³ Definiția este particularizarea definiției generale pentru cazul când sistemul studiat se află în condiții canonice.

- se consideră un set format dintr-un număr foarte mare de sisteme identice – ca structură dinamică – cu sistemul studiat, care sunt independente între ele;
- toate sistemele se află în aceleași condiții canonice cu cele ale sistemului fizic (adică rezervoarele aflate în contact cu fiecare dintre sistemele ansamblului statistic au stări corespunzătoare temperaturii specificate T);
- fiecare dintre sistemele setului se află în una dintre stările microscopice posibile (permise de către condițiile externe).

Având definită măsura de probabilitate canonică, se poate deduce funcția de distribuție clasică $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; V, N)$, respectiv operatorul statistic cuantic $\hat{\rho}$ corespunzător stărilor mixte canonice, utilizând rezultatele ansamblului statistic micro-canonice (aplicate sistemului total, care este constituit din sistemul studiat și rezervor)²⁴.

2.3.2 Deducerea mărimilor statistice fundamentale

A. Cazul clasic

Se consideră sistemul total \mathfrak{T} , care este un sistem compus, constituit din sistemul studiat \mathfrak{S} împreună cu rezervorul termic \mathfrak{R}_T ; aceste două subsisteme sunt separate printr-o frontieră diatermă, iar acest sistem total $\mathfrak{T} = \mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_T$ este *izolat*.

Conform definiției anterioare rezultă următoarele proprietăți ale sistemului total.

1. Pentru sistemul \mathfrak{S} și pentru rezervorul \mathfrak{R}_T coordonatele canonice, spațiile fazelor și numerele infinitezimale de stări (în spațiul fazelor) sunt

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} &\longrightarrow (\mathbf{p}, \mathbf{q}), & \mathcal{X}, & & d\Gamma &= \frac{d^f \mathbf{p} d^f \mathbf{q}}{\mathcal{G}_N h^f}, \\ \mathfrak{R}_T &\longrightarrow (\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R), & \mathcal{X}_R, & & d\Gamma_R &= \frac{d^{f_R} \mathbf{p}_R d^{f_R} \mathbf{q}_R}{\mathcal{G}_{N_R} h^{f_R}}. \end{aligned}$$

Sistemul total \mathfrak{T} are coordonatele canonice $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R; \mathbf{q}, \mathbf{q}_R)$, spațiul fazelor este produsul direct al spațiilor de fază ale subsistemelor componente $\mathcal{X}_\tau = \mathcal{X} \times \mathcal{X}_R$ și numărul infinitezimal de stări se poate scrie în forma

$$d\Gamma_\tau = \frac{d^f \mathbf{p} d^{f_R} \mathbf{p}_R d^f \mathbf{q} d^{f_R} \mathbf{q}_R}{\mathcal{G}_\tau h^{f+f_R}} = \frac{d^f \mathbf{p} d^f \mathbf{q}}{\mathcal{G}_N h^f} \cdot \frac{d^{f_R} \mathbf{p}_R d^{f_R} \mathbf{q}_R}{\mathcal{G}_{N_R} h^{f_R}} = d\Gamma \cdot d\Gamma_R,$$

datorită proprietății de factorizare pe subsisteme $\mathcal{G}_\tau = \mathcal{G}_N \cdot \mathcal{G}_{N_R}$ (frontiera internă nu permite permutări între micro-sisteme ale sistemului \mathfrak{S} cu cele ale rezervorului \mathfrak{R}_T).

2. Hamiltonianul sistemului total este constituit în general din 3 termeni aditivi: hamiltonienii celor două subsisteme și hamiltonianul de interacție

$$\mathcal{H}_\tau(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) = \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \mathcal{H}_R(\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R) + \mathcal{H}_{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R).$$

Hamiltonianul de interacție poate fi considerat foarte mic în comparație cu hamiltonienii celor două subsisteme; trebuie să se observe că \mathcal{H}_{int} este neglijabil numai *cantitativ*, însă este esențial din punct de vedere calitativ, pentru că acest termen este responsabil de contactul între sistemul \mathfrak{S} și rezervorul \mathfrak{R}_T , fiind esențial pentru stabilirea echilibrului termodinamic între aceste două subsisteme²⁵. Conform discuției precedente se va neglija hamiltonianul de interacție, astfel că în acest caz hamiltonianul total se reduce la suma hamiltonienilor celor două subsisteme:

$$\mathcal{H}_\tau(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) \approx \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \mathcal{H}_R(\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R),$$

iar energiile (ca valori ale hamiltonienilor) sunt de asemenea aditive $E_\tau = E + E_R$.

²⁴ Deși deducerea mărimilor statistice fundamentale canonice cu ajutorul rezultatelor micro-canonice este intuitivă și recomandabilă din punct de vedere pedagogic, totuși există obiecții asupra generalității (mai ales în cazul cuantic); de aceea într-o tratare riguroasă funcția de distribuție și operatorul statistic canonice se postulează, iar apoi se verifică plauzibilitatea expresiilor prin consecințele corespunzătoare.

²⁵ Trebuie să se observe că, datorită extensiei mari a rezervorului față de sistemul studiat, hamiltonianul rezervorului este mare (în raport cu hamiltonianul sistemului) astfel încât se poate scrie setul de inegalități succesive: $\mathcal{H}_R \gg \mathcal{H} \gg \mathcal{H}_{\text{int}}$.

3. Sistemul total, fiind *izolat*, se află în *condiții micro-canonic*e și are următoarele valori ale parametrilor de stare:

- i. numerele de micro-sisteme conținute în fiecare subsistem component sunt constante: $N = \text{const.}$ și $N_R = \text{const.}$;
- ii. volumele ale fiecărui subsistem component sunt constante: $V = \text{const.}$ și $V_R = \text{const.}$;
- iii. energia totală este constantă, dar este cunoscută cu o imprecizie mică (notată ΔE): $E_\tau \approx E + E_R \in [E_t, E_t + \Delta E]$.

Conform relației micro-canonic (2.3), funcția de distribuție a sistemului total este

$$\rho_\tau(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) = \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E)} P_{E_\tau, \Delta E}(\mathcal{H}_\tau(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R)),$$

și are semnificație de densitate de probabilitate de localizare a punctului reprezentativ al stării sistemului în spațiul fazelor; adică, în mod explicit,

$$dw_\tau(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) = \rho_\tau(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) d\Gamma_\tau$$

este probabilitatea ca starea sistemului total \mathfrak{X} să aibă punctul reprezentativ (din spațiul fazelor \mathcal{X}_τ) în vecinătatea punctului care are coordonatele canonice $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R)$; această stare a sistemului compus implică atât starea sistemului studiat, cât și starea rezervorului.

4. Rezervorul \mathfrak{R}_T este un sistem auxiliar, iar stările microscopice ale acestui sistem sunt fără relevanță asupra rezultatelor interesante (mai mult, este de asemenea irrelevant modelul dinamic al rezervorului); atunci, este interesantă numai probabilitatea de localizare a punctului de fază al sistemului \mathfrak{S} , independent de starea rezervorului (aceasta se determină prin utilizarea teoremei de adunare a probabilităților, care implică integrarea pe spațiul fazelor rezervorului a probabilității sistemului compus)

$$\begin{aligned} dw(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \int_{\mathcal{X}_R} dw_\tau(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) = \int_{\mathcal{X}_R} \rho_\tau(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) d\Gamma_\tau \\ &= \int_{\mathcal{X}_R} \rho_\tau(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) d\Gamma_R d\Gamma'. \end{aligned}$$

Pe de altă parte, ultima expresie permite determinarea funcției de distribuție a sistemului \mathfrak{S} , conform relației generale

$$dw(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma'$$

atunci, funcția de distribuție a sistemului \mathfrak{S} este integrala funcției de distribuție a sistemului compus (micro-canonică) pe spațiul fazelor rezervorului

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \int_{\mathcal{X}_R} \rho_\tau(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) d\Gamma_R.$$

Pentru deducerea mărimii $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ se utilizează expresia funcției de distribuție micro-canonică a sistemului compus, unde se exprimă hamiltonianul total prin suma hamiltonienilor subsistemelor componente și se utilizează relația $P_{a,b}(x + x_0) = P_{a-x_0,b}(x)$, rezultând egalitățile succesive

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E)} \int_{\mathcal{X}_R} d\Gamma_R P_{E_\tau, \Delta E}(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \mathcal{H}_R(\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R)) \\ &= \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E)} \int_{\mathcal{X}_R} d\Gamma_R P_{E_\tau - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \Delta E}(\mathcal{H}_R(\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R)) \\ &= \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E)} \mathcal{W}_R(E_\tau - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \Delta E), \end{aligned}$$

unde, în ultima egalitate s-a obținut numărul de stări ale rezervorului care au valorile hamiltonianului (adică ale energiei) aflate în intervalul $[E_\tau - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), E_\tau - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \Delta E]$ datorită faptului că funcția $P_{E_\tau - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \Delta E}(\mathcal{H}_R(\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R))$ este nenulă (și egală cu unitatea) numai în intervalul specificat anterior.

5. Expresia anterioară a funcției de distribuție (ca raport de numere de stări ale rezervorului și ale sistemului compus) este un rezultat care nu ia în considerare proprietatea

rezervorului de a fi un sistem cu extensie foarte mare față de extensia sistemului studiat. Dacă se utilizează această proprietate, atunci *se poate efectua limita termodinamică pentru rezervor și a fortiori pentru sistemul compus*. În acest caz sistemul compus \mathfrak{T} este în condiții micro-canonicе, iar rezervorul \mathfrak{R}_T este în condiții cuasi-micro-canonicе, astfel încât sunt valabile relațiile (2.8):

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_T(E_T, V + V_R, N + N_R) &= k_B \ln \mathcal{W}_T(E_T, \Delta E; V + V_R, N + N_R) \\ \mathcal{S}_T(E_R, V_R, N_R) &\approx k_B \ln \mathcal{W}_R(E_R, \Delta E; V_R, N_R), \quad \text{unde } E_R = E_T - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \end{aligned}$$

Atunci, funcția de distribuție se exprimă în forma

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \approx \frac{\exp \{ \mathcal{S}_R(E_T - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), V_R, N_R) / k_B \}}{\exp \{ \mathcal{S}_T(E_T, V + V_R, N + N_R) / k_B \}}.$$

Datorită faptului că rezervorul are extensie foarte mare față de sistemul studiat, valoarea hamiltonianului sistemului studiat este foarte mică în raport cu energia totală $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \ll E_T$, astfel încât se poate aproxima entropia rezervorului prin dezvoltarea în serie Taylor de ordin inferior²⁶:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_R(E_T - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), V_R, N_R) &= \mathcal{S}_R(E_T, V_R, N_R) + \left(\frac{\partial \mathcal{S}_R}{\partial E_R} \right) \Big|_{E_T, V_R, N_R} [-\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})] \\ &\quad + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{S}_R}{\partial E_R^2} \right) \Big|_{E_T, V_R, N_R} [-\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})]^2 + \dots \end{aligned}$$

Derivatele entropiei în raport cu energia se calculează pe baza ecuațiilor de stare (2.11) și a definiției capacității calorice a rezervorului:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{S}_R}{\partial E_R} \right) \Big|_{E_T, V_R, N_R} &= \frac{1}{T_R} = \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 \mathcal{S}_R}{\partial E_R^2} \right) \Big|_{E_T, V_R, N_R} &= \frac{-1}{T_R^2} \left(\frac{\partial T_R}{\partial E_R} \right)_{V_R, N_R} = \frac{-1}{T_R^2} \frac{1}{\left(\frac{\partial E_R}{\partial T_R} \right)_{V_R, N_R}} = \frac{-1}{T^2 C_V^{(R)}}. \end{aligned}$$

Atunci, dezvoltarea entropiei în serie Taylor (explicitată în primele 2 ordine) este

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_R(E_T - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), V_R, N_R) &= \mathcal{S}_R(E_T, V_R, N_R) - \frac{1}{T} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \frac{-1}{2 T^2 C_V^{(R)}} \mathcal{H}^2(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \dots \\ &= \mathcal{S}_R(E_T, V_R, N_R) - \frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{T} \left[1 + \frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{2 T^2 C_V^{(R)}} + \dots \right]. \end{aligned}$$

Se poate face o estimare a termenilor succesivi din seria Taylor:

i. termenul de ordinul 0, $\mathcal{S}_R(E_T, V_R, N_R)$, este independent de starea sistemului \mathfrak{S} , iar ca ordin de mărime este proporțional cu N_R (deci foarte mare, față de N);

ii. termenul de ordinul 1, $-\frac{\mathcal{H}}{T}$, are ordinul de mărime egal cu numărul de micro-sisteme ale sistemului studiat ($\sim N$);

iii. termenul de ordinul 2 se estimează analog și rezultă: $-\frac{\mathcal{H}}{T} \frac{\mathcal{H}}{2 T C_V^{(R)}} \sim N \frac{N}{N_R} \ll N$,

adică este mult mai mic decât termenul de ordinul 1;

iv. pentru termenii de ordin superior ($n \geq 2$), se poate face următoarea estimare:

$\frac{1}{n!} \frac{\partial^n \mathcal{S}_R}{\partial E_R^n} \mathcal{H}^n \sim \frac{N^n}{N_R^{n-1}} = N \left(\frac{N}{N_R} \right)^{n-1} \ll N$, astfel că sunt neglijabili în raport cu primii termeni.

²⁶ Rezervorul are volumul V_R și numărul de micro-sisteme N_R constante, dar energia $\mathcal{H}_R = E_R$ nu este constantă.

Din estimarea anterioară rezultă că din seria Taylor trebuie reținuți numai primii 2 termeni (ordinul 0 și ordinul 1), termenii de ordin superior fiind neglijabili în limita rezervorului mare față de sistemul studiat ($N_R \gg N$), adică

$$S_R(E_\tau - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), V_R, N_R) \approx S_R(E_\tau, V_R, N_R) - \frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{T}.$$

Cu aproximarea precedentă a entropiei rezervorului, funcția de distribuție a sistemului studiat (aflat în condiții canonice) devine:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &\approx \frac{e^{\frac{1}{k_B} S_R(E_\tau - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), V_R, N_R)}}{e^{\frac{1}{k_B} S_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R)}} \\ &\approx e^{\frac{1}{k_B} [S_R(E_\tau, V_R, N_R) - \frac{1}{T} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})]} \cdot e^{-\frac{1}{k_B} S_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R)} \\ &= e^{\frac{1}{k_B} [S_R(E_\tau, V_R, N_R) - S_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R)]} \cdot e^{-\frac{1}{k_B T} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}. \end{aligned}$$

Se observă că prima exponențială $\exp \{ [S_R(E_\tau, V_R, N_R) - S_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R)] / k_B \}$ este independentă de starea sistemului \mathfrak{S} (adică este o constantă). Această mărime nu poate fi calculată în mod direct, pentru că acest calcul implică cunoașterea modelului dinamic al rezervorului, dar rezervorul este definit numai prin condițiile macroscopice. Pe de altă parte, nu este necesară calcularea directă a acestei mărimi, deoarece poate fi calculată în mod indirect numai în termeni de mărimi ale sistemului, pe baza condiției de normare:

-- se notează exponențiala constantă prin $1/Z$ (pentru concizia exprimării) și $\frac{1}{k_B T} \equiv \beta$, astfel că funcția de distribuție canonică se rescrie în forma

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}; \quad (2.12)$$

-- se utilizează condiția de normare a funcției de distribuție

$$\int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{Z} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} = 1.$$

Astfel, s-a obținut pentru mărimea Z expresia

$$Z(\beta, V, N) = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}, \quad (2.13)$$

care este numită în mecanica statistică *suma de stare canonică* sau *funcția de partiție canonică*²⁷.

6. În continuare se vor evidenția unele consecințe directe ale rezultatelor fundamentale ale ansamblului canonic clasic, exprimate prin relațiile (2.12) - (2.13).

i. Datorită dependenței parametrice a hamiltonianului de numărul micro-sistemelor N și eventual de volum V , aceste mărimi sunt variabile ale sumei de stare; în plus, Z este dependent de temperatura rezervorului prin intermediul mărimii β .

ii. Suma de stare are rol de constantă de normare a funcției de distribuție și se calculează numai prin utilizarea modelului dinamic al sistemului studiat (este o integrală pe spațiul fazelor a unei funcții de hamiltonianul sistemului); astfel nu este necesar să se utilizeze un model dinamic pentru rezervor (singura caracteristică a rezervorului este temperatura T).

iii. Valoarea medie a unei observabile dinamice (mai general, a unei funcții de coordonatele canonice ale sistemului) se calculează prin particularizarea Postulatului 1 (1.29) la cazul canonic

$$\langle A \rangle = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{Z} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} A(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (2.14)$$

²⁷Denumirile provin din faptul că Z este numită în limba germană *Zustandsumme* (= sumă de stare), în limba engleză *partition function* (= funcție de partiție), iar în limba franceză *somme statistique* (= sumă statistică).

iv. Prin metoda de deducere a funcției de distribuție canonică *nu s-a efectuat limita termodinamică pentru sistemul \mathfrak{S}* , ci s-a presupus numai că rezervorul are extensie foarte mare față de sistemul studiat (în mod implicit s-a efectuat limita termodinamică pentru rezervor); atunci, rezultatele canonice anterioare *sunt valabile inclusiv când sistemul \mathfrak{S} este mezosopic*²⁸, dar în acest ultim caz valorile medii nu au relevanță termodinamică, iar suma de stare Z depinde în plus de forma incintei (în general de condițiile spațiale limită ale sistemului).

v. Dacă se efectuează *limita termodinamică* a rezultatelor canonice (adică \mathfrak{S} este un sistem *macroscopic*), atunci suma de stare Z este independentă de condițiile la limită spațiale ale sistemului și valorile medii $\langle A \rangle$ au relevanță termodinamică (adică acestea reprezintă ecuații de stare în concordanță cu cerințele termodinamicii)²⁹.

B. Cazul cuantic

Metoda utilizată este similară cu cea din cazul clasic, dar apar unele complicații matematice datorate numai specificității mecanicii cuantice. Se consideră sistemul total \mathfrak{T} , constituit din sistemul studiat \mathfrak{S} și rezervorul termic \mathfrak{R}_T (separate printr-o frontieră diatermă), iar acest sistem total este *izolat* $\mathfrak{T} = \mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_T$.

Conform definiției anterioare rezultă următoarele proprietăți ale sistemului total.

1. Pentru sistemul \mathfrak{S} și pentru rezervorul \mathfrak{R}_T coordonatele de poziție și sub-spațiile Hilbert de stări sunt

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} &\longrightarrow (\mathbf{q}), & \mathfrak{H} &, \\ \mathfrak{R}_T &\longrightarrow (\mathbf{q}_R), & \mathfrak{H}_R &. \end{aligned}$$

Sistemul total \mathfrak{T} are coordonatele de poziție $(\mathbf{q}, \mathbf{q}_R)$, iar spațiul Hilbert al stărilor este produsul direct al sub-spațiilor Hilbert ale subsistemelor componente $\mathfrak{H}_T = \mathfrak{H} \otimes \mathfrak{H}_R$.

2. Hamiltonianul sistemului total este constituit în general din 3 termeni aditivi: hamiltonienii celor două subsisteme și hamiltonianul de interacție

$$\hat{H}_T = \hat{H} + \hat{H}_R + \hat{H}_{int},$$

unde \hat{H} este un operator în spațiul \mathfrak{H} , \hat{H}_R este un operator în spațiul \mathfrak{H}_R , iar \hat{H}_T și \hat{H}_{int} sunt operatori în spațiul \mathfrak{H}_T .

Hamiltonianul de interacție poate fi considerat foarte mic în comparație cu hamiltonienii celor două subsisteme³⁰; trebuie să se observe că \hat{H}_{int} este neglijabil numai *cantitativ*, însă este esențial din punct de vedere calitativ, pentru că acest termen este responsabil de contactul între sistemul \mathfrak{S} și rezervorul \mathfrak{R}_T , fiind esențial pentru stabilirea echilibrului termodinamic între aceste două subsisteme (la fel ca în cazul clasic). Conform discuției precedente se va neglija hamiltonianul de interacție, astfel că în acest caz hamiltonianul total se reduce la suma hamiltonienilor celor două subsisteme (care sunt operatori definiți în sub-spații Hilbert diferite): $\hat{H}_T \approx \hat{H} + \hat{H}_R$.

3. Pentru a construi baza energiei în spațiul Hilbert al sistemului total, se consideră inițial ecuațiile cu valori proprii ale energiilor sistemului \mathfrak{S} și ale rezervorului \mathfrak{R}_T

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}) &= E_{\alpha} \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}), \\ \hat{H}_R \psi_{\gamma\rho}^{(R)}(\mathbf{q}^{(R)}) &= E_{\gamma}^{(R)} \psi_{\gamma\rho}^{(R)}(\mathbf{q}^{(R)}); \end{aligned}$$

se observă că sistemul funcțiilor proprii $\{\psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q})\}_{\alpha,\nu}$ este o bază a spațiului Hilbert de stări \mathfrak{H} , iar sistemul funcțiilor proprii $\{\psi_{\gamma\rho}^{(R)}(\mathbf{q}^{(R)})\}_{\gamma,\rho}$ este o bază a spațiului Hilbert de stări \mathfrak{H}_R .

Pentru sistemul total ecuația cu valori proprii a energiei are forma

$$\hat{H}_T \Psi_n^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)}) = E_n^{(\tau)} \Psi_n^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)}).$$

²⁸Un sistem este *mezosopic* când conține un număr mic de micro-sisteme, uzual $N = 10 \div 1000$.

²⁹Existența limitei termodinamice pentru suma de stare canonică este demonstrată prin *teorema van Hove*, care este prezentată în Anexa E.

³⁰Adică operatorul hamiltonian de interacție are elemente de matrice mici între stările interesante fizic, în comparație cu elementele de matrice corespondente ale operatorilor hamiltonieni ai celor două subsisteme.

Hamiltonianul total, fiind o sumă de doi operatori care acționează în subspații Hilbert diferite, va avea funcțiile proprii egale cu produsul funcțiilor proprii ale subsistemelor

$$\Psi_{nr}^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)}) \equiv \Psi_{\alpha\nu, \gamma\rho}^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)}) = \psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q}) \cdot \psi_{\gamma\rho}^{(R)}(\mathbf{q}^{(R)}),$$

iar valorile proprii sunt suma valorilor proprii ale subsistemelor

$$E_n^\tau \equiv E_{\alpha\gamma}^{(\tau)} = E_\alpha + E_\gamma, \quad ,$$

indicele unei stări proprii a energiei sistemului total fiind $(nr) = (\alpha\nu, \gamma\rho)$; de asemenea, setul funcțiilor proprii $\{\Psi_{\alpha\nu, \gamma\rho}^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)})\}_{\alpha\nu, \gamma\rho}$ este o bază a spațiului Hilbert a stărilor sistemului total \mathfrak{H}_τ .

4. Sistemul total, fiind *izolat*, se află în *condiții micro-canonicе* și are următoarele valori ale parametrilor de stare:

- i. numerele de micro-sisteme conținute în fiecare subsistem component sunt constante: $N = \text{const.}$ și $N_R = \text{const.}$;
- ii. volumele ale fiecărui subsistem component sunt constante: $V = \text{const.}$ și $V_R = \text{const.}$;
- iii. sistemul total are una dintre valorile proprii ale energiei care este în vecinătatea valorii E_τ , având o imprecizie mică (notată ΔE): $E_{\alpha\gamma}^{(\tau)} \in [E_\tau, E_\tau + \Delta E]$.

Conform relației micro-canonicе (2.6), matricea statistică a sistemului total în baza energiei este diagonală și elementele de matrice diagonale sunt

$$\rho_{\alpha\gamma}^{(\tau)} = \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E)} P_{E_\tau, \Delta E}(E_{\alpha\gamma}^{(\tau)}) = \begin{cases} \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E)}, & \text{dacă } E_{\alpha\gamma}^{(\tau)} \in [E_\tau, E_\tau + \Delta E], \\ 0, & \text{dacă } E_{\alpha\gamma}^{(\tau)} \notin [E_\tau, E_\tau + \Delta E] \end{cases}$$

și are semnificație de probabilitate de apariție a stării proprii a energiei $\Psi_{\alpha\nu, \gamma\rho}^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)})$; această stare a sistemului compus înseamnă că starea sistemului studiat este $\psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q})$ și starea rezervorului este $\psi_{\gamma\rho}^{(R)}(\mathbf{q}^{(R)})$.

5. Rezervorul \mathfrak{R}_T este un sistem auxiliar, iar stările microscopice ale acestui sistem sunt fără relevanță asupra rezultatelor interesante (mai mult, este de asemenea irrelevant modelul dinamic al rezervorului); atunci, este interesantă numai probabilitatea de apariție a unei stări proprii a sistemului \mathfrak{S} , independent de starea rezervorului. Prin utilizarea teoremei de adunare a probabilităților, probabilitatea ca sistemul să se afle în una dintre stările proprii ale energiei corespunzătoare valorii E_α (independent de stările rezervorului) se obține adunând probabilitățile totale pentru toate stările posibile ale rezervorului

$$w_{\alpha\nu} = \sum_{\gamma\rho} \rho_{\alpha\gamma}^{(\tau)} = \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E)} \sum_{\substack{\gamma\rho \\ (E_\tau \leq E_\alpha + E_\gamma^{(R)} \leq E_\tau + \Delta E)}} 1 = \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E)} \mathcal{W}_R(E_\tau - E_\alpha, \Delta E),$$

unde ultima sumă este egală cu numărul de stări proprii ale rezervorului cu energia în vecinătatea valorii $E_\tau - E_\alpha$. Se observă că această probabilitate de apariție a unei stări proprii a energiei sistemului este egală cu elementul diagonal al matricii statistice corespunzător stării specificate.

6. Expresia anterioară a probabilității (ca raport de numere de stări ale rezervorului și ale sistemului compus) este un rezultat care nu ia în considerare proprietatea rezervorului de a fi un sistem cu extensie foarte mare față de extensia sistemului studiat. Dacă se utilizează această proprietate, atunci *se poate efectua limita termodinamică pentru rezervor și a fortiori pentru sistemul compus*. În acest caz sistemul compus \mathfrak{T} este în condiții micro-canonicе, iar rezervorul \mathfrak{R}_T este în condiții cuasi-micro-canonicе, astfel încât sunt valabile relațiile (2.8):

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R) &= k_B \ln \mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E; V + V_R, N + N_R), \\ \mathcal{S}_R(E_R, V_R, N_R) &\approx k_B \ln \mathcal{W}_R(E_R, \Delta E; V_R, N_R), \quad \text{unde } E_R = E_\tau - E_\alpha. \end{aligned}$$

Atunci, probabilitatea de apariție a unei stări proprii se exprimă în forma

$$w_{\alpha, \nu} \approx \frac{\exp \{ \mathcal{S}_R(E_\tau - E_\alpha, V_R, N_R) / k_B \}}{\exp \{ \mathcal{S}_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R) / k_B \}}.$$

Datorită faptului că rezervorul are extensie foarte mare față de sistemul studiat, valoarea energiei proprii a sistemului studiat este foarte mică în raport cu energia totală $E_\alpha \ll E_\tau$, astfel încât se poate aproxima entropia rezervorului prin dezvoltarea în serie Taylor de ordin inferior (la fel ca în cazul clasic):

$$\begin{aligned} S_R(E_\tau - E_\alpha, V_R, N_R) &= S_R(E_\tau, V_R, N_R) + \left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R} \right) \Big|_{E_\tau, V_R, N_R} [-E_\alpha] + \dots \\ &= S_R(E_\tau, V_R, N_R) - \frac{1}{T} E_\alpha + \dots \end{aligned}$$

În dezvoltarea anterioară s-a calculat derivata entropiei conform ecuațiilor termodinamice micro-canonică (2.11) și s-au omis termenii de ordine superioare ($n \geq 2$) pentru că aceștia sunt neglijabili când rezervorul este considerat cu o extensie foarte mare în comparație cu extensia sistemului studiat (argumentarea este similară cazului clasic, astfel că nu mai este necesară repetarea acesteia).

Cu aproximarea precedentă a entropiei rezervorului, probabilitatea de apariție a unei stări proprii a sistemului studiat (aflat în condiții canonice) devine:

$$\begin{aligned} w_{\alpha\nu} &\approx \frac{e^{\frac{1}{k_B} S_R(E_\tau - E_\alpha, V_R, N_R)}}{e^{\frac{1}{k_B} S_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R)}} \approx \frac{e^{\frac{1}{k_B} [S_R(E_\tau, V_R, N_R) - \frac{1}{T} E_\alpha]}}{e^{\frac{1}{k_B} S_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R)}} \\ &= e^{\frac{1}{k_B} [S_R(E_\tau, V_R, N_R) - S_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R)]} \cdot e^{-\frac{1}{k_B T} E_\alpha} \end{aligned}$$

Se observă că prima exponențială $\exp \{ [S_R(E_\tau, V_R, N_R) - S_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R)] / k_B \}$ este independentă de starea sistemului \mathfrak{S} (adică este o constantă). Această mărime nu poate fi calculată în mod direct, pentru că acest calcul implică cunoașterea modelului dinamic al rezervorului, dar rezervorul este definit numai prin condițiile macroscopice. Pe de altă parte, nu este necesară calcularea directă a acestei mărimi, deoarece aceasta poate fi calculată în mod indirect *numai în termeni de mărimi ale sistemului*, pe baza condiției de normare a probabilității:

– se notează exponențiala constantă prin $1/Z$ (pentru concizia exprimării) și se utilizează notația consacrată $\frac{1}{k_B T} \equiv \beta$, astfel încât *probabilitatea canonică de apariție a stărilor proprii (pure)* se rescrie în forma

$$w_{\alpha\nu} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\alpha};$$

– se utilizează condiția de normare a probabilității

$$\sum_{\alpha, \nu} w_{\alpha\nu} = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{Z} \sum_{\alpha, \nu} e^{-\beta E_\alpha} = 1.$$

Astfel, s-a obținut pentru mărimea Z expresia

$$Z(\beta, V, N) = \sum_{\alpha, \nu} e^{-\beta E_\alpha} = \sum_{\alpha} g_\alpha e^{-\beta E_\alpha}, \quad (2.15)$$

(în ultima formă se sumează numai pe nivelele de energii proprii, luând în considerare degenerările acestor nivele) care este numită în mecanica statistică *suma de stare canonică* sau *funcția de partiție canonică*, în mod similar cu cazul clasic.

7. Având determinată probabilitatea de apariție a stărilor proprii ale energiei (care sunt stări pure), pe baza relației (1.67), exprimată cu ajutorul proiectoarelor $\hat{P}_{\alpha\nu}$ pe respectivele stări, se obține operatorul statistic canonic în următoarea formă

$$\hat{\rho} = \sum_{\alpha, \nu} w_{\alpha\nu} \hat{P}_{\alpha\nu} = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha, \nu} e^{-\beta E_\alpha} \hat{P}_{\alpha\nu}.$$

Pe baza rezultatului anterior, *operatorul statistic canonic* se scrie într-o formă condensată prin utilizarea *reprezentării spectrale a operatorului* $e^{-\beta \hat{H}}$, conform relației (1.42)

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}. \quad (2.16a)$$

Este important să se observe că pe baza condiției (1.68) suma de stare canonică se poate exprima în forma operatorială

$$\text{Sp}\{\hat{\rho}\} = 1 \implies Z = \text{Sp}\{e^{-\beta\hat{H}}\}. \quad (2.16b)$$

8. În continuare se vor evidenția unele consecințe directe ale rezultatelor fundamentale ale ansamblului canonic cuantic, exprimate prin relațiile (2.16), în mod similar cazului clasic.

i. Datorită dependenței parametrice a hamiltonianului de numărul micro-sistemelor N și eventual de volum V , aceste mărimi sunt variabile ale sumei de stare; în plus, Z este dependent de temperatura rezervorului prin intermediul mărimii β .

ii. Suma de stare are rol de constantă de normare a probabilității și se calculează numai prin utilizarea modelului dinamic al sistemului studiat (este o urmă pe spațiul Hilbert al stărilor a unei funcții de hamiltonianul sistemului); astfel nu este necesar să se utilizeze un model dinamic pentru rezervor (singura caracteristică a rezervorului este temperatura T).

iii. Valoarea medie a unei observabile dinamice (mai general, a unui operator definit în spațiul Hilbert al stărilor sistemului) se calculează prin particularizarea Postulatului 1 (1.66) la cazul canonic

$$\langle A \rangle = \text{Sp}\{\hat{\rho} \cdot \hat{A}\} = \frac{1}{Z} \text{Sp}\{e^{-\beta\hat{H}} \cdot \hat{A}\} = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha,\nu} e^{-\beta E_\alpha} A_{\alpha\nu,\alpha\nu}. \quad (2.17)$$

iv. Prin metoda de deducere a funcției de distribuție canonică nu s-a efectuat limita termodinamică pentru sistemul \mathfrak{S} , ci s-a presupus numai că rezervorul are extensie foarte mare față de sistemul studiat (în mod implicit s-a efectuat limita termodinamică pentru rezervor); atunci, rezultatele canonice anterioare sunt valabile inclusiv când sistemul \mathfrak{S} este mezosopic, dar în acest ultim caz valorile medii nu au relevanță termodinamică, iar suma de stare Z depinde în plus de forma incintei (în general de condițiile spațiale limită ale sistemului).

v. Dacă se efectuează limita termodinamică a rezultatelor canonice (adică \mathfrak{S} este un sistem macroscopic), atunci suma de stare Z este independentă de condițiile la limită spațiale ale sistemului și valorile medii $\langle A \rangle$ au relevanță termodinamică (adică acestea reprezintă ecuații de stare în concordanță cu cerințele termodinamicii)³¹.

Concluzii. Din compararea rezultatelor clasice și cuantice se observă similitudini formale între mărimile statistice, deși metodele matematice utilizate de cele două tipuri de mecanici sunt diferite; astfel

hamiltonianului clasic $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ îi corespunde operatorul hamiltonian cuantic \hat{H} ,

funcției de distribuție clasice $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}/Z$ îi corespunde operatorul statistic cuantic $\hat{\rho} = e^{-\beta\hat{H}}/Z$,

- integralelor în spațiul fazelor clasice $\int_{\mathcal{X}} d\Gamma \dots$ le corespund urme în spațiul Hilbert al stărilor cuantice $\text{Sp}\{\dots\}$.

Pentru a putea efectua unele raționamente simultan pentru ambele tipuri de situații (clasice și cuantice) este convenabil să se utilizeze notația comună (1.75) prin care suma de stare, reprezentată prin relația clasică (2.13) și respectiv prin relația cuantică (2.16) se scrie în forma simbolică

$$Z = \text{Tr}\{e^{-\beta H}\}, \quad (2.18a)$$

funcția de distribuție reprezentată prin relația clasică (2.12) și respectiv operatorul statistic reprezentat prin relația cuantică (2.15) se scrie în forma simbolică

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H}, \quad (2.18b)$$

iar media canonică, reprezentată prin relația clasică (2.13) și respectiv prin relația cuantică (2.16) se scrie în forma simbolică

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}\{e^{-\beta H} A\}, \quad (2.18c)$$

unde H și A reprezintă fie mărimea clasică, fie cea cuantică.

³¹ Existența limitei termodinamice pentru suma de stare și pentru valorile medii canonice este o problemă foarte dificilă din punct de vedere matematic (mai dificilă decât în cazurile clasice corespondente).

2.3.3 Relația termodinamică fundamentală

Observații preliminare. Sistemul este *macroscopic* (adică se presupune efectuată limita termodinamică în toate mediile statistice care caracterizează acest sistem) și se află în condiții canonice, adică acest sistem este în contact diaterm cu un rezervor termic, care determină temperatura T și are fixate valorile parametrilor extensivi netermici: volumul V , numărul de micro-sisteme N și eventual alți parametrii (cum ar fi, de exemplu, momentul electric dipolar sau momentul magnetic dipolar); pentru o exprimare succintă și generală se va considera că sistemul are r parametri extensivi netermici independenți și aceștia vor fi notați $\{X_1 = V, X_2 = N, \dots, X_r\} \equiv \{X\}$. Atunci parametrii termodinamici naturali ai sistemului aflat în condiții canonice sunt temperatura și setul extensivilor netermici $(T, \{X\})$.

Pe de altă parte mărimile statistice canonice (cum sunt funcția de distribuție, respectiv operatorul statistic ρ și suma de stare Z) au dependența de temperatură numai prin intermediul mărimii $\beta = 1/(k_B T)$, astfel încât este mai convenabil să se utilizeze ca variabile *inversul temperaturii și setul extensivilor netermici*: $(1/T, \{X\})$. În termodinamică³² se arată că utilizarea setului de mărimi specificate anterior pentru a descrie stările termodinamice ale sistemului constituie o *reprezentare termodinamică entropică*, iar potențialul termodinamic (entropic) corespunzător este *funcția Massieu*, definită ca transformata Legendre a entropiei pe gradul termic

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, \{X\}\right) \equiv S - \frac{1}{T} U. \quad (2.19a)$$

Conform definiției, funcția Massieu are următoarele proprietăți:

- i. este legată de energia liberă (care este potențialul energetic corespondent) prin relația $\Psi = -\mathcal{F}/T$;
- ii. are forma diferențială

$$d\Psi = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{j=1}^r \frac{P_j}{T} dX_j, \quad (2.19b)$$

unde P_j este parametrul de stare termodinamic intensiv conjugat energetic parametrului extensiv netermic X_j ³³.

Pentru gradul volumic $X_1 = V$ și intensivul conjugat este opusul *presiunii* $P_1 = -\mathfrak{P}$, iar pentru gradul chimic $X_2 = N$ și intensivul conjugat este *potențialul chimic* μ . Dacă se consideră, la fel ca în cazul micro-canonice, că sistemul are numai gradele termic, volumic și chimic, atunci forma diferențială a funcției Massieu este

$$d\Psi = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\mathfrak{P}}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN.$$

Prin împărțirea formei diferențiale cu constanta Boltzmann se obține *forma diferențială a*

³²În Anexa B se prezintă în mod succint principalele noțiuni de termodinamică necesare pentru înțelegerea mecanicii statistice.

³³Prin definiție, forma diferențială termodinamică fundamentală (energetică) este

$$dU = T dS + \sum_{i=1}^r P_i dX_i,$$

primul termen $T dS = \mathfrak{d}Q$ fiind căldura infinitesimală, iar fiecare termen din suma pe gradele de libertate netermice $P_j dX_j = \mathfrak{d}\mathcal{L}_j$ este lucrul infinitesimal pe acel grad de libertate.

Prin inversare se obține forma diferențială entropică

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_{j=1}^r \frac{P_j}{T} dX_j,$$

de unde rezultă forma diferențială a funcției Massieu

$$d\Psi = dS - d\left(\frac{1}{T} U\right),$$

adică, după efectuarea simplificărilor banale, se obține relația (2.19b).

funcției Massieu dimensionalizate³⁴

$$d\frac{\Psi}{k_B} = -U d\beta - \sum_{j=1}^r \beta P_j dX_j, \quad (2.19c)$$

sau în cazul particular al sistemului cu 3 grade de libertate termodinamice (termic, volumic și chimic)

$$d\frac{\Psi}{k_B} = -U d\beta + \beta \mathfrak{P} dV - \beta \mu dN.$$

Pentru a defini statistic parametrii termodinamici intensivi netermici P_j , se observă că *energia internă este media statistică a hamiltonianului*

$$U = \langle H \rangle, \quad (2.20a)$$

iar pe de altă parte, parametrul intensiv P_j este derivata energiei interne în raport cu extensivul conjugat $P_j = \partial U / \partial X_j$, după cum rezultă din forma diferențială termodinamică fundamentală; atunci, observând că hamiltonianul depinde parametric de condițiile externe (adică de parametrii extensivi X_j), se definesc *parametrii intensivi netermici ca fiind egali cu mediile statistice ale derivatelor hamiltonianului în raport cu extensivii conjugăți*³⁵

$$P_j = \left\langle \frac{\partial H}{\partial X_j} \right\rangle. \quad (2.20b)$$

În particular, presiunea și potențialul chimic au următoarele definiții statistice:

$$\mathfrak{P} = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle, \quad \mu = \left\langle \frac{\partial H}{\partial N} \right\rangle.$$

Deducerea relației dintre potențialul termodinamic și suma de stare statistică (relația termodinamică fundamentală) se obține prin utilizarea postulatului 3 (al entropiei), care este exprimat clasic prin relația (1.31) și cuantic prin relația (1.74), particularizat pentru cazul canonic; cu ajutorul relației canonice generale [clasică-cuantică] (2.18b) se obține $\ln \rho = -\ln Z - \beta H$, astfel că rezultă egalitățile

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \langle (-\ln Z - \beta H) \rangle = k_B \ln Z + \frac{1}{T} \langle H \rangle,$$

(s-au utilizat proprietăți fundamentale ale operației de mediere: media unei constante este egală cu constanta respectivă și media unei sume este egală cu suma mediilor). În continuare, pe baza definiției energiei interne (2.20a) și a funcției Massieu (2.19a), se obține la limita termodinamică

$$\ln Z = \frac{1}{k_B} \left(S - \frac{1}{T} U \right) = \frac{\Psi}{k_B},$$

adică *logaritmul sumei de stare canonice (la limita termodinamică) este egal cu funcția Massieu dimensionalizată*

$$\ln Z(\beta, \{X\}) \stackrel{\text{LT}}{=} \frac{\Psi}{k_B}(\beta, \{X\}), \quad (2.21)$$

care este *relația termodinamică fundamentală a ansamblului statistic canonic*³⁶.

Relația precedentă se poate verifica utilizând expresiile formale ale sumei de stare canonice (2.18a), ale mediei canonice (2.18c) și definițiile statistice ale energiei interne și ale

³⁴ Entropia are aceeași dimensionalitate fizică cu constanta Boltzmann, astfel că funcția Massieu, care este transformata Legendre a entropiei, are aceeași dimensionalitate.

³⁵ Dacă se formulează modele în care hamiltonianul nu este o funcție derivabilă în raport cu unii dintre parametrii extensivi netermici, atunci definiția (2.20b) nu poate fi aplicată în mod direct; în aceste condiții parametrii intensivi conjugăți se obțin prin derivări ale logaritmului sumei de stare, așa cum se arată în textul principal.

³⁶ Datorită faptului că funcția Massieu este legată în mod direct de suma de stare canonică, aceasta este numită, de asemenea, *potențial canonic*.

parametrilor intensivi (2.20); atunci se obțin următoarele expresii termodinamice ale derivatelor logaritmului sumei de stare:

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \} = -\frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H} (-H) \} = -\langle H \rangle = -U,$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial X_j} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial X_j} \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \} = -\frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H} \left(-\beta \frac{\partial H}{\partial X_j} \right) \right\} = -\beta \left\langle \frac{\partial H}{\partial X_j} \right\rangle = -\beta P_j;$$

în consecință, diferențiala formală a logaritmului sumei de stare se poate exprima cu ajutorul ecuațiilor termodinamice de stare, obținându-se diferențiala funcției Massieu, conform relației (2.19c)

$$d \ln Z(\beta, \{X\}) = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \sum_{j=1}^r \frac{\partial \ln Z}{\partial X_j} dX_j = -U d\beta - \sum_{j=1}^r \beta P_j dX_j = d \frac{\Psi}{k_B}(\beta, \{X\}).$$

Deoarece logaritmul sumei de stare canonice și funcția Massieu adimensionalizată au diferențiale egale, rezultă că cele două mărimi diferă numai printr-o constantă aditivă, care este notată C : $\ln Z = \Psi/k_B + C$; pe de altă parte, potențialele termodinamice sunt utilizate pentru a deduce ecuațiile termodinamice de stare prin operații de derivare, astfel că aceste potențiale sunt determinate util numai până la o constantă aditivă arbitrară și în consecință, constanta C se poate alege cu valoare nulă, obținându-se în final egalitatea $\ln Z = \Psi/k_B$, adică s-a verificat relația termodinamică fundamentală a ansamblului statistic canonic³⁷.

Consecințe termodinamice. Deoarece orice potențial termodinamic, exprimat în variabilele sale naturale, conține întreaga informație termodinamică asupra sistemului (adică prin operații de derivare ale potențialului față de variabilele sale se obțin toate ecuațiile termodinamice de stare ale sistemului), din relația termodinamică fundamentală a ansamblului statistic canonic, rezultă că suma de stare canonică (mai exact, logaritmul sumei de stare evaluat la limita termodinamică) conține toată informația termodinamică asupra sistemului microscopic.

Dacă s-a obținut logaritmul sumei de stare canonică (la limita termodinamică), atunci identificând această ultimă mărime cu funcția Massieu (adimensionalizată) se poate utiliza forma diferențială (2.19c) și se obțin ecuațiile termodinamice de stare

$$U(\beta, \{X\}) = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{\{X\}},$$

$$\beta P_j(\beta, \{X\}) = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X_j} \right)_{\beta, \{X\}'};$$

în particular, presiunea și potențialul chimic se determină din relațiile

$$\beta \mathfrak{P} = \frac{\partial \ln Z}{\partial V}, \quad -\beta \mu = \frac{\partial \ln Z}{\partial N}.$$

Este remarcabil că pentru deducerea rezultatelor termodinamice nu este necesar să se efectueze în mod explicit operațiile de mediere afirmate de către Postulatul 1 (fundamental); este suficient să se determine în limita termodinamică logaritmul sumei de stare canonice, iar apoi toate mărimile termodinamice se obțin prin derivări ale acestei mărimi³⁸.

2.3.4 Fluctuațiile de energie canonice

Observații preliminare. Se consideră un sistem \mathfrak{S} (mezoscopic sau microscopic) care se află în contact diaterm cu un rezervor termic \mathfrak{R}_T . Atunci, sistemul \mathfrak{S} are parametrii extensivi netermici $\{X_j\}_{j=1, \dots, r}$ *constanți* (printre aceștia sunt numărul de particule N și

³⁷Dacă se lucrează în varianta energetică, atunci relația termodinamică fundamentală a ansamblului statistic canonic este $\mathcal{F}(T, \{X\}) = -T\Psi = -k_B T \ln Z$.

³⁸Mecanica statistică permite, în plus, calculul unor medii care nu sunt exprimate direct prin ecuații termodinamice de stare, iar atunci este necesară efectuarea operațiilor de mediere explicite.

eventual volumul V – dacă sistemul este de tip gaz) și temperatura T constantă; datorită frontierei diaterme dintre sistemul \mathfrak{S} și rezervorul \mathfrak{R}_T , energia sistemului E nu este constantă, ci are valori aleatoare care implică fluctuații în jurul valorii medii (în situația când sistemul se află în stare de echilibru, definită prin valori medii atemporale).

Pentru caracterizarea unei mărimi aleatoare, cum este energia unui sistem aflat în condiții canonice, se utilizează în primul rând următoarele mărimi caracteristice:

- i. valoarea medie $\langle E \rangle = \langle H \rangle$;
- ii. fluctuația absolută (momentană) față de valoarea medie $\Delta E \equiv E - \langle E \rangle$;
- iii. abaterea pătratică medie (absolută) $\langle (\Delta E)^2 \rangle \equiv \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$;
- iv. fluctuația relativă (față de valoarea medie) $\mathfrak{F}(E) \equiv \frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle}$.

Deducerea fluctuației relative de energie. Se va face în mod formal (simultan pentru cazurile clasic și cuantic) pe baza expresiei (2.18a) pentru suma de stare și (2.18c) pentru media unei observabile³⁹. Astfel, procedând în mod analog cu operația de derivare a logaritmului sumei de stare efectuată în secțiunea precedentă (dar acum nu se mai presupune efectuată în prealabil limita termodinamică) se obține pentru prima derivată în raport cu parametrul β

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H} H \} = -\langle E \rangle .$$

Derivata a doua conduce la doi termeni:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 ;$$

Prin explicitarea sumei de stare, cu expresia formală (2.18a), pentru primul termen se obține

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H} (-H)^2 \} = \langle E^2 \rangle ,$$

iar cel de al doilea este egal cu $\langle E \rangle^2$, conform rezultatului anterior; atunci rezultă că derivata a doua a logaritmului sumei de stare în raport cu parametrul β este egală cu abaterea pătratică medie a energiei

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle (\Delta E)^2 \rangle ;$$

dar, pe de altă parte, luând în considerare rezultatele anterioare, mărimea precedentă se poate exprima în forma

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} ,$$

astfel încât abaterea pătratică medie a energiei se exprimă în termeni de derivata energiei medii

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} .$$

În final, cu ajutorul rezultatului anterior fluctuația relativă de energie se exprimă în forma

$$\mathfrak{F}(E) = \frac{1}{\langle E \rangle} \sqrt{-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}} . \quad (2.22)$$

³⁹Expresia sumei de stare (2.18a) și expresia mediei (2.18c) corespunzătoare ansamblului statistic canonic (clasic sau cuantic) nu implică efectuarea limitei termodinamică.

Fluctuațiile de energie la limita termodinamică. Dacă sistemul studiat este macroscopic, expresia anterioară a fluctuației de energie se poate exprima prin mărimi termodinamice:

i. energia medie este energia internă, care este proporțională cu numărul de micro-sisteme

$$\langle E \rangle = U \sim N ;$$

ii. derivata energiei medii este legată direct de capacitatea calorică⁴⁰, care este de asemenea proporțională cu numărul de micro-sisteme

$$-\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial U}{\partial T} \frac{1}{\frac{\partial 1/(k_B T)}{\partial T}} = k_B T^2 C_{\{X\}} \sim N .$$

Pe baza proprietăților evidențiate anterior, fluctuația relativă de energie, la limita termodinamică, are expresia

$$\mathfrak{F}(E) = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_{\{X\}}}}{U} . \quad (2.23)$$

Relația (2.23) are următoarele consecințe importante.

1. Datorită faptului că la limita termodinamică ($N \gg 1$) atât energia internă, cât și capacitatea calorică sunt proporționale cu numărul de micro-sisteme, se obține pentru fluctuația relativă de energie

$$\mathfrak{F}(E) \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 ,$$

adică *fluctuațiile de energie sunt neglijabile la limita termodinamică*. În figura 2.6 este reprezentată calitativ densitatea de probabilitate pentru apariția diferitelor valori ale energiei $f(E)$, care este definită astfel: probabilitatea ca energia sistemului să aibă valoarea în intervalul infinitesimal $(E, E + dE)$ este $dw(E) = f(E) dE$. Se observă că funcția $f(E)$ are un maxim ascuțit la valoarea medie a energiei (care este valoarea cea mai probabilă) $E_{mp} \approx \langle E \rangle$, iar pentru valori mai îndepărtate de această valoare medie densitatea de probabilitate este neglijabil de mică. Situația aceasta implică o valoare a energiei cuasi-determinată; ca urmare, sistemul macroscopic aflat în condiții canonice se comportă ca și cum ar avea o energie fixată, ceea ce implică *echivalența rezultatelor termodinamice obținute cu ansamblul statistic micro-canonice și cel canonic*.

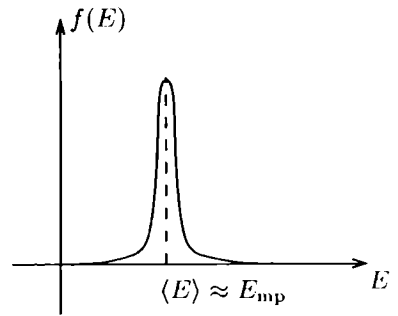


Figura 2.6: Distribuția de probabilitate pentru energie.

2. Trebuie să se observe că pentru sisteme mezoscopice (când nu se efectuează limita termodinamică) pot exista fluctuații de energie apreciabile, adică distribuția de probabilitate de apariție a diferitelor valori ale energiei nu mai are un maxim ascuțit; de aceea, pentru sisteme mezoscopice mărimile termodinamice au semnificație limitată și rezultatele canonice nu mai sunt echivalente cu cele micro-canonice.

3. Prin definiție, abaterea pătratică medie a energiei $\langle (\Delta E)^2 \rangle$ este o mărime pozitivă: atunci, rezultă

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = k_B T^2 C_{\{X\}} > 0 ,$$

adică $C_{\{X\}} > 0$, ceea ce înseamnă justificarea pe cale statistică a unei condiții de stabilitate a echilibrului termodinamic.

⁴⁰În cadrul termodinamicii se arată că derivata energiei interne, ca funcție de temperatură și de parametrii extensivi netermici (adică ecuația calorică de stare), în raport cu temperatura este egală cu capacitatea calorică la parametrii extensivi netermici constanți $C_{\{X\}} = (\partial U / \partial T)_{\{X\}}$.

2.3.5 Proprietăți generale ale sumei de stare canonică

1. Relația $Z - \omega$

Lemă: între suma de stare canonică $Z(\beta)$ și densitatea de stări (utilizată în formalismul micro-canonic) $\omega(E)$ există următoarea relație⁴¹

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \omega(E), \quad (2.24)$$

această relație fiind valabilă în ambele cazuri, atât pentru sisteme clasice, cât și pentru sisteme cuantice.

Demonstrație:

- a. Cazul clasic:

Densitatea energetică de stări se poate reprezenta formal ca o integrală a funcției Dirac pe spațiul fazelor, conform relației (1.20)

$$\omega(E) = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H});$$

iar suma de stare canonică este dată de relația (2.13)

$$Z(\beta) = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}}.$$

Pe de altă parte, considerând că energia sistemului este nenegativă (adică limita inferioară a energiei este nulă $E \geq 0$), este valabilă identitatea

$$\int_0^{\infty} dE \delta(E - E_0) = 1, \quad \forall E_0 \in \mathbb{R}_+;$$

atunci, se introduce identitatea precedentă în expresia sumei de stare canonică, se inversează ordinea integrărilor și rezultă egalitățile

$$Z(\beta) = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}} \int_0^{\infty} dE \delta(E - \mathcal{H}) = \int_0^{\infty} dE \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}} \delta(E - \mathcal{H}).$$

Apoi se utilizează următoarea proprietate a funcției Dirac

$$e^{-\beta \mathcal{H}} \delta(E - \mathcal{H}) = e^{-\beta E} \delta(E - \mathcal{H}),$$

din care rezultă că suma de stare canonică devine

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}) = \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \omega(E),$$

unde pentru ultima egalitate s-a utilizat definiția densității energetice de stări.

- b. Cazul cuantic se tratează în mod asemănător cazului clasic.

Densitatea energetică de stări se poate reprezenta formal ca o sumă după stările proprii ale energiei a funcției Dirac, conform relației (1.59)

$$\omega(E) = \sum_{\alpha, \nu} \delta(E - E_{\alpha});$$

iar suma de stare canonică este dată de relația (2.15)

$$Z(\beta) = \sum_{\alpha, \nu} e^{-\beta E_{\alpha}}.$$

Pe de altă parte, considerând că energia sistemului este nenegativă (adică energia stării fundamentale este nulă $E \geq 0$), este valabilă identitatea

$$\int_0^{\infty} dE \delta(E - E_0) = 1, \quad \forall E_0 \in \mathbb{R}_+;$$

⁴¹Pentru concizia exprimării se vor nota în mod explicit numai variabilele relevante, astfel încât vor fi notate $\omega(E)$ și $Z(\beta)$.

atunci, se introduce identitatea precedentă în expresia sumei de stare canonică, se inversează ordinea în care se efectuează sumarea cu integrarea și rezultă egalitățile

$$Z(\beta) = \sum_{\alpha, \nu} e^{-\beta E_{\alpha}} \int_0^{\infty} dE \delta(E - E_{\alpha}) = \int_0^{\infty} dE \sum_{\alpha, \nu} e^{-\beta E_{\alpha}} \delta(E - E_{\alpha}).$$

Apoi se utilizează aceeași proprietate a funcției Dirac (ca și în cazul clasic)

$$e^{-\beta E_{\alpha}} \delta(E - E_{\alpha}) = e^{-\beta E} \delta(E - E_{\alpha}),$$

din care rezultă că suma de stare canonică devine

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \sum_{\alpha, \nu} \delta(E - E_{\alpha}) = \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \omega(E),$$

unde pentru ultima egalitate s-a utilizat definiția densității energetice de stări. \square

Conform lemei anterioare (2.24) suma de stare canonică este *transformata Laplace a densității energetice de stări*.

Transformata Laplace se definește astfel:

Se consideră o funcție reală $f(x)$ și un parametru z , care este un număr complex ($z \in \mathbb{C}$); atunci, transformata Laplace a funcției $f(x)$ la valoarea z este

$$\mathcal{L}_{[f]}(z) = \int_0^{\infty} dx e^{-zx} f(x).$$

În teoria funcțiilor de variabilă complexă se arată că integrala care definește transformata Laplace este *convergentă* dacă variabila z are partea reală suficient de mare $\Re\{z\} > s_0$ (unde s_0 este numită *abscisa de convergență*); pentru valori din domeniul de convergență $\Re\{z\} > s_0$, transformata Laplace $\mathcal{L}_{[f]}(z)$ este o *funcție analitică* (în sensul utilizat în teoria funcțiilor de variabilă complexă).

De asemenea, se poate demonstra *teorema Mellin - Fourier* care arată că transformata Laplace inversă se exprimă prin integrala

$$f(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{s'-i\infty}^{s'+i\infty} dz e^{zx} \mathcal{L}_{[f]}(z),$$

unde integrarea se face pe o dreaptă paralelă cu axa imaginară și aflată în domeniul de convergență ($s' \geq s_0$).

Pe baza proprietăților matematice prezentate anterior, rezultă că *suma de stare este transformata Laplace a densității energetice de stări*

$$Z(\beta) = \mathcal{L}_{[\omega]}(\beta);$$

în plus, cu ajutorul teoremei Mellin - Fourier, se obține densitatea energetică de stări ca transformata Laplace inversă a sumei de stare

$$\begin{aligned} \omega(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} d\tilde{\beta} e^{\tilde{\beta} E} Z(\tilde{\beta}) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta'' e^{(\beta'+i\beta'')E} Z(\beta'+i\beta''), \end{aligned}$$

unde $\tilde{\beta} = \beta' + i\beta''$ și în ultima integrală se integrează în mod explicit după partea imaginară a variabilei complexe.

Relațiile dintre suma de stare canonică și densitatea energetică de stări (exprimate ca transformate Laplace directă și inversă) sunt utilizate pentru demonstrarea echivalenței dintre ansamblurile statistice canonic și micro-canonic la limita termodinamică.

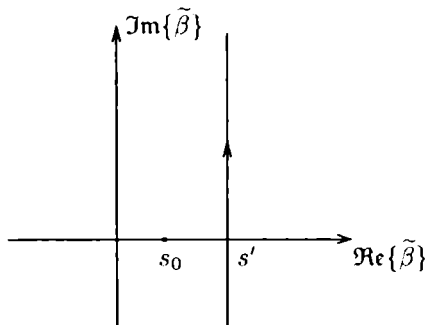


Figura 2.7: Conturul de integrare pentru transformata Laplace inversă.

2. Teorema de factorizare a sumei de stare canonică

Teoremă: Dacă un sistem compus este constituit din subsisteme independente dinamic, atunci suma de stare canonică a sistemului compus este egală cu produsul sumelor de stare canonică corespunzătoare subsistemelor

$$\begin{cases} \mathfrak{S} &= \bigcup_j \mathfrak{S}_j \\ \{\mathfrak{S}_j\}_j &= \text{indep. dinamic} \end{cases} \implies Z(\beta, \dots) = \prod_j Z_j(\beta, \dots). \quad (2.25)$$

Demonstrație: este suficient să se discute în mod explicit cazul când sistemul compus este constituit din 2 subsisteme, pentru că generalizarea la un număr arbitrar de subsisteme este facilă. Pentru o mai bună înțelegere, se vor prezenta 3 variante de demonstrație:

- prima este bazată pe teorema de convoluție a densității de stări (este o demonstrație formală, care este valabilă atât pentru sisteme clasice cât și pentru sisteme cuantice);
- a doua este o demonstrație explicită pentru sisteme clasice;
- a treia este o demonstrație explicită pentru sisteme cuantice.

• a. Cazul clasic-cuantic

Se consideră sistemul compus \mathfrak{S} , care este constituit din două subsisteme $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}' \cup \mathfrak{S}''$, iar aceste sisteme sunt independente dinamic. Suma de stare canonică a sistemului compus este legată de densitatea energetică de stări prin relația (2.24); pe de altă parte, deoarece subsistemele componente sunt independente dinamic este valabilă teorema de convoluție pentru densitatea energetică de stări (a sistemului total), exprimată clasic prin relația (1.21) și cuantic prin relația (1.60), cele două relații fiind formal identice. Atunci, pe baza argumentelor precedente, se obțin egalitățile

$$Z(\beta) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \omega(E) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \int_0^E dE' \omega'(E') \omega''(E - E').$$

În ultima integrală dublă se face schimbarea de variabile $(E, E') \rightarrow (E' = E', E'' = E - E')$, iar integrala transformată se factorizează într-un produs de două integrale independente, care reprezintă fiecare suma de stare canonică a unuia dintre subsisteme

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \int_0^\infty dE \int_0^E dE' e^{-\beta E} \omega'(E') \omega''(E - E') \\ &= \int_0^\infty dE' \int_0^\infty dE'' e^{-\beta(E'+E'')} \omega'(E') \omega''(E'') \\ &= \int_0^\infty dE' e^{-\beta E'} \omega'(E') \cdot \int_0^\infty dE'' e^{-\beta E''} \omega''(E'') = Z'(\beta) \cdot Z''(\beta); \end{aligned}$$

adică s-a obținut enunțul teoremei.

• b. Cazul clasic

Se consideră sistemul compus \mathfrak{S} , care este constituit din două subsisteme clasice $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}' \cup \mathfrak{S}''$, iar aceste sisteme sunt independente dinamic. În aceste condiții sunt importante următoarele caracteristici ale celor 3 sisteme:

• coordonatele canonice ale sistemelor sunt

- $(p'_1, \dots, p'_{f'}, q'_1, \dots, q'_{f'}) \equiv (\mathbf{p}', \mathbf{q}')$ pentru subsistemul \mathfrak{S}' ,
- $(p''_1, \dots, p''_{f''}, q''_1, \dots, q''_{f''}) \equiv (\mathbf{p}'', \mathbf{q}'')$ pentru subsistemul \mathfrak{S}'' ,
- $(p'_1, \dots, p'_{f'}, p''_1, \dots, p''_{f''}, q'_1, \dots, q'_{f'}, q''_1, \dots, q''_{f''}) \equiv (\mathbf{p}', \mathbf{p}'', \mathbf{q}', \mathbf{q}'')$ pentru sistemul \mathfrak{S} ;

• numerele înfinitesimale de stări sunt

- $d\Gamma' = d^{f'} \mathbf{p}' d^{f'} \mathbf{q}' / (\mathcal{G}' h^{f'})$ pentru sistemul \mathfrak{S}' ,
- $d\Gamma'' = d^{f''} \mathbf{p}'' d^{f''} \mathbf{q}'' / (\mathcal{G}'' h^{f''})$ pentru sistemul \mathfrak{S}'' ,
- $d\Gamma = d^{f'} \mathbf{p}' d^{f'} \mathbf{p}'' d^{f''} \mathbf{q}' d^{f''} \mathbf{q}'' / (\mathcal{G}' \mathcal{G}'' h^{f'+f''}) = d\Gamma' d\Gamma''$ pentru sistemul total \mathfrak{S} (trebuie să se observe că independența dinamică a subsistemelor implică absența permutărilor de particule între subsisteme, astfel încât factorul Gibbs total este egal cu produsul factorilor Gibbs ale celor două subsisteme);

• spațiile de fază

- \mathcal{X}' pentru sistemul \mathfrak{S}' ,
- \mathcal{X}'' pentru sistemul \mathfrak{S}'' ,

- $\mathcal{X} = \mathcal{X}' \otimes \mathcal{X}''$ pentru sistemul total \mathfrak{S} (spațiul fazelor sistemului total este egal cu produsul direct al spațiilor de fază ale subsistemelor),

• hamiltonienii

- $\mathcal{H}'(\mathbf{p}', \mathbf{q}')$ pentru sistemul \mathfrak{S}' ,

- $\mathcal{H}''(\mathbf{p}'', \mathbf{q}'')$ pentru sistemul \mathfrak{S}'' ,

- $\mathcal{H}(\mathbf{p}', \mathbf{p}'', \mathbf{q}', \mathbf{q}'') = \mathcal{H}'(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \mathcal{H}''(\mathbf{p}'', \mathbf{q}'')$ pentru sistemul total \mathfrak{S} (datorită independenței dinamice a subsistemelor hamiltonianul de interacție este nul, astfel încât hamiltonianul total este suma hamiltonienilor celor două subsisteme).

Cu ajutorul specificărilor precedente suma de stare a sistemului total se poate exprima prin mărimi ale subsistemelor, iar apoi se observă factorizarea integralelor pe subsisteme:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta\mathcal{H}} = \iint_{\mathcal{X}' \otimes \mathcal{X}''} d\Gamma' d\Gamma'' e^{-\beta(\mathcal{H}' + \mathcal{H}'')} = \int_{\mathcal{X}'} d\Gamma' e^{-\beta\mathcal{H}'} \cdot \int_{\mathcal{X}''} d\Gamma'' e^{-\beta\mathcal{H}''} \\ &= Z'(\beta) \cdot Z''(\beta), \end{aligned}$$

adică rezultatul teoremei de factorizare.

• c. Cazul cuantic

Se consideră sistemul compus \mathfrak{S} , care este constituit din două subsisteme $\mathfrak{S} = \mathfrak{S}' \cup \mathfrak{S}''$, iar aceste sisteme *cuantice* sunt independente dinamic. În aceste condiții sunt importante următoarele caracteristici ale celor 3 sisteme:

• spațiile Hilbert de stări sunt

- \mathfrak{H}' pentru sistemul \mathfrak{S}' ,

- \mathfrak{H}'' pentru sistemul \mathfrak{S}'' ,

- $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' \otimes \mathfrak{H}''$ pentru sistemul total \mathfrak{S} (spațiul Hilbert al stărilor sistemului total este egal cu produsul direct al spațiilor Hilbert ale subsistemelor),

• hamiltonienii sunt

- \hat{H}' , care este un operator definit în spațiul Hilbert \mathfrak{H}' , pentru sistemul \mathfrak{S}' ,

- \hat{H}'' , care este un operator definit în spațiul Hilbert \mathfrak{H}'' , pentru sistemul \mathfrak{S}'' ,

- $\hat{H} = \hat{H}' + \hat{H}''$, care este un operator definit în spațiul Hilbert \mathfrak{H} , pentru sistemul total \mathfrak{S} (datorită independenței dinamice a subsistemelor hamiltonianul de interacție este nul, astfel încât hamiltonianul total este suma hamiltonienilor celor două subsisteme);

• soluțiile ecuațiilor cu valori proprii ale energiei au caracteristicile

- (α', ν') sunt indicii unei stări proprii a energiei și $E'_{\alpha'}$ este o valoare proprie a energiei sistemului \mathfrak{S}' ;

- (α'', ν'') sunt indicii unei stări proprii a energiei și $E''_{\alpha''}$ este o valoare proprie a energiei sistemului \mathfrak{S}'' ;

- pentru sistemul total \mathfrak{S} , datorită faptului că hamiltonianul este o sumă de doi operatori definiți în subspații Hilbert disjuncte, funcțiile proprii ale energiei sunt egale cu produsul funcțiilor proprii corespunzătoare subsistemelor, adică indicele stării proprii a energiei este $(\alpha, \nu) = (\alpha', \nu'; \alpha'', \nu'')$, iar valorile proprii ale energiei sunt egale cu suma valorilor proprii corespunzătoare subsistemelor, adică o valoare proprie a energiei este $E_{\alpha} = E'_{\alpha'} + E''_{\alpha''}$.

Cu ajutorul specificărilor precedente suma de stare a sistemului total se poate exprima prin mărimi ale subsistemelor, iar apoi se observă factorizarea sumelor pe subsisteme:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \sum_{\alpha, \nu} e^{-\beta E_{\alpha}} = \sum_{\alpha', \nu'} \sum_{\alpha'', \nu''} e^{-\beta(E'_{\alpha'} + E''_{\alpha''})} = \sum_{\alpha', \nu'} e^{-\beta E'_{\alpha'}} \cdot \sum_{\alpha'', \nu''} e^{-\beta E''_{\alpha''}} \\ &= Z'(\beta) \cdot Z''(\beta), \end{aligned}$$

adică rezultatul teoremei de factorizare. □

Teorema de factorizare a sumei de stare canonice simplifică foarte mult calculul sumei de stare în situația particulară când sistemul studiat este constituit din subsisteme independente dinamic. Se vor explicita în continuare consecințele teoremei de factorizare pentru câteva situații importante.

i. Amestec de gaze (nu sunt neapărat ideale) independente, aflate la temperatura T , în incinta de volum V , iar componenta "j" având N_j micro-sisteme ($j = 1, \dots, n$); atunci suma de stare a amestecului este

$$Z(\beta, V, N_1, \dots, N_n) = \prod_{j=1}^n Z_j(\beta, V, N_j),$$

unde $Z_j(\beta, V, N_j)$ este suma de stare a componentei "j".

ii. Rețea compusă din subrețele independente (dar este posibil ca să existe interacții între micro-sistemele unei subrețele), aflată la temperatura T , iar subrețeaua "j" având N_j micro-sisteme; atunci, suma de stare a rețelei totale este

$$Z(\beta, N_1, \dots, N_n) = \prod_{j=1}^n Z_j(\beta, N_j),$$

unde $Z_j(\beta, V, N_j)$ este suma de stare a subrețelei "j".

iii. În cazul gazelor ideale cu translații clasice și în cazul rețelelor ideale, când nu există interacții între micro-sisteme se obțin forme suplimentare de factorizare, care vor fi analizate în Capitolul 7, dedicat *sistemelor ideale clasice și semi-clasice*.

2.4 Ansamblul statistic grand-canonic

2.4.1 Formularea condițiilor grand-canonic

Condițiile grand-canonic prin definiție sunt asociate unui sistem termodinamic care este în contact cu un rezervor termic și de particule, dar are toți parametrii extensivi netermici-nechimici constanți.

Pentru a simplifica discuția, în această secțiune se vor considera numai sisteme cu o singură specie de micro-sisteme și de asemenea, se vor neglija eventualele proprietăți suplimentare de tipul electric, magnetic, etc. (la fel ca în cazul canonic): astfel singurul parametru extensiv netermic-nechimic este volumul⁴² V . Ulterior, se vor generaliza rezultatele pentru cazul când sistemul are un număr arbitrar de grade de libertate netermice-nechimice și când conține mai multe specii de micro-sisteme.

Din formularea condițiilor grand-canonic, rezultă că este necesar să se definească explicit, din punct de vedere mecanic *rezervorul termic și de particule* $\mathcal{R}_{T,\mu}$ (care este numit pe scurt "rezervor termic-chimic").

Rezervorul termic-chimic este un *sistem auxiliar*, asociat sistemului studiat, care are o *extensie mult mai mare decât extensia sistemului studiat*; ca urmare, numărul gradelor de libertate dinamice ale rezervorului f_R este foarte mare în raport cu numărul de grade de libertate dinamice ale sistemului studiat f și în consecință, parametrii extensivi ai rezervorului $\mathcal{R}_{T,\mu}$ sunt foarte mari față de parametrii corespondenți ai sistemului studiat \mathcal{S} : $E_R \gg E$, $V_R \gg V$, $N_R \gg N$.

Frontiera diatermă și permeabilă chimic implică un transfer microscopic de energie și de micro-sisteme între sistemul \mathcal{S} și rezervorul $\mathcal{R}_{T,\mu}$ (fără variația volumului).

Rezultatul esențial, datorat extensiei foarte mari a rezervorului în raport cu sistemul studiat, este că *starea rezervorului este nemodificată de interacția cu sistemul* \mathcal{S} . Această proprietate rezultă prin următoarea argumentație. Dacă se consideră că reuniunea celor două sisteme (\mathcal{S} și $\mathcal{R}_{T,\mu}$) este un sistem izolat, atunci energia totală și numărul total de micro-sisteme se conservă; în aceste condiții, la variații ale energiei δE și ale numărului de micro-sisteme δN , care sunt apreciabile pentru sistemul \mathcal{S} , le corespund variații $\delta E_R = -\delta E$ și respectiv $\delta N_R = -\delta N$, care sunt neglijabil de mici pentru rezervor (adică $\delta E_R \ll E_R$ și respectiv $\delta N_R \ll N_R$); în consecință, energia E_R și numărul de micro-sisteme N_R ale rezervorului sunt aproape constante, iar volumul V_R este riguros constant. Deoarece starea de echilibru a unui sistem termodinamic este determinată complet de valorile parametrilor săi extensivi, rezultă că *starea rezervorului (aflat la echilibru termodinamic) nu este modificată de interacția cu sistemul studiat*. Se observă că rezervorul se află aproximativ în condiții micro-canonic (pentru că $E_R \approx \text{constant}$, $V_R = \text{constant}$, $N_R \approx \text{constant}$) și are o temperatură T_R și un potențial chimic μ_R cu valori bine determinate.

Sistemul studiat \mathcal{S} fiind în contact cu rezervorul $\mathcal{R}_{T,\mu}$ printr-o frontieră diatermă și permeabilă chimic, în condiții de echilibru termodinamic *temperatura sistemului este egală*

⁴²Trebuie însă să se observe că volumul este un parametru al sistemului numai atunci când micro-sistemele au grade de libertate de translație (adică sunt de tip gaz), dar pentru sisteme de tip rețea nu mai apare volumul; pentru a nu complica inutil notațiile se va include convențional volumul între parametrii macroscopici ai sistemului.

cu temperatura rezervorului $T = T_R$ și potențialul chimic al sistemului este egal cu potențialul chimic al rezervorului $\mu = \mu_R$. Din discuția anterioară, rezultă că sistemul aflat în condiții grand-canonică are *parametrii extensivi netermici-nechimici constanți* (cum este volumul V), *energia și numărul de micro-sisteme nu sunt constante*, dar fiind la echilibru termodinamic cu rezervorul termic-chimic, sistemul are *temperatura și potențialul chimic constante* (valorile acestor parametrii fiind impuse de rezervor).

Este necesar să se observe că rezervorul este un sistem *auxiliar*, care are numai rolul de a impune sistemului studiat o temperatură și un potențial chimic fizate, dar valorile explicite ale parametrilor săi extensivi (cum sunt E_R, V_R, N_R) și structura sa dinamică sunt fără importanță; atunci, va trebui ca în rezultatele asupra sistemului studiat să nu apară caracteristici dinamice ale rezervorului.

Conform Postulatului 1 (statistic) al mecanicii statistice (clasică sau cuantică), pentru a defini conceptual măsura de probabilitate a stării mixte asociate unui sistem aflat în condiții grand-canonică, se utilizează *ansamblul statistic grand-canonic*, definit astfel⁴³:

- se consideră un set format dintr-un număr foarte mare de sisteme identice – ca structură dinamică – cu sistemul studiat, care sunt independente între ele;
- toate sistemele se află în aceleași condiții grand-canonică cu cele ale sistemului fizic (adică rezervoarele aflate în contact cu fiecare dintre sistemele ansamblului statistic au stări corespunzătoare temperaturii și potențialului chimic specificate T și μ);
- fiecare dintre sistemele setului se află în una dintre stările microscopice posibile (permise de către condițiile externe).

Având definită măsura de probabilitate grand-canonică, se poate deduce funcția de distribuție clasică $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; V)$, respectiv operatorul statistic cuantic $\hat{\rho}$ corespunzător stărilor mixte grand-canonică, utilizând rezultatele ansamblului statistic micro-canonic (aplicate sistemului total, care este constituit din sistemul studiat și rezervor), metodele de deducere fiind similare cu cele prezentate în cazul canonic⁴⁴.

2.4.2 Deducerea mărimilor statistice fundamentale

A. Cazul clasic (o singură specie de micro-sisteme)

Se consideră sistemul total \mathcal{I} , care este un sistem compus, constituit din sistemul studiat \mathcal{S} împreună cu rezervorul termic-chimic $\mathcal{R}_{T,\mu}$; aceste două subsisteme sunt separate printr-o frontieră diatermă și permeabilă chimic, iar acest sistem total $\mathcal{I} = \mathcal{S} \cup \mathcal{R}_{T,\mu}$ este *izolat*. Situația este reprezentată schematic în figura 2.8.

1. Numărul de micro-sisteme ale sistemului total $N_T = N + N_R$ este constant, dar datorită frontierei interne (care este permeabilă chimic) sistemul \mathcal{S} poate avea un număr arbitrar de micro-sisteme ($N = 0, 1, \dots, N_M$ – unde N_M este numărul maxim de micro-sisteme pe care le poate avea sistemul studiat⁴⁵); relația de conservare a numărului total de micro-sisteme impune ca rezervorul să aibă un număr de micro-sisteme $N_R = N_T - N$ care este de asemenea variabil (dar permanent trebuie să fie satisfăcută condiția $N_R \gg 1$).

Pe de altă parte, spațiul fazelor unui sistem clasic este determinat în mod esențial de numărul de micro-sisteme pe care le are acest sistem (dacă fiecare micro-sistem are s grade de libertate dinamice și sistemul

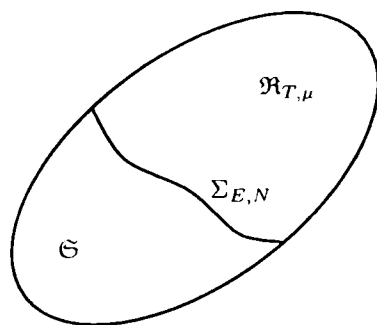


Figura 2.8: Reprezentarea sistemului aflat în condiții grand-canonică.

⁴³Definiția prezentată este particularizarea definiției generale a ansamblului statistic (de echilibru) pentru cazul când sistemul studiat se află în condiții grand-canonică.

⁴⁴Deși deducerea mărimilor statistice fundamentale grand-canonică cu ajutorul rezultatelor micro-canonică este intuitivă și recomandabilă din punct de vedere pedagogic, totuși există obiecții întemeiate asupra generalității acestei abordări (mai ales în cazul cuantic); de aceea într-o tratare riguroasă funcția de distribuție și operatorul statistic grand-canonică se postulează, iar apoi se verifică plauzibilitatea expresiilor prin consecințele corespunzătoare.

⁴⁵În majoritatea situațiilor interesante sistemele pot conține un număr nelimitat de micro-sisteme, adică $N_M = \infty$; totuși, există sisteme de tip rețea care necesită $N_M = \text{finit}$.

studiat conține N micro-sisteme, atunci spațiul fazelor are $2f = 2N_s$ dimensiuni). Din observațiile anterioare rezultă că în cazul grand-canonic este necesar să se considere un set de spații de fază $\{\mathcal{X}_N\}_{N=0,1,\dots,N_M}$ pentru sistemul \mathcal{S} și un set de spații de fază $\{\mathcal{X}_{N_R}^{(R)}\}_{N_R \gg 1}$ pentru rezervor.

2. În continuare se analizează situația când sistemul \mathcal{S} are N micro-sisteme și rezervorul $\mathfrak{R}_{T,\mu}$ are $N_\tau - N$ micro-sisteme (adică se alege o partiție specificată a micro-sistemelor între \mathcal{S} și $\mathfrak{R}_{T,\mu}$). Pentru sistemul \mathcal{S} și pentru rezervorul $\mathfrak{R}_{T,\mu}$ coordonatele canonice, spațiile fazelor și numerele infinitezimale de stări (în spațiul fazelor) sunt⁴⁶

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &\longrightarrow (\mathbf{p}, \mathbf{q}), & \mathcal{X}_N, & & d\Gamma_N &= \frac{d^f \mathbf{p} d^f \mathbf{q}}{\mathcal{G}_N h^f}, \\ \mathfrak{R}_{T,\mu} &\longrightarrow (\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R), & \mathcal{X}_{N_R}^{(R)}, & & d\Gamma_{N_R}^{(R)} &= \frac{d^{f_R} \mathbf{p}_R d^{f_R} \mathbf{q}_R}{\mathcal{G}_{N_R}^{(R)} h^{f_R}}. \end{aligned}$$

Sistemul total \mathfrak{T} are coordonatele canonice $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R; \mathbf{q}, \mathbf{q}_R)$, spațiul fazelor este produsul direct al spațiilor de fază ale subsistemelor componente $\mathcal{X}_{N,N_R}^{(\tau)} = \mathcal{X}_N \otimes \mathcal{X}_{N_R}^{(R)}$ și numărul infinitezimal de stări se poate scrie în forma

$$d\Gamma_{N,N_R}^{(\tau)} = \frac{d^f \mathbf{p} d^{f_R} \mathbf{p}_R d^f \mathbf{q} d^{f_R} \mathbf{q}_R}{\mathcal{G}_{N,N_R}^{(\tau)} h^{f+f_R}} = \frac{d^f \mathbf{p} d^f \mathbf{q}}{\mathcal{G}_N h^f} \cdot \frac{d^{f_R} \mathbf{p}_R d^{f_R} \mathbf{q}_R}{\mathcal{G}_{N_R}^{(R)} h^{f_R}} = d\Gamma_N \cdot d\Gamma_{N_R}^{(R)},$$

datorită proprietății de factorizare pe subsisteme $\mathcal{G}_{N,N_R}^{(\tau)} = \mathcal{G}_N \cdot \mathcal{G}_{N_R}^{(R)}$ (s-a ales o partiție fixată de micro-sisteme, astfel că nu se produc permutări între micro-sisteme ale sistemului \mathcal{S} cu cele ale rezervorului $\mathfrak{R}_{T,\mu}$).

3. Hamiltonianul sistemului total este constituit în general din 3 termeni aditivi: hamiltonienii celor două subsisteme și hamiltonianul de interacție

$$\mathcal{H}_{N,N_R}^{(\tau)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) = \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \mathcal{H}_{N_R}^{(R)}(\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R) + \mathcal{H}_{N,N_R}^{(\text{int})}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R).$$

Hamiltonianul de interacție poate fi considerat foarte mic în comparație cu hamiltonienii celor două subsisteme; trebuie să se observe că $\mathcal{H}^{(\text{int})}$ este neglijabil numai *cantitativ*, însă este esențial din punct de vedere calitativ, pentru că acest termen este responsabil de contactul între sistemul \mathcal{S} și rezervorul $\mathfrak{R}_{T,\mu}$, fiind esențial pentru stabilirea echilibrului termodinamic între aceste două subsisteme⁴⁷. Conform discuției precedente se va neglija hamiltonianul de interacție, astfel că în acest caz hamiltonianul total se reduce la suma hamiltonienilor celor două subsisteme:

$$\mathcal{H}_{N,N_R}^{(\tau)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) \approx \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \mathcal{H}_{N_R}^{(R)}(\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R),$$

iar energiile (ca valori ale hamiltonienilor) sunt de asemenea aditive $E_\tau \approx E + E_R$.

4. Sistemul total, fiind *izolat*, se află în *condiții micro-canonic*e și are următoarele valori ale parametrilor de stare:

- i. numărul de micro-sisteme este constant $N_\tau = N + N_R$ (de asemenea, s-au ales numerele de micro-sisteme conținute în fiecare subsistem component ca fiind egale cu N și N_R);
- ii. volumele ale fiecărui subsistem component sunt constante: $V = \text{const.}$ și $V_R = \text{const.}$;
- iii. energia totală este constantă, dar este cunoscută cu o imprecizie mică (notată ΔE): $E_\tau \approx E + E_R \in [E_t, E_t + \Delta E]$.

Conform relației micro-canonic (2.3), funcția de distribuție a sistemului total este

$$\rho_{N,N_R}^{(\tau)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) = \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E; N, N_R)} P_{E_\tau, \Delta E}(\mathcal{H}_{N,N_R}^{(\tau)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R)),$$

⁴⁶Pentru a evita eventuale ambiguități se va nota în mod explicit dependența diferitelor mărimi față de numărul de micro-sisteme.

⁴⁷Trebuie să se observe că, datorită extensiei mari a rezervorului față de sistemul studiat, hamiltonianul rezervorului este mare (în raport cu hamiltonianul sistemului) astfel încât se poate scrie setul de inegalități succesive: $\mathcal{H}_{N_R}^{(R)} \gg \mathcal{H}_N \gg \mathcal{H}_{N,N_R}^{(\text{int})}$.

și are semnificație de densitate de probabilitate de localizare a punctului reprezentativ al stării sistemului în spațiul fazelor; adică, în mod explicit,

$$dw_{N,N_R}^{(\tau)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) = \rho_{N,N_R}^{(\tau)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) d\Gamma_{N,N_R}^{(\tau)}$$

este probabilitatea ca starea sistemului total \mathfrak{T} să aibă punctul reprezentativ (din spațiul fazelor $\mathcal{X}_{N,N_R}^{(\tau)}$) în vecinătatea punctului care are coordonatele canonice $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R)$; se observă că această stare a sistemului compus implică atât starea sistemului studiat, cât și starea rezervorului.

5. Rezervorul $\mathfrak{R}_{T,\mu}$ este un sistem auxiliar, iar stările microscopice ale acestui sistem sunt fără relevanță asupra rezultatelor interesante (mai mult, este de asemenea irrelevant modelul dinamic al rezervorului); atunci, este interesantă numai probabilitatea de localizare a punctului de fază al sistemului \mathfrak{S} (cu alegerea anterioară a numărului de micro-sisteme), independent de starea rezervorului (aceasta se determină prin utilizarea teoremei de adunare a probabilităților, care implică integrarea pe spațiul fazelor rezervorului a probabilității sistemului compus)

$$\begin{aligned} dw_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \int_{\mathcal{X}_{N_R}^{(R)}} dw_{N,N_R}^{(\tau)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) = \int_{\mathcal{X}_{N_R}^{(R)}} \rho_{N,N_R}^{(\tau)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) d\Gamma_{N,N_R}^{(\tau)} \\ &= \int_{\mathcal{X}_{N_R}^{(R)}} \rho_{N,N_R}^{(\tau)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) d\Gamma_{N_R}^{(R)} d\Gamma_N. \end{aligned}$$

Pe de altă parte, ultima expresie permite determinarea funcției de distribuție a sistemului \mathfrak{S} , conform relației generale

$$dw_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma_N ;$$

atunci, funcția de distribuție a sistemului \mathfrak{S} este integrala funcției de distribuție a sistemului compus (micro-canonice) pe spațiul fazelor rezervorului $\mathcal{X}_{N_R}^{(R)}$

$$\rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \int_{\mathcal{X}_{N_R}^{(R)}} \rho_{N,N_R}^{(\tau)}(\mathbf{p}, \mathbf{p}_R, \mathbf{q}, \mathbf{q}_R) d\Gamma_{N_R}^{(R)} .$$

Pentru deducerea mărimii $\rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ se utilizează expresia funcției de distribuție micro-canonice a sistemului compus, unde se exprimă hamiltonianul total prin suma hamiltonienilor subsistemelor componente și se utilizează relația $P_{a,b}(x+x_0) = P_{a-x_0,b}(x)$, rezultând egalitățile succesive (în mod similar cazului canonic)

$$\begin{aligned} \rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E; N, N_R)} \int_{\mathcal{X}_{N_R}^{(R)}} d\Gamma_{N_R}^{(R)} P_{E_\tau, \Delta E}(\mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \mathcal{H}_{N_R}^{(R)}(\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R)) \\ &= \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E; N, N_R)} \int_{\mathcal{X}_{N_R}^{(R)}} d\Gamma_{N_R}^{(R)} P_{E_\tau - \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \Delta E}(\mathcal{H}_{N_R}^{(R)}(\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R)) \\ &= \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E; N, N_R)} \mathcal{W}_R(E_\tau - \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \Delta E; N_R) , \end{aligned}$$

unde, în ultima egalitate s-a obținut numărul de stări ale rezervorului care au valorile hamiltonianului (adică ale energiei) aflate în intervalul $[E_\tau - \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), E_\tau - \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \Delta E]$ datorită faptului că funcția $P_{E_\tau - \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \Delta E}(\mathcal{H}_{N_R}^{(R)}(\mathbf{p}_R, \mathbf{q}_R))$ este nenulă (și egală cu unitatea) numai în intervalul specificat anterior.

6. Expresia anterioară a funcției de distribuție (ca raport de numere de stări ale rezervorului și ale sistemului compus) este un rezultat care nu ia în considerare proprietatea rezervorului de a fi un sistem cu extensie foarte mare față de extensia sistemului studiat. Dacă se utilizează această proprietate, atunci se poate efectua limita termodinamică pentru rezervor și a fortiori pentru sistemul compus. În acest caz sistemul compus \mathfrak{T} este în condiții micro-canonice, iar rezervorul \mathfrak{R}_T este în condiții cuasi-micro-canonice, astfel încât sunt

valabile relațiile⁴⁸ (2.8):

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R) &= k_B \ln \mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E; N, N_R; V, V_R), \\ \mathcal{S}_R(E_R, V_R, N_R) &\approx k_B \ln \mathcal{W}_R(E_R, \Delta E; V_R, N_R); \end{aligned}$$

în relațiile anterioare trebuie să se considere energia și numărul de micro-sisteme ale rezervorului că sunt determinate de mărimile corespondente ale sistemului total și de cele ale sistemului studiat

$$E_R = E_\tau - \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \quad N_R = N_\tau - N.$$

Atunci, funcția de distribuție se exprimă în forma

$$\rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \approx \frac{\exp \{ \mathcal{S}_R(E_\tau - \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), V_R, N_\tau - N) / k_B \}}{\exp \{ \mathcal{S}_\tau(E_\tau, V + V_R, N + N_R) / k_B \}}.$$

Rezervorul are o extensie foarte mare față de sistemul studiat, astfel încât valoarea hamiltonianului sistemului studiat este foarte mică în raport cu energia totală $\mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \ll E_\tau$ și la fel numărul de micro-sisteme din sistemul studiat este foarte mic față de numărul total de micro-sisteme $N \ll N_\tau$, rezultând că se poate aproxima entropia rezervorului prin dezvoltarea în serie Taylor de ordin inferior (se scriu în mod explicit numai termenul de ordinul zero și termenii de ordinul unu)

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_R(E_\tau - \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), V_R, N_\tau - N) &= \mathcal{S}_R(E_\tau, V_R, N_\tau) + \left(\frac{\partial \mathcal{S}_R}{\partial E_R} \right) \Big|_{E_\tau, V_R, N_\tau} [-\mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q})] \\ &+ \left(\frac{\partial \mathcal{S}_R}{\partial N_R} \right) \Big|_{E_\tau, V_R, N_\tau} [-N] + \dots \end{aligned}$$

Derivatele entropiei în raport cu energia se calculează pe baza ecuațiilor de stare (2.11)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{S}_R}{\partial E_R} \right) \Big|_{E_\tau, V_R, N_\tau} &= \frac{1}{T_R} = \frac{1}{T}, \\ \left(\frac{\partial \mathcal{S}_R}{\partial N_R} \right) \Big|_{E_\tau, V_R, N_\tau} &= \frac{-\mu_R}{T_R} = \frac{-\mu}{T}. \end{aligned}$$

Atunci, dezvoltarea entropiei în serie Taylor (explicitată în primul ordin) este

$$\mathcal{S}_R(E_\tau - \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), V_R, N_\tau - N) = \mathcal{S}_R(E_\tau, V_R, N_\tau) - \frac{1}{T} \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \frac{\mu}{T} N + \dots$$

Se poate face o estimare a termenilor succesivi din seria Taylor, în mod similar cu discuția făcută pentru ansamblul statistic canonic, rezultând că din seria Taylor trebuie reținuți numai primii 3 termeni (ordinul 0 și ordinul 1), termenii de ordin superior fiind neglijabili la limita rezervorului mare față de sistemul studiat ($N_R \gg N$), adică:

$$\mathcal{S}_R(E_\tau - \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), V_R, N_\tau - N) \approx \mathcal{S}_R(E_\tau, V_R, N_\tau) - \frac{1}{T} \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \frac{\mu}{T} N.$$

Cu aproximarea precedentă a entropiei rezervorului, funcția de distribuție a sistemului studiat (aflat în condiții grand-canonic) devine:

$$\begin{aligned} \rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &\approx \frac{e^{\frac{1}{k_B} \mathcal{S}_R(E_\tau - \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), V_R, N_\tau - N)}}{e^{\frac{1}{k_B} \mathcal{S}_\tau(E_\tau, V + V_R, N_\tau)}} \\ &\approx e^{\frac{1}{k_B} [\mathcal{S}_R(E_\tau, V_R, N_\tau) - \frac{1}{T} \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \frac{\mu}{T} N]} \cdot e^{-\frac{1}{k_B} \mathcal{S}_\tau(E_\tau, V + V_R, N_\tau)} \\ &= e^{\frac{1}{k_B} [\mathcal{S}_R(E_\tau, V_R, N_\tau) - \mathcal{S}_\tau(E_\tau, V + V_R, N_\tau)]} \cdot e^{-\frac{1}{k_B T} \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \frac{\mu}{k_B T} N}. \end{aligned}$$

⁴⁸În continuare se va nota în mod explicit volumul.

Se observă că prima exponențială $\exp \{ [\mathcal{S}_R(E_\tau, V_R, N_\tau) - \mathcal{S}_\tau(E_\tau, V + V_R, N_\tau)] / k_B \}$ este independentă de starea sistemului \mathfrak{S} (adică este o constantă). Această mărime nu poate fi calculată în mod direct, pentru că acest calcul implică cunoașterea modelului dinamic al rezervorului, dar rezervorul este definit numai prin condițiile macroscopice. Pe de altă parte, nu este necesară calcularea directă a acestei mărimi, deoarece poate fi calculată în mod indirect *numai în termeni de mărimi ale sistemului*, pe baza condiției de normare.

– Se notează exponențiala constantă prin $1/\mathcal{Z}$ (pentru concizia exprimării) și $\frac{1}{k_B T} \equiv \beta$, astfel că *funcția de distribuție grand-canonică* se rescrie în forma

$$\rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \mu N} . \quad (2.26)$$

– Se utilizează semnificația funcției de distribuție, care este densitatea de probabilitate de localizare a punctului figurativ al stării dinamice în spațiul fazelor (pentru o alegere a numărului de particule ale sistemului); atunci probabilitatea de apariție a stării din vecinătatea punctului (\mathbf{p}, \mathbf{q}) , când sistemul are N micro-sisteme este $dw_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\Gamma_N$. Pe baza relației anterioare se obține că integrala funcției de distribuție pe spațiul fazelor corespunzător unui anumit număr de micro-sisteme *este egală cu probabilitatea ca sistemul (aflat în condiții grand-canonică) să aibă acel număr de micro-sisteme* (indiferent de starea dinamică)

$$\int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N \rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = w_N .$$

Trebuie să se observe că în cazul grand-canonic, fiind necesar un set de spații de fază (pentru diferite numere de micro-sisteme posibile), condiția de normare trebuie reformulată; astfel, în acest caz condiția de normare, exprimată cu funcția de distribuție, va fi

$$\sum_{N=0}^{N_M} w_N = 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_{N=0}^{N_M} \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N \rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 1 ,$$

ceea ce implică condiția

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{N_M} \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \mu N} = 1 .$$

Conform rezultatelor anterioare, s-a obținut pentru mărimea \mathcal{Z} expresia

$$\mathcal{Z}(\beta, \beta \mu, V) = \sum_{N=0}^{N_M} \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \mu N} , \quad (2.27)$$

care este numită în mecanica statistică *suma de stare grand-canonică* sau *funcția de partiție grand-canonică*.

7. În continuare se vor evidenția unele consecințe directe ale rezultatelor fundamentale ale ansamblului grand-canonic clasic, exprimate prin relațiile (2.26) – (2.27).

i. Datorită dependenței parametrice a hamiltonianului eventual de volum V (când sistemul este de tip gaz), această mărime este o variabilă a sumei de stare; în plus, \mathcal{Z} este dependentă de temperatura și potențialul chimic ale rezervorului prin intermediul mărimilor β și $\beta \mu$.

ii. Suma de stare are rol de constantă de normare a funcției de distribuție și se calculează numai prin utilizarea modelului dinamic al sistemului studiat (este o sumă de integrale pe spațiile fazelor corespunzătoare diferitelor numere de micro-sisteme posibile a unei funcții de hamiltonianul sistemului); astfel nu este necesar să se utilizeze un model dinamic pentru rezervor (singurele caracteristici ale rezervorului care apar în suma de stare sunt temperatura T și potențialul chimic μ).

iii. Valoarea medie a unei observabile dinamice (mai general, a unei funcții de coordonatele canonice ale sistemului) se calculează prin generalizarea Postulatului I (1.29) la cazul

grand-canonic

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{N=0}^{N_M} \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N \rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) A_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{N_M} \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \mu N} A_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \end{aligned} \quad (2.28)$$

iv. Prin metoda de deducere a funcției de distribuție canonică *nu s-a efectuat limita termodinamică pentru sistemul* \mathfrak{S} , ci s-a presupus numai că rezervorul are extensie foarte mare față de sistemul studiat (în mod implicit s-a efectuat limita termodinamică pentru rezervor); atunci, rezultatele canonice anterioare *sunt valabile inclusiv când sistemul* \mathfrak{S} *este mezosopic*, dar în acest ultim caz valorile medii nu au relevanță termodinamică, iar suma de stare Z depinde în plus de forma incintei (în general de condițiile spațiale limită ale sistemului).

v. Dacă se efectuează *limita termodinamică* a rezultatelor grand-canonică (adică \mathfrak{S} este un sistem *macroscopic*), atunci suma de stare Z este independentă de condițiile la limită spațiale ale sistemului și valorile medii $\langle A \rangle$ au relevanță termodinamică (adică acestea reprezintă ecuații de stare în concordanță cu cerințele termodinamicii)⁴⁹.

B. Cazul cuantic (o singură specie de micro-sisteme)

Metoda utilizată va fi asemănătoare, pe de o parte cu deducerea grand-canonică clasică și pe de altă parte cu deducerea canonică cuantică (evident că vor apărea complicații în raport cu ambele metode anterioare).

Se consideră sistemul total \mathfrak{T} , constituit din sistemul studiat \mathfrak{S} și rezervorul termic $\mathfrak{R}_{T,\mu}$ (separate printr-o frontieră diatermă și permeabilă chimic) $\mathfrak{T} = \mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_{T,\mu}$, iar acest sistem total este izolat.

1. Numărul de micro-sisteme ale sistemului total $N_{\tau} = N + N_R$ este constant, dar datorită frontierei interne (care este permeabilă chimic) sistemul \mathfrak{S} poate avea un număr arbitrar de micro-sisteme ($N = 0, 1, \dots, N_M$ – unde N_M este numărul maxim de micro-sisteme pe care le poate avea sistemul studiat⁵⁰); relația de conservare a numărului total de micro-sisteme impune ca rezervorul să aibă un număr de micro-sisteme $N_R = N_{\tau} - N$ care este de asemenea variabil (dar permanent trebuie să fie satisfăcută condiția $N_R \gg 1$).

Pe de altă parte, spațiul Hilbert al stărilor unui sistem cuantic este determinat în mod esențial de numărul de micro-sisteme pe care le are acest sistem (dacă fiecare micro-sistem are s grade de libertate dinamice și sistemul studiat conține N micro-sisteme, atunci spațiul Hilbert al stărilor sistemului este un spațiu de funcții de stare $\Psi(q_1, \dots, q_f; t)$ cu $f = Ns$ coordonate de poziție-spin). Din observațiile anterioare rezultă că în cazul grand-canonic este necesar să se considere un set de spații Hilbert de stări $\{\mathfrak{H}_N\}_{N=0,1,\dots,N_M}$ pentru sistemul \mathfrak{S} și un set de spații Hilbert de stări $\{\mathfrak{H}_{N_R}^{(R)}\}_{N_R \gg 1}$ pentru rezervor.

2. În continuare se analizează situația când sistemul \mathfrak{S} are N micro-sisteme și rezervorul $\mathfrak{R}_{T,\mu}$ are $N_{\tau} - N$ micro-sisteme (adică se alege o partiție specificată a micro-sistemelor între \mathfrak{S} și $\mathfrak{R}_{T,\mu}$).

Pentru sistemul \mathfrak{S} și pentru rezervorul $\mathfrak{R}_{T,\mu}$ coordonatele de poziție și sub-spațiile Hilbert de stări sunt⁵¹

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} &\longrightarrow (\mathbf{q}), & \mathfrak{H}_N, \\ \mathfrak{R}_{T,\mu} &\longrightarrow (\mathbf{q}_R), & \mathfrak{H}_{N_R}^{(R)}. \end{aligned}$$

⁴⁹ Existența limitei termodinamice pentru suma de stare și pentru valorile medii grand-canonică este o problemă foarte dificilă din punct de vedere matematic, fiind rezolvată pentru toate cazurile interesante fizice de lucrările lui L. van Hove și D. Ruelle (în mod similar cu tratarea canonică, prezentată în Anexa E).

⁵⁰ În majoritatea situațiilor interesante sistemele pot conține un număr nelimitat de micro-sisteme, adică $N_M = \infty$; totuși, există sisteme de tip rețea care necesită $N_M = \text{finit}$.

⁵¹ Pentru a evita eventuale ambiguități se va nota în mod explicit dependența diferitelor mărimi față de numărul de micro-sisteme.

Sistemul total \mathfrak{T} are coordonatele de poziție $(\mathbf{q}, \mathbf{q}_R)$, iar spațiul Hilbert al stărilor este produsul direct al sub-spațiilor Hilbert ale subsistemelor componente $\mathfrak{H}_{N,N_R}^{(\tau)} = \mathfrak{H}_N \otimes \mathfrak{H}_{N_R}^{(R)}$.

3. Hamiltonianul sistemului total este constituit în general din 3 termeni aditivi: hamiltonienii celor două subsisteme și hamiltonianul de interacție

$$\hat{H}_{N,N_R}^{(\tau)} = \hat{H}_N + \hat{H}_{N_R}^{(R)} + \hat{H}_{N,N_R}^{(\text{int})},$$

unde \hat{H}_N este un operator în spațiul \mathfrak{H}_N , $\hat{H}_{N_R}^{(R)}$ este un operator în spațiul $\mathfrak{H}_{N_R}^{(R)}$, iar $\hat{H}_{N,N_R}^{(\tau)}$ și $\hat{H}_{N,N_R}^{(\text{int})}$ sunt operatori în spațiul $\mathfrak{H}_{N,N_R}^{(\tau)}$.

Hamiltonianul de interacție poate fi considerat foarte mic în comparație cu hamiltonienii celor două subsisteme⁵²; trebuie să se observe că $\hat{H}^{(\text{int})}$ este neglijabil numai *cantitativ*, însă este esențial din punct de vedere calitativ, pentru că acest termen este responsabil de contactul între sistemul \mathfrak{S} și rezervorul $\mathfrak{R}_{T,\mu}$, fiind esențial pentru stabilirea echilibrului termodinamic între aceste două subsisteme (la fel ca în cazul clasic). Conform discuției precedente se va neglija hamiltonianul de interacție, astfel că în acest caz hamiltonianul total se reduce la suma hamiltonienilor celor două subsisteme (care sunt operatori definiți în sub-spații Hilbert diferite): $\hat{H}_{N,N_R}^{(\tau)} \approx \hat{H}_N + \hat{H}_{N_R}^{(R)}$.

4. Pentru a construi baza energiei în spațiul Hilbert al sistemului total, se consideră inițial ecuațiile cu valori proprii ale energiilor sistemului \mathfrak{S} și ale rezervorului $\mathfrak{R}_{T,\mu}$

$$\begin{aligned} \hat{H}_N \psi_{N\alpha\nu}(\mathbf{q}) &= E_{N\alpha} \psi_{N\alpha\nu}(\mathbf{q}), \\ \hat{H}_{N_R}^{(R)} \psi_{N_R\gamma\rho}^{(R)}(\mathbf{q}^{(R)}) &= E_{N_R\gamma}^{(R)} \psi_{N_R\gamma\rho}^{(R)}(\mathbf{q}^{(R)}); \end{aligned}$$

se observă că sistemul funcțiilor proprii $\{\psi_{N\alpha\nu}(\mathbf{q})\}_{N,\alpha,\nu}$ este o bază a spațiului Hilbert de stări \mathfrak{H}_N , iar sistemul funcțiilor proprii $\{\psi_{N_R\gamma\rho}^{(R)}(\mathbf{q}^{(R)})\}_{N_R,\gamma,\rho}$ este o bază a spațiului Hilbert de stări $\mathfrak{H}_{N_R}^{(R)}$.

Pentru sistemul total ecuația cu valori proprii a energiei are forma

$$\hat{H}^{(\tau)} \Psi_{N_rnr}^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)}) = E_{N_rn}^{(\tau)} \Psi_{N_rnr}^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)}).$$

Hamiltonianul total, fiind o sumă de doi operatori care acționează în subspații Hilbert diferite, va avea funcțiile proprii egale cu produsul funcțiilor proprii ale subsistemelor

$$\Psi_{N_rnr}^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)}) \equiv \Psi_{N\alpha\nu, N_R\gamma\rho}^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)}) = \psi_{N\alpha\nu}(\mathbf{q}) \cdot \psi_{N_R\gamma\rho}^{(R)}(\mathbf{q}^{(R)}),$$

iar valorile proprii sunt suma valorilor proprii ale subsistemelor

$$E_{N_rn}^{(\tau)} \equiv E_{N\alpha, N_R\gamma}^{(\tau)} = E_{N\alpha} + E_{N_R\gamma}^{(R)},$$

indicele unei stări proprii a energiei sistemului total fiind $(N_rnr) = (N\alpha\nu, N_R\gamma\rho)$; de asemenea, setul funcțiilor proprii $\{\Psi_{N\alpha\nu, N_R\gamma\rho}^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)})\}_{N\alpha\nu, N_R\gamma\rho}$ este o bază a spațiului Hilbert al stărilor sistemului total $\mathfrak{H}_{N,N_R}^{(\tau)}$.⁵³

5. Sistemul total, fiind *izolat*, acesta se află în *condiții micro-canonic*e și are următoarele valori ale parametrilor de stare:

i. numerele de micro-sisteme conținute în fiecare subsistem component sunt fixate (printr-o alegere mentală): N (pentru sistemul studiat \mathfrak{S}) și respectiv $N_R = N_\tau - N$ (pentru rezervorul $\mathfrak{R}_{T,\mu}$);

ii. volumele fiecărui subsistem component sunt constante: $V = \text{const.}$ și $V_R = \text{const.}$;

iii. sistemul total are una dintre valorile proprii ale energiei care este în vecinătatea valorii $E_{N_rn}^{(\tau)}$, având o imprecizie mică (notată ΔE): $E_{N\alpha, N_R\gamma}^{(\tau)} \in [E_\tau, E_\tau + \Delta E]$.

⁵² Adică operatorul hamiltonian de interacție are elemente de matrice mici între stările interesante fizic, în comparație cu elementele de matrice corespondente ale operatorilor hamiltonieni ai celor două subsisteme.

⁵³ În toată această discuție trebuie să se considere că numărul total de micro-sisteme N_τ este o constantă a problemei, numărul de micro-sisteme N este fixat (prin alegere), iar pentru rezervor rezultă $N_R = N_\tau - N$.

Conform relației micro-canonică (2.6), matricea statistică a sistemului total în baza energiei este diagonală și elementele de matrice diagonale sunt

$$\begin{aligned} \rho_{N_\alpha, N_R \gamma}^{(\tau)} &= \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E; N + N_R; V + V_R)} P_{E_\tau, \Delta E}(E_{N_\alpha, N_R \gamma}^{(\tau)}) \\ &= \begin{cases} \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E; N + N_R; V + V_R)}, & \text{dacă } E_{N_\alpha, N_R \gamma}^{(\tau)} \in [E_\tau, E_\tau + \Delta E], \\ 0, & \text{dacă } E_{N_\alpha, N_R \gamma}^{(\tau)} \notin [E_\tau, E_\tau + \Delta E] \end{cases} \end{aligned}$$

și are semnificație de probabilitate de apariție a stării proprii a energiei $\Psi_{N_\alpha \nu, N_R \gamma \rho}^{(\tau)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}^{(R)})$; această stare a sistemului compus înseamnă că starea sistemului studiat este $\psi_{N_\alpha \nu}^{(R)}(\mathbf{q})$ și starea rezervorului este $\psi_{N_R \gamma \rho}^{(R)}(\mathbf{q}^{(R)})$.

6. Rezervorul $\mathfrak{R}_{T, \mu}$ este un sistem auxiliar, iar stările microscopice ale acestui sistem sunt fără relevanță asupra rezultatelor interesante (mai mult, este de asemenea irrelevant modelul dinamic al rezervorului); atunci, este interesantă numai probabilitatea de apariție a unei stări proprii a sistemului \mathfrak{S} , independent de starea rezervorului.

Prin utilizarea teoremei de adunare a probabilităților, probabilitatea ca sistemul să se afle în starea proprie a energiei $\psi_{N_\alpha \nu}(\mathbf{q})$ (independent de stările rezervorului) se obține adunând probabilitățile totale pentru toate stările posibile ale rezervorului

$$\begin{aligned} w_{N_\alpha \nu} &= \sum_{\substack{\gamma, \rho \\ (N_R = N_\tau - N)}} \rho_{N_\alpha, N_R \gamma}^{(\tau)} = \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E; N + N_R, V + V_R)} \sum_{\substack{\gamma, \rho \\ (E_\tau \leq E_{N_\alpha} + E_{N_R \gamma} \leq E_\tau + \Delta E) \\ (N_R = N_\tau - N)}} 1 \\ &= \frac{1}{\mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E; N + N_R, V + V_R)} \mathcal{W}_R(E_\tau - E_{N_\alpha}, \Delta E; N_R = N_\tau - N, V_R), \end{aligned}$$

unde ultima sumă este egală cu numărul de stări proprii ale rezervorului care au energia în vecinătatea valorii $E_\tau - E_{N_\alpha}$. Se observă că această probabilitate de apariție a unei stări proprii a energiei sistemului este egală cu elementul diagonal al matricii statistice corespunzător stării specificate.

7. Expresia anterioară a probabilității (ca raport de numere de stări ale rezervorului și ale sistemului compus) este un rezultat care nu ia în considerare proprietatea rezervorului de a fi un sistem cu extensie foarte mare față de extensia sistemului studiat. Dacă se utilizează această proprietate, atunci se poate efectua limita termodinamică pentru rezervor și a fortiori pentru sistemul compus. În acest caz sistemul compus \mathfrak{T} este în condiții micro-canonică, iar rezervorul \mathfrak{R}_T este în condiții cuasi-micro-canonică, astfel încât sunt valabile relațiile (2.8):

$$\begin{aligned} S_T(E_\tau, V + V_R, N + N_R) &= k_B \ln \mathcal{W}_\tau(E_\tau, \Delta E; N + N_R, V + V_R), \\ S_R(E_R, V_R, N_R) &\approx k_B \ln \mathcal{W}_R(E_R, \Delta E; N_R, V_R), \end{aligned}$$

unde $E_R = E_\tau - E_{N_\alpha}$ și $N_R = N_\tau - N$. Atunci, probabilitatea de apariție a unei stări proprii se exprimă în forma

$$w_{N_\alpha, \nu} \approx \frac{\exp \{S_R(E_\tau - E_{N_\alpha}, V_R, N_\tau - N)/k_B\}}{\exp \{S_T(E_\tau, V + V_R, N + N_R)/k_B\}}.$$

Datorită faptului că rezervorul are extensie foarte mare față de sistemul studiat, valoarea energiei proprii a sistemului studiat este foarte mică în raport cu energia totală $E_{N_\alpha} \ll E_\tau$ și numărul de micro-sisteme ale sistemului este foarte mic în raport cu numărul total de micro-sisteme $N \ll N_R$, astfel încât se poate aproxima entropia rezervorului prin dezvoltarea în serie Taylor de ordin inferior (la fel ca în cazul clasic):

$$\begin{aligned} S_R(E_\tau - E_{N_\alpha}, V_R, N_\tau - N) &= S_R(E_\tau, V_R, N_\tau) + \left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R} \right) \Big|_{E_\tau, V_R, N_\tau} [-E_{N_\alpha}] + \left(\frac{\partial S_R}{\partial N_R} \right) \Big|_{E_\tau, V_R, N_\tau} [-N] + \dots \\ &= S_R(E_\tau, V_R, N_\tau) - \frac{1}{T} E_{N_\alpha} + \frac{\mu}{T} N + \dots \end{aligned}$$

În dezvoltarea anterioară s-a calculat derivata entropiei conform ecuațiilor termodinamice micro-canonice (2.11) și s-au omis termenii de ordine superioare ($n \geq 2$) pentru că aceștia sunt neglijabili când rezervorul este considerat cu o extensie foarte mare în comparație cu extensia sistemului studiat (argumentarea este similară cu cea făcută în cazul canonic, astfel că nu mai este necesară repetarea acesteia).

Cu aproximarea precedentă a entropiei rezervorului, probabilitatea de apariție a unei stări proprii a sistemului studiat (aflat în condiții canonice) devine:

$$\begin{aligned} w_{N\alpha\nu} &\approx \frac{e^{\frac{1}{k_B} S_R(E_\tau - E_{N\alpha}, V_R, N_\tau - N)}}{e^{\frac{1}{k_B} S_\tau(E_\tau, V + V_R, N_\tau)}} \\ &\approx e^{\frac{1}{k_B} [S_R(E_\tau, V_R, N_\tau) - \frac{1}{T} E_{N\alpha} + \frac{\mu}{T} N]} \cdot e^{-\frac{1}{k_B} S_\tau(E_\tau, V + V_R, N_\tau)} \\ &= e^{\frac{1}{k_B} [S_R(E_\tau, V_R, N_\tau) - S_\tau(E_\tau, V + V_R, N_\tau)]} \cdot e^{-\frac{1}{k_B T} E_{N\alpha} + \frac{\mu}{k_B T} N}. \end{aligned}$$

Se observă că prima exponențială $\exp \left\{ [S_R(E_\tau, V_R, N_\tau) - S_\tau(E_\tau, V + V_R, N_\tau)] / k_B \right\}$ este independentă de starea sistemului \mathfrak{S} (adică este o constantă). Această mărime nu poate fi calculată în mod direct, pentru că acest calcul implică cunoașterea modelului dinamic al rezervorului, dar rezervorul este definit numai prin condițiile macroscopice. Pe de altă parte, nu este necesară calcularea directă a acestei mărimi, deoarece aceasta poate fi calculată în mod indirect *numai în termeni de mărimi ale sistemului*, pe baza condiției de normare a probabilității:

– Se notează exponențiala constantă prin $1/Z$ (pentru concizia exprimării) și $\frac{1}{k_B T} \equiv \beta$, astfel încât *probabilitatea grand-canonice de apariție a stărilor proprii (pure)* se rescrie în forma

$$w_{N\alpha\nu} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{N\alpha} + \beta \mu N}.$$

– Pentru a scrie condiția de normare a probabilității, trebuie să se observe că în cazul grand-canonice, este necesar un set de spații Hilbert (pentru diferite numere de micro-sisteme posibile), astfel încât sumarea probabilităților pentru toate stările proprii corespunzătoare unui număr fixat de micro-sisteme este probabilitatea totală ca sistemul să aibă acel număr de micro-sisteme (indiferent de starea dinamică)

$$\sum_{\alpha, \nu}^{(N)} w_{N\alpha\nu} = w_N;$$

ca urmare, în acest caz condiția de normare va implica sumarea tuturor probabilităților w_N , adică

$$\sum_{N=0}^{N_M} w_N = \sum_{N=0}^{N_M} \sum_{\alpha, \nu}^{(N)} w_{N\alpha\nu} = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{N_M} \sum_{\alpha, \nu}^{(N)} e^{-\beta E_{N\alpha} + \beta \mu N} = 1.$$

Astfel, s-a obținut pentru mărimea Z expresia

$$Z(\beta, V, \beta \mu) = \sum_{N=0}^{N_M} \sum_{\alpha, \nu}^{(N)} e^{-\beta E_{N\alpha} + \beta \mu N}, \quad (2.29a)$$

care este numită în mecanica statistică *suma de stare grand-canonice* sau *funcția de partiție grand-canonice*, în mod similar cazului clasic.

Având determinată probabilitatea de apariție a stărilor proprii ale energiei (care sunt stări pure), pe baza relației (1.67), exprimată cu ajutorul proiectoarelor $\hat{P}_{N\alpha\nu}$ pe respectivele stări, se obține operatorul statistic grand-canonice în spațiul Hilbert al stărilor cu un număr specificat de micro-sisteme prin următoarea formă

$$\hat{\rho}_N = \sum_{\alpha, \nu}^{(N)} w_{N\alpha\nu} \hat{P}_{N\alpha\nu} = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha, \nu}^{(N)} e^{-\beta E_{N\alpha} + \beta \mu N} \hat{P}_{N\alpha\nu}.$$

Pe baza rezultatului anterior, *operatorul statistic grand-canonic* în spațiul Hilbert \mathfrak{H}_N se scrie într-o formă condensată prin utilizarea *reprezentării spectrale a operatorului* $e^{-\beta\hat{H}_N}$, conform relației (1.42)

$$\hat{\rho}_N = \frac{1}{Z} e^{-\beta\hat{H}_N + \beta\mu N} . \quad (2.29b)$$

De asemenea, suma de stare grand-canonică se poate rescrie în formă operatorială, cu ajutorul urmelor în spațiile Hilbert cu toate numerele de micro-sisteme posibile:

$$Z = \sum_{N=0}^{N_M} \text{Sp}_N \{ e^{-\beta\hat{H}_N} \} e^{\beta\mu N} . \quad (2.29c)$$

8. Expresiile anterioare (2.29) arată că în cazul ansamblului statistic grand-canonic trebuie utilizat un set de operatori statistici $\{\hat{\rho}_N\}_{N=0,1,\dots,N_M}$ (corespunzător fiecărui număr de micro-sisteme posibile), iar suma de stare este o sumă de urme cuantice pentru toate spațiile Hilbert ale sistemului.

Pentru a exprima mai elegant și mai unitar (adică similar cazului canonic și micro-canonic) atât suma de stare cât și operatorul statistic corespunzătoare ansamblului statistic grand-canonic, trebuie introdus un spațiu de stări care să includă toate stările posibile ale sistemului studiat, care are un număr variabil de micro-sisteme, acest spațiu fiind numit *spațiul Fock*.

Trebuie să se observe că mecanica cuantică standard este formulată pentru sisteme cu un număr de componente fixat, astfel încât funcția de stare și operatorii asociați observabilelor sunt definiți într-un spațiu Hilbert specificat. În cazul când sistemul are un număr variabil de componenți (micro-sisteme) trebuie generalizată mecanica cuantică standard pentru a utiliza setul de spații Hilbert (împreună cu funcțiile și operatorii corespunzători) în mod similar cazului standard. În continuare se prezintă succint, fără demonstrații, principalele definiții și proprietăți ale spațiului Fock, care sunt necesare pentru ansamblul statistic grand-canonic.

- *Spațiul Fock* asociat unui sistem cuantic cu un număr neprecizat de micro-sisteme este *suma directă de spații Hilbert de stări corespunzătoare tuturor numerelor de micro-sisteme posibile*

$$\mathfrak{F} = \bigoplus_{N=0}^{N_M} \mathfrak{H}_N ,$$

unde \mathfrak{H}_N este spațiul Hilbert al stărilor sistemului cu N micro-sisteme; în majoritatea cazurilor $N_M = \infty$.

- Prin definiție, ca sumă directă de spații Hilbert, spațiul Fock are ca elemente *funcții de stare* – notate Ψ – care sunt un set de funcții de stare corespunzătoare tuturor numerelor de micro-sisteme posibile:

$$\Psi \equiv (\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_{N_M}) \stackrel{\text{not}}{=} (\Psi_N)_{0, N_M} ,$$

unde $\Psi_N \in \mathfrak{H}_N$ este o funcție de stare a sistemului cu N micro-sisteme (pentru a simplifica scrierea, se va omite notarea explicită a variabilelor funcțiilor de stare, adică timpul și coordonatele de poziție).

Trebuie să se remarce următoarele proprietăți ale funcțiilor de stare din spațiul Fock:

1. combinația liniară a funcțiilor de stare $\Psi = (\Psi_N)_{0, N_M}$ și $\Phi = (\Phi_N)_{0, N_M}$, având drept coeficienți numerele complexe α și β este de asemenea o funcție de stare din spațiul Fock, conform relației

$$\alpha \Psi + \beta \Phi = (\alpha \Psi_N + \beta \Phi_N)_{0, N_M} ;$$

2. produsul scalar dintre două funcții de stare $\Psi = (\Psi_N)_{0, N_M}$ și $\Phi = (\Phi_N)_{0, N_M}$ este suma produselor scalare ale funcțiilor de stare corespunzătoare tuturor numerelor de micro-sisteme posibile

$$\langle \Psi , \Phi \rangle = \sum_{N=0}^{N_M} (\Psi_N , \Phi_N) ,$$

unde (Ψ_N , Φ_N) este produsul scalar în spațiul Hilbert \mathfrak{H}_N .

Proprietățile anterioare arată că spațiul Fock \mathfrak{F} are o structură de spațiu Hilbert.

- Un operator în spațiul Fock $\hat{\mathbf{A}}$ este, prin definiție, o sumă directă de operatori definiți în spațiile Hilbert corespunzătoare tuturor numerelor de micro-sisteme posibile

$$\hat{\mathbf{A}} \equiv \bigoplus_{N=0}^{N_M} \hat{A}_N ,$$

unde $\hat{A}_N \in \mathcal{H}_N$ este un operator al sistemului cu N micro-sisteme.

Conform definiției, operatorii din spațiul Fock au următoarele proprietăți:

1. acțiunea asupra unei funcții de stare este echivalentă cu acțiunea operatorului din fiecare spațiu Hilbert (cu număr de micro-sisteme specificat) asupra funcției de stare din același spațiu Hilbert

$$\hat{\mathbf{A}} \Psi = (\hat{A}_N \Psi_N)_{0, N_M} ;$$

2. suma a doi operatori este echivalentă cu suma operatorilor corespunzători în fiecare spațiu Hilbert (pentru toate numerele de micro-sisteme posibile)

$$\hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{B}} = \bigoplus_{N=0}^{N_M} (\hat{A}_N + \hat{B}_N) ;$$

3. produsul a doi operatori este echivalent cu produsul operatorilor corespunzători din toate spațiile Hilbert posibile

$$\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}} = \bigoplus_{N=0}^{N_M} (\hat{A}_N \cdot \hat{B}_N) ;$$

4. o funcție de un operator este echivalentă cu funcția de operatorii corespunzători din toate spațiile Hilbert posibile

$$f(\hat{\mathbf{A}}) = \bigoplus_{N=0}^{N_M} f(\hat{A}_N) ;$$

5. urma unui operator este egală cu suma urmelor operatorilor componenți din toate spațiile Hilbert

$$\text{Sp}_{\mathfrak{F}} \{ \hat{\mathbf{A}} \} = \sum_{N=0}^{N_M} \text{Sp}_N \{ \hat{A}_N \} .$$

Pentru mecanica statistică sunt importanți următorii operatori:

- hamiltonianul

$$\hat{\mathbf{H}} = \bigoplus_{N=0}^{N_M} \hat{H}_N \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathbf{H}} \Psi = (\hat{H}_N \Psi_N)_{0, N_M} ,$$

- operatorul număr de particule

$$\hat{\mathbf{N}} \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathbf{N}} \Psi = (N \Psi_N)_{0, N_M} .$$

Se observă că cei doi operatori Fock comută $[\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{N}}] = \hat{\mathbf{0}}$.

Pe baza proprietăților anterioare și utilizând expresia (2.29b) a operatorului statistic corespunzător unui număr precizat de micro-sisteme, se definește operatorul statistic grand-canonic ca operator în spațiul Fock:

$$\hat{\rho} = \bigoplus_{N=0}^{N_M} \hat{\rho}_N = \bigoplus_{N=0}^{N_M} \left\{ \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}_N + \beta \mu N} \right\} ,$$

adică

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{\mathbf{H}} + \beta \mu \hat{\mathbf{N}}} . \quad (2.30a)$$

De asemenea, suma de stare grand-canonică (2.29c) se poate exprima mai simplu ca urmă în spațiul Fock:

$$Z = \sum_{N=0}^{N_M} \text{Sp}_N \left\{ e^{-\beta \hat{H}_N} \right\} e^{\beta \mu N} = \sum_{N=0}^{N_M} \text{Sp}_N \left\{ e^{-\beta \hat{H}_N + \beta \mu N} \right\} = \text{Sp}_{\mathfrak{F}} \left\{ e^{-\beta \hat{\mathbf{H}} + \beta \mu \hat{\mathbf{N}}} \right\} . \quad (2.30b)$$

9. În continuare se vor evidenția unele consecințe directe ale rezultatelor fundamentale pentru ansamblului grand-canonic cuantic, exprimate prin relațiile (2.30), iar aceste consecințe se vor formula maxim posibil în mod similar cazului clasic.

i. Datorită dependenței parametrice eventuale a hamiltonianului de volum V (când sistemul este de tip gaz), această mărime este o variabilă a sumei de stare; în plus, Z este dependentă de temperatura și de potențialul chimic ale rezervorului prin intermediul mărimilor β și $\beta\mu$.

ii. Suma de stare are rol de constantă de normare a probabilității și se calculează numai prin utilizarea modelului dinamic al sistemului studiat (este o sumă de urme pe toate spațiile Hilbert de stări posibile a unei funcții de hamiltonianul sistemului); astfel nu este necesar să se utilizeze un model dinamic pentru rezervor (singurele caracteristici ale rezervorului sunt temperatura T și potențialul chimic μ).

iii. Valoarea medie a unei observabile dinamice (mai general, a unui operator definit în spațiul Hilbert al stărilor sistemului) se calculează prin generalizarea Postulatului 1 (1.66) la cazul grand-canonic

$$\langle A \rangle = \sum_{N=0}^{N_M} \text{Sp}_N \{ \hat{\rho}_N \cdot \hat{A}_N \} = \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{N_M} \text{Sp}_N \{ e^{-\beta \hat{H}_N + \beta \mu N} \cdot \hat{A}_N \}, \quad (2.31a)$$

sau utilizând mărimi ale spațiului Fock

$$\langle A \rangle = \text{Sp}_{\mathfrak{F}} \{ \hat{\rho} \cdot \hat{A} \}. \quad (2.31b)$$

iv. Prin metoda de deducere a funcției de distribuție canonică *nu s-a efectuat limita termodinamică pentru sistemul \mathfrak{S}* , ci s-a presupus numai că rezervorul are extensie foarte mare față de sistemul studiat (în mod implicit s-a efectuat limita termodinamică pentru rezervor); atunci, rezultatele grand-canonic anterior *sunt valabile inclusiv când sistemul \mathfrak{S} este mezosopic*, dar în acest ultim caz valorile medii nu au relevanță termodinamică, iar suma de stare Z depinde în plus de forma incintei (în general de condițiile spațiale limită ale sistemului).

v. Dacă se efectuează *limita termodinamică* a rezultatelor canonice (adică \mathfrak{S} este un sistem *macroscopic*), atunci suma de stare Z este independentă de condițiile la limită spațiale ale sistemului și valorile medii $\langle A \rangle$ au relevanță termodinamică (adică acestea reprezintă ecuații de stare în concordanță cu cerințele termodinamicii)⁵⁴.

Concluzii. Din compararea rezultatelor clasice și cuantice se observă similitudini formale între mărimile statistice, deși metodele matematice utilizate de cele două tipuri de mecanici sunt diferite (situația este analoagă cu cea canonică sau micro-canonică); astfel

- hamiltonianului clasic $\mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ îi corespunde operatorul hamiltonian cuantic \hat{H}_N ,
- funcției de distribuție clasice $\rho_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = e^{-\beta \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \mu N} / Z$ îi corespunde operatorul statistic cuantic $\hat{\rho}_N = e^{-\beta \hat{H}_N + \beta \mu N} / Z$,
- integralelor în spațiul fazelor clasice $\int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N \dots$ le corespund urme în spațiul Hilbert al stărilor cuantice $\text{Sp}_N \{ \dots \}$.

Pentru a putea efectua unele raționamente simultan pentru ambele tipuri de situații (clasice și cuantice) este convenabil să se utilizeze notația comună

$$\text{Tr}_g \{ F \} \equiv \begin{cases} \sum_{N=0}^{N_M} \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \mu N} F_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), & \text{(clasic)}, \\ \sum_{N=0}^{N_M} \text{Sp}_N \{ e^{-\beta \hat{H}_N + \beta \mu N} \hat{F}_N \}, & \text{(cuantic)}, \end{cases}$$

care este generalizarea notației canonice (2.18). Utilizând notația precedentă suma de stare, reprezentată prin relația clasică (2.27) și respectiv prin relația cuantică (2.31) se scrie în forma simbolică

$$Z = \text{Tr}_g \{ e^{-\beta H + \beta \mu N} \}, \quad (2.32a)$$

⁵⁴Existența limitei termodinamice pentru suma de stare și pentru valorile medii grand-canonic este o problemă foarte dificilă din punct de vedere matematic (mai dificilă decât în cazurile clasice corespondente).

funcția de distribuție reprezentată prin relația clasică (2.26) și respectiv operatorul statistic reprezentat prin relația cuantică (2.30a) se scrie în forma simbolică

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H + \beta \mu N}, \quad (2.32b)$$

iar media canonică, reprezentată prin relația clasică (2.28) și respectiv prin relația cuantică (2.31) se scrie în forma simbolică

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}_g \{ e^{-\beta H + \beta \mu N} A \}, \quad (2.32c)$$

unde H și A reprezintă fie mărimea clasică, fie cea cuantică.

C. Cazul sistemelor cu mai multe specii de micro-sisteme

Se consideră un sistem \mathfrak{S} , care conține n specii de micro-sisteme și care este în contact, printr-o frontieră diatermă și permeabilă la transferul tuturor speciilor de micro-sisteme, cu un rezervor $\mathfrak{R}_{T, \mu_1, \dots, \mu_n}$; pentru concizia exprimării se va nota setul numerelor de micro-sisteme corespunzătoare tuturor speciilor prin $(N_1, \dots, N_n) \equiv \{N\}$ și setul potențialelor chimice ale tuturor speciilor prin $(\mu_1, \dots, \mu_n) \equiv \{\mu\}$.

Se vor generaliza direct, fără demonstrații, rezultatele anterioare (clasice sau cuantice), care au fost stabilite pentru sisteme cu o singură specie de micro-sisteme, adică suma de stare grand-canonică, funcția de partiție / operatorul statistic și media unei observabile dinamice a sistemului.

Cazul clasic implică următoarele rezultate:

i. suma de stare are expresia

$$Z(\beta, \beta \mu_1, \dots, \beta \mu_n, V) = \sum_{N_1=0}^{N_{1,M}} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{n,M}} \int_{\mathcal{X}_{N_1}^{(1)}} d\Gamma_{N_1}^{(1)} \dots \int_{\mathcal{X}_{N_n}^{(n)}} d\Gamma_{N_n}^{(n)} e^{-\beta \mathcal{U}_{\{N\}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \sum_{l=1}^n \beta \mu_l N_l}; \quad (2.33a)$$

ii. funcția de partiție este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{N\}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{U}_{\{N\}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \sum_{l=1}^n \beta \mu_l N_l}; \quad (2.33b)$$

iii. media unei mărimi dinamice are expresia grand-canonică

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{N_1=0}^{N_{1,M}} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{n,M}} \int_{\mathcal{X}_{N_1}^{(1)}} d\Gamma_{N_1}^{(1)} \dots \int_{\mathcal{X}_{N_n}^{(n)}} d\Gamma_{N_n}^{(n)} e^{-\beta \mathcal{U}_{\{N\}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \sum_{l=1}^n \beta \mu_l N_l} A_{\{N\}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \quad (2.33c)$$

unde (\mathbf{p}, \mathbf{q}) este setul coordonatelor canonice ale sistemului cu numere de micro-sisteme specificate pentru fiecare specie $\{N_l\}_{l=1, \dots, n}$, iar μ_l este potențialul chimic al speciei "l".

Cazul cuantic implică următoarele rezultate:

i. suma de stare are expresia

$$\begin{aligned} Z(\beta, \beta \mu_1, \dots, \beta \mu_n, V) &= \sum_{N_1=0}^{N_{1,M}} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{n,M}} \text{Sp}_{\{N\}} \left\{ e^{-\beta \hat{H}_{\{N\}} + \sum_{l=1}^n \beta \mu_l N_l} \right\} \\ &= \text{Sp}_{\mathfrak{F}} \left\{ e^{-\beta \hat{H} + \sum_{l=1}^n \beta \mu_l \hat{N}_l} \right\}; \end{aligned} \quad (2.34a)$$

ii. operatorul statistic, ca operator în unul din spațiile Hilbert posibile, cât și ca operator în spațiul Fock, este

$$\hat{\rho}_{\{N\}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}_{\{N\}} + \sum_{l=1}^n \beta \mu_l N_l} \implies \hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H} + \sum_{l=1}^n \beta \mu_l \hat{N}_l}; \quad (2.34b)$$

iii. media unei mărimi dinamice are expresia grand-canonică

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N_1=0}^{N_{1,M}} \cdots \sum_{N_n=0}^{N_{n,M}} \text{Sp}_{\{N\}} \left\{ e^{-\beta \hat{H}_{\{N\}} + \sum_{i=1}^n \beta \mu_i N_i} \hat{A}_{\{N\}} \right\} \\ &= \text{Sp}_{\mathfrak{F}} \left\{ e^{-\beta \hat{H} + \sum_{i=1}^n \beta \mu_i \hat{N}_i} \hat{A} \right\}. \end{aligned} \quad (2.34c)$$

Notație generalizată condensează atât cazul clasic cât și cazul cuantic și implică următoarele expresii⁵⁵:

i. suma de stare este

$$\mathcal{Z}(\beta, \{\beta \mu\}, \{X\}') = \text{Tr}_g \left\{ e^{-\beta H + \sum_{i=1}^n \beta \mu_i N_i} \right\}; \quad (2.35a)$$

ii. funcția de distribuție, sau operatorul statistic are expresia formală

$$\rho = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta H + \sum_{i=1}^n \beta \mu_i N_i}; \quad (2.35b)$$

iii. media unei mărimi dinamice are expresia formală

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Tr}_g \left\{ e^{-\beta H + \sum_{i=1}^n \beta \mu_i N_i} A \right\}. \quad (2.35c)$$

2.4.3 Relația termodinamică fundamentală

Observații preliminare. Sistemul este *macroscopic* (adică se presupune efectuată limita termodinamică în toate mediile statistice care caracterizează acest sistem) și se află în condiții grand-canonicе, adică acest sistem este în contact cu un rezervor termic și chimic, care determină temperatura T și potențialele chimice ale tuturor speciilor de micro-sisteme componente $\{\mu_l\}_{l=1,\dots,n}$; în plus sistemul are fixate valorile parametrilor extensivi netermici-nechimici, notați generic $\{X\}'$ (în categoria acestor parametri intră volumul, momentul electric dipolar, momentul magnetic dipolar s.a.). Atunci parametrii termodinamici naturali ai sistemului aflat în condiții grand-canonicе sunt temperatura T , potențialele chimice ale tuturor speciilor de micro-sisteme $\{\mu_l\}_{l=1,\dots,n}$ și setul extensivilor netermici-nechimici $\{X\}'$.

Pe de altă parte mărimile statistice grand-canonicе (cum sunt funcția de distribuție, respectiv operatorul statistic ρ și suma de stare \mathcal{Z}) au dependența de temperatură și de potențialele chimice ale speciilor chimice numai prin intermediul mărimilor $\beta = 1/(k_B T)$ și $\{\beta \mu_l = \mu_l/(k_B T)\}_{l=1,\dots,n}$, astfel încât este mai convenabilă utilizarea variabilelor entropice: $(1/T, \{\mu/T\}, \{X\}')$. În termodinamică⁵⁶ se arată că utilizarea setului de mărimi specificate anterior pentru a descrie stările termodinamice ale sistemului constituie o *reprezentare termodinamică entropică*, iar potențialul termodinamic (entropic) corespunzător este *funcția Krammers*, definită ca transformata Legendre a entropiei pe gradul termic și pe gradele chimice

$$\Upsilon\left(\frac{1}{T}, \left\{\frac{\mu}{T}\right\}, \{X\}'\right) \equiv S - \frac{1}{T} U + \sum_{l=1}^n \frac{\mu_l}{T} N_l. \quad (2.36a)$$

Conform definiției, funcția Krammers are următoarele proprietăți:

- este legată de potențialul grand-canonic (care este potențialul energetic corespondent) prin relația $\Upsilon = -\Omega/T$,
- are forma diferențială

$$d\Upsilon = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \sum_{l=1}^n N_l d\left(\frac{\mu_l}{T}\right) - \sum_{j=n+1}^r \frac{P_j}{T} dX_j, \quad (2.36b)$$

⁵⁵ Pentru generalitate, se consideră că sistemul are un număr neprecizat de parametri netermici și nechimici, care sunt notați $\{X\}'$.

⁵⁶ În Anexa B se prezintă în mod succint principalele noțiuni de termodinamică necesare pentru înțelegerea mecanicii statistice.

unde P_j este parametrul de stare termodinamic intensiv conjugat energetic parametrului extensiv netermic-nechimic X_j ⁵⁷.

Dacă se consideră că sistemul are numai gradele termic, volumic și chimic (corespunzător unei singure specii de particule), atunci forma diferențială a funcției Krammers este

$$d\Upsilon = -U d\frac{1}{T} + \frac{\mathfrak{P}}{T} dV + N d\frac{\mu}{T}.$$

Prin împărțirea formei diferențiale la constanta Boltzmann se obține *forma diferențială a funcției Krammers adimensionalizate*⁵⁸

$$d\frac{\Upsilon}{k_B} = -U d\beta + \sum_{l=1}^n N_l d(\beta\mu_l) - \sum_{j=n+1}^r \beta P_j dX_j, \quad (2.36c)$$

sau în cazul particular al sistemului cu 3 grade de libertate termodinamice (termic, volumic și chimic cu o singură specie de micro-sisteme)

$$d\frac{\Upsilon}{k_B} = -U d\beta + \beta\mathfrak{P} dV + N d(\beta\mu).$$

Parametrii termodinamici se definesc statistic analog cazului canonic:

i. *Energia internă este media statistică a hamiltonianului*

$$U = \langle H \rangle. \quad (2.37a)$$

ii. Parametrul intensiv netermic-nechimic P_j este derivata energiei interne în raport cu extensivul conjugat $P_j = \partial U / \partial X_j$, după cum rezultă din forma diferențială termodinamică fundamentală; atunci, observând că hamiltonianul depinde parametric de condițiile externe (adică de parametrii extensivi X_j), se definesc *parametrii intensivi netermici-nechimici ca fiind egali cu mediile statistice ale derivatelor hamiltonianului în raport cu extensivii conjugați*⁵⁹

$$P_j = \left\langle \frac{\partial H}{\partial X_j} \right\rangle. \quad (2.37b)$$

În particular, presiunea are următoarea definiție statistică:

$$\mathfrak{P} = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle.$$

iii. Numerele de micro-sisteme (ale fiecărei specii chimice), ca mărimi termodinamice, sunt *numere medii statistice* $\langle N_l \rangle$.

⁵⁷ Prin definiție, forma diferențială termodinamică fundamentală (energetică) a unui sistem cu n specii chimice este

$$dU = T dS + \sum_{l=1}^n \mu_l dN_l + \sum_{i=n+1}^r P_j dX_j,$$

primul termen $T dS = \delta Q$ fiind căldura infinitezimală, termenii $\mu_l dN_l$ sunt "lucrurile chimice", iar fiecare termen din suma pe gradele de libertate netermice-nechimice $P_j dX_j = \delta L_j$ este lucrul infinitezimal pe acel grad de libertate.

Prin inversare se obține forma diferențială entropică (la fel ca la pagina 73)

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_{l=1}^n \frac{\mu_l}{T} dN_l - \sum_{j=1}^r \frac{P_j}{T} dX_j,$$

de unde rezultă forma diferențială a funcției Krammers

$$d\Upsilon = dS - d\left(\frac{1}{T} U\right) + d\left(\sum_l \frac{\mu_l}{T} N_l\right),$$

astfel încât, după efectuarea simplificărilor banale, se obține relația (2.36b).

⁵⁸ Entropia are aceeași dimensionalitate fizică cu constanta Boltzmann, astfel că funcția Krammers, care este transformata Legendre a entropiei, are de asemenea dimensionalitatea constantei Boltzmann (la fel ca și funcția Massieu canonică).

⁵⁹ Dacă se formulează modele în care hamiltonianul nu este o funcție derivabilă în raport cu unii dintre parametrii extensivi netermici, atunci definiția parametrilor intensivi conjugați (2.37b) nu poate fi aplicată în mod direct; în aceste condiții parametrii intensivi conjugați se obțin prin derivări ale logaritmului sumei de stare grand-canonică, așa cum se arată în textul principal prin relația (2.39c).

Deducerea relației dintre potențialul termodinamic și suma de stare statistică (relația termodinamică fundamentală) se obține prin utilizarea postulatului 3 (al entropiei), care este exprimat clasic prin relația (1.31) și cuantic prin relația (1.74), particularizat pentru cazul grand-canonic; cu ajutorul relației grand-canonică generale [clasicocuantice] (2.35b) se obține $\ln \rho = -\ln Z - \beta H + \sum_{l=1}^n \beta \mu_l N_l$, astfel că rezultă egalitățile

$$S = -k_B \langle \ln \rho \rangle = -k_B \left\langle \left(-\ln Z - \beta H + \sum_{l=1}^n \beta \mu_l N_l \right) \right\rangle = k_B \ln Z + \frac{1}{T} \langle H \rangle - \sum_{l=1}^n \frac{\mu_l}{T} \langle N_l \rangle ,$$

(s-au utilizat proprietăți fundamentale ale operației de mediere: media unei constante este egală cu constanta respectivă și media unei sume este egală cu suma mediilor). În continuare, pe baza definiției energiei interne (2.37a) și a funcției Krammers (2.36a), se obține la limita termodinamică

$$\ln Z = \frac{1}{k_B} \left(S - \frac{1}{T} U + \sum_{l=1}^n \frac{\mu_l}{T} \langle N_l \rangle \right) = \frac{\Upsilon}{k_B} ,$$

adică *logaritmul sumei de stare grand-canonică (la limita termodinamică) este egal cu funcția Krammers adimensionalizată*

$$\ln Z(\beta, \{\beta \mu\}, \{X\}') \stackrel{\Upsilon}{\underset{LT}{=}} \frac{\Upsilon}{k_B}(\beta, \{\beta \mu\}, \{X\}') , \quad (2.38)$$

aceasta fiind *relația termodinamică fundamentală a ansamblului statistic grand-canonic*⁶⁰.

Relația precedentă se poate verifica utilizând expresiile formale ale sumei de stare grand-canonică (2.35a), ale mediei grand-canonică (2.35c) și definițiile statistice ale energiei interne (2.37a) și ale parametrilor intensivi (2.37b); atunci se obțin următoarele expresii termodinamice ale derivatelor logaritmului sumei de stare:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Tr}_g \left\{ e^{-\beta H + \sum_l \beta \mu_l N_l} \right\} = \frac{1}{Z} \text{Tr}_g \left\{ e^{-\beta H + \sum_l \beta \mu_l N_l} (-H) \right\} \\ &= -\langle H \rangle = -U , \\ \frac{\partial \ln Z}{\partial (\beta \mu_l)} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial (\beta \mu_l)} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H + \sum_l \beta \mu_l N_l} \right\} = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H + \sum_l \beta \mu_l N_l} N_l \right\} = \langle N_l \rangle , \\ \frac{\partial \ln Z}{\partial X_j} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial X_j} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H + \sum_l \beta \mu_l N_l} \right\} = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H + \sum_l \beta \mu_l N_l} \left(-\beta \frac{\partial H}{\partial X_j} \right) \right\} \\ &= -\beta \left\langle \frac{\partial H}{\partial X_j} \right\rangle = -\beta P_j ; \end{aligned}$$

atunci, diferențiala formală a logaritmului sumei de stare se poate exprima cu ajutorul ecuațiilor termodinamice de stare, obținându-se diferențiala funcției Krammers, conform relației (2.36c)

$$\begin{aligned} d \ln Z(\beta, \{\beta \mu\}, \{X\}') &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \sum_{l=1}^n \frac{\partial \ln Z}{\partial (\beta \mu_l)} d(\beta \mu_l) + \sum_{j=n+1}^r \frac{\partial \ln Z}{\partial X_j} dX_j \\ &= -U d\beta + \sum_{l=1}^n \langle N_l \rangle d(\beta \mu_l) - \sum_{j=n+1}^r \beta P_j dX_j \\ &= d \frac{\Upsilon}{k_B}(\beta, \{\beta \mu\}, \{X\}') . \end{aligned}$$

Deoarece logaritmul sumei de stare grand-canonică și funcția Krammers adimensionalizată au diferențiale egale, rezultă că cele două mărimi diferă numai printr-o constantă aditivă, care este notată C : $\ln Z = \Upsilon/k_B + C$; pe de altă parte, potențialele termodinamice sunt utilizate pentru a deduce ecuațiile termodinamice de stare prin operații de derivare, astfel

⁶⁰Datorită faptului că funcția Krammers este legată în mod direct de suma de stare grand-canonică, aceasta este numită, de asemenea, *potențial grand-canonic* (entropic).

că aceste potențiale sunt determinate util numai până la o constantă aditivă arbitrară și în consecință, constanta C se poate alege cu valoare nulă, obținându-se în final egalitatea $\ln Z = \Upsilon/k_B$, adică s-a verificat relația termodinamică fundamentală a ansamblului statistic grand-canonice⁶¹.

Consecințe termodinamice. Deoarece orice potențial termodinamic, exprimat în variabilele sale naturale, conține întreaga informație termodinamică asupra sistemului (adică prin operații de derivare ale potențialului față de variabilele sale se obțin toate ecuațiile termodinamice de stare ale sistemului), din relația termodinamică fundamentală a ansamblului statistic grand-canonice, rezultă că suma de stare grand-canonice (mai exact, logaritmul sumei de stare evaluat la limita termodinamică) conține toată informația termodinamică asupra sistemului microscopic.

Dacă s-a obținut logaritmul sumei de stare grand-canonice (la limita termodinamică), atunci identificând această ultimă mărime cu funcția Krammers (adimensionalizată) se poate utiliza forma diferențială (2.36c) și se obțin ecuațiile termodinamice de stare

$$U(\beta, \{\beta\mu\}, \{X\}') = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{\{\beta\mu\}, \{X\}'}, \quad (2.39a)$$

$$\langle N_l \rangle(\beta, \{\beta\mu\}, \{X\}') = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial (\beta\mu_l)} \right)_{\beta, \{\beta\mu\}', \{X\}'}, \quad (l = 1, \dots, n), \quad (2.39b)$$

$$\beta P_j(\beta, \{\beta\mu\}, \{X\}') = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X_j} \right)_{\beta, \{\beta\mu\}, \{X\}'}, \quad (j = n + 1, \dots, r); \quad (2.39c)$$

în particular, presiunea se determină din relația

$$\beta \mathfrak{P} = \frac{\partial \ln Z}{\partial V}.$$

Este remarcabil că pentru deducerea rezultatelor termodinamice nu este necesar să se efectueze în mod explicit operațiile de mediere afirmate de către Postulatul 1 (fundamental); este suficient să se determine în limita termodinamică logaritmul sumei de stare grand-canonice, iar apoi toate mărimile termodinamice se obțin prin derivări ale acestei mărimi (situația este analoagă cazului canonic)⁶².

2.4.4 Fluctuațiile grand-canonice pentru mărimile extensive

Observații preliminare. Se consideră un sistem \mathfrak{S} (mezoscopic sau microscopic) care se află în contact diaterm și chimic cu un rezervor $\mathfrak{R}_{T, \mu_1, \dots, \mu_n}$. Atunci, sistemul \mathfrak{S} are parametrii extensivi netermici-nechimici $\{X_j\}_{j=n+1, \dots, r}$ *constanți* (printre aceștia este eventual volumul V – dacă sistemul este de tip gaz); de asemenea rezervorul impune temperatura T și potențialele chimice ale tuturor speciilor $\{\mu_l\}_{l=1, \dots, n}$ să fie *constante*. Datorită frontierei diaterme și permeabile chimic dintre sistemul \mathfrak{S} și rezervorul $\mathfrak{R}_{T, \mu_1, \dots, \mu_n}$, energia sistemului E și numerele de micro-sisteme (ale fiecărei specii) N_1, \dots, N_n *nu sunt constante*, ci au valori aleatoare care implică fluctuații în jurul valorilor medii (în situația când sistemul se află în stare de echilibru, definită prin valori medii atemporale).

Pentru caracterizarea unei mărimi aleatoare A (cum este energia sau numerele de micro-sisteme corespunzătoare diferitelor specii ale unui sistem aflat în condiții grand-canonice) se utilizează în primul rând următoarele mărimi caracteristice:

- valoarea medie $\langle A \rangle$;
- fluctuația absolută (momentană) față de valoarea medie $\Delta A \equiv A - \langle A \rangle$;
- abaterea pătratică medie (absolută) $\langle (\Delta A)^2 \rangle \equiv \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$;
- fluctuația relativă (față de valoarea medie) $\mathfrak{F}(A) \equiv \frac{\sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle}}{\langle A \rangle}$.

⁶¹ Dacă se lucrează în varianta energetică, atunci relația termodinamică fundamentală a ansamblului statistic grand-canonice este $\Omega(T, \{\mu\}, \{X\}') = -T\Upsilon = -k_B T \ln Z$.

⁶² Mecanica statistică permite, în plus, calculul unor medii care nu sunt exprimate direct prin ecuații termodinamice de stare, iar atunci este necesară efectuarea operațiilor de mediere explicite.

De asemenea, în cazul când există simultan două (sau mai multe) mărimi aleatoare A și B se utilizează următoarele mărimi suplimentare:

- corelația absolută a fluctuațiilor celor două mărimi
 $\langle(\Delta A)(\Delta B)\rangle \equiv \langle(A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle)\rangle = \langle A B \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle$;

- corelația relativă a fluctuațiilor mărimilor A și B este $\mathfrak{C}(A, B) = \sqrt{\frac{\langle(\Delta A)(\Delta B)\rangle}{\langle A \rangle \langle B \rangle}}$.

Conform definițiilor anterioare rezultă următoarele consecințe importante:

i. dacă fluctuația relativă a mărimi aleatoare A este nulă: $\mathfrak{F}(A) = 0$, atunci această mărime *nu are fluctuații* și valorile apărute sunt permanent egale cu valoarea medie $A = \langle A \rangle$;

ii. dacă pentru două mărimi aleatoare, A și B , corelația relativă a fluctuațiilor este nulă $\mathfrak{C}(A, B) = 0$, atunci cele două mărimi aleatoare au fluctuații independente (valorile lor aleatoare sunt necorelate);

iii. corelația relativă a fluctuațiilor este o mărime adimensională și dacă cele două mărimi coincid, atunci devine fluctuația relativă a acestei mărimi $\mathfrak{C}(A, A) = \mathfrak{F}(A)$.

În continuare, se va utiliza expresia simbolică (formală) a sumei de stare grand-canonică (2.36a) pentru a deduce mărimile principale care caracterizează fluctuațiile energiei și ale numerelor de micro-sisteme în cazul ansamblului statistic grand-canonic.

Deducerea fluctuației relative de energie. Se va face în mod formal (simultan pentru cazurile clasic și cuantic) pe baza expresiei (2.36a) pentru suma de stare și (2.36c) pentru media unei observabile⁶³. Astfel, procedând în mod analog cu operația de derivare a logaritmului sumei de stare efectuată în secțiunea precedentă (dar acum nu se mai presupune efectuată în prealabil limita termodinamică) se obține pentru prima derivată în raport cu parametrul β

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \sum_i \beta \mu_i N_i} H \} = - \langle E \rangle .$$

Derivata a doua conduce la doi termeni:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(- \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 ;$$

prin explicitarea sumei de stare cu expresia formală (2.36a), pentru primul termen se obține

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \sum_i \beta \mu_i N_i} (-H)^2 \} = \langle E^2 \rangle ,$$

iar cel de al doilea este egal cu $\langle E \rangle^2$, conform rezultatului anterior; atunci, derivata a doua a logaritmului sumei de stare în raport cu parametrul β este egală cu abaterea pătratică medie a energiei

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle (\Delta E)^2 \rangle ;$$

dar, pe de altă parte, luând în considerare rezultatele anterioare, mărimea precedentă se poate exprima în forma

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} ,$$

astfel încât abaterea pătratică medie a energiei se exprimă prin derivata energiei medii

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} .$$

În final, cu ajutorul rezultatului anterior fluctuația relativă de energie se exprimă în forma

$$\mathfrak{F}(E) = \frac{1}{\langle E \rangle} \sqrt{- \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{\{\beta \mu_i\}, \{X\}}} . \quad (2.40a)$$

⁶³Expresia sumei de stare (2.36a) și expresia mediei (2.36c) corespunzătoare ansamblului statistic grand-canonic (clasic sau cuantic) nu implică efectuarea limitei termodinamice.

Deducerea fluctuației relative ale numărului de micro-sisteme pentru o specie chimică. Se va face în mod formal (simultan pentru cazurile clasic și cuantic) pe baza expresiei (2.36a) pentru suma de stare și (2.36c) pentru media unei observabile, în mod analog calculului anterior pentru fluctuațiile de energie. Astfel, se efectuează derivate ale logaritmului sumei de stare în raport cu unul dintre potențialele chimice entropice (dar acum nu se mai presupune efectuată în prealabil limita termodinamică); prima derivată în raport cu parametrul $\beta\mu_i$ este

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta\mu_i)} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta\mu_i)} = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \sum_i \beta\mu_i N_i} N_i \} = \langle N_i \rangle .$$

Derivata a doua conduce la doi termeni:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial(\beta\mu_i)^2} = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu_i)} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta\mu_i)} \right) = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu_i)} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta\mu_i)} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial(\beta\mu_i)^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta\mu_i)} \right)^2 ;$$

prin explicitarea sumei de stare cu expresia formală (2.36a), pentru primul termen se obține

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial(\beta\mu_i)^2} = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \sum_i \beta\mu_i N_i} N_i^2 \} = \langle N_i^2 \rangle ,$$

iar cel de al doilea este egal cu $\langle N_i \rangle^2$, conform rezultatului anterior; atunci, derivata a doua a logaritmului sumei de stare în raport cu parametrul $\beta\mu_i$ este egală cu abaterea pătratică medie a numărului de micro-sisteme ale speciei "l"

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial(\beta\mu_i)^2} = \langle N_i^2 \rangle - \langle N_i \rangle^2 = \langle (\Delta N_i)^2 \rangle ;$$

dar, pe de altă parte, luând în considerare rezultatele anterioare, mărimea precedentă se poate exprima în forma

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial(\beta\mu_i)^2} = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu_i)} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta\mu_i)} \right) = \frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial(\beta\mu_i)} ,$$

astfel încât abaterea pătratică medie a numărului de micro-sisteme N_i se exprimă prin derivata numărului mediu $\langle N_i \rangle$

$$\langle (\Delta N_i)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial(\beta\mu_i)^2} = \frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial(\beta\mu_i)} .$$

În final, cu ajutorul rezultatului anterior fluctuația relativă a numărului de micro-sisteme din specia "l" se exprimă în forma

$$\mathfrak{F}(N_i) = \frac{1}{\langle N_i \rangle} \sqrt{\left(\frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial(\beta\mu_i)} \right)_{\beta, \{\beta\mu_j\}, \{X\}}} . \quad (2.40b)$$

Deducerea corelației relative a fluctuațiilor energiei cu cele ale numărului de micro-sisteme pentru o specie chimică. Se va face în mod formal (simultan pentru cazurile clasic și cuantic) pe baza expresiei (2.36a) pentru suma de stare și (2.36c) pentru media unei observabile, în mod analog calculului anterior pentru fluctuațiile de energie și respectiv ale numărului de micro-sisteme pentru o anumită specie chimică. Astfel, derivata a doua a sumei de stare în raport cu parametrii intensivi conjugați entropic parametrilor extensivi fluctuanți studiați conduce la doi termeni:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\beta \partial(\beta\mu_i)} = \frac{\partial}{\partial\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta\mu_i)} \right) = \frac{\partial}{\partial\beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta\mu_i)} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial\beta \partial(\beta\mu_i)} - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial\beta} \cdot \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta\mu_i)} .$$

Prin explicitarea sumei de stare, cu expresia formală (2.36a), pentru primul termen se obține

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial\beta \partial(\beta\mu_i)} = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \sum_i \beta\mu_i N_i} (-H) N_i \} = -\langle E N_i \rangle ,$$

iar cel de al doilea este egal cu $-\langle E \rangle \langle N_l \rangle$, conform rezultatelor anterioare; atunci, derivata a doua a logaritmului sumei de stare grand-canonice în raport cu parametrii β și $\beta\mu_l$ este egală cu opusul corelației absolute a fluctuațiilor de energie cu cele ale numărului de micro-sisteme din specia "l"

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta \partial (\beta\mu_l)} = -\langle E N_l \rangle + \langle E \rangle \langle N_l \rangle = -\langle \Delta E \cdot \Delta N_l \rangle ;$$

dar, pe de altă parte, luând în considerare rezultatele anterioare, mărimea precedentă se poate exprima în forma

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta \partial (\beta N_l)} = \frac{\partial}{\partial (\beta\mu_l)} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial (\beta\mu_l)} ,$$

astfel încât corelația absolută a fluctuațiilor de energie cu cele ale numărului de micro-sisteme din specia "l" se exprimă prin derivata energiei medii în raport cu parametrul $\beta\mu_l$

$$\langle \Delta E \cdot \Delta N_l \rangle = - \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta \partial (\beta\mu_l)} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial (\beta\mu_l)} .$$

În final, cu ajutorul rezultatului anterior, corelația relativă a fluctuațiilor de energie cu cele ale numărului de micro-sisteme din specia "l" se exprimă în forma

$$c(E, N_l) = \sqrt{\frac{\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial (\beta\mu_l)} \right)_{\beta, \{\beta\mu\}', \{X\}'}}{\langle E \rangle \langle N_l \rangle}} . \quad (2.40c)$$

Datorită faptului că numărul total de micro-sisteme ale sistemului studiat este egal cu suma numerelor de micro-sisteme corespunzătoare tuturor speciilor $N = \sum_{l=1}^n N_l$, rezultă următoarele consecințe:

- i. media numărului total de micro-sisteme este egal cu suma numerelor medii de micro-sisteme corespunzătoare tuturor speciilor $\langle N \rangle = \sum_{l=1}^n \langle N_l \rangle$;
- ii. corelația absolută a fluctuațiilor de energie cu cele ale numărului total de micro-sisteme (indiferent de specia chimică) este egală cu suma corelațiilor absolute ale fluctuațiilor de energie cu cele ale numărului de micro-sisteme corespunzătoare fiecărei specii de particule.

$$\begin{aligned} \langle \Delta E \cdot \Delta N \rangle &= \langle E \rangle \langle N \rangle - \langle E \rangle \langle N \rangle = \sum_{l=1}^n \langle E N_l \rangle - \sum_{l=1}^n \langle E \rangle \langle N_l \rangle \\ &= \sum_{l=1}^n \left(\langle E N_l \rangle - \langle E \rangle \langle N_l \rangle \right) = \sum_{l=1}^n \langle \Delta E \cdot \Delta N_l \rangle . \end{aligned}$$

Ca urmare, corelația relativă a fluctuațiilor de energie cu cele ale numărului total de micro-sisteme se poate scrie în forma

$$c(E, N) = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^n \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial (\beta\mu_l)} \right)_{\beta, \{\beta\mu\}', \{X\}'}}{\langle E \rangle \sum_{l=1}^n \langle N_l \rangle}} . \quad (2.40d)$$

Deducerea corelației relative ale fluctuațiilor numărului de micro-sisteme pentru specii chimice diferite. Se va face în mod formal (simultan pentru cazurile clasic și cuantic) pe baza expresiei (2.36a) pentru suma de stare și (2.36c) pentru media unei observabile, în mod analog calculului anterior pentru corelația fluctuațiilor de energie cu cele ale numerelor de micro-sisteme pentru anumite specii chimice. Astfel, derivata a doua a sumei de stare în raport cu potențiale chimice diferite conduce la doi termeni:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial (\beta\mu_i) \partial (\beta\mu_i)} &= \frac{\partial}{\partial (\beta\mu_i)} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial (\beta\mu_i)} \right) = \frac{\partial}{\partial (\beta\mu_i)} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (\beta\mu_i)} \right) \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial (\beta\mu_i) \partial (\beta\mu_i)} - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (\beta\mu_i)} \cdot \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial (\beta\mu_i)} . \end{aligned}$$

Prin explicitarea sumei de stare, cu expresia formală (2.36a), pentru primul termen se obține

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial(\beta\mu_i) \partial(\beta\mu_i)} = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \sum, \beta\mu_i N_i} N_i N_i \} = \langle N_i N_i \rangle ,$$

iar cel de al doilea este egal cu $\langle N_i \rangle \langle N_i \rangle$, conform rezultatelor anterioare; atunci rezultă că derivata a doua a logaritmului sumei de stare grand-canonic în raport cu parametrii $\beta\mu_i$ și $\beta\mu_i$ este egală cu corelația absolută a fluctuațiilor de numerelor de micro-sisteme ale speciei "i" cu cele ale numărului de micro-sisteme din specia "l"

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial(\beta\mu_i) \partial(\beta\mu_i)} = \langle N_i N_i \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_i \rangle = \langle \Delta N_i \cdot \Delta N_i \rangle ;$$

dar, pe de altă parte, luând în considerare rezultatele anterioare, mărimea precedentă se poate exprima în forma

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial(\beta\mu_i) \partial(\beta\mu_i)} = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu_i)} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta\mu_i)} \right) = \frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial(\beta\mu_i)} ,$$

astfel încât corelația absolută a fluctuațiilor numărului de micro-sisteme din specia "i" cu cele ale numărului de micro-sisteme din specia "l" se exprimă în termeni de derivata numărului mediu de micro-sisteme $\langle N_i \rangle$ în raport cu parametrul $\beta\mu_i$

$$\langle \Delta N_i \cdot \Delta N_i \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial(\beta\mu_i) \partial(\beta\mu_i)} = \frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial(\beta\mu_i)} .$$

În final, cu ajutorul rezultatului anterior, corelația relativă a fluctuațiilor de numărului de micro-sisteme din specia "l" cu cele ale numărului de micro-sisteme din specia "i" se exprimă în forma

$$\mathfrak{C}(N_i, N_l) = \sqrt{\frac{\left(\frac{\partial \langle N_l \rangle}{\partial(\beta\mu_i)} \right)_{\beta, \{\beta\mu\}', \{X\}'}}{\langle N_i \rangle \langle N_l \rangle}} . \quad (2.40e)$$

Fluctuațiile grand-canonic la limita termodinamică. Dacă sistemul studiat este macroscopic, expresiile anterioare ale fluctuațiilor de energie și de numere de micro-sisteme, precum și corelațiile acestor fluctuații se pot exprima prin mărimi termodinamice:

i. energia medie este energia internă, care este proporțională cu numărul total de micro-sisteme

$$\langle E \rangle = U \sim N ;$$

deasemenea, derivatele energiei interne în raport cu parametri intensivi β sau $\beta\mu_i$ sunt proporționale cu numărul total de micro-sisteme⁶⁴

$$\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{\{\beta\mu\}, \{X\}'} \sim N , \quad \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta\mu_i} \right)_{\beta, \{\beta\mu\}', \{X\}'} \sim N ;$$

ii. numărul mediu de micro-sisteme $\langle N_l \rangle$ este mărimea termodinamică N_l (care este un parametru extensiv) și derivatele sale în raport cu parametri intensivi β sau $\beta\mu_i$ sunt proporționale cu numărul de micro-sisteme al speciei considerate

$$\left(\frac{\partial \langle N_l \rangle}{\partial(\beta\mu_i)} \right)_{\beta, \{\beta\mu\}', \{X\}'} \sim N_l , \quad (l, i = 1, \dots, n) .$$

La limita termodinamică numerele de micro-sisteme ale fiecărei specii chimice sunt foarte mari $N_l \gg 1$ ($l = 1, \dots, n$) $\Rightarrow N \gg 1$, astfel că pe baza proprietăților evidențiate anterior, mărimile care caracterizează fluctuațiile energiei și ale numerelor de micro-sisteme, la limita termodinamică au următoarele caracteristici:

⁶⁴Nu este util să se exprime aceste derivate prin coeficienți termodinamici.

1. Fluctuația relativă de energie este dată de relația (2.40a), care la limita numerelor foarte mari de micro-sisteme devine

$$\mathfrak{F}(E) = \frac{1}{\langle E \rangle} \sqrt{-\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}\right)_{\{\beta\mu\}, \{X\}'}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0,$$

adică *fluctuațiile de energie sunt neglijabile la limita termodinamică*.

Situația aceasta implică o valoare a energiei cuasi-determinată: $E \approx \langle E \rangle \stackrel{\text{LT}}{=} U$; ca urmare, sistemul macroscopic aflat în condiții grand-canonic se comportă ca și cum ar avea o energie fixată.

2. Fluctuația relativă a numărului de micro-sisteme ale unei specii chimice este dată de relația (2.40b), care la limita numerelor foarte mari de micro-sisteme devine

$$\mathfrak{F}(N_i) = \frac{1}{\langle N_i \rangle} \sqrt{\left(\frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial (\beta \mu_i)}\right)_{\beta, \{\beta\mu\}', \{X\}'}} \sim \frac{1}{\sqrt{N_i}} \xrightarrow{N_i \rightarrow \infty} 0,$$

adică *fluctuațiile numerelor de micro-sisteme sunt neglijabile la limita termodinamică*.

Situația aceasta implică o valoare a numărului de micro-sisteme cuasi-determinată (pentru toate speciile chimice): $N_i \approx \langle N_i \rangle$; ca urmare, sistemul macroscopic aflat în condiții grand-canonic se comportă ca și cum ar avea numere de micro-sisteme fixate.

3. Corelația relativă a fluctuațiilor de energie cu cele ale numărului de micro-sisteme ale unei specii este dată de relația (2.40c), care la limita numerelor foarte mari de micro-sisteme devine

$$\mathfrak{C}(E, N_i) = \sqrt{\frac{\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial (\beta \mu_i)}\right)_{\beta, \{\beta\mu\}', \{X\}'}}{\langle E \rangle \langle N_i \rangle}} \sim \frac{1}{\sqrt{N_i}} \xrightarrow{N_i \rightarrow \infty} 0,$$

adică *fluctuațiile de energie și de numere de micro-sisteme sunt necorelate la limita termodinamică*.

4. Corelația relativă a fluctuațiilor numerelor de micro-sisteme corespunzătoare la specii chimice diferite este dată de relația (2.40e), care la limita numerelor foarte mari de micro-sisteme devine

$$\mathfrak{C}(N_i, N_l) = \sqrt{\frac{\left(\frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial (\beta \mu_l)}\right)_{\beta, \{\beta\mu\}', \{X\}'}}{\langle N_i \rangle \langle N_l \rangle}} \sim \frac{1}{\sqrt{N_i}} \xrightarrow{N_i \rightarrow \infty} 0,$$

adică *fluctuațiile numerelor de micro-sisteme pentru specii chimice diferite sunt necorelate la limita termodinamică*.

5. Rezultatele precedente arată că la limita termodinamică (când sistemul studiat este macroscopic) mărimile posibil fluctuante (energia și numerele de micro-sisteme ale tuturor speciilor chimice) au fluctuații neglijabile față de valorile medii, care sunt valori termodinamice, ceea ce implică *echivalența rezultatelor termodinamice obținute cu ansamblurile statistice grand-canonic canonic și cel micro-canonic*.

6. Trebuie să se observe că pentru sisteme mezoscopice (când nu se efectuează limita termodinamică) pot exista fluctuații apreciabile de energie și ale numerelor de micro-sisteme, existând de asemenea corelații între aceste fluctuații; de aceea, pentru sisteme mezoscopice mărimile termodinamice au semnificație limitată și rezultatele grand-canonic, canonic și micro-canonic nu mai sunt echivalente.

7. Prin definiție, abaterea pătratică medie a unei mărimi fluctuante este pozitivă (pentru că aceasta este media pătratului unei mărimi reale) $\langle (\Delta A)^2 \rangle > 0$; utilizând această proprietate pentru abaterile pătratice ale energiei $\langle (\Delta E)^2 \rangle$ și ale numerelor de micro-sisteme $\langle (\Delta N_i)^2 \rangle$, rezultă inegalitățile

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle &= -\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}\right)_{\{\beta\mu\}, \{X\}'} > 0, \\ \langle (\Delta N_i)^2 \rangle &= \left(\frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial (\beta \mu_i)}\right)_{\beta, \{\beta\mu\}', \{X\}'} > 0, \end{aligned}$$

ceea ce înseamnă justificarea pe cale statistică a unor condiții de stabilitate a echilibrului termodinamic.

2.4.5 Proprietăți generale ale sumei de stare grand-canonică

1. Relația $Z - \mathcal{Z}$

Lemă: suma de stare grand-canonică a unui sistem cu o singură specie de micro-sisteme este o serie de puteri ale fugacității care are drept coeficienți sumele de stare canonică (corespunzătoare numerelor de micro-sisteme care sunt egale cu puterile fugacității)

$$Z(\beta, \beta\mu, \{X\}') = \sum_{N=0}^{N_M} Z(\beta, N, \{X\}') \cdot (e^{\beta\mu})^N, \quad (2.41a)$$

sau cu o notație simplificată, în care se evidențiază numai variabilele semnificative (ale sumelor de stare canonică și grand-canonică)

$$\mathcal{Z}(\zeta) = \sum_{N_0}^{N_M} \zeta^N Z_N,$$

unde $\zeta \equiv e^{\beta\mu}$ este fugacitatea.

Demonstrație:

Se poate efectua în mod direct prin utilizarea notațiilor simbolice (2.18a) pentru suma de stare canonică [care condensează expresia clasică (2.13) și expresia cuantică (2.15)], împreună cu (2.32a) pentru suma de stare grand-canonică [care condensează expresia clasică (2.27) și expresia cuantică (2.29a)]; atunci rezultă egalitățile următoare:

$$\begin{aligned} Z(\beta, \beta\mu, \{X\}') &= \sum_{N=0}^{N_M} \text{Tr}_N \{ e^{-\beta H_N + \beta\mu N} \} = \sum_{N=0}^{N_M} e^{\beta\mu N} \text{Tr}_N \{ e^{-\beta H_N} \} \\ &= \sum_{N=0}^{N_M} e^{\beta\mu N} Z(\beta, N, \{X\}'), \end{aligned}$$

adică rezultatul din enunțul lemei. □

Relația inversă se obține considerând fugacitatea ca o variabilă complexă: $\zeta \rightarrow z \in \mathbb{C}$; atunci, suma de stare grand-canonică $\mathcal{Z}(z)$ fiind o serie de puteri, este o funcție analitică (în sensul utilizat în teoria funcțiilor de variabilă complexă) în interiorul cercului de convergență $|z| < \zeta_0$ (unde ζ_0 este numită raza de convergență, fiind determinată de setul sumelor de stare canonică). În aceste condiții se poate utiliza teorema Cauchy și suma de stare canonică Z_N se obține prin integrare în planul complex

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint_{C_0} dz \frac{\mathcal{Z}(z)}{z^{N+1}}, \quad (2.41b)$$

unde C_0 este un contur închis, care înconjoară originea planului complex $z = 0$, parcurs în sens trigonometric și care este în interiorul cercului de convergență, așa cum este ilustrat în figura 2.9.

Relațiile dintre sumele de stare canonică Z_N și grand-canonică $\mathcal{Z}(\zeta)$ sunt utilizate pentru demonstrarea echivalenței ansamblurilor statistice canonic și grand-canonic la limita termodinamică (metoda Darwin - Fowler).

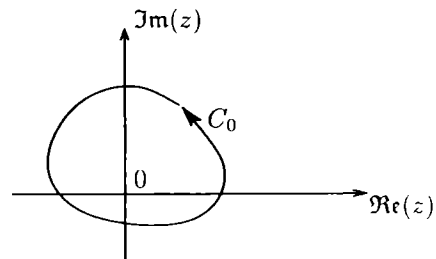


Figura 2.9: Conturul de integrare pentru suma de stare canonică.

Rezultatul anterior se poate generaliza pentru un sistem cu n specii de micro-sisteme; în acest caz, utilizând notația simbolică, se obțin egalitățile

$$\begin{aligned} Z(\beta, \beta\mu_1, \dots, \beta\mu_n, \{X\}') &= \sum_{N_1=0}^{N_{1M}} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{nM}} \text{Tr}_{N_1, \dots, N_n} \left\{ e^{-\beta H_{(N)} + \sum_{i=0}^n \beta\mu_i N_i} \right\} \\ &= \sum_{N_1=0}^{N_{1M}} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{nM}} e^{\sum_{i=0}^n \beta\mu_i N_i} \text{Tr}_{N_1, \dots, N_n} \left\{ e^{-\beta H_{(N)}} \right\}; \end{aligned}$$

dar $\text{Tr}_{N_1, \dots, N_n} \left\{ e^{-\beta H_{(N)}} \right\}$ este suma de stare canonică $Z(\beta, N_1, \dots, N_n, \{X\}')$ (în notație formală), astfel că rezultă

$$Z(\beta, \beta\mu_1, \dots, \beta\mu_n, \{X\}') = \sum_{N_1=0}^{N_{1M}} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{nM}} e^{\sum_{i=0}^n \beta\mu_i N_i} Z(\beta, N_1, \dots, N_n, \{X\}'), \quad (2.42)$$

care este relația generală dintre cele două tipuri de sume de stare.

Teorema de factorizare — dacă un sistem conține mai multe specii de micro-sisteme care sunt independente dinamic între ele (nu există interacții între micro-sisteme corespunzătoare la specii diferite), atunci suma de stare grand-canonică a sistemului este egală cu produsul sumelor de stare grand-canonică ale tuturor speciilor (considerate ca subsisteme)

$$Z(\beta, \beta\mu_1, \dots, \beta\mu_n, \{X\}') = \prod_{l=1}^n Z_l(\beta, \beta\mu_l, \{X\}'). \quad (2.43)$$

Trebuie să se observe că teorema nu implică absența interacțiilor dintre micro-sistemele care sunt de aceeași specie, ci se impune numai ca micro-sisteme de specii diferite să nu aibă interacții. Exemplele cele mai interesate din această categorie sunt un amestec de gaze independente sau o rețea constituită din subrețele independente.

Demonstrație:

Dacă sistemul studiat este constituit din subsisteme independente dinamic, conform teoremei generale de factorizare a sumei de stare canonică (2.25), suma de stare canonică a sistemului total este egală cu produsul sumelor de stare canonică ale subsistemelor

$$Z(\beta, N_1, \dots, N_n, \{X\}') = \prod_{l=1}^n Z_l(\beta, N_l, \{X\}');$$

atunci, prin înlocuirea rezultatului precedent în relația generală (2.42), se obține factorizarea sumei de stare grand-canonică pe subsisteme, conform următoarelor egalități

$$\begin{aligned} Z(\beta, \beta\mu_1, \dots, \beta\mu_n, \{X\}') &= \sum_{N_1=0}^{N_{1M}} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{nM}} e^{\sum_{i=0}^n \beta\mu_i N_i} Z(\beta, N_1, \dots, N_n, \{X\}') \\ &= \sum_{N_1=0}^{N_{1M}} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{nM}} e^{\sum_{i=0}^n \beta\mu_i N_i} \prod_{l=1}^n Z_l(\beta, N_l, \{X\}') \\ &= \prod_{l=1}^n \left\{ \sum_{N_l=0}^{N_{lM}} e^{\beta\mu_l N_l} Z_l(\beta, N_l, \{X\}') \right\} \\ &= \prod_{l=1}^n Z_l(\beta, \beta\mu_l, \{X\}'), \end{aligned}$$

adică s-a demonstrat relația (2.43). □

În cazul sistemelor ideale (gaze sau rețele) există rezultate suplimentare, care vor fi discutate în Capitolul 7.

Capitolul 3

Principiul Boltzmann

3.1 Formularea condițiilor generalizate

În acest capitol se va ilustra *Principiul Boltzmann*, ca unul dintre principiile fundamentale ale mecanicii statistice (clasică sau cuantică), care este echivalent cu *Principiul 2* (al probabilităților a priori egale) împreună cu *Principiul 3* (al entropiei).

a. Pentru maximă generalitate, se va considera că sistemul studiat are $(r + 1)$ mărimi extensive independente, notate (Q_0, Q_1, \dots, Q_r) , aceste mărimi având următoarele caracteristici.

1. Există două tipuri de mărimi extensive independente

i. *mărimi dinamice* (notate generic prin A_j)

$$Q_j \stackrel{\text{not}}{=} \begin{cases} A_j(\mathbf{p}, \mathbf{q}) & - \text{ o funcție de coordonatele canonice (cazul clasic),} \\ \hat{A}_j & - \text{ un operator în spațiul Hilbert/Fock (cazul cuantic);} \end{cases}$$

exemple remarcabile sunt $Q_0 = H$ (energia)¹, momentul dipolar electric \mathcal{P} , momentul dipolar magnetic \mathcal{M} , impulsul total \mathbf{P} , momentul cinetic total \mathbf{L} ;

ii. *mărimi scalare*, notate generic prin B_j și care sunt

- în cazul clasic mărimi independente de coordonatele canonice,

- în cazul cuantic sunt operatori banali (proporționali cu operatorul unitate);

se evidențiază următoarele exemple remarcabile

numărul de particule $N = 0, 1, 2, \dots$ (care este o mărime discretă),

- *volumul* $V \in [0, \infty]$ (care este o mărime continuă).

Trebuie să se observe că mărimile scalare determină

- dimensiunea spațiului fazelor (adică numărul coordonatelor canonice clasice),

- tipul spațiului Hilbert de stări cuantice (adică numărul coordonatelor de poziție care sunt argumente ale funcțiilor din spațiul respectiv);

ca urmare, mărimile dinamice depind parametric de mărimile scalare.

2. Valorile medii statistice ale mărimilor extensive (dinamice sau scalare) devin la limita termodinamică *parametrii termodinamici extensivi*: $\langle Q_j \rangle_{LT} = X_j$.

b. Sistemul mecanic studiat \mathfrak{S} se află în *condiții generalizate*, adică este în contact cu rezervorul $\mathfrak{R}_{T, P_1, \dots, P_n}$ printr-o frontieră $\Sigma_{\mathfrak{S}-\mathfrak{R}}$ permeabilă la transferul mărimilor extensive $\{Q_0, Q_1, \dots, Q_n\}$ care sunt asociate parametrilor termodinamici extensivi $\{X_0, X_1, \dots, X_n\}$, ceea ce se reprezintă schematic prin expresia formală

$$\mathfrak{S} \quad \bigcup \quad \mathfrak{R}_{T, P_1, \dots, P_n}, \\ \{X_0, X_1, \dots, X_n\}$$

¹Energia, reprezentată clasic prin funcția Hamilton \mathcal{H} , iar cuantic prin operatorul hamiltonian \hat{H} este o mărime dinamică obligatorie a oricărui sistem mecanic.

[mărimile caracteristice rezervorului $\{P_0 = T, P_1, \dots, P_n\}$ sunt parametrii termodinamici extensivi energetici conjugați parametrilor extensivi $\{X_0 = S, X_1, \dots, X_n\}$ la care frontiera internă este permeabilă (evident $n < r$, adică numărul gradelor de libertate termodinamice este mai mare decât numărul permeabilităților frontierei)].

Rezervorul $\mathfrak{R}_{T, P_1, \dots, P_n}$ este prin definiție un sistem mecanic caracterizat prin următoarele proprietăți.

i. Are o extensie foarte mare în raport cu sistemul \mathfrak{S} , adică toate mărimile extensive ale rezervorului au valori foarte mari față de mărimile corespondente ale sistemului studiat: $Q_j^{(R)} \gg Q_j$.

ii. Frontiera $\Sigma_{\mathfrak{S}-\mathfrak{R}}$ permite variații ale mărimilor extensive (la care frontiera este permeabilă) $\{\delta Q_j\}_{j=0,1,\dots,n}$; dar, aceste variații sunt foarte mici pentru mărimile rezervorului $\delta Q_j \ll Q_j^{(R)}$, astfel că starea microscopică a rezervorului R este modificată neglijabil de contactul cu sistemul \mathfrak{S} ; ca urmare, parametri intensivi ai rezervorului sunt constanți, iar în condiții de echilibru între sistemul \mathfrak{S} și rezervorul \mathfrak{R} parametri intensivi ai sistemului, conjugați extensivelor la care frontiera internă este permeabilă, sunt egali cu parametri intensivi corespondenți ai rezervorului:

$$\{P_0 = P_0^{(R)}, P_1 = P_1^{(R)}, \dots, P_n = P_n^{(R)}\} \approx \text{constant}.$$

Astfel, rezervorul \mathfrak{R} fixează valorile parametrilor intensivi ai sistemului \mathfrak{S} conjugați parametrilor extensivi care sunt asociați mărimilor fluctuante.

iii. Starea microscopică (dinamică) a rezervorului este neinteresantă, deoarece \mathfrak{R} este definit numai la nivel macroscopic: acesta este un sistem cu extensie foarte mare, astfel încât fixează valorile parametrilor intensivi (ai sistemului \mathfrak{S}) care sunt conjugați permeabilităților frontierei; ca urmare, nu este interesantă structura dinamică a rezervorului și este necesar ca mărimile macroscopice ale sistemului studiat \mathfrak{S} să nu depindă de modelul dinamic al rezervorului.

iv. Este posibil cazul când *rezervorul este absent* și atunci sistemul \mathfrak{S} este *izolat*; totuși, dacă este prezent rezervorul, atunci este necesar ca frontiera $\Sigma_{\mathfrak{S}-\mathfrak{R}}$ să fie *cel puțin diatermă* (adică rezervorul să fie cel puțin un termostat)².

Datorită proprietăților rezervorului (evidențiate anterior), *sistemul studiat* \mathfrak{S} are următoarele caracteristici.

1. Mărimile extensive permeabile prin frontieră $\{Q_0, Q_1, \dots, Q_n\}$ nu sunt constante, astfel că acestea au fluctuații în jurul valorilor medii; în cazul cel mai general este posibil ca mărimile fluctuante (datorită permeabilității prin frontieră cu rezervorul) să fie

parțial mărimi dinamice, care vor fi notate $\{A_0 = H, A_1, \dots, A_m\} \equiv A'$.

– parțial mărimi scalare, notate $\{B_{m+1}, \dots, B_n\} \equiv B'$.

2. Mărimile extensive impermeabile prin frontieră $\{Q_{n+1}, \dots, Q_r\}$ sunt constante; în cazul cel mai general este posibil ca mărimile constante să fie parțial mărimi dinamice și parțial mărimi scalare.

Pe de altă parte, trebuie să se observe că:

– mărimile constante sunt egale cu parametrii termodinamici $Q_l = X_l$, ($l = n+1, \dots, r$);

– pentru mărimile fluctuante, parametrii termodinamici corespondenți sunt valorile medii statistice ale acestor mărimi $\langle Q_j \rangle = X_j$, ($j = 0, \dots, n$).

Conform specificărilor și observațiilor anterioare, rezultă că sistemul \mathfrak{S} aflat în condiții generalizate, este într-o stare mixtă, care este caracterizată de o funcție de distribuție (pentru un sistem clasic) sau de un operator statistic (pentru un sistem cuantic).

Dacă se modelează starea mixtă printr-un set complet de stări pure împreună cu probabilitățile asociate, atunci pentru a defini conceptual setul probabilităților este necesară utilizarea ansamblului statistic generalizat (în sensul unui colectiv statistic de tip spațial), definit astfel:

i. se consideră sistemul total, constituit din sistemul studiat \mathfrak{S} împreună cu rezervorul

²Din punct de vedere fizic se poate concepe situația când frontiera dintre sistemul \mathfrak{S} și rezervorul \mathfrak{R} este adiabatică, dar atunci situația nu mai conduce la o problemă termodinamică bine definită.

$\mathfrak{R}_{T, P_1, \dots, P_n}$, iar acestea sunt separate printr-o frontieră parțial permeabilă

$$\mathfrak{T} = \mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_{T, P_1, \dots, P_n},$$

$$\{X_0, X_1, \dots, X_n\}$$

și sistemul total este considerat *un sistem izolat*;

ii. se consideră setul format din M sisteme totale ($M \gg 1$), având proprietățile:

- sunt identice, ca structură dinamică, cu sistemul \mathfrak{T} ;
- se află în aceleași condiții externe (macroscopice) ca sistemul \mathfrak{T} ;
- sunt independente între ele;
- fiecare sistem \mathfrak{T} din setul specificat are subsistemul rezervor \mathfrak{R} într-o stare corespunzătoare echilibrului macroscopic în care parametrii intensivi conjugați extensivilor fluctuanți au valori fixate $\{P_j^{(R)} = P_j\}_{j=0, \dots, n}$, iar subsistemul \mathfrak{S} se află în una dintre stările dinamice posibile.

Cu ajutorul ansamblului statistic se obține probabilitatea de apariție a unei stări dinamice a sistemului ca fiind egală cu raportul dintre numărul de sisteme ale ansamblului statistic aflate în starea specificată și numărul total de sisteme din ansamblul statistic.

c. În continuare, pentru concretizare, se vor prezenta cele mai importante cazuri particulare ale condițiilor generalizate:

i. *Condiții micro-canonic*

- \mathfrak{S} este un sistem *izolat* (adică rezervorul \mathfrak{R} este absent);

- toate mărimile extensive (atât cele dinamice, cât și cele scalare) sunt *constante*, adică hamiltonianul H , volumul V , numărul de micro-sisteme N , ... (altfel spus nu există mărimi extensive fluctuante).

ii. *Condiții canonic*

$\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_T$, când sistemul este în contact diaterm cu un rezervor termic;

toate mărimile extensive asociate gradelor de libertate netermice *sunt constante* (adică volumul V , numărul de micro-sisteme N , ...);

hamiltonianul H este singura mărime extensivă fluctuantă (este o mărime dinamică).

iii. *Condiții grand-canonic*

$\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_{T, \mu}$, când sistemul este în contact diaterm și chimic cu un rezervor termic și de particule;

toate mărimile extensive asociate gradelor de libertate netermice-nechimice *sunt constante* (adică volumul V , ...);

mărimile extensive fluctuante sunt: hamiltonianul H (este o mărime dinamică) și numărul de micro-sisteme N (este o mărime scalară).

iv. *Condiții isoterm-isobare*

- $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_{T, P}$, când sistemul este în contact diaterm și mecanic cu un rezervor termic și volumic;

toate mărimile extensive asociate gradelor de libertate netermice-nevolumice *sunt constante* (adică numărul de micro-sisteme N , ...);

mărimile extensive fluctuante sunt: hamiltonianul H (este o mărime dinamică) și volumul V (este o mărime scalară).

v. *Condiții electrice/magnetice canonic*

- $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_{T, \mathcal{E}, \mathcal{H}}$, când sistemul este în contact diaterm și electric/magnetic cu un rezervor termic și electric/magnetic;

- toate mărimile extensive asociate gradelor de libertate netermice-neelectrice/nemagnetice *sunt constante* (adică volumul V , numărul de micro-sisteme N , ...);

- mărimile extensive fluctuante sunt: hamiltonianul H (este o mărime dinamică) și momentul dipolar electric \mathcal{P} sau magnetic \mathcal{M} (ambele sunt mărimi dinamice).

vi. *Condiții electrice/magnetice grand-canonic*

- $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_{T,\mu,\mathcal{E},\mathcal{H}}$, când sistemul este în contact diaterm, chimic și electric/magnetic cu un rezervor termic, de particule și electric/magnetic;
- toate mărimile extensive asociate gradelor de libertate netermice-nechimice-neelectrice/nemagnetice *sunt constante* (adică volumul V, \dots);
- mărimile extensive fluctuante sunt: hamiltonianul H (este o mărime dinamică), numărul de micro-sisteme N (este o mărime scalară) și momentul dipolar electric \mathcal{P} sau magnetic \mathcal{M} (ambele sunt mărimi dinamice).

vii. *Condiții canonice de translație/rotație*

- $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_{T,\mathbf{v},\omega}$, când sistemul este în contact diaterm și chimic cu un rezervor termic și de impuls/moment cinetic;
- toate mărimile extensive asociate gradelor de libertate netermice *sunt constante* (adică volumul V , numărul de micro-sisteme $N \dots$);
- mărimile extensive fluctuante sunt: hamiltonianul H (este o mărime dinamică) și impulsul total \mathbf{P} sau momentul cinetic total \mathbf{L} (ambele sunt mărimi scalare).

Trebuie să se remarce că ultimile 3 tipuri de condiții au o aplicabilitate limitată, sistemele respective (electrice, magnetice, de translație sau de rotație) putând fi tratate prin utilizarea formalismelor canonic, respectiv grand-canonic.

3.2 Determinarea mărimilor statistice fundamentale

Mărimile statistice fundamentale, adică funcția de distribuție (pentru sisteme clasice) sau operatorul statistic (pentru sisteme cuantice) se pot deduce prin două metode diferite:

a. *Metoda Gibbs* - se consideră că sistemul total (constituit din sistemul studiat și rezervor) este izolat, adică se află în condiții micro-canonic; utilizând rezultatele generale ale ansamblului statistic micro-canonic (care sunt consecințe directe ale Principiului probabilităților a priori egale), se obțin mărimile statistice fundamentale ale distribuției generalizate.

Această metodă a fost utilizată anterior, în Capitolul 2, pentru distribuțiile canonică și grand-canonică, dar în cazul general implică raționamente foarte laborioase.

b. *Metoda variațională (Boltzmann)* este bazată pe un principiu fundamental al mecanicii statistice, care este echivalent Principiului 2 (al probabilităților a priori egale) și Principiului 3 (al entropiei), numit *Principiul de maxim al entropiei*, care se enunță astfel (atât pentru sisteme clasice, cât și pentru sisteme cuantice):

starea de echilibru a sistemului (aflat în condiții generalizate) este descrisă de funcția de distribuție, respectiv de operatorul statistic (notate în mod formal prin mărimea ρ), care este normată și maximizează entropia (statistică), în condiția când rezervorul fixează valorile medii ale mărimilor extensive fluctuante (care devin parametrii extensivi termodinamici).

Conform enunțului anterior, Principiul maximului entropiei se explicitează astfel.

i. Se definește *funcționala entropie* corespunzătoare unei funcții de distribuție, respectiv unui operator statistic, $\mathcal{S}[\rho]$ prin *formula Boltzmann*

$$\mathcal{S}[\rho] \equiv -k_B \langle \ln \rho \rangle, \quad (3.1a)$$

(această definiție este similară cu expresia Principiului 3 în varianta Gibbs - Tolman).

ii. Mărimea statistică fundamentală (adică funcția de distribuție, respectiv operatorul statistic) corespunzătoare echilibrului este acea funcție de distribuție, respectiv acel operator statistic, care satisface următoarele condiții:

ii.a funcționala entropie este maximă (în raport cu diverse mărimi statistice posibile ρ)

$$\mathcal{S}[\rho] = \text{maxim}(\rho), \quad (3.1b)$$

ii.b condiția de normare

$$\langle 1 \rangle = 1, \quad (3.1c)$$

ii.c condițiile impuse de rezervor, ca mediile fluctuațiilor să fie egale cu valorile parametrilor extensivi termodinamici corespondenți

$$\langle Q_j \rangle = X_j, \quad (j = 1, \dots, n). \quad (3.1d)$$

iii. Expresia funcționalei entropie corespunzătoare mărimii statistice fundamentale (funcția de distribuție, respectiv operatorul statistic) care realizează maximizarea este *funcția entropie a sistemului*, iar aceasta devine la limita termodinamică ecuația termodinamică fundamentală a sistemului.

Trebuie să se observe următoarele specificități ale metodei Boltzmann (în raport cu metoda standard Gibbs - Tolman):

i. se determină funcția de distribuție ρ , respectiv operatorul statistic $\hat{\rho}$, ca soluție a unei probleme variaționale (maxim cu legături); această determinare se face în mod direct, fără să fie necesară cunoașterea rezultatului micro-canonic;

ii. operația de mediere (...) este dependentă de condițiile specifice și se efectuează cu funcția de distribuție, respectiv cu operatorul statistic.

3.2.1 Cazul clasic

Observații preliminare

Se studiază cazul general, când mărimile extensive fluctuante sunt:

- parțial dinamice, notate $\{A_j\}_{j=0,1,\dots,m}$,
- parțial scalare, notate $\{B_i\}_{i=m+1,\dots,n} \equiv B'$.

Spațiul fazelor și observabilele dinamice sunt dependente parametric de mărimile scalare (atât de cele fluctuante, cât și de cele constante); ca urmare, când există mărimi scalare fluctuante, este necesar să se considere un set de spații de fază (corespunzătoare tuturor valorilor posibile ale mărimilor scalare fluctuante), adică

$$\{X_B\}_{B'} \equiv \{X_{B',B''}\}_{B'},$$

unde $X_B \equiv X_{B',B''}$ este spațiul fazelor corespunzător unor valori fixate ale parametrilor scalari $B \equiv (B', B'')$.

Funcția de distribuție este dependentă de setul tuturor mărimilor extensive scalare, astfel încât va fi notată explicit această dependență: $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B', B'') \equiv \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)$; atunci, valoarea medie statistică pentru o mărime dependentă atât de coordonatele canonice, cât și de parametrii scalari $\Phi(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)$ are forma generală

$$\langle \Phi \rangle = \sum_{B'} \int_{X_B} d\Gamma_B \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \Phi(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B), \quad (3.2)$$

unde simbolul $\sum_{B'} \dots$ semnifică sumare peste valorile mărimilor scalare discrete și integrare peste valorile mărimilor scalare continue.

Prin metoda Boltzmann se consideră toate funcțiile de distribuție posibile și se determină cu ajutorul tehnicii variaționale funcția de distribuție corespunzătoare echilibrului; atunci, valorile medii statistice de tipul (3.2) trebuie să fie considerate ca *funcționale de funcția de distribuție*: $\langle \Phi \rangle = \Phi[\rho]$.

Formularea problemei variaționale

Conform operației de mediere clasică (3.2), relațiile generale (3.1) se particularizează în formele următoare:

1. condiția de maxim a funcționalei entropie

$$\mathcal{S}[\rho] = -k_B \langle \ln \rho \rangle \equiv -k_B \sum_{B'} \int_{X_B} d\Gamma_B \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \ln \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) = \text{maxim}(\rho); \quad (3.3a)$$

2. condiția de normare

$$\mathcal{N}[\rho] = \langle 1 \rangle \equiv \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) = 1; \quad (3.3b)$$

3 condițiile impuse de rezervor

$$Q_j[\rho] = \langle Q_j \rangle \equiv \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) Q_j(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) = X_j, \quad (j = 0, \dots, n). \quad (3.3c)$$

Trebuie să se remarce următoarele observații asupra condițiilor (3.3c):

– dacă mărimea fluctuantă Q_j este o mărime scalară, atunci $Q_j(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)$ este independentă atât în raport cu coordonatele canonice, cât și față de restul mărimilor scalare (dar pentru concizia exprimării se va utiliza notația generală);

– mărimile $\{X_j\}_{j=0, \dots, n}$ (parametrii termodinamici extensivi) sunt considerate constante cunoscute a priori.

Soluția problemei variaționale

Se observă că problema variațională este o problemă de maxim condiționat (extremum cu legături), care se rezolvă utilizând *metoda multiplicatorilor Lagrange*:

i. se definește funcționala variațională totală (dependentă de funcția de distribuție)

$$\begin{aligned} \Psi[\rho] &\equiv \frac{1}{k_B} S[\rho] + \varkappa \mathcal{N}[\rho] + \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j[\rho] \\ &= \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \left[-\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \ln \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) + \varkappa \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \right], \end{aligned} \quad (3.4a)$$

adică o combinație liniară a funcționalelor anterioare, coeficienții $\varkappa, \lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_n$ fiind numiți *multiplicatori Lagrange*:

ii. funcționala $\Psi[\rho]$ satisface ecuația variațională

$$\delta \Psi[\rho] = 0, \quad (3.4b)$$

fără condiții suplimentare, adică se consideră setul $\{\delta\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)\}_{\mathbf{p}, \mathbf{q}; B}$, că este format din *variații independente*.

Din expresia (3.4a) a funcționalei totale, se obține [pentru simplificarea scrierii se omit variabilele funcției de distribuție și ale mărimilor fluctuante $(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)$]

$$\begin{aligned} \delta \Psi[\rho] &= \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \left[-\ln \rho \delta\rho - \rho \frac{1}{\rho} \delta\rho + \varkappa \delta\rho + \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j \delta\rho \right] \\ &= - \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \left[\ln \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) - (\varkappa - 1) - \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \right] \delta\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B); \end{aligned}$$

deoarece setul $\{\delta\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)\}_{\mathbf{p}, \mathbf{q}; B}$ constituie *variații independente*, ecuația (3.4b) implică anularea parantezei din expresia variației funcționalei totale, adică se obține ecuația

$$\ln \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) - (\varkappa - 1) - \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) = 0, \quad (3.5a)$$

din care rezultă *soluția problemei variaționale*

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) = \exp \left\{ (\varkappa - 1) + \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \right\}. \quad (3.5b)$$

Asupra soluției anterioare sunt necesare următoarele observații:

i. Soluția problemei variaționale este funcția de distribuție care produce entropie extremă și satisface condiții suplimentare (de normare și cele impuse de rezervor); deoarece problema variațională are soluție unică, este necesar să se verifice că această soluție corespunde maximului funcționalei entropie: $S[\rho] = \max$.

ii. Funcția de distribuție corespunzătoare unei stări mixte de echilibru trebuie să fie o funcție de constantele de mișcare ale sistemului mecanic; ca urmare, din soluția (3.5b) rezultă că mărimile $\{Q_j\}_{j=0,\dots,n}$ sunt constante dinamice de mișcare ale sistemului.

iii. Multiplicatorii Lagrange $\{\alpha, \lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_n\}$ sunt un set de coeficienți constanți care apar în expresia funcției de distribuție a stării mixte de echilibru pentru sistemul aflat în condiții generalizate; de aceea, este necesar să se stabilească semnificația termodinamică a acestor coeficienți.

Verificarea condiției de maxim pentru entropia stării de echilibru

Anterior s-a determinat funcția de distribuție pentru starea de echilibru, notată succint³ prin ρ , ca soluție a următoarei probleme variaționale:

$$1. S[\rho] = -k_B \langle \ln \rho \rangle_\rho = \text{extremum},$$

$$2. \langle 1 \rangle_\rho = 1,$$

$$3. \langle Q_j \rangle_\rho = X_j, \quad (j = 0, \dots, n),$$

iar soluția are expresia (3.5b), adică $\rho = e^{\alpha-1} e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j}$.

Pentru a testa dacă soluția anterioară maximizează entropia, se consideră o funcție de distribuție arbitrară, notată ρ' , care este normată și reproduce valorile medii anterioare (impuse de rezervor); astfel, funcția ρ' satisface condițiile:

$$2'. \langle 1 \rangle_{\rho'} = 1,$$

$$3'. \langle Q_j \rangle_{\rho'} = X_j, \quad (j = 0, \dots, n),$$

și entropia corespunzătoare este: $S[\rho'] = -k_B \langle \ln \rho' \rangle_{\rho'}$.

În vederea comparării entropiilor corespunzătoare celor două funcții de distribuție se explicitază entropia soluției de echilibru (3.5b), iar apoi se transformă mediile pe baza faptului că cele două funcții de distribuție produc medii egale, astfel încât în final se exprimă această entropie ca o medie calculată cu cealaltă funcție de distribuție:

$$\begin{aligned} S[\rho] &= -k_B \left\langle \ln \left(e^{\alpha-1} e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j} \right) \right\rangle_\rho = -k_B \left\{ (\alpha-1) \langle 1 \rangle_\rho + \sum_{j=0}^n \lambda_j \langle Q_j \rangle_\rho \right\} \\ &= -k_B \left\{ (\alpha-1) \langle 1 \rangle_{\rho'} + \sum_{j=0}^n \lambda_j \langle Q_j \rangle_{\rho'} \right\} = -k_B \left\langle \ln \left(e^{\alpha-1} e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j} \right) \right\rangle_{\rho'} \\ &= -k_B \langle \ln \rho \rangle_{\rho'}. \end{aligned}$$

Pe baza rezultatului precedent, diferența entropiilor corespunzătoare celor două distribuții (distribuția de echilibru ρ și distribuția arbitrară ρ') se poate exprima ca o medie calculată cu funcția de distribuție ρ' :

$$\begin{aligned} S[\rho] - S[\rho'] &= -k_B \langle \ln \rho \rangle_{\rho'} + k_B \langle \ln \rho' \rangle_{\rho'} \\ &= k_B \left\langle \ln \frac{\rho'}{\rho} \right\rangle_{\rho'} \\ &= k_B \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho'(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \cdot \ln \left[\frac{\rho'(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)}{\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)} \right]. \end{aligned}$$

³Pentru o exprimare succintă și neambiguă se va omite scrierea explicită a variabilelor funcțiilor de distribuție (adică a coordonatelor canonice și a mărimilor scalare), dar se vor nota simbolurile funcțiilor de distribuție la mărimile medii (pentru a distinge mediile unei mărimi aleatoare care se calculează cu diferite funcții de distribuție).

Pe de altă parte, funcția $f(x) = \ln x - 1 + 1/x$, definită pe semiaxa reală pozitivă $x \in (0, \infty)$, este *nenegativă*

$$f(x) = \begin{cases} > 0, & \text{pentru } x \neq 1, \\ = 0, & \text{pentru } x = 1, \end{cases}$$

asa cum este ilustrat în figura 3.1; din proprietatea anterioară a funcției $f(x)$, rezultă inegalitatea

$$\ln(x) \geq 1 - \frac{1}{x},$$

egalitatea fiind realizată numai dacă $x = 1$.

Funcțiile de distribuție $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)$ și $\rho'(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)$ sunt densități de probabilitate, care în mod automat au valori reale nenegative; astfel încât prin aplicarea inegalității anterioare se obține

$$\rho' \ln \frac{\rho'}{\rho} \geq \rho' \left(1 - \frac{1}{\rho'/\rho} \right) = \rho' - \rho;$$

atunci, revenind la diferența entropiilor, pe baza inegalității precedente, rezultă

$$\begin{aligned} S[\rho] - S[\rho'] &\geq k_B \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \left[\rho'(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) - \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \right] \\ &= k_B \left\{ \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho'(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) - \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \right\} = 0, \end{aligned}$$

unde ultima egalitate a rezultat datorită condițiilor de normare ale celor două funcții de distribuție:

$$\sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho'(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) = \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) = 1.$$

Atunci, în final rezultă că pentru orice funcție de distribuție $\rho'(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)$ este valabilă relația

$$S[\rho] \geq S[\rho'],$$

iar egalitatea se produce numai dacă cele două funcții de distribuție sunt identice (adică funcția de distribuție coincide cu cea corespunzătoare echilibrului, care este soluția problemei variaționale): $\rho'(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) = \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)$.

Astfel s-a arătat că funcționala entropie $S[\rho]$ este *maximă* numai dacă funcția de distribuție $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)$ este soluția problemei variaționale, justificându-se deci proprietatea de maxim a entropiei.

3.2.2 Cazul cuantic

Observații preliminare

Se va studia, analog cazului clasic, situația generală când mărimile dinamice fluctuante sunt:

parțial dinamice, fiind reprezentate prin operatorii notați prin $\{\hat{A}_j\}_{j=0,1,\dots,m}$,

parțial scalare, fiind operatori banali (adică proporționali cu operatorul unitate) și vor fi tratați ca numere reale $\{B_i\}_{i=m+1,\dots,n} \equiv B'$.

Spațiul Hilbert și observabilele dinamice sunt dependente parametric de mărimile scalare (constante sau fluctuante); ca urmare, este necesar să se considere un *set de spații Hilbert*, corespunzătoare tuturor valorilor posibile ale mărimilor scalare fluctuante:

$$\{\mathfrak{H}_B\}_{B'} \equiv \{\mathfrak{H}_{B',B''}\}_{B'};$$

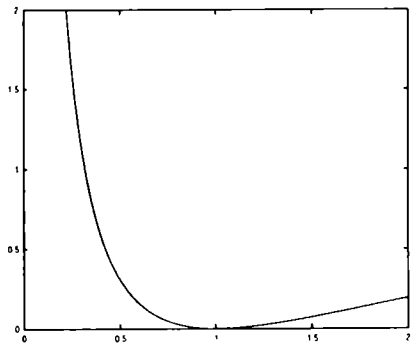


Figura 3.1: Reprezentarea graficului funcției $f(x) = \ln x - 1 + 1/x$.

unde $\mathfrak{H}_B \equiv \mathfrak{H}_{B', B''}$ este spațiul Hilbert corespunzător unor valori fixate ale mărimilor scalare $B \equiv (B', B'')$. Trebuie să se observe că dacă numărul de micro-sisteme N este în categoria mărimilor fluctuante (fiind posibile mărimi fluctuante suplimentare), atunci setul spațiilor Hilbert se exprimă mai convenabil ca un set de spații Fock: $\{\mathfrak{H}_B\}_{B'} = \{\mathfrak{F}_{B_N}\}_{B'_N}$, unde B'_N este setul mărimilor fluctuante din care se exclude numărul de micro-sisteme.

Operatorul statistic trebuie definit în setul de spații Hilbert $\{\mathfrak{H}_B\}_{B'}$, în mod analog cu utilizarea spațiului Fock pentru cazul ansamblului statistic grand-canonice (prezentat anterior în Secțiunea 2.4 din Capitolul 2). Ca urmare, se va nota restricția operatorului statistic în spațiul \mathfrak{H}_B prin operatorul $\hat{\rho}_B$, iar valoarea medie statistică pentru o mărime observabilă Φ (care este reprezentată prin operatorul $\hat{\Phi}_B$ dependent de parametrii scalari) este:

$$\langle \Phi \rangle = \int_{B'} \langle \Phi_B \rangle_B = \int_{B'} \text{Sp}_B \{ \hat{\rho}_B \cdot \hat{\Phi}_B \}, \quad (3.6)$$

unde simbolul $\int_{B'} \dots$ semnifică sumare peste valorile mărimilor scalare discrete și integrare peste valorile mărimilor scalare continue (la fel ca în cazul clasic).

Prin metoda Boltzmann se consideră setul constituit din toți operatorii statistici posibili și se determină în mod variațional operatorul statistic corespunzător stării de echilibru, când sistemul se află în condiții generalizate; ca urmare, valorile medii statistice sunt *funcționale ale operatorului statistic*: $\langle \Phi \rangle = \Phi[\hat{\rho}]$.

Formularea problemei variaționale

Conform operației de mediere cuantică (3.6), relațiile generale (3.1) se particularizează în formele următoare⁴:

1. condiția de maxim a funcționalei entropie

$$\mathcal{S}[\hat{\rho}] = -k_B \langle \ln \rho \rangle \equiv -k_B \int_{B'} \text{Sp}_B \{ \hat{\rho}_B \cdot \ln(\hat{\rho}_B) \} = \text{maxim}(\rho); \quad (3.7a)$$

2. condiția de normare

$$\mathcal{N}[\hat{\rho}] = \langle 1 \rangle \equiv \int_{B'} \text{Sp}_B \{ \hat{\rho}_B \} = 1; \quad (3.7b)$$

3. condițiile impuse de rezervor

$$\mathcal{Q}_j[\hat{\rho}] = \langle Q_j \rangle \equiv \int_{B'} \text{Sp}_B \{ \hat{\rho}_B \cdot \hat{Q}_j^{(B)} \} = X_j, \quad (j = 0, \dots, n). \quad (3.7c)$$

Trebuie să se remarce următoarele observații asupra condițiilor (3.7c):

- dacă mărimea fluctuantă Q_j este o mărime scalară, atunci $\hat{Q}_j^{(B)}$ este un operator banal ($\hat{Q}_j^{(B)} = Q_j \hat{1}$), fiind în plus independent față de restul mărimilor scalare;
- mărimile $\{X_j\}_{j=0, \dots, n}$ (parametrii termodinamici extensivi) sunt considerate constante cunoscute a priori.

Soluția problemei variaționale

Problema variațională este o problemă de maxim condiționat (extremum cu legături)⁵, care se rezolvă utilizând *metoda multiplicatorilor Lagrange*:

⁴Se observă că există o puternică similitudine cu rezultatele clasice, prezentate anterior.

⁵Situația este similară cu cea clasică, dar mai complicată din punct de vedere matematic prin faptul că funcționalele sunt definite în raport cu operatori (în cazul clasic se utilizau funcționale în raport cu funcții).

i. se definește funcționala variațională totală (dependentă de operatorul statistic)

$$\begin{aligned}\Psi[\hat{\rho}] &\equiv \frac{1}{k_B} \mathcal{S}[\hat{\rho}] + \kappa \mathcal{N}[\hat{\rho}] + \sum_{j=0}^n \lambda_j \mathcal{Q}_j[\hat{\rho}] \\ &= \int_{B'} \text{Sp}_B \left\{ -\hat{\rho}_B \cdot \ln(\hat{\rho}_B) + \kappa \hat{\rho}_B + \sum_{j=0}^n \lambda_j \hat{\rho}_B \cdot \hat{Q}_j^{(B)} \right\},\end{aligned}\quad (3.8a)$$

adică o combinație liniară a funcționalelor anterioare, coeficienții $\kappa, \lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_n$ fiind numiți *multiplicatori Lagrange*;

ii. funcționala $\Psi[\hat{\rho}]$ satisface ecuația variațională

$$\delta \Psi[\hat{\rho}] = 0, \quad (3.8b)$$

fără condiții suplimentare, adică se consideră că setul $\{\delta \hat{\rho}_B\}$ este format din *variații independente*.

Pentru a putea obține variația funcționalei totale este necesar să se explicitizeze urmele operatorilor cuantici, adică să se aleagă o bază de funcții în fiecare spațiu Hilbert și să se lucreze cu elementele de matrice ale operatorilor în baza aleasă. Alegerea bazei de funcții se face cel mai convenabil datorită următoarei proprietăți a sistemului studiat:

i. observabilele microscopice (dinamice) ale sistemului care au semnificație macroscopică $\{\hat{Q}_0, \hat{Q}_1, \dots, \hat{Q}_r\}$ constituie *un sistem de observabile compatibile* (adică un set de operatori reciproc comutabili);

ii. deoarece observabilele menționate anterior sunt compatibile, acestea *au un set comun de funcții proprii* în fiecare spațiu Hilbert posibil \mathfrak{H}_B , care sunt notate $\{\psi_\alpha^{(B)}(\mathbf{q})\}_\alpha$, astfel încât ecuațiile cu valori proprii ale operatorilor sunt de forma

$$\hat{Q}_j^{(B)} \psi_\alpha^{(B)}(\mathbf{q}) = q_{j\alpha}^{(B)} \psi_\alpha^{(B)}(\mathbf{q}), \quad (j = 0, 1, \dots, r):$$

iar setul funcțiilor proprii $\{\psi_\alpha^{(B)}(\mathbf{q})\}_\alpha$ este o bază de funcții în spațiul Hilbert \mathfrak{H}_B ;

iii. operatorul statistic (în fiecare spațiu Hilbert \mathfrak{H}_B) este o funcție de operatorii specificați anterior, $\hat{\rho}_B = \rho(\hat{Q}_0^{(B)}, \hat{Q}_1^{(B)}, \dots, \hat{Q}_r^{(B)})$ astfel că setul de funcții proprii $\{\psi_\alpha^{(B)}(\mathbf{q})\}_\alpha$ este în același timp *o bază proprie a operatorului statistic*: ca urmare, matricea operatorului statistic în această bază este diagonală:

$$(\rho_B)_{\alpha, \alpha'} \equiv \left(\psi_\alpha^{(B)}, \hat{\rho}_B \psi_{\alpha'}^{(B)} \right) = \delta_{\alpha, \alpha'} \rho_\alpha^{(B)},$$

unde $\rho_\alpha^{(B)}$ este elementul diagonal de matrice.

Pe baza observațiilor precedente rezultă că este convenabil să se explicitizeze toate urmele $\text{Sp}_B\{\dots\}$ în baza proprie $\{\psi_\alpha^{(B)}(\mathbf{q})\}_\alpha$: atunci funcționalele definite operatorial prin relațiile (3.7) devin funcționale de elemente matriciale diagonale:

$$\begin{aligned}\mathcal{N}[\hat{\rho}] &\equiv \int_{B'} \text{Sp}_B \{\hat{\rho}_B\} = \int_{B'} \sum_\alpha \rho_\alpha^{(B)}, \\ \mathcal{S}[\hat{\rho}] &\equiv -k_B \int_{B'} \text{Sp}_B \{\hat{\rho}_B \cdot \ln(\hat{\rho}_B)\} = -k_B \int_{B'} \sum_\alpha \rho_\alpha^{(B)} \ln(\rho_\alpha^{(B)}), \\ \mathcal{Q}_j[\hat{\rho}] &\equiv \int_{B'} \text{Sp}_B \{\hat{\rho}_B \cdot \hat{Q}_j^{(B)}\} = \int_{B'} \sum_\alpha \rho_\alpha^{(B)} q_{j\alpha}^{(B)}.\end{aligned}$$

Din expresia funcționalei entropie prin elemente de matrice rezultă în mod direct următoarea proprietate importantă: *entropia este o mărime pozitivă, pentru orice distribuție statistică.*

Demonstrație: este bazată pe următoarea inegalitate matematică evidentă

$$x \ln(x) \leq 0, \quad \forall x \in [0, 1].$$

Deoarece elementele diagonale de matrice ale operatorului statistic $\rho_\alpha^{(B)}$ sunt egale cu probabilitățile de apariție ale stărilor proprii $\psi_\alpha^{(B)}(\mathbf{q})$, rezultă în mod automat (ca proprietăți

fundamentale ale probabilităților) că aceste elemente diagonale de matrice sunt nenegative și subunitare $0 \leq \rho_\alpha^{(B)} \leq 1$; atunci, conform inegalității matematice anterioare, este valabilă relația

$$\rho_\alpha^{(B)} \ln(\rho_\alpha^{(B)}) \leq 0, \quad \forall (B, \alpha),$$

iar entropia fiind suma tuturor acestor termeni multiplicați cu constanta negativă $-k_B$, se obține o valoare nenegativă în orice situație. \square

Utilizând expresiile matriciale ale funcționalelor $\mathcal{S}[\hat{\rho}]$, $\mathcal{N}[\hat{\rho}]$ și $\mathcal{Q}_j[\hat{\rho}]$, funcționala totală $\Psi[\hat{\rho}]$, definită prin formula (3.8a) se rescrie în forma matricială

$$\Psi[\hat{\rho}] = \sum_{B'} \sum_{\alpha} \left[-\rho_\alpha^{(B)} \ln(\rho_\alpha^{(B)}) + \varkappa \rho_\alpha^{(B)} + \sum_{j=0}^n \lambda_j \rho_\alpha^{(B)} q_{j\alpha}^{(B)} \right]. \quad (3.8c)$$

Din expresia matricială (3.8c) a funcționalei totale, se obține variația acestei funcționale exprimată prin variațiile elementelor diagonale ale matricii statistice:

$$\begin{aligned} \delta \Psi[\hat{\rho}] &= \sum_{B'} \sum_{\alpha} \left[-\ln(\rho_\alpha^{(B)}) \delta \rho_\alpha^{(B)} - \rho_\alpha^{(B)} \frac{1}{\rho_\alpha^{(B)}} \delta \rho_\alpha^{(B)} + \varkappa \delta \rho_\alpha^{(B)} + \sum_{j=0}^n \lambda_j q_{j\alpha}^{(B)} \delta \rho_\alpha^{(B)} \right] \\ &= - \sum_{B'} \sum_{\alpha} \left[\ln(\rho_\alpha^{(B)}) - (\varkappa - 1) - \sum_{j=0}^n \lambda_j q_{j\alpha}^{(B)} \right] \delta \rho_\alpha^{(B)}. \end{aligned} \quad (3.8d)$$

Deoarece setul $\{\delta \rho_\alpha^{(B)}\}_{B, \alpha}$ constituie *variații independente*, ecuația (3.8b) implică anularea parantezei din expresia variației funcționalei totale (3.8c), adică se obține ecuația

$$\ln(\rho_\alpha^{(B)}) - (\varkappa - 1) - \sum_{j=0}^n \lambda_j q_{j\alpha}^{(B)} = 0, \quad (3.9a)$$

din care rezultă *soluția problemei variaționale* (pentru elementele diagonale ale matricii statistice în baza proprie)

$$\rho_\alpha^{(B)} = \exp \left\{ (\varkappa - 1) + \sum_{j=0}^n \lambda_j q_{j\alpha}^{(B)} \right\}. \quad (3.9b)$$

Pe baza faptului că restricția operatorului statistic la un spațiu Hilbert corespunzător unor valori fixate ale mărimilor scalare (\mathfrak{H}_B) , adică $\hat{\rho}_B$, este o funcție de sistemul observabilelor compatibile $\hat{\rho}_B = \rho(\hat{Q}_0^{(B)}, \hat{Q}_1^{(B)}, \dots, \hat{Q}_r^{(B)})$, rezultă în mod automat că elementele diagonale ale matricii statistice în baza proprie sunt exprimate prin aceeași funcție, unde operatorii sunt substituiți prin valorile proprii corespunzătoare:

$$(\rho_B)_{\alpha, \alpha'} \equiv \left(\psi_\alpha^{(B)}, \hat{\rho}_B \psi_{\alpha'}^{(B)} \right) = \delta_{\alpha, \alpha'} \rho(q_{0, \alpha}^{(B)}, q_{1, \alpha}^{(B)}, \dots, q_{r, \alpha}^{(B)}) \equiv \delta_{\alpha, \alpha'} \rho_\alpha^{(B)};$$

atunci, din expresia (3.9b) se obține că restricția operatorului statistic are expresia

$$\hat{\rho}_B = \exp \left\{ (\varkappa - 1) + \sum_{j=0}^n \lambda_j \hat{Q}_j^{(B)} \right\}. \quad (3.9c)$$

Operatorii anteriori ($\hat{\rho}_B$ și setul $\{\hat{Q}_0^{(B)}, \hat{Q}_1^{(B)}, \dots, \hat{Q}_r^{(B)}\}$), definiți în spațiile Hilbert parțiale $\{\mathfrak{H}_B\}_B$, se pot condensa la operatori globali, în mod similar definirii spațiului Fock și a operatorilor corespunzători⁶:

i. spațiul total al stărilor mixte corespunzătoare condițiilor generalizate este suma directă a spațiilor Hilbert parțiale (definite la valori fixate ale mărimilor scalare)

$$\mathfrak{H} = \bigoplus_{B'} \mathfrak{H}_B,$$

⁶De fapt, în cazul când singurele mărimi fluctuante sunt energia și numărul de micro-sisteme, condițiile generalizate devin condiții grand-canonică, iar spațiul global al stărilor cuantice se reduce la un spațiu Fock propriu zis.

având astfel o structură de spațiu Hilbert;

ii. operatorii globali ai observabilelor compatibile și operatorul statistic total sunt sume directe ale restricțiilor acestor operatori la spațiile Hilbert corespunzătoare valorilor fixate ale mărimilor scalare

$$\hat{Q}_j = \bigoplus_{B'} \hat{Q}_j^{(B)}, \quad (j = 0, 1, \dots, r)$$

$$\hat{\rho} = \bigoplus_{B'} \hat{\rho}_B.$$

Atunci, operatorul statistic global are expresia

$$\hat{\rho} = \exp \left\{ (\varkappa - 1) + \sum_{j=0}^n \lambda_j \hat{Q}_j \right\}. \quad (3.9d)$$

Asupra soluției anterioare sunt necesare următoarele observații:

i. Soluția problemei variaționale este operatorul statistic care produce entropie extremală și satisface condiții suplimentare (de normare și cele impuse de rezervor); deoarece problema variațională are soluție unică, este necesar să se verifice că această soluție corespunde maximumului funcționalei entropie: $\mathcal{S}[\hat{\rho}] = \max$.

ii. Utilizând operatorul statistic total $\hat{\rho}$ și operatorul total asociat unei observabile dinamice $\hat{\Phi}$, care sunt definiți în suma directă de spații Hilbert, se obține o scriere condensată pentru valoarea medie statistică a observabilei (când sistemul se află în condiții generalizate):

$$\langle \Phi \rangle = \sum_{B'}^f \text{Sp}_B \{ \hat{\rho}_B \cdot \hat{\Phi}_B \} \equiv \text{Sp} \{ \hat{\rho} \cdot \hat{\Phi} \}.$$

iii. Multiplicatorii Lagrange $\{\varkappa, \lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_n\}$ sunt un set de coeficienți constanți care apar în expresia operatorului statistic al stării mixte de echilibru pentru sistemul aflat în condiții generalizate; de aceea, este necesar să se stabilească semnificația termodinamică a acestor coeficienți.

Verificarea condiției de maxim pentru entropia stării de echilibru

Anterior s-a determinat operatorul statistic pentru starea de echilibru, corespunzătoare unei condiții generalizate⁷ $\hat{\rho}$, ca soluție a următoarei probleme variaționale:

1. $\mathcal{S}[\rho] = -k_B \langle \ln \rho \rangle_\rho = \text{extremum}$,
2. $\langle 1 \rangle_\rho = 1$,
3. $\langle Q_j \rangle_\rho = X_j$, $(j = 0, \dots, n)$,

iar soluția are expresia (3.9d), adică $\hat{\rho} = e^{\varkappa-1} e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j \hat{Q}_j}$.

Pentru a testa dacă soluția anterioară maximizează entropia, se consideră un operator statistic arbitrar, notat $\hat{\rho}'$, care este normat și care reproduce valorile medii anterioare (impuse de rezervor); astfel, $\hat{\rho}'$ satisface condițiile:

- 2'. $\langle 1 \rangle_{\rho'} = 1$,
- 3'. $\langle Q_j \rangle_{\rho'} = X_j$, $(j = 0, \dots, n)$,

și entropia corespunzătoare este: $\mathcal{S}[\rho'] = -k_B \langle \ln \rho' \rangle_{\rho'}$.

În vederea comparării entropiilor corespunzătoare celor doi operatori statistici se explicitează entropia soluției de echilibru (3.9d), iar apoi se transformă mediile pe baza faptului că cei doi operatori statistici produc medii egale, astfel încât în final se exprimă această

⁷Deoarece se vor utiliza medii definite cu diferiți operatori statistici, se vor nota simbolurile acestor operatori statistici la mărimile medii (pentru a distinge mediile unei mărimi aleatoare care se calculează cu diferiți operatori statistici).

entropie ca o medie calculată cu celălalt operator statistic:

$$\begin{aligned} S[\rho] &= -k_B \left\langle \ln \left(e^{\chi-1} e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j} \right) \right\rangle_{\rho} = -k_B \left\{ (\chi-1) \langle 1 \rangle_{\rho} + \sum_{j=0}^n \lambda_j \langle Q_j \rangle_{\rho} \right\} \\ &= -k_B \left\{ (\chi-1) \langle 1 \rangle_{\rho'} + \sum_{j=0}^n \lambda_j \langle Q_j \rangle_{\rho'} \right\} = -k_B \left\langle \ln \left(e^{\chi-1} e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j} \right) \right\rangle_{\rho'} \\ &= -k_B \langle \ln \rho \rangle_{\rho'} . \end{aligned}$$

Pe baza rezultatului precedent, diferența entropiilor corespunzătoare celor două distribuții (distribuția de echilibru ρ și distribuția arbitrară ρ') se poate exprima ca o medie calculată cu operatorul statistic $\hat{\rho}'$:

$$S[\rho] - S[\rho'] = -k_B \langle \ln \rho \rangle_{\rho'} + k_B \langle \ln \rho' \rangle_{\rho'} = k_B \sum_{B'} \text{Sp}_B \left\{ \hat{\rho}'_B \cdot \ln(\hat{\rho}'_B) - \hat{\rho}'_B \cdot \ln(\hat{\rho}_B) \right\} .$$

Ultima cantitate (care este o urmă operatorială) poate fi estimată prin utilizarea **inegalității Klein**⁸:

Dacă \hat{A} și \hat{B} sunt operatori pozitivi⁹ și de urmă finită, definiți într-un spațiu Hilbert, atunci este valabilă următoarea relație:

$$\text{Sp} \left\{ \hat{A} \cdot \ln \hat{A} - \hat{A} \cdot \ln \hat{B} - \hat{A} + \hat{B} \right\} \geq 0 ,$$

iar egalitatea se realizează numai dacă operatorii coincid: $\hat{A} = \hat{B}$.

Ca o consecință directă a inegalității Klein se obține relația

$$\text{Sp} \left\{ \hat{A} \cdot \ln \hat{A} - \hat{A} \cdot \ln \hat{B} \right\} \geq \text{Sp} \left\{ \hat{A} - \hat{B} \right\} .$$

Atunci, considerând $\hat{A} = \hat{\rho}'_B$ și $\hat{B} = \hat{\rho}_B$ și prin utilizarea consecinței inegalității Klein se obține pentru diferența entropiilor

$$\begin{aligned} S[\rho] - S[\rho'] &= k_B \sum_{B'} \text{Sp}_B \left\{ \hat{\rho}'_B \cdot \ln(\hat{\rho}'_B) - \hat{\rho}'_B \cdot \ln(\hat{\rho}_B) \right\} \\ &\geq k_B \sum_{B'} \text{Sp}_B \left\{ \hat{\rho}'_B - \hat{\rho}_B \right\} = k_B \left[\sum_{B'} \text{Sp}_B \left\{ \hat{\rho}'_B \right\} - \sum_{B'} \text{Sp}_B \left\{ \hat{\rho}_B \right\} \right] = 0 , \end{aligned}$$

ultima egalitate fiind obținută pe baza condițiilor de normare ale celor doi operatori statistici.

Astfel s-a arătat că funcționala entropie $S[\rho]$ este *maximă* numai dacă operatorul statistic $\hat{\rho}$ este soluția problemei variaționale, justificându-se deci proprietatea de maxim a entropiei.

3.2.3 Concluzie pentru ambele cazuri (clasic și cuantic)

Pentru o mai bună comparație, se prezintă rezultatele principale obținute anterior în cele două situații: clasică și cuantică.

În cazul sistemului clasic aflat în condiții generalizate s-au obținut rezultatele:

1c. funcția de distribuție are expresia (3.5b)

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) = \exp \left\{ (\chi-1) + \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \right\} ;$$

2c. media statistică a unei mărimi dinamice are expresia (3.2)

$$\langle \Phi \rangle = \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) \Phi(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) .$$

⁸Pentru a simplifica înțelegerea raționamentelor fizice, se va prezenta inegalitatea Klein fără demonstrație; totuși, această inegalitate operatorială este demonstrată în Secțiunea A.12 din Anexa A.

⁹Un operator este pozitiv dacă are valori proprii pozitive.

În cazul sistemului cuantic aflat în condiții generalizate rezultatele obținute sunt:

1q. operatorul statistic (restricția din spațiul Hilbert corespunzător mărimilor scalare specificate) are expresia (3.9c)

$$\hat{\rho}_B = \exp \left\{ (\mathcal{X} - 1) + \sum_{j=0}^n \lambda_j \hat{Q}_j^{(B)} \right\},$$

2q. media statistică a unei mărimi dinamice are expresia (3.6)

$$\langle \Phi \rangle = \int_{B'} \text{Sp}_B \{ \hat{\rho}_B \cdot \hat{\Phi}_B \}.$$

Datorită similitudinii formale între cele două tipuri de rezultate se poate introduce o notație comună care să permită manipulări formale valabile atât în cazul clasic, cât și în cazul cuantic:

i. funcția de distribuție clasică sau operatorul statistic cuantic vor fi notați prin

$$\rho = e^{\mathcal{X}-1} e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j}, \quad (3.10a)$$

ii. media statistică a unei mărimi dinamice va fi notată prin

$$\langle \Phi \rangle = \text{Tr} \{ \rho \Phi \} = \int_{B'} \text{Tr}_B \{ \rho_B \Phi_B \}, \quad (3.10b)$$

unde notația $\text{Tr}_B \{ \dots \}$ semnifică în cazul clasic integrare în spațiul fazelor (corespunzător mărimilor scalare fixate) $\int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \dots$, iar în cazul cuantic aceasta semnifică urmă în spațiul Hilbert (corespunzător mărimilor scalare fixate) $\text{Sp}_B \{ \dots \}$.

3.3 Relația termodinamică fundamentală

Pentru a stabili semnificația termodinamică a multiplicatorilor Lagrange (care sunt prezenți în funcția de distribuție, respectiv în operatorul statistic), precum și pentru a deduce relația termodinamică fundamentală (adică expresia statistică a potențialului termodinamic natural al sistemului) este necesar să se efectueze următoarele raționamente.

Condiția de normare se exprimă formal (pentru ambele cazuri clasic/cuantic) prin egalitatea

$$\langle 1 \rangle \equiv \text{Tr} \{ \rho \} = 1,$$

care devine, prin substituirea mărimii statistice ρ prin expresia (3.10a)

$$e^{\mathcal{X}-1} \text{Tr} \left\{ e^{\sum_{j=1}^n \lambda_j Q_j} \right\} = 1.$$

Se definește *suma de stare generalizată* (numită de asemenea *funcția de partiție generalizată*) prin relația

$$\Xi(\{\lambda_j\}_{j=0,\dots,n}, \{X_l\}_{l=n+1,\dots,r}) \equiv \text{Tr} \left\{ e^{\sum_{j=1}^n \lambda_j Q_j} \right\}, \quad (3.11a)$$

adică în mod explicit, pentru cazul clasic

$$\Xi(\{\lambda_j\}_{j=0,\dots,n}, \{X_l\}_{l=n+1,\dots,r}) = \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B)}, \quad (3.11b)$$

respectiv pentru cazul cuantic

$$\Xi(\{\lambda_j\}_{j=0,\dots,n}, \{X_l\}_{l=n+1,\dots,r}) = \int_{B'} \text{Sp}_B \left\{ e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j \hat{Q}_j^{(B)}} \right\}. \quad (3.11c)$$

Din definiția sumei de stare generalizate se obțin următoarele consecințe directe:

i. exponențiala constantă din expresia (3.10a) se exprimă cu suma de stare

$$e^{\kappa-1} = \frac{1}{\Xi},$$

astfel că funcția de distribuție, respectiv operatorul statistic devine

$$\rho = \frac{1}{\Xi} e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j}; \quad (3.11d)$$

ii. suma de stare generalizată Ξ este dependentă de multiplicatorii Lagrange ai problemei variaționale $\{\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_n\}$ și de valorile parametrilor extensivi constanți (fixați de către condițiile externe) $\{X_{n+1}, \dots, X_r\}$.

Condițiile rezervorului implică valori fixate ale mediilor mărimilor fluctuante (care sunt parametrii termodinamici extensivi, la limita termodinamică)

$$\langle Q_j \rangle = X_j, \quad (j = 0, 1, \dots, n);$$

pe de altă parte, utilizând formula generală a mediilor (3.10b), expresia generală a sumei de stare (3.11a) și expresia funcției de distribuție, respectiv a operatorului statistic, (3.11d) se obține

$$\langle Q_j \rangle = \text{Tr} \{ \rho Q_j \} = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left\{ e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j} Q_j \right\} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \text{Tr} \left\{ e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j} \right\} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda_j} = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_j}$$

astfel că derivatele logaritmului sumei de stare generalizate în raport cu multiplicatorii Lagrange sunt egale cu parametrii extensivi fixați de către condițiile externe:

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_j} = X_j, \quad (j = 0, 1, \dots, n). \quad (3.12)$$

Formula Boltzmann produce entropia sistemului dacă se utilizează expresia funcționalei entropie (3.1a) pentru soluția problemei variaționale (3.11d):

$$\frac{S}{k_B} = \langle \ln \rho \rangle = - \left\langle \left(- \ln \Xi + \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j \right) \right\rangle = \ln \Xi + \sum_{j=0}^n \lambda_j \langle Q_j \rangle = \ln \Xi + \sum_{j=0}^n \lambda_j X_j, \quad (3.13a)$$

ultima egalitate fiind obținută prin utilizarea condițiilor rezervorului.

Din expresia anterioară se observă că entropia depinde (în principiu) de variabilele sumei de stare (adică $\{\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_n\}$ împreună cu $\{X_{n+1}, \dots, X_r\}$) și în plus de parametrii extensivi impuși de rezervor (ca valori medii ale mărimilor fluctuante) $\{X_0, X_1, \dots, X_n\}$: atunci, prin diferențiere formală a expresiei entropiei, se obține

$$\begin{aligned} d \frac{S}{k_B} &= \sum_{j=0}^n \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_j} d \lambda_j + \sum_{l=n+1}^r \frac{\partial \ln \Xi}{\partial X_l} d X_l - \sum_{j=0}^n X_j d \lambda_j - \sum_{j=0}^n \lambda_j d X_j \\ &= \sum_{j=0}^n \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_j} - X_j \right) d \lambda_j - \sum_{j=0}^n \lambda_j d X_j + \sum_{l=n+1}^r \frac{\partial \ln \Xi}{\partial X_l} d X_l; \end{aligned}$$

dar conform relațiilor (3.12), prima sumă este nulă, astfel încât diferențiala entropiei este

$$d \frac{S}{k_B} = - \sum_{j=0}^n \lambda_j d X_j + \sum_{l=n+1}^r \frac{\partial \ln \Xi}{\partial X_l} d X_l. \quad (3.13b)$$

Din forma diferențială anterioară rezultă următoarele consecințe.

i. Entropia S este independentă de multiplicatorii Lagrange și depinde numai de setul constituit din toți parametrii extensivi (atât cei fixați de către condițiile externe $\{X_{n+1}, \dots, X_r\}$, cât și cei impuși de rezervor ca fiind egali cu valorile medii ale mărimilor extensive fluctuante

$\{X_0, X_1, \dots, X_n\}$); se observă că entropia, ca medie statistică, are aceleași variabile ca entropia termodinamică (ecuația termodinamică fundamentală entropică). Rezultatul este în concordanță cu cerința ca entropia statistică să devină entropia termodinamică, după efectuarea limitei termodinamice.

ii. Forma diferențială termodinamică fundamentală entropică este

$$dS = \sum_{j=0}^r F_j dX_j \quad \Rightarrow \quad d\frac{S}{k_B} = \sum_{j=0}^r \frac{F_j}{k_B} dX_j,$$

unde $\left(F_0 = \frac{1}{T}, F_1 = \frac{-P_1}{T}, \dots, F_r = \frac{-P_r}{T}\right)$ sunt parametrii intensivi entropici, iar (T, P_1, \dots, P_r) sunt parametrii intensivi energetici.

iii. Prin compararea formei termodinamice a entropiei statistice (3.13b) cu forma diferențială termodinamică fundamentală rezultă:

– semnificația termodinamică a multiplicatorilor Lagrange:

$$\lambda_j = \frac{-F_j}{k_B}, \quad (j = 0, 1, \dots, n) \quad (3.14)$$

adică, exprimat în mod explicit cu parametrii intensivi energetici

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= \frac{-F_0}{k_B} = \frac{-1}{k_B T} = -\beta, \\ \lambda_i &= \frac{-1}{k_B} \frac{-P_i}{T} = \frac{P_i}{k_B T} = \beta P_i, \quad (i = 1, \dots, n); \end{aligned}$$

astfel *multiplicatorii Lagrange (ai problemei variaționale) sunt opușii parametrilor intensivi entropici (adimensionalizați) fixați de rezervor;*

derivatele logaritmului sumei de stare generalizate în raport cu extensivii constanți (care sunt fixați de către condițiile externe) sunt egale cu parametrii intensivi entropici conjugați extensivilor în raport cu care se fac derivările

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial X_l} = \frac{F_l}{k_B} = \frac{-P_l}{k_B T} = -\beta P_l, \quad (l = n+1, \dots, r). \quad (3.15)$$

Consecințe finale ale rezultatelor precedente sunt datorate semnificației fizice a multiplicatorilor Lagrange.

a. Exponentul caracteristic ansamblului statistic generalizat se explicitează pe baza semnificației multiplicatorilor Lagrange și a extensivului asociat gradului de libertate termic (care este hamiltonianul)

$$\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j = \lambda_0 Q_0 + \sum_{i=1}^n \lambda_i Q_i = -\beta H + \sum_{i=1}^n \beta P_i Q_i.$$

Ca urmare, se obțin următoarele consecințe asupra sumei de stare și a mărimii statistice fundamentale (funcția de distribuție clasică sau operatorul statistic cuantic):

i. Suma de stare generalizată (3.11) devine

$$\Xi(\beta, \beta P_1, \dots, \beta P_n, X_{n+1}, \dots, X_r) = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H + \sum_{i=1}^n \beta P_i Q_i} \right\},$$

adică suma de stare generalizată clasică este

$$\Xi(\beta, \beta P_1, \dots, \beta P_n, X_{n-1}, \dots, X_r) = \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B e^{-\beta \mathcal{H}_B + \sum_{i=1}^n \beta P_i Q_{i,B}}, \quad (3.16a)$$

iar suma de stare generalizată cuantică este

$$\Xi(\beta, \beta P_1, \dots, \beta P_n, X_{n-1}, \dots, X_r) = \int_{\mathcal{H}_B} \text{Sp}_B \left\{ e^{-\beta \hat{H}_B + \sum_{i=1}^n \beta P_i \hat{Q}_i^{(B)}} \right\}. \quad (3.16b)$$

ii. Funcția de distribuție a ansamblului statistic clasic este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; B) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta \mathcal{H}_B + \sum_{i=1}^n \beta P_i Q_{iB}}, \quad (3.17a)$$

iar restricția operatorului statistic al ansamblului statistic generalizat cuantic în spațiul Hilbert corespunzător la valori specificate ale mărimilor scalare este

$$\hat{\rho}_B = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta \hat{H}_B + \sum_{i=1}^n \beta P_i \hat{Q}_i^{(B)}}. \quad (3.17b)$$

Din rezultatul precedent se obține operatorul statistic total al ansamblului statistic generalizat

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta \hat{H} + \sum_{i=1}^n \beta P_i \hat{Q}_i}$$

și exprimarea corespunzătoare a sumei de stare

$$\Xi = \text{Sp} \left\{ e^{-\beta \hat{H} + \sum_{i=1}^n \beta P_i \hat{Q}_i} \right\}.$$

b. Pe baza semnificației fizice a multiplicatorilor Lagrange, relația dintre entropia statistică și suma de stare a ansamblului statistic generalizat (3.13a) se rescrie la limita termodinamică în forma

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \frac{S}{k_B} + \sum_{j=0}^n \lambda_j X_j = \frac{S}{k_B} - \sum_{j=0}^n \frac{F_j}{k_B} X_j = \frac{1}{k_B} \left(S - \sum_{j=0}^n F_j X_j \right) \\ &\stackrel{\text{LT}}{=} \frac{1}{k_B} \bar{S}_{F_0, F_1, \dots, F_n}, \end{aligned}$$

adică *logaritmul sumei de stare, la limita termodinamică, este egal cu potențialul termodinamic entropic care este transformata Legendre a entropiei pe gradele de libertate la care frontiera sistemului cu rezervorul este permeabilă:*

$$\bar{S}_{F_0, F_1, \dots, F_n} \stackrel{\text{LT}}{=} k_B \ln \Xi. \quad (3.18)$$

Trebuie să se remarce că se obțin rezultate identice cu cele deduse anterior, prin metoda Gibbs.

3.4 Fluctuațiile mărimilor aleatoare

Observații preliminare. În cazul condițiilor generalizate sistemul studiat (mezoscopic, sau macroscopic) este în contact cu un rezervor printr-o frontieră care este cel puțin diatermă:

$$\mathfrak{S} \bigcup_{\{X_0, \dots, X_n\}} \mathfrak{R}_{P_0, \dots, P_n},$$

ceea ce implică existența fluctuațiilor pentru mărimile extensive la care frontiera este permeabilă: $\{Q_0 = H, Q_1, \dots, Q_n\}$.

Suma de stare a sistemului are forma generală $\Xi = \text{Tr} \left\{ e^{\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j} \right\}$, unde parametrii $\{\lambda_j\}_{j=0,1,\dots,n}$ sunt proporționali cu parametrii intensivi entropici fixați de rezervor:

$$\lambda_j = \frac{-F_j}{k_B} \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} \lambda_0 = -\beta, \\ \lambda_j = \beta P_j, \end{cases} \quad (j = 1, \dots, n).$$

Pentru a evidenția caracteristicile fluctuațiilor mărimilor extensive, la care frontiera dintre sistem și rezervor este permeabilă, este necesar să se considere că inițial sistemul \mathfrak{S} este finit (adică nu se efectuează încă limita termodinamică); de aceea, rezultatele obținute în secțiunea anterioară (care implică efectuarea limitei termodinamice) nu sunt valabile.

Fluctuațiile mărimilor extensive se obțin prin derivări formale ale logaritmului sumei de stare în raport cu multiplicatorul Lagrange conjugat¹⁰.

1. Astfel, derivata parțială a logaritmului sumei de stare în raport cu un multiplicator Lagrange este egală cu media mărimii extensive fluctuante care este conjugată respectivului multiplicator Lagrange:

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_j} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda_j} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \text{Tr} \left\{ e^{\sum_i \lambda_i Q_i} \right\} = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left\{ e^{\sum_i \lambda_i Q_i} Q_j \right\} \\ = \langle Q_j \rangle .$$

2. Derivata secundă a logaritmului sumei de stare în raport cu doi multiplicatori Lagrange (care pot fi diferiți sau identici) se calculează în mod formal și se obțin 2 termeni:

$$\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \lambda_j \partial \lambda_l} = \frac{\partial}{\partial \lambda_l} \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda_j} \right) = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \lambda_j \partial \lambda_l} - \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda_j} \cdot \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda_l} .$$

Prin utilizarea expresiei formale a sumei de stare, primul termen devine egal cu media produsului mărimilor fluctuante conjugate multiplicatorilor Lagrange utilizați pentru derivare

$$\frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \lambda_j \partial \lambda_l} = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left\{ e^{\sum_i \lambda_i Q_i} Q_j Q_l \right\} = \langle Q_j Q_l \rangle ,$$

iar al doilea termen, conform rezultatului precedent, este egal cu produsul mediilor celor două mărimi fluctuante

$$\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda_j} \cdot \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \lambda_l} = \langle Q_j \rangle \langle Q_l \rangle ;$$

atunci revenind la expresia inițială, se obține

$$\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \lambda_j \partial \lambda_l} = \langle Q_j Q_l \rangle - \langle Q_j \rangle \langle Q_l \rangle .$$

Pe de altă parte, derivata secundă precedentă se poate exprima ca derivată a mediei unui parametru extensiv fluctuant în raport cu un multiplicator Lagrange¹¹

$$\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \lambda_j \partial \lambda_l} = \frac{\partial}{\partial \lambda_l} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_j} \right) = \frac{\partial \langle Q_j \rangle}{\partial \lambda_l} ;$$

astfel, corelația (absolută) a fluctuațiilor celor două mărimi aleatoare se exprimă prin derivata mediei uneia dintre mărimile aleatoare în raport cu multiplicatorul Lagrange conjugat celeilalte mărimi aleatoare:

$$\langle \Delta Q_j \cdot \Delta Q_l \rangle = \langle Q_j Q_l \rangle - \langle Q_j \rangle \langle Q_l \rangle = \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \lambda_j \partial \lambda_l} = \frac{\partial \langle Q_j \rangle}{\partial \lambda_l} = \frac{\partial \langle Q_l \rangle}{\partial \lambda_j} . \quad (3.19)$$

Fluctuații pentru sisteme termodinamice se obțin efectuând limita termodinamică în relațiile anterioare; în acest caz mărimile termodinamice extensive sunt proporționale cu extensia sistemului (reprezentată de numărul micro-sistemelor, dacă se consideră cazul cel mai simplu când sistemul are o singură specie de micro-sisteme).

¹⁰Deși s-a determinat anterior semnificația fizică a multiplicatorilor Lagrange (care sunt proporționali cu parametrii intensivi entropici la limita termodinamică), totuși pentru a deduce expresiile mediilor mărimilor fluctuante din expresia sumei de stare, este mai convenabil să se utilizeze direct acești multiplicatori Lagrange.

¹¹Evident, ordinea de derivare este fără importanță, astfel că se poate scrie expresia echivalentă celei din textul principal:

$$\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \lambda_j \partial \lambda_l} = \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_l} \right) = \frac{\partial \langle Q_l \rangle}{\partial \lambda_j} ;$$

iar prin comparația expresiilor rezultate se obține

$$\frac{\partial \langle Q_j \rangle}{\partial \lambda_l} = \frac{\partial \langle Q_l \rangle}{\partial \lambda_j} ,$$

care este o relație Maxwell, la limita termodinamică.

1. La limita termodinamică valorile medii ale mărimilor extensive fluctuante (față de care frontiera dintre sistem și rezervor este permeabilă) sunt egale cu parametrii termodinamici extensivi, adică

$$\langle Q_j \rangle \stackrel{\text{LT}}{=} X_j \sim N, \quad (j = 0, 1, \dots, n);$$

ca urmare, corelația fluctuațiilor unui cuplu de mărimi aleatoare extensive (3.19) devine

$$\langle \Delta Q_j \cdot \Delta Q_l \rangle \stackrel{\text{LT}}{=} \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_l} \sim N, \quad (j, l = 0, 1, \dots, n).$$

Atunci, funcția de corelație a fluctuațiilor relative pentru două mărimi aleatoare Q_j și Q_l este

$$C(Q_j, Q_l) \equiv \sqrt{\frac{\langle \Delta Q_j \cdot \Delta Q_l \rangle}{\langle Q_j \rangle \langle Q_l \rangle}} \stackrel{\text{LT}}{=} \sqrt{\frac{1}{X_j X_l} \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_l}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0, \quad (3.20)$$

adică la limita termodinamică fluctuațiile mărimilor aleatoare sunt neglijabile.

2. Considerând o singură mărime aleatoare (adică $l = j$), din relația (3.19) se obține abaterea pătratică medie, care prin definiție este o mărime nenegativă:

$$\langle (\Delta Q_j)^2 \rangle = \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j} \geq 0,$$

de unde rezultă

$$\frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j} \geq 0,$$

adică s-a obținut prin metodele mecanicii statistice una dintre condițiile de stabilitate a echilibrului termodinamic: *derivata parțială a unui parametru extensiv în raport cu parametrul intensiv (entropic) conjugat este nenegativă.*

3.5 Cazuri particulare

În această secțiune se vor particulariza principalele rezultate generale obținute anterior pentru cele mai importante ansambluri statistice (care sunt cazuri particulare ale ansamblului statistic generalizat).

3.5.1 Ansamblul statistic micro-canonic

Condiții: sistemul \mathfrak{S} este izolat, adică rezervorul \mathfrak{R} este absent.

Atunci toate mărimile extensive (atât cele dinamice, cât și cele scalare) sunt constante: $E, V, N, \dots = \text{constant}$; ca urmare, toate mărimile extensive sunt egale cu parametrii termodinamici extensivi:

$$Q_j = \langle Q_j \rangle = X_j, \quad (j = 0, 1, \dots, r)$$

și nu există mărimi extensive fluctuante.

Problema variațională este definită de următoarele condiții¹²:

$$\begin{aligned} S[\rho] &\equiv -k_B \langle \ln \rho \rangle = \text{maximum}, \\ \mathcal{N}[\rho] &\equiv \langle 1 \rangle = 1. \end{aligned}$$

Problema variațională implică un singur multiplicator Lagrange (\varkappa), soluția fiind

$$\rho = e^{\varkappa-1} = \text{constant}, \quad (\text{în domeniul permis});$$

considerând că sistemul are energia E cunoscută cu imprecizia ΔE , stările permise se determină astfel:

¹²Se observă că sunt absente condițiile corespunzătoare rezervorului, rămânând astfel numai condiția de normare.

i. sistemul clasic are un număr de micro-sisteme fixat N și toate celelalte mărimi extensive scalare fixate (cum ar fi volumul V), deci este necesar un singur spațiu al fazelor; atunci stările permise sunt determinate de inegalitățile $E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \Delta E$, astfel încât funcția de distribuție micro-canonică este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = C P_{E, \Delta E}(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})),$$

unde C este o constantă, iar $P_{a,b}(x)$ este funcția de proiecție pe intervalul $[a, a + b]$;

ii. sistemul cuantic are un număr de micro-sisteme fixat N și toate celelalte mărimi extensive scalare fixate (cum ar fi volumul V), deci este necesar un singur spațiu Hilbert al stărilor; atunci subspațiul Hilbert al stărilor permise este generat de stările proprii ale energiei corespunzătoare valorilor proprii care satisfac inegalitățile $E \leq E_\alpha \leq E + \Delta E$, astfel încât operatorul statistic micro-canonic este

$$\hat{\rho} = C \hat{P}_{E, \Delta E},$$

unde C este o constantă, iar $\hat{P}_{E, \Delta E}$ este proiectorul pe subspațiul Hilbert generat de stările proprii permise ale energiei.

Suma de stare (funcția de partiție) micro-canonică este

$$\mathcal{W}(E, \Delta E) = \text{Tr} \{ P_{E, \Delta E} \},$$

adică numărul de stări (pure) corespunzătoare valorilor energiei în intervalul $[E, E + \Delta]$.

Relația termodinamică fundamentală se obține prin particularizarea relației generale (3.18) în condiția absenței rezervorului, ceea ce corespunde absenței transformării Legendre:

$$S \stackrel{\text{LT}}{=} k_B \ln \mathcal{W},$$

adică în cazul micro-canonic se obține ecuația termodinamică fundamentală.

Fluctuațiile mărimilor extensive sunt absente în cazul micro-canonic.

Concluzie se observă că s-au obținut rezultate identice cu cele deduse anterior prin metoda Gibbs (deși metoda Boltzmann este mai laborioasă și mai abstractă).

3.5.2 Ansamblul statistic canonic

Condiții: sistemul \mathfrak{S} este în contact diaterm cu rezervorul termic \mathfrak{R}_T

$$\mathfrak{S} \bigcup_U \mathfrak{R}_T.$$

Atunci toate mărimile extensive *netermice* (atât cele dinamice, cât și cele scalare) sunt constante: $V, N, \dots = \text{const.}$ (setul tuturor mărimilor extensive netermice va fi notat $\{X\}$); singura mărime fluctuantă este extensivul termic, adică energia reprezentată prin hamiltonian $Q_0 \equiv H$. Ca urmare, rezervorul fixează media energiei (care este energia internă la limita termodinamică)

$$\langle H \rangle = U$$

și deoarece singura mărime extensivă fluctuantă este o mărime dinamică (adică nu există mărimi scalare fluctuante), la particularizarea relațiilor generale nu apare sumarea pe scalari fluctuanți $\int_{\mathcal{B}'} \dots$ ceea ce implică utilizarea unui singur spațiu al fazelor (în cazul clasic) $\mathcal{X}_{\{X\}}$, respectiv utilizarea unui singur spațiu Hilbert de stări cuantice $\mathfrak{H}_{\{X\}}$.

Problema variațională este definită de următoarele condiții:

$$\begin{aligned}\mathcal{S}[\rho] &\equiv -k_B \langle \ln \rho \rangle = \text{maximum}, \\ \mathcal{N}[\rho] &\equiv \langle 1 \rangle = 1, \\ \mathcal{Q}_0[\rho] &\equiv \langle H \rangle = \mathcal{U}.\end{aligned}$$

Problema variațională implică numai 2 multiplicatori Lagrange (κ și $\lambda_0 = -\beta$), astfel că prin particularizarea relației (3.17), soluția este

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H},$$

sau explicit:

i. funcția de distribuție canonică clasică este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})},$$

ii. iar operatorul statistic canonic cuantic este

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}.$$

Suma de stare (funcția de partiție) canonică se obține prin particularizarea expresiei (3.16), având expresia formală

$$Z(\beta, \{X\}) = \text{Tr} \{ e^{-\beta H} \},$$

adică, în mod explicit:

i. suma de stare clasică este

$$Z(\beta, \{X\}) = \int_{\mathcal{X}_{\{X\}}} d\Gamma_{\{X\}} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})},$$

integrala efectuându-se în întreg spațiul fazelor $\mathcal{X}_{\{X\}}$;

ii. suma de stare cuantică este

$$Z(\beta, \{X\}) = \text{Sp}_{\{X\}} \{ e^{-\beta \hat{H}} \},$$

urma operatorului exponențial efectuându-se în spațiul Hilbert $\mathfrak{H}_{\{X\}}$.

În consecință, media canonică a unei mărimi dinamice A (clasică sau cuantică) are următoarea expresie formală

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H} A \}.$$

Relația termodinamică fundamentală se obține prin particularizarea relației generale (3.18), ceea ce implică transformarea Legendre simplă (numai pe gradul termic), iar potențialul termodinamic entropic este funcția Massieu:

$$\Psi(\beta, \{X\}) = \bar{S}_{\frac{1}{T}} \stackrel{\text{LT}}{=} k_B \ln Z(\beta, \{X\}).$$

Fluctuațiile canonice sunt determinate de faptul că există o singură mărime extensivă fluctuantă: energia $Q_0 = H$ (în acest caz multiplicatorul Legendre este $\lambda_0 = -\beta$). Prin particularizarea relației generale (3.20), fluctuația absolută de energie (abaterea pătratică medie a energiei), la limita termodinamică, este

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial (-\beta)} \right)_{\{X\}} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} \right)_{\{X\}} = k_B T^2 C_{\{X\}},$$

adică este determinată de capacitatea calorică iso-extensivă; atunci sunt valabile rezultatele:

- i. capacitatea calorică iso-extensivă este o mărime pozitivă (nenegativă): $C_{\{X\}} \geq 0$;
- ii. fluctuația relativă de energie, la limita termodinamică, are expresia:

$$\mathcal{F}(E) = \frac{1}{\mathcal{U}} \sqrt{k_B T^2 C_{\{X\}}}.$$

Concluzie se observă că s-au obținut rezultate identice cu cele deduse anterior prin metoda Gibbs (deși metoda Boltzmann este mai laborioasă).

3.5.3 Ansamblul statistic grand-canonic

Condiții: sistemul \mathfrak{S} este în contact diaterm și chimic cu un rezervor termic și de particule $\mathfrak{R}_{T, \{\mu\}}$ (pentru maxima generalitate, se va considera cazul când sistemul conține mai multe specii de micro-sisteme, numerele de particule ale diferitelor specii se vor nota $\{N_1, \dots, N_n\} \equiv \{N\}$, iar setul potențialelor chimice ale rezervorului corespunzătoare speciilor de micro-sisteme se va nota $\{\mu_1, \dots, \mu_n\} \equiv \{\mu\}$):

$$\mathfrak{S} \bigcup_{U, \{N\}} \mathfrak{R}_{T, \{\mu\}} .$$

Atunci toate mărimile extensive *netermice și nechimice* (atât cele dinamice, cât și cele scalare) sunt constante: $V, \dots = \text{const.}$ (setul tuturor mărimilor extensive netermice va fi notat $\{X'\}$); în consecință, mărimile extensive fluctuante sunt:

– extensivul termic (energia) $Q_0 = H$, care este o mărime dinamică,

– extensivii chimici (numerele de micro-sisteme corespunzătoare tuturor speciilor sistemului) $Q_i = N_i$, ($i = 1, \dots, n$), care sunt *mărimi scalare discrete* ($N_i = 0, 1, 2, \dots, N_{i, M}$).

Ca urmare, rezervorul fixează valoarea energiei medii (care la limita termodinamică este energia internă) $\langle H \rangle = U$ și valorile numerelor medii de micro-sisteme din fiecare specie $\langle N_i \rangle = N_i^0$, ($i = 1, 2, \dots, n$).

Deoarece există mărimi scalare fluctuante (care au valori discrete), la particularizarea relațiilor generale sumarea pe scalarii fluctuanți semnifică sumarea pe toate valorile ale fiecărui număr de particule (pentru toate speciile)

$$\sum_{B'} \dots = \sum_{N_1=0}^{N_{1, M}} \dots \sum_{N_n=0}^{N_{n, M}} \dots \equiv \sum_{\{N\}} \dots ,$$

ceea ce implică utilizarea unui set de spații ale fazelor (în cazul clasic) $\{\mathcal{X}_{\{N\}}\}_{\{N\}}$, respectiv utilizarea unui set de spații Hilbert de stări cuantice $\{\mathfrak{H}_{\{N\}}\}_{\{N\}}$ (pentru un sistem cu o singură specie de micro-sisteme se reduce la un spațiu Fock).

Problema variațională este definită de următoarele condiții:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}[\rho] &\equiv -k_B \langle \ln \rho \rangle = \text{maximum} , \\ \mathcal{N}[\rho] &\equiv \langle 1 \rangle = 1 , \\ \mathcal{Q}_0[\rho] &\equiv \langle H \rangle = U , \\ \mathcal{Q}_i[\rho] &\equiv \langle N_i \rangle = N_i^0 , \quad (i = 1, \dots, n) . \end{aligned}$$

Problema variațională implică următorii multiplicatori Lagrange:

$$\alpha , \quad \lambda_0 = -\beta , \quad \{\lambda_i = \beta \mu_i\}_{i=1, \dots, n} ,$$

astfel că prin particularizarea relației (3.17), soluția este

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H + \sum_i \beta \mu_i N_i} ,$$

sau explicit:

i. funcția de distribuție grand-canonică clasică este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{N\}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \sum_{i=1}^n \beta \mu_i N_i} ,$$

ii. iar operatorul statistic grand-canonic cuantic din spațiul Hilbert cu numere de particule fixate este

$$\hat{\rho}_{\{N\}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}_{\{N\}} + \sum_{i=1}^n \beta \mu_i N_i} .$$

Suma de stare (funcția de partiție) grand-canonică se obține prin particularizarea expresiei (3.16), rezultând expresia formală

$$\mathcal{Z}(\beta, \{\beta\mu\}, \{X\}') = \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \sum_{i=1}^n \beta\mu_i N_i} \},$$

adică, în mod explicit:

i. suma de stare clasică este

$$\mathcal{Z}(\beta, \{\beta\mu\}, \{X\}') = \sum_{\{N\}} \int_{\mathcal{X}_{\{N\}, \{X\}'}} d\Gamma_{\{N\}, \{X\}'} e^{-\beta \mathcal{H}_{\{N\}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \sum_{i=1}^n \beta\mu_i N_i},$$

integrala efectuându-se în întreg spațiul fazelor cu numere de particule (ale fiecărei specii) fixate și cu eventualii parametri scalari netermici-nechimici fixați $\mathcal{X}_{\{N\}, \{X\}'}$;

ii. suma de stare cuantică este

$$\mathcal{Z}(\beta, \{\beta\mu\}, \{X\}') = \sum_{\{N\}} \text{Sp}_{\{N\}, \{X\}'} \{ e^{-\beta \hat{H} + \sum_{i=1}^n \beta\mu_i N_i} \},$$

urma operatorului exponențial efectuându-se în spațiul Hilbert cu numere de particule (din fiecare specie) fixate și cu eventualii parametri scalari netermici-nechimici fixați $\mathfrak{H}_{\{N\}, \{X\}'}$;

iii. se observă că suma de stare grand-canonică $\mathcal{Z}(\beta, \{\beta\mu\}, \{X\}')$ este legată de suma de stare canonică $Z(\beta, \{N\}, \{X\}')$ prin relația

$$\mathcal{Z}(\beta, \{\beta\mu\}, \{X\}') = \sum_{\{N\}} e^{\sum_{i=1}^n \beta\mu_i N_i} Z(\beta, \{N\}, \{X\}').$$

În consecință, media grand-canonică a unei mărimi dinamice A (clasică sau cuantică) are următoarea expresie formală

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \sum_i \beta\mu_i N_i} A \},$$

unde urma formală $\text{Tr} \{ \dots \}$ implică considerarea tuturor seturilor de numere de micro-sisteme.

Relația termodinamică fundamentală se obține prin particularizarea relației generale (3.18), ceea ce implică transformarea Legendre pe gradul termic și gradele chimice, iar potențialul termodinamic entropic este funcția Krammers:

$$\Upsilon(\beta, \{\beta\mu\}, \{X\}') = \bar{S}_{\frac{1}{T}, \{\frac{\mu}{T}\}} \stackrel{\text{LT}}{=} k_B \ln \mathcal{Z}(\beta, \{\beta\mu\}, \{X\}').$$

Fluctuațiile grand-canonică sunt determinate de faptul că există următoarele mărimi extensive fluctuante:

- energia $Q_0 = H$, iar în acest caz multiplicatorul Legendre este $\lambda_0 = -\beta$;

- numerele de particule ale fiecărei specii de micro-sisteme $\{Q_i = N_i\}_{i=1, \dots, n}$, iar în acest caz multiplicatorii Lagrange sunt $\{\lambda_i = \beta\mu_i\}_{i=1, \dots, n}$.

Prin particularizarea expresiilor generale ale funcțiilor de corelație (3.20) pentru cazul grand-canonic se obțin rezultate identice cu cele obținute prin metoda Gibbs; de aceea se va omite prezentarea explicită, deoarece este inutilă repetarea acestor rezultate.

Concluzie se observă că s-au obținut rezultate identice cu cele deduse anterior prin metoda Gibbs (deși metoda Boltzmann este mai laborioasă).

3.5.4 Ansamblul statistic isoterm-isobar

Condiții: sistemul \mathfrak{S} este în contact diaterm și mecanic cu un rezervor termic și de volum $\mathfrak{R}_{T,P}$, micro-sistemele componente având grade de libertate translaționale

$$\mathfrak{S} \cup_{u,v} \mathfrak{R}_{T,P}.$$

Atunci toate mărimile extensive chimice (numerele de micro-sisteme ale tuturor speciilor) și eventualele mărimi extensive suplimentare (care pot fi atât dinamice, cât și scalare) sunt constante: $N_1, \dots, N_n = \text{constant}$ (setul tuturor numerelor de particule fi notat $\{N\}$).

În aceste condiții mărimile extensive fluctuante sunt:

- extensivul termic (energia) $Q_0 = H$, care este o mărime dinamică,
- extensivul volumic (volumul sistemului) $Q_1 = V$, care este o *mărime scalară continuă* ($0 \leq V \leq \infty$).

Ca urmare, rezervorul fixează valoarea energiei medii (care la limita termodinamică este energia internă) $\langle H \rangle = \mathcal{U}$ și valoarea volumului mediu $\langle V \rangle = V^0$.

Deoarece există o mărime scalară fluctuantă (care are valori continue), la particularizarea relațiilor generale, sumarea pe scarării fluctuanți semnifică integrarea peste toate valorile volumului

$$\sum_{B'} \dots = \int_0^\infty dV \dots,$$

ceea ce implică utilizarea unui set de spații ale fazelor (în cazul clasic) $\{\mathcal{X}_{\{N\},V}\}_V$, respectiv utilizarea unui set de spații Hilbert de stări cuantice $\{\mathfrak{H}_{\{N\},V}\}_V$ corespunzător fiecărei valori a volumului.

Problema variațională este definită de următoarele condiții:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}[\rho] &\equiv -k_B \langle \ln \rho \rangle = \text{maximum}, \\ \mathcal{N}[\rho] &\equiv \langle 1 \rangle = 1, \\ \mathcal{Q}_0[\rho] &\equiv \langle H \rangle = \mathcal{U}, \\ \mathcal{Q}_1[\rho] &\equiv \langle V \rangle = V^0. \end{aligned}$$

Problema variațională implică următorii multiplicatori Lagrange:

$$\varkappa, \quad \lambda_0 = -\beta, \quad \lambda_1 = -\beta\mathfrak{P},$$

astfel că prin particularizarea relației (3.17), soluția este

$$\rho = \frac{1}{\mathfrak{Z}} e^{-\beta H - \beta\mathfrak{P} V},$$

sau explicit:

- i. funcția de distribuție isoterm-isobară clasică este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}; V) = \frac{1}{\mathfrak{Z}} e^{-\beta\mathcal{H}_V(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \beta\mathfrak{P} V},$$

- ii. iar operatorul statistic isoterm-isobar cuantic în spațiul Hilbert corespunzător unei valori fixate a volumului este

$$\hat{\rho}_V = \frac{1}{\mathfrak{Z}} e^{-\beta\hat{H}_V - \beta\mathfrak{P} V}$$

Suma de stare (funcția de partiție) isoterm-isobară se obține prin particularizarea expresiei (3.16), rezultând expresia formală

$$\mathfrak{Z}(\beta, \beta\mathfrak{P}, \{N\}, \dots) = \text{Tr} \{ e^{-\beta H - \beta\mathfrak{P} V} \},$$

adică, în mod explicit:

- i. suma de stare clasică este

$$\mathfrak{Z}(\beta, \beta\mathfrak{P}, \{N\}, \dots) = \int_0^\infty dV \int_{\mathcal{X}_V} d\Gamma_V e^{-\beta\mathcal{H}_V(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \beta\mathfrak{P} V},$$

- ii. suma de stare cuantică este

$$\mathfrak{Z}(\beta, \beta\mathfrak{P}, \{N\}, \dots) = \int_0^\infty dV \text{Sp}_V \{ e^{-\beta\hat{H}_V - \beta\mathfrak{P} V} \},$$

urma operatorului exponențial efectuându-se în spațiul Hilbert corespunzător unui volum fixat.

iii. se observă că suma de stare isoterm-isobară $\mathfrak{Z}(\beta, \beta\mathfrak{P}, \{N\}, \dots)$ este legată de suma de stare canonică $Z(\beta, V, \{N\}, \dots)$ prin relația

$$\mathfrak{Z}(\beta, \beta\mathfrak{P}, \{N\}, \dots) = \int_0^\infty dV e^{-\beta\mathfrak{P}V} Z(\beta, V, \{N\}, \dots),$$

adică suma de stare isoterm-isobară $\mathfrak{Z}(\beta, \beta\mathfrak{P}, \{N\}, \dots)$ este transformata Laplace a sumei de stare canonice $Z(\beta, V, \{N\}, \dots)$:

$$\mathfrak{Z}(\beta\mathfrak{P}) = \mathcal{L}_{[Z]}(\beta\mathfrak{P}).$$

În consecință, media isoterm-isobară a unei mărimi dinamice A (clasică sau cuantică) are următoarea expresie formală

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\mathfrak{Z}} \text{Tr} \{ e^{-\beta H - \beta\mathfrak{P}V} A \},$$

unde urma formală $\text{Tr} \{ \dots \}$ implică considerarea tuturor valorilor volumului.

Relația termodinamică fundamentală se obține prin particularizarea relației generale (3.18), ceea ce implică transformarea Legendre pe gradele termic și volumic, iar potențialul termodinamic entropic este funcția Planck:

$$\Phi(\beta, \beta\mathfrak{P}, \{N\}, \dots) = \bar{S}_{T, \mathfrak{P}} \stackrel{\text{LT}}{=} k_B \ln \mathfrak{Z}(\beta, \beta\mathfrak{P}, \{N\}, \dots).$$

Fluctuațiile isoterm-isobare sunt determinate de faptul că există următoarele mărimi extensive fluctuante:

- energia $Q_0 = H = E$ (în acest caz multiplicatorul Legendre este $\lambda_0 = -\beta$);
- volumul $Q_1 = V$ (în acest caz multiplicatorul Lagrange este $\lambda_1 = -\beta\mathfrak{P}$).

Din expresia generală a funcțiilor de corelație (3.20), particularizată pentru cazul isoterm-isobar se obțin următoarele rezultate (la limita termodinamică):

- i. Abaterea pătratică medie a energiei

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \left(\frac{\partial U}{\partial (-\beta)} \right)_{\beta\mathfrak{P}, \{N\}} = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}/T, \{N\}},$$

- trebuie să se observe că ultima derivată a energiei interne nu se reduce la o capacitate calorică simplă, deoarece mărimea constantă este \mathfrak{P}/T ;
- derivata energiei interne în raport cu temperatura în condiții când intensivul entropic al gradului volumic este o mărime pozitivă (adică nenegativă)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}/T, \{N\}} \geq 0,$$

(aceasta este una dintre condițiile de stabilitate termodinamică);

- abaterea pătratică relativă a energiei este

$$\mathcal{F}(E) = \frac{1}{U} \sqrt{k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P}/T, \{N\}}} \stackrel{\text{LT}}{\sim} \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

- ii. Abaterea pătratică medie a volumului

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \left(\frac{\partial V}{\partial (-\beta\mathfrak{P})} \right)_{\beta, \{N\}} = -k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T, \{N\}} = k_B T V \kappa_T,$$

- se observă că fluctuațiile de volum sunt caracterizate de coeficientul de compresibilitate isotermă κ_T ;
- coeficientul de compresibilitate isoterm este pozitiv (adică nenegativ)

$$\kappa_T \equiv \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T, \{N\}} \geq 0$$

(aceasta este una dintre condițiile de stabilitate termodinamice);

- abaterea pătratică relativă a volumului este

$$\mathcal{F}(V) = \frac{1}{V} \sqrt{k_B T V \kappa_T} = \sqrt{\frac{k_B T \kappa_T}{V}} \underset{\text{LT}}{\sim} \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

- iii. Corelația absolută a fluctuațiilor de energie cu cele de volum

$$\langle \Delta E \cdot \Delta V \rangle = \left(\frac{\partial U}{\partial (-\beta \mathfrak{P})} \right)_{\beta, \{N\}} = -k_B T \left(\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T, \{N\}},$$

de unde rezultă că funcția de corelație relativă a fluctuațiilor de energie cu cele de volum este

$$C(E, V) = \sqrt{\frac{-k_B T \left(\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T, \{N\}}}{V U}} \underset{\text{LT}}{\sim} \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

3.5.5 Ansamblul statistic electric-magnetic

Condiții: sistemul \mathfrak{S} este în contact diaterm și electric-magnetic cu un rezervor termic și de moment dipolar electric-magnetic $\mathfrak{R}_{T, \mathcal{E}, \mathcal{M}}$ (pentru simplitate se consideră numai cazul când câmpurile sunt uniforme),

$$\mathfrak{S} \bigcup_{\mathcal{U}, \mathcal{P}, \mathcal{M}} \mathfrak{R}_{T, \mathcal{E}, \mathcal{M}}.$$

Atunci toate mărimile extensive chimice (numerele de micro-sisteme ale tuturor speciilor) și eventualele mărimi extensive suplimentare (care pot fi atât dinamice, cât și scalare – cum ar fi volumul) sunt constante: $N_1, \dots, N_n; (V), \dots = \text{const.}$ (setul tuturor numerelor de particule va fi notat $\{N\}$).

În aceste condiții mărimile extensive fluctuante sunt:

- extensivul termic $Q_0 = H$ (hamiltonianul sistemului în absența câmpurilor electric și magnetic), care este o mărime dinamică (din punct de vedere fizic acesta este energia sistemului fără contribuția câmpurilor electric și magnetic atât în vid cât și pentru sistem ca energii de polarizare electrică sau de magnetizare),

- extensivul electric (momentul electric dipolar) $Q_1 = \mathcal{P}$, care este o mărime dinamică (vectorială),

- extensivul magnetic (momentul magnetic dipolar) $Q_2 = \mathcal{M}$, care este de asemenea o mărime dinamică (vectorială).

Ca urmare, rezervorul fixează valoarea energiei medii (care la limita termodinamică este energia internă fără energia electro-magnetică a vidului W_{em}^0): $\langle H \rangle = U - W_{\text{em}}^0 \equiv \tilde{U}$ și valorile momentului dipolar electric mediu: $\langle \mathcal{P} \rangle = \mathcal{P}^0$, respectiv ale momentului dipolar magnetic mediu: $\langle \mathcal{M} \rangle = \mathcal{M}^0$.

Deoarece toate mărimile extensive fluctuante sunt mărimi dinamice (adică nu există mărimi scalare fluctuante), la particularizarea relațiilor generale nu apare sunarea pe scalari fluctuanți $\int_{\mathcal{B}^i} \dots$ ceea ce implică utilizarea unui singur spațiu al fazelor (în cazul clasic) $\mathcal{X}_{\{X\}}$, respectiv utilizarea unui singur spațiu Hilbert de stări cuantice $\mathfrak{H}_{\{X\}}$, situația fiind similară cu cea corespunzătoare ansamblului statistic canonic.

Problema variațională este definită de următoarele condiții:

$$\begin{aligned}\mathcal{S}[\rho] &\equiv -k_B \langle \ln \rho \rangle = \text{maximum} , \\ \mathcal{N}[\rho] &\equiv \langle 1 \rangle = 1 , \\ \mathcal{Q}_0[\rho] &\equiv \langle H \rangle = \tilde{U} , \\ \mathcal{Q}_1[\rho] &\equiv \langle \mathcal{P} \rangle = \mathcal{P}^0 , \\ \mathcal{Q}_2[\rho] &\equiv \langle \mathcal{M} \rangle = \mathcal{M}^0\end{aligned}$$

și implică următorii multiplicatori Lagrange:

$$\varkappa , \quad \lambda_0 = -\beta , \quad \lambda_1 = \beta \mathcal{E} , \quad \lambda_2 = \beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H} ,$$

unde \mathcal{E} este intensitatea câmpului electric (presupus uniform), $\bar{\mu}_0$ este permeabilitatea magnetică a vidului (care este o constantă universală dependentă numai de sistemul de unități fizice) și \mathcal{H} este intensitatea câmpului magnetic (presupus uniform).

Atunci, prin particularizarea relației (3.17), soluția este

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H + \beta \mathcal{E} \cdot \mathcal{P} + \beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \mathcal{M}} ,$$

sau explicit:

i. funcția de distribuție electrică-magnetică clasică este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \mathcal{E} \cdot \mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \mathcal{M}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} ,$$

ii. iar operatorul statistic electric-magnetic cuantic este

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H} + \beta \mathcal{E} \cdot \hat{\mathcal{P}} + \beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \hat{\mathcal{M}}} .$$

Suma de stare (funcția de partiție) electrică-magnetică se obține prin particularizarea expresiei (3.16), rezultând expresia formală

$$Z(\beta, \beta \mathcal{E}, \beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H}, \{N\}, (V), \dots) = \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \beta \mathcal{E} \cdot \mathcal{P} + \beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \mathcal{M}} \} ,$$

adică, în mod explicit:

i. suma de stare clasică este

$$\begin{aligned}Z(\beta, \beta \mathcal{E}, \beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H}, \{N\}, (V), \dots) &= \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \mathcal{E} \cdot \mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \mathcal{M}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \\ &= \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{ef}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} ,\end{aligned}$$

unde în ultima expresie a sumei de stare s-a introdus hamiltonianul efectiv, definit prin relația $\mathcal{H}_{\text{ef}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \mathcal{E} \cdot \mathcal{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \mathcal{M}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, pentru a evidenția caracterul de tip canonic al sumei de stare;

ii. suma de stare cuantică este

$$Z(\beta, \beta \mathcal{E}, \beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H}, \{N\}, (V), \dots) = \text{Sp} \{ e^{-\beta \hat{H} + \beta \mathcal{E} \cdot \hat{\mathcal{P}} + \beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \hat{\mathcal{M}}} \} = \text{Sp} \{ e^{-\beta \hat{H}_{\text{ef}}} \} ,$$

unde în ultima expresie s-a introdus operatorul hamiltonian efectiv (în mod analog cazului clasic) $\hat{H}_{\text{ef}} \equiv \hat{H} - \mathcal{E} \cdot \hat{\mathcal{P}} - \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \hat{\mathcal{M}}$, pentru a evidenția caracterul de tip canonic al sumei de stare.

În consecință, media pe ansamblul statistic electric-magnetic a unei mărimi dinamice A (clasică sau cuantică) are expresia formală de tipul canonic

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \beta \mathcal{E} \cdot \mathcal{P} + \beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \cdot \mathcal{M}} A \} .$$

Relația termodinamică fundamentală se obține prin particularizarea relației generale (3.18), ceea ce implică transformarea Legendre pe gradele termic, electric și magnetic, iar potențialul termodinamic entropic este funcția Massieu electro-magnetică fără contribuția electro-magnetică a vidului:

$$\begin{aligned}\tilde{\Psi}^*(\beta, \beta\mathcal{E}, \beta\bar{\mu}_0\mathcal{H}, \{N\}, (V), \dots) &= \bar{S}_{\frac{1}{T}, \frac{-\mathcal{E}}{T}, \frac{-\bar{\mu}_0\mathcal{H}}{T}} \\ &= \frac{k_B}{T} \ln Z(\beta, \beta\mathcal{E}, \beta\bar{\mu}_0\mathcal{H}, \{N\}, (V), \dots).\end{aligned}$$

Potențialul termodinamic entropic are următoarea definiție explicită:

$$\tilde{\Psi}^* \equiv S - \frac{1}{T} \tilde{U} + \frac{\mathcal{E}}{T} \cdot \mathcal{P} + \frac{\bar{\mu}_0\mathcal{H}}{T} \cdot \mathcal{M},$$

(unde $\tilde{U} \equiv U - W_{\text{em}}^0$, iar W_{em}^0 este energia electro-magnetică a vidului) și forma diferențială

$$d \frac{\tilde{\Psi}^*}{k_B} = -\tilde{U} d\beta + \mathcal{P} \cdot d(\beta\mathcal{E}) + \mathcal{M} \cdot d(\beta\bar{\mu}_0\mathcal{H}) - \sum_{i=1}^n \beta\mu_i dN_i + \dots$$

Trebuie însă să se remarce faptul că din punct de vedere termodinamic funcția $\tilde{\Psi}^*$ nu este un potențial termodinamic entropic veritabil, deoarece s-a extras energia electro-magnetică a vidului din energia totală și apoi s-a aplicat transformarea Legendre pe gradul termic considerând extensivul termic ca fiind energia fără partea de vid; ca urmare, $\tilde{\Psi}^*$ nu are toate proprietățile unui potențial termodinamic veritabil (în primul rând nu se asigură convexitatea în raport cu parametrii intensivi electrici și magnetici), dar forma sa diferențială conduce la ecuații de stare corecte.

Fluctuațiile ansamblului statistic electric-magnetic sunt determinate de faptul că există următoarele mărimi extensive fluctuante:

i. energia $Q_0 = H = E$, iar multiplicatorul Legendre conjugat este $\lambda_0 = -\beta$;

ii. momentul electric dipolar $Q_1 = \mathcal{P}$ (care este o mărime vectorială), iar multiplicatorul Lagrange conjugat este de asemenea o mărime vectorială $\lambda_1 = \beta\mathcal{E}$;

iii. momentul magnetic dipolar $Q_2 = \mathcal{M}$ (care este o mărime vectorială), iar multiplicatorul Lagrange conjugat este de asemenea o mărime vectorială $\lambda_2 = \beta\mu_0\mathcal{H}$.

Se vor particulariza expresiile generale ale funcțiilor de corelație (3.20) pentru cazul electric-magnetic și se vor prezenta principalele rezultate (la limita termodinamică):

i. Abaterea pătratică medie a energiei

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial(-\beta)}\right)_{\beta\mathcal{E}, \beta\bar{\mu}_0\mathcal{H}, \{N\}, (V)} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \tilde{U}}{\partial T}\right)_{\mathcal{E}/T, \mathcal{H}/T, \{N\}, (V)}$$

ii. Corelația absolută a fluctuațiilor componentelor cartesiene ale momentului electric dipolar

$$\langle\Delta\mathcal{P}_i \cdot \Delta\mathcal{P}_j\rangle = \left(\frac{\partial\langle\mathcal{P}_i\rangle}{\partial(\beta\mathcal{E}_j)}\right)_{\beta, \beta\bar{\mu}_0\mathcal{H}, \{N\}, (V)} = k_B T \left(\frac{\partial\langle\mathcal{P}_i\rangle}{\partial\mathcal{E}_j}\right)_{T, \mathcal{H}, \{N\}, (V)} = k_B T V \bar{\epsilon}_0 \chi_{ij}^{\text{el}},$$

unde $\bar{\epsilon}_0$ este permitivitatea electrică a vidului (care este o constantă universală dependentă de sistemul de unități fizice), iar χ_{ij}^{el} este tensorul susceptibilității electrice. Pe baza expresiei anterioare a corelației dintre fluctuațiile componentelor momentului electric dipolar rezultă următoarele consecințe:

- tensorul susceptibilitate electrică $\check{\chi}^{\text{el}} = [\chi_{ij}^{\text{el}}]$ este o măsură a fluctuațiilor polarizării electrice;

abaterea pătratică medie a unei componente a momentului electric dipolar este o mărime pozitivă $\langle(\Delta\mathcal{P}_i)^2\rangle > 0$, astfel că susceptibilitatea electrică are componentele diagonale pozitive: $\chi_{jj}^{\text{el}} > 0$;

operația de mediere a unui produs de mărimi fluctuante este independentă de ordinea acestor mărimi fluctuante, adică $\langle\Delta\mathcal{P}_i \cdot \Delta\mathcal{P}_j\rangle = \langle\Delta\mathcal{P}_j \cdot \Delta\mathcal{P}_i\rangle$, de unde rezultă simetria tensorului susceptibilitate electrică $\chi_{ij}^{\text{el}} = \chi_{ji}^{\text{el}}$.

iii. Corelația absolută a fluctuațiilor componentelor cartesiene ale momentului magnetic dipolar

$$\langle \Delta \mathcal{M}_i \cdot \Delta \mathcal{M}_j \rangle = \left(\frac{\partial \langle \mathcal{M}_i \rangle}{\partial (\beta \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_j)} \right)_{\beta, \beta \mathcal{E}, \{N\}, (V)} = \frac{k_B T}{\bar{\mu}_0} \left(\frac{\partial \langle \mathcal{M}_i \rangle}{\partial \mathcal{H}_j} \right)_{T, \mathcal{E}, \{N\}, (V)} = \frac{k_B T}{\bar{\mu}_0} V \chi_{ij}^{\text{mag}},$$

unde $\bar{\mu}_0$ este permitivitatea magnetică a vidului (care este o constantă universală dependentă de sistemul de unități fizice), iar χ_{ij}^{mag} este tensorul susceptibilității magnetice.

Trebuie să se evidențieze faptul că se pot obține consecințe similare cu cele prezentate în cazul electric, dar aceste rezultate sunt valabile numai pentru a clasă restrânsă de sisteme magnetice, anume doar pentru sistemele *paramagnetice* (mai exact, susceptibilitatea magnetică este un tensor simetric care caracterizează fluctuațiile de magnetizare, dar nu are în toate situațiile elementele diagonale pozitive). Această aparentă anomalie a sistemelor magnetice este datorată pe de o parte faptului că funcția Massieu fără contribuția vidului nu este un potențial termodinamic veritabil, iar pe de altă parte însăși formei hamiltonianului efectiv, care nu poate fi exprimat în modul prezentat anterior pentru toate sistemele magnetizabile.

Tratarea canonică a sistemelor electrice și magnetice (pentru simplificarea discuției se va considera numai cazul unui sistem magnetic care conține o singură specie de micro-sisteme); există situații când nu este posibilă separarea hamiltonianului magnetic în formă dipolară (de exemplu sistemele dia-magnetice), astfel încât formalismul ansamblului statistic magnetic (sau eventual electric) nu este corect. În aceste situații este necesar să se formuleze problema cu ajutorul formalismului canonic¹³:

i. se consideră hamiltonianul total (clasic sau cuantic), în care se include energia de interacție magnetică, acest hamiltonian fiind astfel dependent parametric de câmpul magnetic: $H(\mathcal{B}_0)$, unde $\mathcal{B}_0 = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$ este inducția magnetică în vid;

ii. se calculează suma de stare canonică

$$Z(\beta, N, (V); \mathcal{B}_0) = \text{Tr} \{ e^{-\beta H(\mathcal{B}_0)} \},$$

care depinde parametric de intensitatea câmpului magnetic și se definește media canonică a unei mărimi dinamice

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H(\mathcal{B}_0)} A \};$$

iii. se definește proiecția momentului dipolar magnetic pe direcția câmpului prin derivata hamiltonianului în raport cu intensitatea inducției magnetice¹⁴

$$\mathcal{M}_{\parallel} \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{\partial H}{\partial \mathcal{B}_0},$$

atât pentru sisteme clasice, cât și pentru sisteme cuantice.

Pe baza specificărilor anterioare se obțin următoarele rezultate.

a. Derivata de primul ordin a logaritmului sumei de stare este legată în mod direct de momentul magnetic dipolar al sistemului.

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{B}_0} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mathcal{B}_0} = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H(\mathcal{B}_0)} \left(-\beta \frac{\partial H}{\partial \mathcal{B}_0} \right) \right\} = \beta \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle,$$

de unde rezultă magnetizarea sistemului (care este definită ca densitate volumică de moment magnetic dipolar) pe direcția câmpului magnetic extern (care este uniform)

$$M_{\parallel} \equiv \frac{\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle}{V} = \frac{1}{V \beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{B}_0}.$$

¹³Trebuie să se observe că formalismul canonic este aplicabil în toate situațiile, inclusiv când se studiază sisteme para-magnetice, adică inclusiv în cazurile când formalismul ansamblului statistic magnetic produce rezultate corecte.

¹⁴În cadrul electrodinamicii clasice se justifică relația prin care momentul dipolar magnetic se obține ca derivata hamiltonianului în raport cu intensitatea inducției magnetice. În cazul sistemelor para-magnetice clasice se poate justifica prin metode elementare rezultatul anterior; astfel, energia totală a sistemului este suma dintre energia nemagnetică E_0 (care nu depinde de câmpul magnetic) și energia magnetică dipolară: $E = E_0 + E_{\text{mag}}$, unde $E_{\text{mag}} = -\mathcal{M} \cdot \mathcal{B} = -\mathcal{M}_{\parallel} \mathcal{B}_0$. Atunci rezultă relația cerută.

În cazul când se consideră câmpuri magnetice slabe și sistemul magnetizabil studiat nu are magnetizare spontană, magnetizarea, ca funcție de câmpul magnetic extern, se poate aproxima prin dezvoltarea Taylor de primul ordin (termenul de ordinul zero fiind nul)

$$M_{\parallel}(\mathcal{H}) \approx M_{\parallel}(0) + \left. \frac{\partial M_{\parallel}}{\partial \mathcal{H}} \right|_{\mathcal{H}=0} \cdot \mathcal{H} \equiv \chi^{\text{mag}} \mathcal{H},$$

astfel că susceptibilitatea magnetică la câmpuri slabe este

$$\chi^{\text{mag}} = \left. \frac{M_{\parallel}(\mathcal{H})}{\mathcal{H}} \right|_{\mathcal{H} \rightarrow 0} = \left. \frac{\partial M_{\parallel}}{\partial \mathcal{H}} \right|_{\mathcal{H}=0}.$$

b. Derivata de ordinul 2 a logaritmului sumei de stare este legată de abaterea pătratică medie a momentului magnetic dipolar (pe direcția câmpului magnetic extern); astfel

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B_0^2} = \frac{\partial}{\partial B_0} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_0} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial B_0^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B_0} \right)^2;$$

primul termen din ultima egalitate se transformă pe baza expresiei formale (clasico-cuantică) a sumei de stare

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial B_0^2} &= \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H(B_0)} \left[\left(-\beta \frac{\partial H}{\partial B_0} \right)^2 - \beta \frac{\partial^2 H}{\partial B_0^2} \right] \right\} \\ &= \beta^2 \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H(B_0)} \mathcal{M}_{\parallel}^2 \right\} + \beta \frac{1}{Z} \text{Tr} \left\{ e^{-\beta H(B_0)} \frac{\partial \mathcal{M}_{\parallel}}{\partial B_0} \right\} \\ &= \beta^2 \langle \mathcal{M}_{\parallel}^2 \rangle + \beta \left\langle \frac{\partial \mathcal{M}_{\parallel}}{\partial B_0} \right\rangle, \end{aligned}$$

iar al doilea termen se reduce la pătratul momentului dipolar magnetic, conform rezultatelor anterioare

$$\left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial B_0} \right)^2 = \beta^2 \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle^2$$

Pe de altă parte, utilizând rezultatul anterior asupra mediei momentului magnetic dipolar, această derivată secundă se scrie în forma

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial B_0^2} = \frac{\partial}{\partial B_0} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_0} = \frac{\partial}{\partial B_0} \left(\beta \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle \right) = \beta \frac{\partial \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle}{\partial B_0};$$

atunci, condensând rezultatele anterioare, se obține următoarea egalitate exprimată prin valori medii

$$\beta^2 \langle \mathcal{M}_{\parallel}^2 \rangle + \beta \left\langle \frac{\partial \mathcal{M}_{\parallel}}{\partial B_0} \right\rangle - \beta^2 \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle^2 = \beta \frac{\partial \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle}{\partial B_0};$$

din ultima egalitate se obține expresia abaterii pătratice medii a momentului magnetic dipolar:

$$\langle (\Delta \mathcal{M}_{\parallel})^2 \rangle \equiv \langle \mathcal{M}_{\parallel}^2 \rangle - (\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle)^2 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle}{\partial B_0} - \left\langle \frac{\partial \mathcal{M}_{\parallel}}{\partial B_0} \right\rangle \right).$$

Asupra rezultatului anterior se vor face următoarele observații:

i. Deoarece abaterea pătratică este o mărime pozitivă, se obține inegalitatea

$$\frac{\partial \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle}{\partial B_0} > \left\langle \frac{\partial \mathcal{M}_{\parallel}}{\partial B_0} \right\rangle.$$

ii. În cazul sistemelor para-magnetice hamiltonianul total este proporțional cu câmpul magnetic $H(B_0) = H_0 - \mathcal{M}_{\parallel} B_0$, astfel că momentul dipolar magnetic (ca mărime dinamică) este independent de câmpul magnetic

$$\mathcal{M}_{\parallel} \equiv -\frac{\partial H}{\partial B_0} = \text{indep.}(B_0) \quad \implies \quad \frac{\partial \mathcal{M}_{\parallel}}{\partial B_0} = 0;$$

atunci, inegalitatea anterioară devine $\partial\langle\mathcal{M}_{\parallel}\rangle/\partial B_0 > 0$. Pe de altă parte, la valori mici ale câmpului magnetic momentul dipolar magnetic mediu este proporțional cu intensitatea câmpului magnetic

$$\langle\mathcal{M}_{\parallel}\rangle \equiv V M_{\parallel} \approx V \chi^{\text{mag}} H,$$

astfel că inegalitatea anterioară se exprimă în forma

$$\frac{\partial\langle\mathcal{M}_{\parallel}\rangle}{\partial B_0} \approx \frac{V}{\bar{\mu}_0} \chi^{\text{mag}} > 0,$$

adică susceptibilitatea magnetică a sistemelor paramagnetice este pozitivă $\chi^{\text{mag}} > 0$.

În concluzie, în cazul sistemelor para-magnetice formalismul generalizat conduce la rezultate corecte, dar pentru sisteme dia-magnetice sau fero-magnetice, când hamiltonianul are o dependență neliniară de câmpul magnetic, nu mai sunt valabile rezultatele formalismului generalizat electric-magnetic; de aceea, pentru studiul sistemelor electrificabile sau magnetizabile este mai sigur să se utilizeze formalismul canonic, sau cel grand-canonic.

3.5.6 Ansamblul statistic de translație-rotăție

Condiții: sistemul \mathfrak{S} este de tip gaz (adică micro-sistemele componente au grade de libertate translaționale), este închis într-o incintă cu frontieră rigidă și este în contact cu un rezervor termic și de impuls, respectiv de moment cinetic $\mathfrak{R}_{T,v,\omega}$ (acest rezervor impune sistemului o temperatură T , o mișcare de translație globală cu viteza v și respectiv o mișcare de rotație globală cu viteza unghiulară ω)

$$\mathfrak{S} \bigcup_{U,P,L} \mathfrak{R}_{T,v,\omega}.$$

Atunci toate mărimile extensive chimice (numerele de micro-sisteme ale tuturor speciilor) și eventualele mărimi extensive suplimentare (care pot fi atât dinamice, cât și scalare – cum ar fi volumul) sunt constante: $N_1, \dots, N_n; V, \dots = \text{const.}$ (setul tuturor numerelor de particule va fi notat $\{N\}$).

În aceste condiții mărimile extensive fluctuante sunt:

– extensivul termic (energia) $Q_0 = H$, care este o mărime dinamică (este hamiltonianul sistemului în absența translației sau rotației),

– extensivul de translație (impulsul total al sistemului) $Q_1 = P$, care este o mărime dinamică (vectorială),

– extensivul de rotație (momentul cinetic total al sistemului) $Q_2 = L$, care este de asemenea o mărime dinamică (vectorială).

Ca urmare, rezervorul fixează valoarea energiei medii (care la limita termodinamică este energia internă) $\langle H \rangle = U$ și valorile impulsului total mediu $\langle P \rangle = P^0$, respectiv ale momentului cinetic total mediu $\langle L \rangle = L^0$.

Deoarece toate mărimile extensive fluctuante sunt mărimi dinamice (adică nu există mărimi scalare fluctuante), la particularizarea relațiilor generale nu apare sumarea pe scalari fluctuanți $\sum_{B'} \dots$ ceea ce implică utilizarea unui singur spațiu al fazelor (în cazul clasic) $\mathcal{X}_{\{X\}}$, respectiv utilizarea unui singur spațiu Hilbert de stări cuantice $\mathfrak{H}_{\{X\}}$, situația fiind similară cu cea corespunzătoare ansamblului statistic canonic.

Trebuie să se observe că în cazul sistemului aflat în translație uniformă problema se poate reduce la situația corespondentă a sistemului aflat în repaus, prin utilizarea Principiului relativității galileene (valabil atât în mecanica clasică cât și în mecanica cuantică nerelativiste); în cazul când sistemul are o mișcare de rotație situația este mult mai complexă, deoarece în aceste condiții sistemul este neomogen, iar mărimile intensive au valori variabile spațial – fiind mărimi locale [exemplele remarcabile sunt presiunea $\mathfrak{P}(\mathbf{r})$, sau potențialele chimice ale diferitelor specii de micro-sisteme $\mu(\mathbf{r})$].

Problema variațională este definită de următoarele condiții:

$$\mathcal{S}[\rho] \equiv -k_B \langle \ln \rho \rangle = \text{maximum} ,$$

$$\mathcal{N}[\rho] \equiv \langle 1 \rangle = 1 ,$$

$$\mathcal{Q}_0[\rho] \equiv \langle H \rangle = \mathcal{U} ,$$

$$\mathcal{Q}_1[\rho] \equiv \langle \mathbf{P} \rangle = \mathbf{P}^0 ,$$

$$\mathcal{Q}_2[\rho] \equiv \langle \mathbf{L} \rangle = \mathbf{L}^0$$

și implică următorii multiplicatori Lagrange:

$$\kappa , \quad \lambda_0 = -\beta , \quad \lambda_1 = \beta \mathbf{v} , \quad \lambda_2 = \beta \boldsymbol{\omega} ,$$

unde \mathbf{v} este viteza de translație globală a sistemului și $\boldsymbol{\omega}$ este viteza unghiulară de rotație globală a sistemului.

Atunci, prin particularizarea relației (3.17), soluția este

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H + \beta \mathbf{v} \cdot \mathbf{P} + \beta \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}} ,$$

sau explicit:

i. funcția de distribuție a ansamblului statistic de translație-rotatie clasică este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \mathbf{v} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} ,$$

ii. iar operatorul statistic al ansamblului statistic de translație-rotatie cuantic este

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H} + \beta \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \beta \boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\mathbf{L}}} .$$

Suma de stare (funcția de partiție) de translație-rotatie se obține prin particularizarea expresiei (3.16), rezultând expresia formală

$$Z(\beta, \beta \mathbf{v}, \beta \boldsymbol{\omega}, \{N\}, V, \dots) = \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \beta \mathbf{v} \cdot \mathbf{P} + \beta \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}} \} ,$$

adică, în mod explicit:

i. suma de stare clasică este

$$\begin{aligned} Z(\beta, \beta \mathbf{v}, \beta \boldsymbol{\omega}, \{N\}, V, \dots) &= \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \mathbf{v} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \beta \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \\ &= \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{ef}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} , \end{aligned}$$

unde în ultima expresie a sumei de stare s-a introdus hamiltonianul efectiv, definit prin relația $\mathcal{H}_{\text{ef}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \mathbf{v} \cdot \mathbf{P}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, pentru a evidenția caracterul de tip canonic al sumei de stare;

ii. suma de stare cuantică este

$$Z(\beta, \beta \mathbf{v}, \beta \boldsymbol{\omega}, \{N\}, V, \dots) = \text{Sp} \{ e^{-\beta \hat{H} + \beta \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \beta \boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\mathbf{L}}} \} = \text{Sp} \{ e^{-\beta \hat{H}_{\text{ef}}} \} ,$$

unde în ultima expresie s-a introdus operatorul hamiltonian efectiv (în mod analog cazului clasic) $\hat{H}_{\text{ef}} \equiv \hat{H} - \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{P}} - \boldsymbol{\omega} \cdot \hat{\mathbf{L}}$, pentru a evidenția caracterul de tip canonic al sumei de stare.

În consecință, media pe ansamblul de translație-rotatie a unei mărimi dinamice A (clasică sau cuantică) are expresia formală de tip canonic

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta H + \beta \mathbf{v} \cdot \mathbf{P} + \beta \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}} A \} .$$

Relația termodinamică fundamentală se obține prin particularizarea relației generale (3.18), ceea ce implică transformarea Legendre pe gradele termic, translațional și rotațional, iar potențialul termodinamic entropic este funcția Planck generalizată de translație-rotatie:

$$\begin{aligned}\Phi^*(\beta, \beta\mathbf{v}, \beta\boldsymbol{\omega}, \{N\}, V, \dots) &= \overline{S}_{\frac{1}{T}, \frac{\mathbf{v}}{T}, \frac{\boldsymbol{\omega}}{T}} \\ &= k_B \ln Z(\beta, \beta\mathbf{v}, \beta\boldsymbol{\omega}, \{N\}, V, \dots).\end{aligned}$$

Potențialul termodinamic entropic are următoarea definiție explicită:

$$\Phi^* \equiv S - \frac{1}{T} U + \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot \mathbf{P} + \frac{\boldsymbol{\omega}}{T} \cdot \mathbf{L},$$

și are forma diferențială

$$d \frac{\Phi^*}{k_B} = -U d\beta + \mathbf{P} \cdot d(\beta\mathbf{v}) + \mathbf{L} \cdot d(\beta\boldsymbol{\omega}) + \dots;$$

trebuie să se remarce faptul că, în cazul existenței mișcării de rotație globale, sistemul *este neomogen*, astfel încât *nu se pot scrie termenii volumic și chimici* în mod direct (deoarece acestea sunt mărimi locale)¹⁵ ci numai termenii corespunzători parametrilor intensivi constanți care apar în forma diferențială.

Fluctuațiile ansamblului statistic de translație - rotație sunt determinate de faptul că există următoarele mărimi extensive fluctuante:

- i. energia $Q_0 = H = E$, iar multiplicatorul Legendre conjugat este $\lambda_0 = -\beta$;
- ii. impulsul total $Q_1 = \mathbf{P}$ (care este o mărime vectorială), iar multiplicatorul Lagrange conjugat este de asemenea o mărime vectorială $\lambda_1 = \beta\mathbf{v}$;
- iii. momentul cinetic total $Q_2 = \mathbf{L}$ (care este o mărime vectorială), iar multiplicatorul Lagrange conjugat este de asemenea o mărime vectorială $\lambda_2 = \beta\boldsymbol{\omega}$.

Se vor particulariza expresiile generale ale funcțiilor de corelație (3.20) pentru cazul ansamblului statistic de translație-rotatie și se vor prezenta principalele rezultate (la limita termodinamică):

- abaterea pătratică medie a energiei

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \left(\frac{\partial U}{\partial (-\beta)} \right)_{\beta\mathbf{v}, \beta\boldsymbol{\omega}, \{N\}, V} = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathbf{v}/T, \boldsymbol{\omega}/T, \{N\}, V};$$

corelația absolută a fluctuațiilor componentelor cartesiene ale impulsului total

$$\langle \Delta P_i \cdot \Delta P_j \rangle = \left(\frac{\partial \langle P_i \rangle}{\partial (\beta v_j)} \right)_{\beta, \beta\boldsymbol{\omega}, \{N\}, V} = k_B T \left(\frac{\partial \langle P_i \rangle}{\partial v_j} \right)_{T, \boldsymbol{\omega}, \{N\}, V};$$

- corelația absolută a fluctuațiilor componentelor cartesiene ale momentului cinetic total

$$\langle \Delta L_i \cdot \Delta L_j \rangle = \left(\frac{\partial \langle L_i \rangle}{\partial (\beta \omega_j)} \right)_{\beta, \beta\mathbf{v}, \{N\}, V} = k_B T \left(\frac{\partial \langle L_i \rangle}{\partial \omega_j} \right)_{T, \mathbf{v}, \{N\}, V}.$$

Se va omite prezentarea detaliată a consecințelor rezultatelor precedente, deoarece nu apar aspecte remarcabile.

Din prezentarea făcută anterior se observă că ansamblul statistic de translație-rotatie prezintă anomalii (în mod similar cu ansamblul statistic electric-magnetic), datorate în principal definirii hamiltonianului sistemului H ca fiind cel din absanța mișcărilor globale; pe de altă parte, aceste sisteme se studiază mai elegant utilizând hamiltonianul total al sistemului definit în referențialul propriu al sistemului studiat, conform legilor mecanicii (în cazul rotației acest referențial este neinertial), astfel încât se preferă să se evite utilizarea ansamblului statistic de translație-rotatie.

¹⁵ Pentru a obține ecuațiile de stare corespunzătoare gradului volumic (presiunea) și gradelor chimice (potențialele chimice) este necesar să se utilizeze o metodă specială, care să includă în mod automat neomogenitatea sistemului (situația este prezentată în Capitolul 8).

3.5.7 Concluzie asupra cazurilor particulare de ansambluri statistice

În subsecțiunile anterioare s-au prezentat principalele rezultate (obținute prin particularizare din ansamblul statistic generalizat) ale celor mai importante ansambluri statistice: micro-canonic, canonic, grand-canonic, isoterm-isobar, electric-magnetic și translație-rotatie. Trebuie să se remarce că ansamblurile statistice electric-magnetic și translație-rotatie au o aplicabilitate limitată și prezintă unele anomalii:

- i. hamiltonianul sistemului se definește în mod artificial;
- ii. suma de stare nu este legată de un potențial termodinamic veritabil;
- iii. în cazul când sistemul este neomogen formalismul generalizat nu permite deducerea directă a tuturor ecuațiilor de stare.

Pe de altă parte, sistemele cu proprietăți electrice-magnetice sau aflate în mișcări de translație-rotatie globale pot fi studiate utilizând ansamblul statistic canonic, caz când nu se mai produc anomalii. Ca urmare, ansamblurile statistice anormale specificate anterior sunt artificiale și singurele ansambluri statistice veritabile sunt *ansamblul statistic micro-canonic*, *ansamblul statistic canonic*, *ansamblul statistic grand-canonic* și *ansamblul statistic isoterm-isobar*.

Capitolul 4

Echivalența ansamblurilor statistice

4.1 Introducere

Anterior s-au studiat principalele ansambluri statistice particulare: micro-canonic, canonic, grand-canonic (în plus, prin utilizarea Principiului variațional Boltzmann, s-a studiat în mod succint ansamblul generalizat); aceste ansambluri statistice corespund la diferitele condiții macro-scopice (termodinamice) în care se află sistemul, adică a tipului de rezervor.

Trebuie să se remarce următoarele caracteristici comune tuturor ansamblurilor statistice:

i. există o relație între funcția de partiție (suma de stare) a ansamblului statistic și potențialul termodinamic natural corespunzător condițiilor în care se află sistemul (care sunt precizate prin caracteristicile rezervorului);

ii. fluctuațiile mărimilor aleatoare sunt neglijabile la limita termodinamică; ca urmare, pentru mărimile aleatoare care au corespondent termodinamic *valoarea maxim probabilă* este egală (la limita termodinamică) cu *valoarea medie* (care este valoarea termodinamică).

Datorită caracteristicilor specificate anterior, studiul termodinamic al unui sistem macroscopic implică:

i. neglijarea fluctuațiilor;

ii. posibilitatea studierii sistemului prin descrieri echivalente, astfel încât

– parametrii fundamentali (variabilele descrierii sistemului) sunt fie parametrii intensivi, fie parametrii extensivi conjugați,

– ecuația termodinamică fundamentală este potențialul termodinamic natural (care este transformata Legendre pe gradele de libertate termodinamice pe care se utilizează variabile intensive).

Se va arăta că mecanica statistică stabilește corelații între funcțiile de partiție (sunele de stare) ale diferitelor ansambluri statistice, care implică relații între potențialele termodinamice; aceste relații devin la limita termodinamică transformate Legendre (există termeni suplimentari care se anulează la efectuarea limitei termodinamice).

În continuare se va arăta echivalența, la limita termodinamică, a principalelor ansambluri statistice (micro-canonic, canonic și grand-canonic), ceea ce va însemna că rezultatele termodinamice prevăzute de aceste ansambluri statistice sunt echivalente (adică sunt identice, după efectuarea unei schimbări de variabile adecvate).

Pentru a simplifica expunerea, se vor face toate calculele numai pentru termenul dominant (care este termenul termodinamic) și pentru primul termen corectiv (care se anulează la limita termodinamică), dar se vor omite restul termenilor corectivi de ordine superioare.

4.2 Echivalența ansamblurilor canonic și micro-canonic

Se va arăta echivalența ansamblurilor statistice micro-canonic și canonic la limita termodinamică în ambele sensuri, adică pe de o parte se va considera că sunt valabile rezultatele fundamentale ale ansamblului statistic micro-canonic și atunci se vor deduce rezultatele

ansamblului statistic canonic (împreună cu factorii de corecție de ordin minim, care vor dispărea la limita termodinamică), iar pe de altă parte se va alege ca punct de plecare ansamblul statistic canonic și apoi se vor deduce rezultatele micro-canonic.

a. Deducerea rezultatelor canonice din formalismul micro-canonic

Dacă se consideră valabile rezultatele formalismului micro-canonic asupra unui sistem macroscopic, atunci conform relației (2.9) entropia sistemului este

$$S(E, N, \dots) \underset{\text{LT}}{=} k_B \ln \omega(E, N, \dots) = N s(E/N, \dots),$$

unde, pentru un sistem normal, densitatea energetică de stări este de forma (1.24):

$$\omega(E, N, \dots) \underset{\text{LT}}{\approx} C e^{N \Phi(E/N, \dots)},$$

iar funcția de la exponent are proprietățile

$$\Phi(u) > 0, \quad \Phi'(u) > 0, \quad \Phi''(u) < 0$$

(adică este pozitivă, monoton crescătoare și concavă), unde $u = E/N$ ceea ce implică proporționalitatea energiei cu numărul de micro-sisteme (la limita termodinamică: $E \sim N$).

Funcția de partiție (suma de stare) canonică este legată de densitatea de stări prin relația (2.24), care este o transformare Laplace

$$Z(\beta, N) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \omega(E, N, \dots) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E + \ln \omega(E, N, \dots)}. \quad (4.1)$$

Dar funcția de la exponentul integrandului este la limita termodinamică de forma

$$F(E, N) \equiv -\beta E + \ln \omega(E, N, \dots) \underset{\text{LT}}{=} N \left[-\beta \frac{E}{N} + \Phi(E/N, \dots) \right],$$

având astfel pentru primele două derivate expresiile asimptotice

$$\frac{\partial F(E, N)}{\partial E} = -\beta + \frac{\partial \ln \omega}{\partial E} \underset{\text{LT}}{=} -\beta + \frac{\partial \Phi(E/N)}{\partial (E/N)},$$

$$\frac{\partial^2 F(E, N)}{\partial E^2} = \frac{\partial^2 \ln \omega}{\partial E^2} \underset{\text{LT}}{=} N \frac{\partial^2 \Phi(E/N)}{\partial (E/N)^2} < 0;$$

deoarece funcția $F(E, N)$ este concavă în raport cu variabila E (are derivata secundă negativă), rezultă că această funcție are numai un singur punct de extremum, care este un maxim. Această proprietate implică anularea derivatei prime într-un singur punct, care este un maxim; adică ecuația $\partial F/\partial E = 0$ are o singură soluție, notată E^* . Se observă că funcția $F(E, N)$ este la limita termodinamică de forma unei funcții finite amplificată cu parametrul N care are valori foarte mari; atunci valoarea E^* corespunde la un maxim ascuțit și datorită concavității funcția scade în mod continuu la limitele domeniului de definiție (adică $F(E, N)$ tinde către $-\infty$ la $E \rightarrow 0$ și $E \rightarrow \infty$). În aceste condiții, integrandul (care este exponențiala acestei funcții) are un maxim foarte ascuțit la valoarea E^* (în figura 4.1 este reprezentat în mod calitativ graficul funcției $e^{F(E)}$) și se poate evalua integrala corespunzătoare transformării Laplace cu ajutorul metodei Darwin - Fowler (variante simplificată pentru funcții reale)¹ care este expusă în Secțiunea A.6 din Anexa A. Conform metodei Darwin - Fowler se

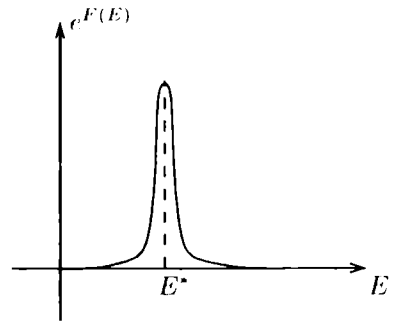


Figura 4.1: Graficul calitativ al integrandului.

¹Trebuie să se observe că evaluarea integralei prin metoda Darwin - Fowler este justificată numai la limita termodinamică, deoarece în cazul unui sistem mecanic finit maximumul nu este foarte ascuțit, astfel încât nu se poate aproxima funcția prin dezvoltarea Taylor în ordinul 2.

dezvoltă funcția de la exponentul integrandului în serie Taylor, în jurul punctului de maxim E^* , considerându-se aproximația de ordinul 2

$$F(E, N) = F(E^*, N) + \left. \frac{\partial F(E, N)}{\partial E} \right|_{E^*} (E - E^*) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 F(E, N)}{\partial E^2} \right|_{E^*} (E - E^*)^2 + \dots \\ \approx F(E^*) - \frac{1}{2} |F''(E^*)| (E - E^*)^2,$$

unde ultima egalitate s-a obținut pentru că derivata primă este nulă $F'(E^*) = 0$, iar derivata secundă este negativă $F''(E^*) = -|F''(E^*)|$ (acestea fiind sunt condițiile de maxim ale funcției $F(E)$); pentru simplificarea expunerii, se va omite maxim posibil scrierea variabilei N , rămânând să fie scrisă în mod explicit numai variabila E .

Cu ajutorul aproximației precedente, integrala transformării Laplace devine

$$Z(\beta) = \int_0^\infty dE e^{F(E)} \approx \int_0^\infty dE e^{\{F(E^*) - \frac{1}{2} |F''(E^*)| (E - E^*)^2\}} \\ \approx e^{F(E^*)} \int_0^\infty dE e^{-\frac{1}{2} |F''(E^*)| (E - E^*)^2}$$

În ultima integrală se efectuează schimbarea de variabilă $E \rightarrow x = E - E^*$, iar apoi se poate extinde limita inferioară a integralei la $-\infty$, deoarece E^* are o valoare foarte mare la limita termodinamică; în final, se obține o integrală de tip Poisson, astfel că rezultă egalitățile

$$\int_0^\infty dE e^{-\frac{1}{2} |F''(E^*)| (E - E^*)^2} = \int_{-E^*}^\infty dx e^{-\frac{1}{2} |F''(E^*)| x^2} \approx \int_{-\infty}^\infty dx e^{-\frac{1}{2} |F''(E^*)| x^2} \\ = \sqrt{\frac{2\pi}{|F''(E^*)|}}.$$

Din relațiile precedente se obține funcția de partiție canonică, obținută prin aproximarea transformării Laplace (la ordinul 2)

$$Z(\beta) \underset{\text{LT}}{\approx} e^{F(E^*)} \sqrt{\frac{2\pi}{|F''(E^*)|}} \\ \Rightarrow \ln Z(\beta) \underset{\text{LT}}{\approx} [-\beta E^* + \ln \omega(E^*)] - \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{1}{2\pi} \left| \frac{\partial^2 \ln \omega(E)}{\partial E^2} \right|_{E^*} \right\}, \quad (4.2)$$

unde valoarea energiei corespunzătoare maximului E^* satisface condiția

$$\left. \frac{\partial F(E, N)}{\partial E} \right|_{E^*} \equiv -\beta + \left. \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} \right|_{E^*} = 0 \quad \Rightarrow \quad \beta \underset{\text{LT}}{=} \left. \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} \right|_{E^*} \quad (4.3)$$

Expresia (4.2) a sumei de stare canonică, deși s-a obținut prin aproximarea seriei Taylor a exponentului la ordinul 2, totuși nu este aproximată în mod complet la limita termodinamică: deoarece semnificație termodinamică are numai logaritmul sumei de stare canonică $\ln Z(\beta, \dots)$, care trebuie să fie o mărime extensivă (deoarece este egală cu potențialul termodinamic adimensionalizat), atunci este necesar să se efectueze în plus limita termodinamică pentru mărirea redusă. Astfel, din relația (4.2), se obține

$$\frac{\ln Z(\beta)}{N} \underset{\text{LT}}{\approx} \frac{-\beta E^* + \ln \omega(E^*)}{N} - \frac{1}{2N} \ln \left\{ \frac{1}{2\pi} \left| \frac{\partial^2 \ln \omega(E)}{\partial E^2} \right|_{E^*} \right\} \underset{\text{LT}}{=} \frac{-\beta E^* + \ln \omega(E^*)}{N},$$

deoarece al doilea termen dispare la limita termodinamică, fiind proporțional cu mărirea $(\ln N)/N$ (care se anulează la limita $N \rightarrow \infty$).

Pe baza rezultatelor anterioare se obține relația dintre suma de stare canonică și densitatea energetică de stări (mărime specifică distribuției micro-canonică)

$$\ln Z(\beta) \underset{\text{LT}}{=} -\beta E^* + \ln \omega(E^*), \quad (4.4a)$$

unde valoarea mărimii E^* se obține ca soluție a ecuației

$$\beta = \left. \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} \right|_{E^*}. \quad (4.4b)$$

Se vor semnala următoarele observații și consecințe ale relațiilor (4.4).

i. Expresia sumei de stare canonice la limita termodinamică implică calculul transformatei Laplace a densității de stări utilizând aproximația de ordinul zero a seriei Taylor (termenul de ordinul 2 dispare la limita termodinamică).

ii. Pentru a obține interpretarea fizică a relațiilor (4.4) se vor considera cunoscute rezultatele micro-canonicе; atunci, conform relației (2.9), logaritmul densității de stări este entropia adimensionalizată (ca ecuație termodinamică fundamentală)

$$\ln \omega(E, \dots) = \frac{S(E, \dots)}{k_B},$$

astfel încât rezultă următoarele consecințe:

– prin derivare se obține inversul temperaturii (ca ecuație de stare cu variabile micro-canonicе)

$$\frac{\partial \ln \omega(E, \dots)}{\partial E} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S(E, \dots)}{\partial E} = \frac{1}{k_B T(E, \dots)} = \beta_{\text{micro}}(E, \dots);$$

mărima din membrul drept al relației (4.4a) este transformata Legendre a entropiei pe gradul termic (adică funcția Massieu adimensionalizată)

$$\ln \omega(E, \dots) - \beta E = \frac{S(E, \dots)}{k_B} - \frac{1}{k_B T} E = \frac{1}{k_B} \left[S(E, \dots) - \frac{1}{T} E \right] = \frac{1}{k_B} \Psi;$$

atunci, condiția (4.4b), adică ecuația pentru determinarea valorii de maxim E^* , devine

$$\beta_{\text{micro}}(E^*, \dots) = \beta,$$

iar expresia logaritmului sumei de stare (4.4a) se rescrie în forma

$$\ln Z(\beta, \dots) = \frac{1}{k_B} \Psi(\beta, \dots).$$

Se observă că utilizând distribuția micro-canonică s-a obținut relația termodinamică canonică; mai exact, rezultatele canonice ale sistemului macroscopic se obțin utilizând distribuția micro-canonică cu condiția ca sistemul să aibă energia $E = E^*$, care este valoarea corespunzătoare ca temperatura micro-canonică să fie egală cu temperatura canonică. În acest caz energia E^* este egală cu energia medie a sistemului considerat în condiții canonice, deoarece fluctuațiile de energie sunt neglijabile.

iii. Expresia (4.2) conține în plus față de relația (4.4a) corecția dominantă la rezultatul valabil în limită termodinamică (acest termen se anulează când se efectuează limita termodinamică); existența acestui termen corectiv arată că ansamblul statistic micro-canonic produce rezultatele canonice numai dacă se efectuează limita termodinamică.

b. Deducerea rezultatelor micro-canonicе din formalismul canonic

Dacă se consideră valabile rezultatele formalismului canonic asupra unui sistem macroscopic, atunci conform relației (2.9) logaritmul sumei de stare canonice este egal cu funcția Massieu adimensională, care fiind un potențial termodinamic, este o mărime extensivă (adică este proporțională cu numărul de micro-sisteme)

$$\ln Z(\beta, \dots) \stackrel{\text{LT}}{=} \frac{\Psi(\beta, \dots)}{k_B} \sim N.$$

Deoarece suma de stare canonică este egală cu transformata Laplace a densității de stări, prin inversare cu formula Mellin - Fourier se obține densitatea energetică de stări în forma²

$$\omega(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta'' e^{(\beta' + i\beta'')E} Z(\beta' + i\beta'') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta'' e^{(\beta' + i\beta'')E + \ln Z(\beta' + i\beta'')} , \quad (4.5)$$

unde $\tilde{\beta} = \beta' + i\beta''$ este o variabilă complexă.

Pentru a efectua aproximativ integrala se analizează funcția de la exponentul integrandului $G(\beta; N) \equiv \ln Z(\beta, N) + \beta E$; această funcție, considerând că β este o variabilă reală, are următoarele caracteristici:

i. la limita termodinamică funcția $G(\beta, N)$ este proporțională cu parametrul N

$$G(\beta; N) = N \left[\frac{\ln Z(\beta, N)}{N} + \beta \frac{E}{N} \right] \underset{\text{LT}}{\sim} N ;$$

ii. derivatele de primele două ordine în raport cu variabila (reală) au expresiile

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(\beta, \dots)}{\partial \beta} &= \frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} + E , \\ \frac{\partial^2 G(\beta, \dots)}{\partial \beta^2} &= \frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2} ; \end{aligned}$$

dar, conform relației (2.22), derivarea secundă a logaritmului sumei de stare canonică în raport cu variabila β este egală cu abaterea pătratică medie a energiei, fiind astfel o mărime pozitivă

$$\frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2} = \langle (\Delta E)^2 \rangle > 0 ;$$

iii. deoarece funcția $G(\beta, \dots)$ are derivata secundă pozitivă, această funcție este convexă și are un singur punct de extremum, la valoarea β^* , care este un minim și se obține ca soluție a ecuației

$$\left. \frac{\partial G(\beta, \dots)}{\partial \beta} \right|_{\beta^*} \equiv \left. \frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} \right|_{\beta^*} + E = 0 .$$

În continuare se efectuează prelungirea analitică a funcției $G(\beta)$ de pe axa reală în planul complex: $\beta \in \mathbb{R} \rightarrow \tilde{\beta} = \beta' + i\beta'' \in \mathbb{C}$, astfel încât $\tilde{G}(\tilde{\beta})$ este o funcție analitică în semiplanul complex $\Re(\tilde{\beta}) > \beta_0$ (unde β_0 este numită abscisă de convergență³, fiind determinată de proprietățile intrinseci ale funcției $G(\beta)$).

Dacă se face separarea în parte reală și parte imaginară, atunci funcția $\tilde{G}(\tilde{\beta})$ se scrie în forma $\tilde{G}(\beta' + i\beta'') = G_R(\beta', \beta'') + i G_I(\beta', \beta'')$ și se observă că partea reală satisface condiția $G_R(\beta' = \beta, \beta'' = 0) = G(\beta)$.

Conform teoriei funcțiilor de variabilă complexă, $\tilde{G}(\tilde{\beta})$ fiind o funcție analitică, satisface condițiile Cauchy - Riemann

$$\frac{\partial G_R(\beta', \beta'')}{\partial \beta'} = \frac{\partial G_I(\beta', \beta'')}{\partial \beta''} , \quad \frac{\partial G_R(\beta', \beta'')}{\partial \beta''} = - \frac{\partial G_I(\beta', \beta'')}{\partial \beta'} ;$$

de unde rezultă că funcția analitică este armonică (satisface ecuația Laplace 2-dimensională în planul complex)

$$\frac{\partial^2 \tilde{G}(\beta', \beta'')}{\partial (\beta')^2} + \frac{\partial^2 \tilde{G}(\beta', \beta'')}{\partial (\beta'')^2} = 0 \quad \implies \quad \frac{\partial^2 \tilde{G}(\beta', \beta'')}{\partial (\beta')^2} = - \frac{\partial^2 \tilde{G}(\beta', \beta'')}{\partial (\beta'')^2} ;$$

adică, datorită proprietății de armonicitate funcția analitică are derivatele pe direcțiile reală și imaginară (în planul complex) egale în mărime, dar de semne contrare.

Cu ajutorul proprietăților evidențiate anterior, integrala (4.5) se efectuează astfel:

²Pentru simplificarea scrierii se notează în continuare numai variabila principală, adică parametrii de pe gradul termic (E sau β), iar pentru celelalte grade de libertate termodinamice se omite notarea parametrilor corespunzători (adică N și eventual V).

³Se va presupune că abscisa de convergență este suficient de mică, astfel încât funcția $\tilde{G}(\tilde{\beta})$ să fie analitică în domeniul de valori fizice, adică va fi suficient ca această abscisă de convergență să fie mai mică decât valoarea extremală (minimă) a funcției reale $G(\beta)$: $\beta_0 < \beta^*$.

– se alege conturul de integrare ca fiind dreapta paralelă cu axa imaginară care trece prin punctul de extrem (minim) al funcției reale $G(\beta)$, așa cum este reprezentat în figura 4.2;

– pe conturul de integrare variabila complexă are partea reală fixată: $\tilde{\beta} = \beta^* + i\beta''$, iar dezvoltarea funcției complexe în jurul punctului de pe axa reală ($\beta' = \beta^*, \beta'' = 0$) și pe conturul de integrare este

$$\begin{aligned} \tilde{G}(\beta^* + i\beta'') &= \tilde{G}(\beta^*) + \left. \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \beta''} \right|_{(\beta^*, 0)} \beta'' \\ &+ \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial (\beta'')^2} \right|_{(\beta^*, 0)} (\beta'')^2 + \dots \end{aligned}$$

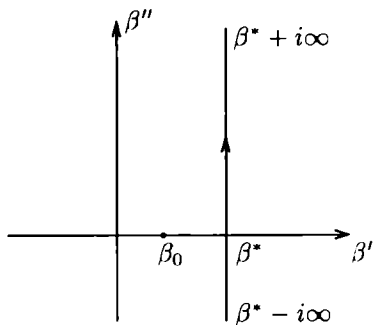


Figura 4.2: Conturul de integrare utilizat pentru inversarea transformării Laplace.

– termenul de ordinul 0 este funcția reală

$$\tilde{G}(\beta^*) = G(\beta^*),$$

– termenul de ordinul 1 este nul, conform ecuației pentru valoarea extremală

$$\left. \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \beta''} \right|_{(\beta^*, 0)} = \left. \frac{\partial G(\beta)}{\partial \beta} \right|_{\beta^*} = \left. \frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} \right|_{\beta^*} + E = 0;$$

– derivata secundă din termenul de ordinul 2 (în raport cu partea imaginară a variabilei complexe) se transformă în derivata față de partea reală a variabilei complexe, conform proprietății de analiticitate, iar aceasta din urmă este egală cu derivata secundă a funcției reale (care este pozitivă)

$$\left. \frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial (\beta'')^2} \right|_{(\beta^*, 0)} = - \left. \frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial (\beta')^2} \right|_{(\beta^*, 0)} = - \left. \frac{\partial^2 G(\beta)}{\partial \beta^2} \right|_{\beta^*} = - \left. \frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2} \right|_{\beta^*} < 0,$$

– termenii de ordin superior se vor neglija, pentru că la limita termodinamică au contribuție nulă⁴.

Pe baza rezultatelor anterioare, exponentul integrandului se aproximează în forma

$$\tilde{G}(\beta^* + i\beta'') = \tilde{G}(\beta^*) + \left. \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \beta''} \right|_{(\beta^*, 0)} \beta'' + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial (\beta'')^2} \right|_{(\beta^*, 0)} (\beta'')^2 + \dots \approx G(\beta^*) - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 G(\beta)}{\partial \beta^2} \right|_{\beta^*} (\beta'')^2,$$

iar integrala (4.5) pentru densitatea energetică de stări devine

$$\omega(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta'' e^{\tilde{G}(\beta^* + i\beta'')} \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta'' e^{\{G(\beta^*) - \frac{1}{2} G''(\beta^*) \cdot (\beta'')^2\}};$$

prin extragerea termenului constant în exteriorul integralei se obține o integrală de tip Poisson, astfel încât inversa transformatei Laplace are expresia aproximativă următoare

$$\omega(E) \approx e^{G(\beta^*)} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\beta'' e^{-\frac{1}{2} G''(\beta^*) \cdot (\beta'')^2} = e^{G(\beta^*)} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi}{G''(\beta^*)}}.$$

În urma discuției anterioare rezultă următoarele consecințe termodinamice:

⁴Pentru a arăta că se pot neglija termenii superiori din dezvoltarea Taylor anterioară, se observă că funcția de la exponent $\tilde{G}(\tilde{\beta})$ de-a lungul axei reale coincide cu funcția reală $G(\beta)$, care are un minim în punctul β^* ; datorită proprietății de analiticitate (mai exact faptului că este o funcție armonică) de-a lungul dreptei paralele cu axa imaginară și care trece prin punctul extremal funcția complexă are un maxim (adică punctele de extremum ale unei funcții analitice implică maxim pe o direcție și minim pe direcția perpendiculară). La limita termodinamică acest maxim de-a lungul conturului de integrare este ascuțit, iar faptul că funcția discutată este la exponent face ca integrandul să aibă un maxim foarte ascuțit, fiind atunci suficientă o aproximare Taylor de ordine inferioare. Trebuie să se remarce că există o demonstrație riguroasă pentru aproximația anterioară, dar calculele matematice sunt complicate.

i. ecuația care determină valoarea extremală a parametrului β este

$$-\left. \frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} \right|_{\beta^*} = E; \quad (4.6)$$

ii. logaritmul densității energetice de stări are expresia aproximativă

$$\ln \omega(E) \underset{LT}{\approx} \left[\ln Z(\beta^*) + \beta^* E \right] - \frac{1}{2} \ln \left\{ 2\pi \left| \frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2} \right|_{\beta^*} \right\};$$

dar efectuând în mod consecvent limita termodinamică, trebuie să se analizeze mărimea redusă, adică să se efectueze limita

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln \omega(E)}{N} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{N} \left[\ln Z(\beta^*) + \beta^* E \right] - \frac{1}{2N} \ln \left[2\pi \left| \frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial \beta^2} \right|_{\beta^*} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{N} \left[\ln Z(\beta^*) + \beta^* E \right], \end{aligned} \quad (4.7)$$

deoarece primul termen este finit, iar al doilea termen este de forma $\frac{\ln N}{N}$ și se anulează la limita termodinamică.

Pentru a interpreta din punct de vedere fizic (termodinamic) expresiile precedente se consideră că sunt valabile rezultatele ansamblului statistic canonic aplicate asupra sistemului studiat; atunci logaritmul sumei de stare canonice este egal cu funcție Massieu adimensionalizată

$$\ln Z(\beta) = \frac{\Psi(\beta)}{k_B},$$

astfel că sunt valabile următoarele consecințe:

i. derivata logaritmului sumei de stare în raport cu parametrul β este opusul energiei interne

$$\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial \beta} = -U(\beta); \quad (4.8a)$$

ii. logaritmul densității energetice de stări este egal cu entropia adimensionalizată

$$\ln \omega(E) = \ln Z(\beta) + \beta E \Big|_{\beta^*(E)} = \frac{\Psi(\beta)}{k_B} + \frac{E}{k_B T} \Big|_{\beta^*(E)} = \frac{S(E)}{k_B}. \quad (4.8b)$$

Atunci relațiile (4.6) și (4.7) se rescriu în forma

$$\begin{aligned} \ln \omega(E) &= \frac{S(E)}{k_B}, \\ U(\beta^*) &= E; \end{aligned}$$

ultimele expresii arată că din rezultatele distribuției micro-canonice se obțin rezultatele distribuției canonice care are o temperatură $\beta = \beta^*$ astfel încât energia internă canonică (la această temperatură) este egală cu energia sistemului aflat în condiții micro-canonice (dar această echivalență a rezultatelor termodinamice canonice și micro-canonice este valabilă numai la limita termodinamică).

4.3 Echivalența ansamblurilor canonice și grand-canonic

Se va arăta echivalența ansamblurilor statistice canonic și grand-canonic la limita termodinamică în ambele sensuri, adică pe de o parte se va considera că sunt valabile rezultatele fundamentale ale ansamblului statistic canonic și atunci se vor deduce rezultatele ansamblului statistic grand-canonic (împreună cu factorii de corecție care vor dispărea la limita termodinamică), iar pe de altă parte se va considera valabil ansamblul statistic grand-canonic și apoi se vor deduce rezultatele canonice⁵. Pentru simplitate se va considera că sistemul

⁵Metoda va fi similară cu cea utilizată în secțiunea precedentă pentru justificarea echivalenței între ansamblul statistic micro-canonic și ansamblul statistic canonic la limita termodinamică.

are o singură specie de micro-sisteme, deoarece generalizarea la cazul sistemelor cu mai multe specii de micro-sisteme implică numai complicații de ordin matematic; de asemenea, se va discuta cazul când sistemul poate avea un număr arbitrar de mare de micro-sisteme ($N_M = \infty$), aceasta fiind situația cea mai frecventă.

a. Deducerea rezultatelor grand-canonică din formalismul canonic

Dacă se consideră valabile rezultatele formalismului canonic asupra unui sistem macroscopic, atunci conform relației (2.21) logaritmul sumei de stare este egal cu funcția Massieu adimensionalizată (care este o mărime termodinamică extensivă)

$$\ln Z(\beta, N, \dots) = \frac{\Psi}{k_B}(\beta, N, \dots) \sim N.$$

Suma de stare grand-canonică se obține ca o serie de puteri ale fugacității, având coeficienți sumele de stare canonice, conform relației (2.41a)

$$Z(\beta, \beta\mu, \dots) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(\beta, N, \dots) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\{\beta\mu N + \ln Z(\beta, N, \dots)\}}. \quad (4.9)$$

Pentru a efectua în mod aproximativ sumarea din relația (4.9) sunt necesare următoarele observații asupra funcției care apare la exponent: $f(N) \equiv \beta\mu N + \ln Z(\beta, N, \dots)$.

i. La limita termodinamică această mărime este proporțională cu numărul de micro-sisteme $f(N) \underset{LT}{\sim} N$.

ii. Pentru valori mari ale numărului de micro-sisteme N (care este situația corespunzătoare limitei termodinamice) se poate trata această mărime ca fiind o variabilă continuă, astfel încât derivatele funcției $f(N)$ au expresiile

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(N)}{\partial N} &= \frac{\partial \ln Z(\beta, N, \dots)}{\partial N} + \beta\mu, \\ \frac{\partial^2 f(N)}{\partial N^2} &= \frac{\partial^2 \ln Z(\beta, N, \dots)}{\partial N^2}; \end{aligned}$$

trebuie să se observe că din punct de vedere strict termodinamic funcția Massieu este concavă în raport cu parametrii extensivi (cum este variabila N), astfel încât are derivata secundă în raport cu numărul de micro-sisteme *negativă*

$$\frac{\partial^2 \ln Z(\beta, N, \dots)}{\partial N^2} = \frac{\partial^2}{\partial N^2} \frac{\Psi}{k_B}(\beta, N, \dots) < 0;$$

ca urmare, funcția $f(N)$ are un singur punct de extremum, care este un *maxim* (notat prin N^*) și este dat de soluția ecuației

$$\left. \frac{\partial f(N)}{\partial N} \right|_{N^*} \equiv \left. \frac{\partial \ln Z(\beta, N, \dots)}{\partial N} \right|_{N^*} + \beta\mu = 0.$$

iii. Dezvoltarea Taylor a funcției exponent $f(N)$ în jurul punctului de extremal, în aproximația de ordinul 2, este

$$\begin{aligned} f(N) &= f(N^*) + f'(N^*) (N - N^*) + \frac{1}{2} f''(N^*) (N - N^*)^2 + \dots \\ &\approx f(N^*) - \frac{1}{2} |f''(N^*)| (N - N^*)^2; \end{aligned}$$

se observă că termenii de ordin superior ($n \geq 3$) sunt neglijabili la limita termodinamică, deoarece derivatele funcției exponent $f(N)$ au ordinul de mărime $N^{-(n-1)}$.

Pe baza rezultatelor evidențiate anterior se efectuează sumarea după numărul de micro-sisteme din relația (4.9) astfel:

i. se înlocuiește funcția exponent cu aproximația de ordinul 2

$$\begin{aligned} Z(\beta, \beta\mu, \dots) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{f(N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\{f(N^*) - \frac{1}{2}|f''(N^*)|(N-N^*)^2 + \dots\}} \\ &\approx e^{f(N^*)} \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}|f''(N^*)|(N-N^*)^2}; \end{aligned}$$

ii. la limita termodinamică valoarea extremală N^* este un număr mare, astfel încât se introduce variabila redusă $x = N/N^*$ care are variații elementare (la creșterea lui N cu o unitate) foarte mici $\Delta x = \Delta N/N^* = 1/N^* \ll 1$; atunci, suma rămasă se transformă (aproximativ) în integrală

$$\begin{aligned} \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}|f''(N^*)|(N-N^*)^2} &= N^* \sum_{x=0}^{\infty} \Delta x e^{-\frac{1}{2}|f''(N^*)|(N^*)^2(x-1)^2} \\ &= N^* \int_0^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}|f''(N^*)|(N^*)^2(x-1)^2}; \end{aligned}$$

iii. ultima inegală se efectuează aproximativ utilizând o reprezentare a funcției Dirac

$$e^{-\alpha(x-x_0)^2} \approx \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \delta(x-x_0), \quad \text{dacă } \alpha \gg 1$$

și observând că la limita termodinamică $|f''(N^*)|(N^*)^2 \sim N^* \gg 1$; atunci se obține

$$\begin{aligned} N^* \int_0^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}|f''(N^*)|(N^*)^2(x-1)^2} &\approx N^* \int_0^{\infty} dx \sqrt{\frac{2\pi}{|f''(N^*)|(N^*)^2}} \delta(x-1) \\ &= N^* \sqrt{\frac{2\pi}{|f''(N^*)|(N^*)^2}}; \end{aligned}$$

iv. se obține în final următoarea expresie aproximativă (valabilă aproape de limita termodinamică)

$$Z(\beta, \beta\mu, \dots) \underset{\text{LT}}{\approx} e^{f''(N^*)} \sqrt{\frac{2\pi}{|f''(N^*)|}}.$$

Deoarece semnificație termodinamică directă are logaritmul sumei de stare, prin înlocuirea expresiei funcției $f(N)$, se obține

$$\ln Z(\beta, \beta\mu, \dots) \underset{\text{LT}}{\approx} \left[\ln Z(\beta, N, \dots) + \beta\mu N^* \right] - \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{1}{2\pi} \left| \frac{\partial^2 Z(\beta, N, \dots)}{\partial N^2} \right|_{N^*} \right\};$$

această expresie a logaritmului sumei de stare conține 2 termeni:

1. primul termen (care provine din aproximația tayloriană de ordinul 0) are comportarea

$$\left[\ln Z(\beta, N, \dots) + \beta\mu N^* \right] \underset{\text{LT}}{\sim} N^*$$

și astfel rămâne la limita termodinamică (când $N^* \gg 1$),

2. al doilea termen (care provine din aproximarea tayloriană de ordinul 2) are comportarea

$$\frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{1}{2\pi} \left| \frac{\partial^2 Z(\beta, N, \dots)}{\partial N^2} \right|_{N^*} \right\} \underset{\text{LT}}{\sim} \ln(N^*)$$

și dispare la limita termodinamică⁶.

Utilizând observația precedentă, logaritmul sumei de stare grand-canonice la limita termodinamică este legat de logaritmul sumei de stare canonice prin relația

$$\ln Z(\beta, \beta\mu, \dots) \underset{\text{LT}}{=} \ln Z(\beta, N^*, \dots) + \beta\mu N^*, \quad (4.10a)$$

⁶În acest caz limita termodinamică implică considerarea numai a mărimilor extensive reduse, astfel că trebuie să se considere rapoartele celor doi termeni din logaritmul sumei de stare cu o mărime extensivă care crește în mod nemărginit; dacă se alege această mărime N^* , atunci raportul pentru primul termen are o limită finită, iar raportul pentru al doilea termen tinde la valoarea nulă, deoarece $\ln(N^*)/N^* \xrightarrow{N^* \rightarrow \infty} 0$.

unde parametrul N^* este soluția ecuației extremele

$$\left. \frac{\partial \ln Z(\beta, N, \dots)}{\partial N} \right|_{N^*} = -\beta\mu. \quad (4.10b)$$

Pentru a interpreta rezultatele precedente se consideră că studiul sistemului se face utilizând formalismul ansamblului statistic canonic (la limita termodinamică); atunci, conform relației (2.21), logaritmul sumei de stare canonice este egal cu funcția Massieu adimensionalizată $\ln Z = \Psi/k_B$, astfel încât sunt valabile următoarele consecințe:

i. derivata logaritmului sumei de stare canonice în raport cu numărul de particule este egală cu potențialul chimic entropic (ca ecuație de stare canonică), adică membrul stâng al ecuației extremele (4.10b) este

$$\left. \frac{\partial \ln Z(\beta, N, \dots)}{\partial N} \right|_{N^*} = -\beta\mu_{\text{can}}|_{\beta, N^*, \dots};$$

ii. termenul din membrul drept al relației (4.10a) este egal cu funcția Krammers adimensionalizată (transformata Legendre a entropiei pe gradele termic și chimic)⁷

$$\ln Z + \beta\mu N^* = \frac{\Psi}{k_B} + \frac{\mu}{k_B T} N^* = \frac{1}{k_B} \left(\Psi - \frac{-\mu}{T} N^* \right) = \frac{1}{k_B} \Upsilon.$$

Atunci logaritmul sumei de stare grand-canonică este egal cu funcția Krammers adimensionalizată

$$\ln Z(\beta, \beta\mu, \dots) = \frac{\Upsilon}{k_B}(\beta, \beta\mu, \dots), \quad (4.11a)$$

împreună cu condiția extremală

$$\beta\mu_{\text{can}}(\beta, N^*, \dots) = \beta\mu. \quad (4.11b)$$

Astfel s-a arătat că ansamblul statistic grand-canonic (cu o valoare specificată a potențialului chimic μ) se poate obține din ansamblul statistic canonic care are un număr de particule $N = N^*$ astfel încât potențialul chimic canonic să fie egal cu potențialul chimic grand-canonic: $\mu_{\text{can}}(\beta, N^*, \dots) = \mu$.

b. Deducerea rezultatelor canonice din formalismul grand-canonic

Dacă se consideră valabile rezultatele formalismului grand-canonic asupra unui sistem macroscopic, atunci conform relației (2.38) logaritmul sumei de stare este egal cu funcția Krammers adimensionalizată (care este o mărime termodinamică extensivă)⁸

$$\ln Z(\beta, \beta\mu, V) = \frac{\Upsilon}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) \sim V.$$

Suma de stare grand-canonică se poate exprima ca o serie de puteri ale fugacității ($\zeta \equiv e^{\beta\mu}$), având coeficienți sumele de stare canonice, conform relației (2.41a)⁹

$$Z(\beta, \zeta, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N Z(\beta, N, V);$$

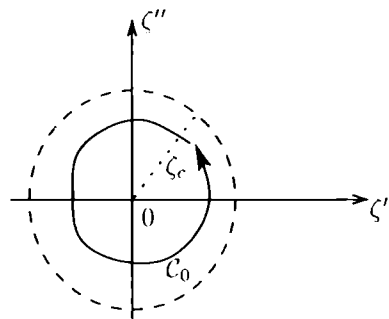


Figura 4.3: Conturul de integrare utilizat pentru deducerea sumei de stare canonice.

⁷Dacă se utilizează definiția generalizată a transformării Legendre, atunci se obține în mod direct și mai elegant rezultatul discutat.

⁸Pentru simplificarea expunerii se presupune că sistemul studiat are gradul de libertate volumic, astfel încât se poate alege volumul ca fiind mărimea extensivă caracteristică a sistemului.

⁹Pentru discuția prezentă este mai convenabil să se utilizeze fugacitatea în locul potențialului chimic; pentru a nu complica în mod inutil notațiile, se va utiliza același simbol (Z) pentru suma de stare grand-canonică, indiferent dacă este exprimată prin potențialul chimic sau prin fugacitate.

dacă se consideră că fugacitatea este o variabilă complexă ($\zeta \in \mathbb{R} \rightarrow \tilde{z} = \zeta' + i\zeta'' \in \mathbb{C}$), atunci, suma de stare grand-canonică, fiind o serie de puteri, este o funcție analitică (deoarece seria este convergentă) în interiorul cercului de convergență $|\tilde{z}| < \zeta_c$ [unde ζ_c este raza de convergență, care depinde de expresia concretă a funcției $\mathcal{Z}(\tilde{z})$], conform teoriei funcțiilor de variabilă complexă.

Atunci, aplicând teorema Cauchy, se obține suma de stare canonică a sistemului cu N micro-sisteme ca o integrală în planul complex¹⁰

$$\mathcal{Z}(\dots, N, \dots) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{C_0} d\tilde{z} \frac{\mathcal{Z}(\dots, \tilde{z}, \dots)}{\tilde{z}^{N+1}}, \quad (4.12)$$

unde C_0 este un contur închis, care înconjoară originea și este în interiorul cercului de convergență, fiind reprezentat în figura 4.3.

Pentru a evalua în mod aproximativ integrala (dar astfel încât să se obțină un rezultat exact la limita termodinamică) se exprimă integrandul sub formă exponențială

$$f_N(\tilde{z}) \equiv \frac{\mathcal{Z}(\dots, \tilde{z}, \dots)}{\tilde{z}^{N+1}} = e^{\{\ln \mathcal{Z}(\dots, \tilde{z}, \dots) - (N+1) \ln \tilde{z}\}} \equiv e^{g_N(\tilde{z})},$$

unde funcția exponent este

$$g_N(\tilde{z}) \equiv \ln \mathcal{Z}(\dots, \tilde{z}, \dots) - (N+1) \ln(\tilde{z}) \approx \ln \mathcal{Z}(\dots, \tilde{z}, \dots) - N \ln(\tilde{z}),$$

deoarece se consideră sistemul aproape de limita termodinamică, când aceste conține un număr foarte mare de micro-sisteme: $N \gg 1$.

Se evidențiază următoarele proprietăți matematice ale integrandului $f_N(\zeta)$, respectiv ale funcției exponent $g_N(\zeta)$.

1. Dacă se consideră că variabila ζ este reală ($\zeta \in \mathbb{R}$), atunci funcția $f_N(\zeta)$ este un produs constituit din funcția crescătoare $\mathcal{Z}(\dots, \zeta, \dots)$ (care este o serie de puteri cu coeficienți pozitivi) și funcția descrescătoare ζ^{-N} ; ca urmare, în domeniul de convergență $\zeta < \zeta_c$, funcția integrand are un minim (se va nota acest minim prin ζ_0).

În figura 4.4 sunt reprezentate calitativ graficele celor 3 funcții: $\mathcal{Z}(\dots, \zeta, \dots)$, ζ^{-N} și respectiv $f_N(\zeta)$.

Trebuie să se observe următoarele:

– dacă se consideră limita termodinamică ($N \gg 1$), atunci funcția integrand $f_N(\zeta)$ are un minim foarte abrupt;

– funcția exponent are de asemenea un minim la valoarea ζ_0 , deoarece $g_N(\zeta) = \ln f_N(\zeta)$.

2. Considerând că variabila \tilde{z} este complexă, $f_N(\tilde{z})$ și $g_N(\tilde{z})$ au proprietățile

– sunt funcții analitice (holomorfe) în domeniul de convergență (din care se exclude originea), adică $0 < |\tilde{z}| < \zeta_c$,

– de-a lungul axei reale (când aceste funcții sunt reale) au un minim în punctul $\tilde{z}_0 = \zeta_0$.

Pe de altă parte, conform teoriei funcțiilor de variabilă complexă, dacă funcția $g(\tilde{z})$ este analitică, atunci sunt valabile următoarele caracteristici:

– derivata funcției analitice este independentă de direcție, adică $\partial g(\tilde{z})/\partial \tilde{z}$ are aceeași valoare (în general complexă) pentru orice direcție de derivare (în particular atât pentru cazul când \tilde{z} este reală sau când este imaginară);

– derivatele de ordinul 2 ale funcției în raport cu partea reală și cu partea imaginară ale variabilei sunt opuse, conform condițiilor Cauchy - Riemann

$$\frac{\partial^2 g(\tilde{z})}{\partial (\zeta')^2} = - \frac{\partial^2 g(\tilde{z})}{\partial (\zeta'')^2}, \quad (\tilde{z} = \zeta' + i\zeta'').$$

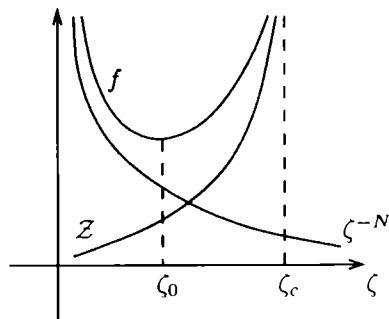


Figura 4.4: Graficele funcțiilor pentru integrandul sumei de stare.

¹⁰Pentru a face mai clară prezentarea, se vor indica în mod explicit numai variabilele semnificative, adică fugacitatea pentru suma de stare grand-canonică și numărul de particule pentru suma de stare canonică.

Atunci, aplicând rezultatele precedente funcției exponent $g_N(\tilde{z})$ în punctul ζ_0 (care corespunde minimumului de pe axa reală) rezultă

– derivata de primul ordin a funcției în punctul ζ_0 este nulă pentru orice direcție din planul complex

$$\left. \frac{\partial g_N(\tilde{z})}{\partial \tilde{z}} \right|_{\zeta_0} = 0 \implies \left. \frac{\partial g_N(\zeta' + i\zeta'')}{\partial \zeta'} \right|_{\zeta_0} = \left. \frac{\partial g_N(\zeta' + i\zeta'')}{\partial \zeta''} \right|_{\zeta_0} = 0;$$

– derivata secundă de-a lungul axei reale este pozitivă (deoarece funcția are un minim în acel punct), de unde rezultă că derivata secundă de-a lungul axei imaginare este negativă

$$\left. \frac{\partial^2 g_N(\zeta' + i\zeta'')}{\partial (\zeta')^2} \right|_{\zeta_0} > 0 \implies \left. \frac{\partial^2 g_N(\zeta' + i\zeta'')}{\partial (\zeta'')^2} \right|_{\zeta_0} < 0,$$

adică funcția $|g_N(\tilde{z})|$ are un minim pentru trecerea prin punctul ζ_0 de-a lungul axei reale și are un maxim pentru trecerea prin punctul specificat pe direcția paralelă cu axa imaginară; astfel punctul ζ_0 este un *punct staționar* (punct șa) și este ilustrat în figura 4.5.

3. Pe baza proprietăților evidențiate anterior se va alege conturul de integrare C_0 pentru relația (4.12) un cerc cu centrul în origine $\tilde{z} = 0$ și cu raza egală cu abscisa punctului staționar $R = \zeta_0$ (care este mai mică decât raza de convergență: $\zeta_0 < \zeta_c$). Pe cercul C_0 funcția $f_N(\tilde{z})$ are un *maxim ascuțit* în punctul staționar $\tilde{z}_0 = \zeta_0$ (situat pe axa reală), iar acesta este maximul dominant al acestei funcții pe cercul specificat¹¹; trebuie să se observe că la creșterea valorii parametrului N (când se efectuează limita termodinamică) maximul devine mai pronunțat și că funcția exponent $g_N(\tilde{z})$ are de asemenea un maxim dominant pe cercul de integrare în punctul staționar.

Atunci, pentru efectuarea aproximativă a integralei se dezvoltă în serie Taylor funcția $g_N(\tilde{z})$ în jurul punctului staționar $\tilde{z} = \zeta_0$ și rețin numai termenii de ordine inferioare

$$g_N(\tilde{z}) = g_N(\zeta_0) + \left. \frac{\partial g_N(\tilde{z})}{\partial \tilde{z}} \right|_{\zeta_0} (\tilde{z} - \zeta_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 g_N(\tilde{z})}{\partial \tilde{z}^2} \right|_{\zeta_0} (\tilde{z} - \zeta_0)^2 + \dots$$

Termenii din seria Taylor au caracteristicile următoare:

a) termenul de ordinul 0 este

$$g_N(\zeta_0) = \ln Z(\zeta_0) - N \ln \zeta_0;$$

b) derivata din termenul de ordinul 1 este nulă (este condiția de staționaritate)

$$\left. \frac{\partial g_N(\tilde{z})}{\partial \tilde{z}} \right|_{\zeta_0} = 0 \implies \left. \frac{\partial \ln Z(\tilde{z})}{\partial \tilde{z}} \right|_{\zeta_0} - \frac{N}{\zeta_0} = 0;$$

c) derivata secundă din termenul de ordinul 2 este pozitivă, deoarece derivarea se face pe o direcție paralelă cu axa imaginară

$$\left. \frac{\partial^2 g_N(\tilde{z})}{\partial \tilde{z}^2} \right|_{\zeta_0, \tilde{z} \in C_0} = - \left. \frac{\partial^2 g_N(\tilde{z})}{\partial \tilde{z}^2} \right|_{\zeta_0, \tilde{z} \in \mathbf{R}} < 0,$$

unde derivata secundă în punctul staționar (calculată de-a lungul axei reale) are expresia

$$\left. \frac{\partial^2 g_N(\tilde{z})}{\partial \tilde{z}^2} \right|_{\zeta_0, \tilde{z} \in \mathbf{R}} = \left. \frac{\partial^2 \ln Z(\tilde{z})}{\partial \tilde{z}^2} \right|_{\zeta_0} + \frac{N}{\zeta_0^2} < 0;$$

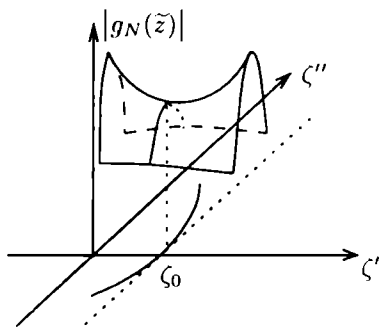


Figura 4.5: Comportarea modului funcției exponent în vecinătatea punctului staționar și alegerea conturului de integrare.

¹¹ Pe cercul C_0 variabila complexă este $\tilde{z} = \zeta_0 e^{i\varphi}$ (având modulul constant și faza variabilă); atunci, conform definiției se exprimă funcția $f(\tilde{z})$ ca o serie de puteri ale fugacității complexe, astfel încât aceasta are modulul

$$|f_N(\tilde{z})| = \frac{1}{|\tilde{z}|^N} |Z(\dots, \tilde{z}, \dots)| = \frac{1}{\zeta_0^N} \left| 1 + Z_1 \zeta_0 e^{i\varphi} + Z_2 \zeta_0^2 e^{2i\varphi} + \dots \right|.$$

Din expresia precedentă se observă că funcția are modulul maxim (la variația fazei φ) când această fază este nulă $\varphi = 0$ (atunci toate exponențialele din sumă au valoarea maximă), ceea ce corespunde punctului staționar.

d) termenii de ordine superioare sunt neglijabili, deoarece s-a arătat anterior că punctul staționar are contribuția dominantă.

Atunci funcția exponent se aproximează în forma următoare:

$$g_N(\bar{z}) = g_N(\zeta_0) + \frac{1}{2} \left| \frac{\partial^2 g_N(\bar{z})}{\partial \bar{z}^2} \right|_{\zeta_0, \bar{z} \in \mathbf{R}} (\bar{z} - \zeta_0)^2.$$

4. Utilizând aproximația anterioară, integrala din relația (4.12) – prin care se obține suma de stare canonică – devine

$$\begin{aligned} Z(\dots, N, \dots) &= \frac{1}{2\pi i} \oint_{\mathcal{C}_0} d\bar{z} e^{g_N(\bar{z})} \\ &= e^{g_N(\bar{z})} \frac{1}{2\pi i} \oint_{|\bar{z}|=\zeta_0} d\bar{z} e^{\frac{1}{2}|g_N''(\zeta_0)|(\bar{z}-\zeta_0)^2}; \end{aligned}$$

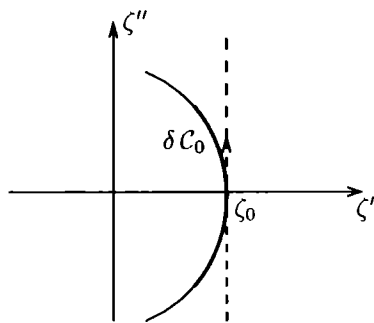


Figura 4.6: Deformarea conturului de integrare.

în continuare, se efectuează următoarele operații:

– se extrage contribuția dominantă, care provine de la arc din vecinătatea punctului staționar (δC_0), cum se arată în figura 4.6, adică se neglijează contribuția la integrală care provine de la restul cercului;

– deoarece porțiunea din cerc care produce contribuția dominantă la integrală este un arc cuasi-parallel cu axa imaginară (în vecinătatea punctului staționar), se efectuează schimbarea de variabilă $\bar{z} \rightarrow \bar{z} - \zeta_0 = iy$, prin care se obține o integrală reală (deoarece arc de cerc se înlocuiește cu porțiunea mică din dreapta paralelă cu axa imaginară);

– considerând că integrandul scade foarte rapid departe de axa reală, se extinde domeniul de integrare la întreaga dreaptă, rezultând o integrală de tip Poisson; ca urmare, se obțin egalitățile (aproximative)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi i} \oint_{|\bar{z}|=\zeta_0} d\bar{z} e^{\frac{1}{2}|g_N''(\zeta_0)|(\bar{z}-\zeta_0)^2} &\approx \frac{1}{2\pi i} \int_{\delta C_0} i d\bar{z} e^{-\frac{1}{2}|g_N''(\zeta_0)|y^2} \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{z} e^{-\frac{1}{2}|g_N''(\zeta_0)|y^2} \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{|g_N''(\zeta_0)|}}. \end{aligned}$$

În urma operațiilor precedente expresia aproximativă a sumei de stare canonică se poate scrie în forma

$$Z(\dots, N, \dots) \approx e^{g_N(\zeta_0)} \frac{1}{\sqrt{2\pi |g_N''(\zeta_0)|}}. \quad (4.13)$$

Din rezultatele anterioare se obțin la limita termodinamică următoarele consecințe:

1. ecuația pentru determinarea punctului staționar este anularea primei derivate a funcției exponent

$$\frac{\partial \ln Z(\bar{z})}{\partial \bar{z}} \Big|_{\zeta_0} - \frac{N}{\zeta_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad \zeta \frac{\partial \ln Z(\zeta)}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta_0} = N; \quad (4.14a)$$

2. prin explicitarea funcției exponent $g_N(\zeta)$, din relația (4.13), rezultă

$$\ln Z(\dots, N, \dots) \approx \left[\ln Z(\dots, \zeta_0, \dots) - N \ln \zeta_0 \right] - \frac{1}{2} \ln \left\{ 2\pi \left| \frac{\partial^2 \ln Z(\bar{z})}{\partial \bar{z}^2} \right|_{\zeta_0} + \frac{N}{\zeta_0^2} \right\};$$

dacă se consideră limita termodinamică, primul termen (care provine de la termenul taylorian de ordinul 0) este proporțional cu parametrul N

$$\ln Z(\dots, \zeta_0, \dots) - N \ln \zeta_0 \underset{\text{LT}}{\sim} N,$$

iar al doilea termen (care provine de la termenul taylorian de ordinul 2) este proporțional cu logaritmul parametrului N

$$\frac{1}{2} \ln \left\{ 2\pi \left| \frac{\partial^2 \ln Z(\bar{z})}{\partial \bar{z}^2} \right|_{\zeta_0} + \frac{N}{\zeta_0^2} \right\} \underset{\text{LT}}{\sim} \ln N;$$

ca urmare, la limita termodinamică rămâne numai primul termen¹² astfel că logaritmul sumei de stare canonică este

$$\ln Z(\dots, N, \dots) \underset{\text{LT}}{=} \ln Z(\dots, \zeta_0, \dots) - N \ln \zeta_0. \quad (4.14b)$$

Considerând că sunt cunoscute rezultatele termodinamice ale ansamblului statistic grand-canonic, ecuațiile (4.14) se interpretează (din punct de vedere termodinamic) astfel:

i. Fugacitatea este exponențiala potențialului chimic entropic adimensional, astfel că se poate scrie $\zeta_0 = e^{\beta\mu^*}$; atunci membrul stâng al ecuației (4.14a) se reexprimă în forma

$$\zeta \frac{\partial \ln Z(\zeta)}{\partial \zeta} = e^{\beta\mu} \frac{\partial \ln Z(\dots, \beta\mu, \dots)}{\partial (\beta\mu)} \frac{\partial (\beta\mu)}{\partial e^{\beta\mu}} = \frac{\partial \ln Z(\dots, \beta\mu, \dots)}{\partial (\beta\mu)} = \langle N \rangle(\dots, \beta\mu, \dots),$$

care este ecuația de stare grand-canonică a numărului mediu de particule.

ii. Logaritmul sumei de stare grand-canonică este egal cu funcția Krammers adimensionale, astfel încât membrul drept al relației (4.14b) devine

$$\ln Z(\zeta) - N \ln \zeta = \frac{1}{k_B} \Upsilon - N \beta\mu = \frac{1}{k_B} \left[\Upsilon - N \frac{\mu}{T} \right] = \frac{1}{k_B} \Psi,$$

adică se obține transformarea Legendre inversă a funcției Krammers pe gradul de libertate chimic, care este funcția Massieu (potențialul termodinamic entropic canonic).

Prin utilizarea rezultatelor precedente, relațiile (4.14) se rescriu în forma

$$\begin{aligned} \langle N \rangle(\dots, \beta\mu, \dots) &= N, \\ \ln Z(\dots, N, \dots) &= \frac{1}{k_B} \Psi(\dots, N, \dots). \end{aligned}$$

Relațiile (4.15) se interpretează astfel: *rezultatele distribuției canonice se obțin din rezultatele grand-canonică, dacă ansamblul statistic grand-canonic are un potențial chimic cu valoarea $\mu = \mu^*$ corespunzătoare unui număr mediu de particule egal cu numărul de particule al sistemului canonic $\langle N \rangle(\mu^*) = N$.*

4.4 Concluzii

În secțiunile anterioare s-a arătat că ansamblurile statistice micro-canonic, canonic și grand-canonic *sunt echivalente la limita termodinamică*; echivalența acestor ansambluri statistice semnifică faptul că funcția de partiție a unui ansamblu statistic determină potențialul celuilalt ansamblu statistic printr-o transformare Legendre. Atunci se asigură că diferitele ansambluri statistice conduc la rezultate termodinamice echivalente.

Trebuie să se observe că anterior efectuării limitei termodinamice (adică pentru valori finite ale energiei E , numărului de particule N și ale celorlalte mărimi extensive – cum ar fi volumul V) ansamblurile statistice *nu sunt echivalente*, deoarece există un termen suplimentar față transformarea Legendre (acest termen dispare numai la limita termodinamică).

În concluzie, rezultatele sunt obținute prin estimări asimptotice (inclusiv primul termen corectiv), astfel încât formulele finale sunt exacte numai la limita termodinamică.

¹²Limita termodinamică înseamnă considerarea operației $\lim_{N \rightarrow \infty} \ln Z/N$; atunci primul termen are limita finită, iar al doilea are limita nulă (deoarece $\lim_{N \rightarrow \infty} \ln N/N = 0$).

Capitolul 5

Teoria fluctuațiilor termodinamice la echilibru

5.1 Introducere

În Capitolele 2 și 3 s-a prezentat metoda de deducere a fluctuațiilor mărimilor extensive care sunt permeabile prin frontiera dintre sistemul studiat și rezervor: totuși, sistemele studiate de mecanica statistică au mărimi suplimentare care fluctuează (atât extensive cât și intensive), deși fluctuațiile relative devin nule la limita termodinamică.

În capitolul prezent se vor generaliza metodele de studiu precedente și se vor determina nu numai abaterile pătratice medii și corelațiile fluctuațiilor, dar se va determina distribuția de probabilitate pentru aparițiile diferitelor mărimi care pot avea fluctuații, astfel încât se va putea efectua un calcul complet pentru fluctuațiile mărimilor sistemului.

Deoarece se va discuta cazul maxim general, care include drept cazuri particulare posibile toate ansamblurile statistice importante (micro-canonice, canonic, grand-canonice, isoterm-isobar, etc.) este cel mai convenabil să se efectueze discuția considerând ansamblul statistic generalizat, care a fost studiat în Capitolul 3 pe baza Principiului variațional al lui Boltzmann (deși ar fi fost de asemenea posibil să se utilizeze metoda Gibbs - Tolman). Pentru a facilita înțelegerea expunerii se vor prezenta în continuare, fără demonstrații, principalele rezultate relativ la ansamblul statistic generalizat, care sunt necesare pentru calculul general de fluctuații.

În condiții generalizate sistemul studiat \mathfrak{S} este în contact cu un rezervor $\mathfrak{R}_{T, P_1, \dots, P_n}$ printr-o frontieră diatermă și permeabilă pe unele grade de libertate netermice:

$$\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_{T, P_1, \dots, P_n},$$

astfel că rezervorul impune sistemului valorile parametrilor intensivi pe gradele de libertate la care frontiera este permeabilă, dar mărimile extensive corespunzătoare acestor grade de libertate *sunt fluctuante*: $Q_0 = E, Q_1, \dots, Q_n$; în consecință, descrierea stărilor de echilibru termodinamic se face cu setul de parametri $\{P_0 = T, P_1, \dots, P_n, X_{n+1}, \dots, X_r\}$, unde $\{X_{n+1}, \dots, X_r\}$ sunt parametrii extensivi constanți pe gradele de libertate termodinamice la care frontiera cu rezervorul este impermeabilă.

Conform specificărilor anterioare rezultă următoarele consecințe:

- i. pentru mărimile fluctuante extensive, parametrii termodinamici sunt egali cu valorile medii: $\langle Q_j \rangle = X_j$, ($j = 0, 1, \dots, n$);
- ii. pentru descrierea statistică a sistemului aflat în condiții generalizate este convenabil să se utilizeze parametrii de stare intensivi entropici, definiți prin relația (3.14):

$$\lambda_i = \frac{-F_i}{k_B} \implies \begin{cases} \lambda_0 = -\beta, \\ \lambda_j = \beta P_j, \quad (j = 1, \dots, r); \end{cases}$$

- iii. potențialul termodinamic entropic natural al sistemului (impus de rezervorul considerat) este transformata Legendre entropică pe gradele de libertate termodinamice la care

frontiera sistem - rezervor este permeabilă:

$$\overline{S}_{F_0, F_1, \dots, F_n} \stackrel{\text{not}}{=} \overline{S}_F \stackrel{\text{def}}{=} S - \sum_{j=0}^n F_j X_j,$$

iar acest potențial adimensionalizat are forma diferențială

$$d \frac{\overline{S}_F}{k_B} = -U d\beta + \sum_{j=1}^n X_j d(\beta P_j) - \sum_{l=n+1}^r \beta P_l dX_l = \sum_{j=0}^n X_j d\lambda_j - \sum_{l=n+1}^r \lambda_l dX_l;$$

iv. relația termodinamică fundamentală a ansamblului statistic generalizat este (3.18), conform căreia potențialul termodinamic entropic adimensionalizat este egal cu logaritmul sumei de stare

$$\frac{\overline{S}_F}{k_B} = \ln \Xi;$$

v. în cazul unui sistem clasic se obțin următoarele rezultate statistice fundamentale:

- suma de stare are expresia generală (3.17a)

$$\Xi = \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \exp \left\{ \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j^{(B)} \right\},$$

- funcția de distribuție este dată de relația (3.16a)

$$\rho_B = \frac{1}{\Xi} \exp \left\{ \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j^{(B)} \right\},$$

- valoarea medie a unei observabile (funcție de coordonatele canonice) este dată de expresia (3.2)

$$\langle A \rangle = \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B A_B;$$

vi. în cazul unui sistem cuantic se obțin următoarele rezultate statistice fundamentale: suma de stare are expresia generală (3.17b)

$$\Xi = \int_{B'} \text{Sp}_B \left\{ \exp \left(\sum_{j=0}^n \lambda_j \hat{Q}_j^{(B)} \right) \right\},$$

- operatorul statistic este dat de relația (3.16b)

$$\hat{\rho}_B = \frac{1}{\Xi} \exp \left(\sum_{j=0}^n \lambda_j \hat{Q}_j^{(B)} \right),$$

valoarea medie a unei observabile (operator în spațiul Hilbert al stărilor sistemului) este dată de expresia (3.6)

$$\langle A \rangle = \int_{B'} \text{Sp}_B \{ \hat{\rho}_B \cdot \hat{A}_B \}.$$

În expresiile precedente (atât în cele clasice, cât și în cele cuantice), pentru a simplifica scrierea s-a omis notarea explicită a parametrilor termodinamici care au rol de variabile, iar simbolul $\int_{B'}$... semnifică sumare peste valorile mărimilor scalare discrete și integrare peste valorile mărimilor scalare continue.

Ambele cazuri (atât cel clasic, cât și cel cuantic) pot fi tratate în mod formal simultan, introducând notația

$$\text{Tr} \{ F \} \equiv \begin{cases} \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B F_B & \text{(clasic)}, \\ \int_{B'} \text{Sp}_B \{ \hat{F}_B \} & \text{(cuantic)}, \end{cases}$$

astfel încât suma de stare și media unei observabile se scriu astfel:

$$\Xi = \text{Tr} \left\{ \exp \left(\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j^{(B)} \right) \right\},$$

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \{ \rho_B A_B \}.$$

5.2 Distribuția de probabilitate pentru o mărime fluctuantă

A. Definirea probabilității de apariție

Se consideră una dintre mărimile extensive aleatoare Q_j , care este o observabilă dinamică sau scalară având valori reale, notate ξ și $F(Q_j)$ este o funcție reală de această mărime. Se vor deduce expresiile formale ale densităților de probabilitate pentru aparițiile diferitelor valori ale mărimii $F(Q_j)$, atât în cazul unui sistem clasic, cât și în cazul unui sistem cuantic.

Cazul sistemului clasic atunci $F(Q_j)$ este o funcție de coordonatele canonice, astfel încât media acestei mărimi (calculată cu ansamblul statistic generalizat) este

$$\langle F(Q_j) \rangle = \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B F(Q_j^{(B)});$$

se introduce în mod formal o integrare pe axa reală

$$F(Q_j^{(B)}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi F(\xi) \delta(\xi - Q_j^{(B)}),$$

astfel încât expresia mediei, după inversarea integralelor devine

$$\begin{aligned} \langle F(Q_j) \rangle &= \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B \int_{-\infty}^{\infty} d\xi F(\xi) \delta(\xi - Q_j^{(B)}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi F(\xi) \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B \delta(\xi - Q_j^{(B)}); \end{aligned}$$

se observă că s-a exprimat media mărimii $F(Q_j)$ ca o integrală peste toate valorile reale ξ ale mărimii Q_j , adică media este de forma

$$\langle F(Q_j) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi F(\xi) \mathcal{P}_{Q_j}(\xi), \quad (5.1)$$

unde $\mathcal{P}_{Q_j}(\xi)$ este *densitatea de probabilitate de apariție a mărimii Q_j* , având expresia

$$\mathcal{P}_{Q_j}(\xi) = \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B \delta(\xi - Q_j^{(B)}). \quad (5.2)$$

Cazul sistemului cuantic se tratează în mod analog cazului clasic: în această situație $F(Q_j) = F(\hat{Q}_j)$ este o funcție de un operator, astfel încât media acestei mărimi (calculată cu ansamblul statistic generalizat) este

$$\langle F(Q_j) \rangle = \sum_{B'} \text{Sp}_B \{ \hat{\rho}_B \cdot F(\hat{Q}_j^{(B)}) \}.$$

Pentru a prelucra expresia mediei se consideră ecuația cu valori proprii a restricției operatorului $\hat{Q}_j^{(B)}$ în spațiul Hilbert \mathfrak{H}_B :

$$\hat{Q}_j^{(B)} \psi_{\alpha}^{(B)}(\mathbf{q}) = q_{j,\alpha}^{(B)} \psi_{\alpha}^{(B)}(\mathbf{q});$$

atunci, se efectuează urma $\text{Sp}_B\{\dots\}$ în baza proprie $\{\psi_\alpha^{(B)}(\mathbf{q})\}_\alpha$:

$$\begin{aligned} \text{Sp}_B\{\hat{\rho}_B \cdot F(\hat{Q}_j^{(B)})\} &= \sum_\alpha^{(B)} \left(\psi_\alpha^{(B)}, \hat{\rho}_B \cdot F(\hat{Q}_j^{(B)}) \psi_\alpha^{(B)} \right) = \sum_\alpha^{(B)} F(q_{j,\alpha}^{(B)}) \left(\psi_\alpha^{(B)}, \hat{\rho}_B \psi_\alpha^{(B)} \right) \\ &\equiv \sum_\alpha^{(B)} F(q_{j,\alpha}^{(B)}) \rho_{\alpha,\alpha}^{(B)}, \end{aligned}$$

iar expresia mediei devine

$$\langle F(Q_j) \rangle = \int_B \sum_\alpha^{(B)} F(q_{j,\alpha}^{(B)}) \rho_{\alpha,\alpha}^{(B)}.$$

în continuare se procedează în mod similar cazului clasic și se introduce în mod formal o integrare pe axa reală

$$F(q_{j,\alpha}^{(B)}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi F(\xi) \delta(\xi - q_{j,\alpha}^{(B)}),$$

astfel încât expresia mediei, după inversarea integralelor devine

$$\langle F(Q_j) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi F(\xi) \int_{B'} \sum_\alpha^{(B)} \rho_{\alpha,\alpha}^{(B)} \delta(\xi - q_{j,\alpha}^{(B)});$$

se observă că s-a exprimat media mărimii $F(Q_j)$ ca o integrală peste toate valorile reale ξ ale mărimii Q_j , adică media este de forma

$$\langle F(Q_j) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi F(\xi) \mathcal{P}_{Q_j}(\xi), \quad (5.3)$$

unde $\mathcal{P}_{Q_j}(\xi)$ este *densitatea de probabilitate de apariție a mărimii Q_j* , având expresia

$$\mathcal{P}_{Q_j}(\xi) = \int_{B'} \sum_\alpha^{(B)} \rho_{\alpha,\alpha}^{(B)} \delta(\xi - q_{j,\alpha}^{(B)}). \quad (5.4)$$

Exprimare comună clasică și cuantică se obține observând că expresia mediei clasice (5.1) și expresia mediei cuantice (5.3) sunt formal identice, adică în ambele cazuri media mărimii $F(Q_j)$ este

$$\langle F(Q_j) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi F(\xi) \mathcal{P}_{Q_j}(\xi), \quad (5.5a)$$

unde densitatea de probabilitate pentru apariția mărimii aleatoare Q_j este dată de relațiile (5.2) - în cazul clasic, respectiv (5.4) - în cazul cuantic:

$$\mathcal{P}_{Q_j}(\xi) \equiv \begin{cases} \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B \delta(\xi - Q_j^{(B)}) & \text{(clasic)}, \\ \int_{B'} \sum_\alpha^{(B)} \rho_{\alpha,\alpha}^{(B)} \delta(\xi - q_{j,\alpha}^{(B)}) & \text{(cuantic)}; \end{cases}$$

ambele expresii ale mediei se pot comasa într-o notație comună (formală), astfel încât densitatea de probabilitate pentru apariția mărimii aleatoare se scrie în forma

$$\mathcal{P}_{Q_j}(\xi) = \text{Tr} \{ \rho \delta(\xi - Q_j) \}. \quad (5.5b)$$

Expresia (5.5b) verifică condiția de normare, conform următoarelor egalități formale:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \mathcal{P}_{Q_j}(\xi) = \text{Tr} \left\{ \rho \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \delta(\xi - Q_j) \right\} = \text{Tr} \{ \rho \} = 1.$$

Pentru o mai bună înțelegere se vor prezenta demonstrațiile explicite corespunzătoare cazului clasic și respectiv cazului cuantic; în cazul clasic se obțin egalitățile:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \mathcal{P}_{Q_j}(\xi) = \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \delta(\xi - Q_j^{(B)}) = \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B = 1 ;$$

iar în cazul cuantic rezultă în mod analog:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \mathcal{P}_{Q_j}(\xi) = \sum_{B'} \sum_{\alpha}^{(B)} \rho_{\alpha, \alpha}^{(B)} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \delta(\xi - q_{j, \alpha}^{(B)}) = \sum_{B'} \sum_{\alpha}^{(B)} \rho_{\alpha, \alpha}^{(B)} = 1 ,$$

adică s-a verificat în mod explicit condiția de normare.

B. Determinarea funcției de distribuție a probabilității

Pentru a prelucra expresia formală a densității de probabilitate de apariție a valorilor mărimii Q_j , adică (5.5a), se utilizează metoda transformării Fourier

$$\mathcal{P}_{Q_j}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\xi\omega} \tilde{\mathcal{P}}_{Q_j}(\omega) , \quad (5.6a)$$

iar transformarea Fourier inversă este

$$\tilde{\mathcal{P}}_{Q_j}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-i\xi\omega} \mathcal{P}_{Q_j}(\xi) . \quad (5.6b)$$

Atunci, se utilizează expresia formală (5.5b) și se obține că transformata Fourier a densității de probabilitate se scrie ca o medie

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{P}}_{Q_j}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-i\xi\omega} \text{Tr} \{ \rho \delta(\xi - Q_j) \} = \text{Tr} \left\{ \rho \int_{-\infty}^{\infty} d\xi e^{-i\xi\omega} \delta(\xi - Q_j) \right\} \\ &= \text{Tr} \{ \rho e^{-iQ_j\omega} \} = \langle e^{-iQ_j\omega} \rangle ; \end{aligned}$$

dar funcție de distribuție clasică, respectiv operatorul statistic cuantic și suma de stare pentru ansamblul statistic generalizat au expresiile (formale)

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{\Xi} \exp \left\{ \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j \right\} , \\ \Xi &= \text{Tr} \left\{ \exp \left(\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j \right) \right\} , \end{aligned}$$

astfel încât transformata Fourier a densității de probabilitate se poate scrie ca raport de sume de stare generalizate

$$\tilde{\mathcal{P}}_{Q_j}(\omega) = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \{ e^{\sum_{i=0}^n \lambda_i Q_i - iQ_j\omega} \} = \frac{\Xi(\{\lambda\}', \lambda_j - i\omega; \{X\})}{\Xi(\{\lambda\}', \lambda_j; \{X\})} ,$$

unde s-au utilizat următoarele notații condensate:

- $\{\lambda\}' \equiv \{\lambda_0, \dots, \lambda_{j-1}, \lambda_{j+1}, \dots, \lambda_n\}$ este setul parametrilor intensivi (entropici) pe gradele de libertate termodinamice la care frontiera dintre sistem și rezervor este permeabilă, cu excepția gradului de libertate corespunzător mărimii discutate Q_j ,

- $\{X\} \equiv \{X_{n+1}, \dots, X_r\}$ sunt parametrii extensivi corespunzători gradelor de libertate termodinamice la care frontiera dintre sistem și rezervor este impermeabilă.

La limita termodinamică logaritmul sumei de stare este egal cu potențialul entropic adiționalizat, astfel încât suma de stare se scrie în forma

$$\Xi(\{\lambda\}, \{X\}) \stackrel{\text{LT}}{=} e^{\overline{\mathcal{S}}_F(\{\lambda\}, \{X\})/k_B} ,$$

iar transformata Fourier a densității de probabilitate devine

$$\tilde{\mathcal{P}}_{Q_j}(\omega) = e^{\overline{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}(\{\lambda\}', \lambda_j - i\omega; \{X\})/k_B - \overline{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}(\{\lambda\}', \lambda_j; \{X\})/k_B};$$

în continuare se dezvoltă în serie Taylor exponentul (în raport cu deviația variabilei λ_j) și se utilizează forma diferențială a potențialului (pentru a exprima derivatele sale prin ecuații termodinamice de stare):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{k_B} \overline{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}(\{\lambda\}', \lambda_j - i\omega; \{X\}) - \frac{1}{k_B} \overline{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}(\{\lambda\}', \lambda_j; \{X\}) \\ &= \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \frac{\overline{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}}{k_B} \Big|_{\{\lambda\}, \{X\}} (-i\omega) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \lambda_j^2} \frac{\overline{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}}{k_B} \Big|_{\{\lambda\}, \{X\}} (-i\omega)^2 + \dots \\ &= X_j \cdot (-i\omega) + \frac{1}{2} \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j} (-i\omega)^2 + \dots \end{aligned}$$

atunci, neglijând termenii de ordin superior, deoarece potențialul $\overline{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}$ este o funcție lent variabilă, se poate scrie

$$\tilde{\mathcal{P}}_{Q_j}(\omega) \underset{\text{LT}}{\approx} \exp\left(-iX_j\omega - \frac{1}{2} \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j} \omega^2\right).$$

Densitatea de probabilitate $\mathcal{P}_{Q_j}(\xi)$ se obține cu ajutorul rezultatului precedent, prin efectuarea transformării Fourier inverse (5.6a)

$$\mathcal{P}_{Q_j}(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\xi\omega} \tilde{\mathcal{P}}_{Q_j}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-\frac{1}{2} \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j} \omega^2 + i(\xi - X_j)\omega};$$

dar ultima integrală este de tipul Poisson traslată, care este discutată în Anexa A:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2 + bx} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{b^2/(4a)}, \quad (a > 0)$$

[a se vedea relația (A.4)]. În cazul studiat coeficientul termenului de ordinul 2 este pozitiv, deoarece

$$\frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j} = \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} \frac{\overline{\mathcal{S}}_{\mathbf{F}}}{k_B} = \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \lambda^2} = \langle (\Delta Q)^2 \rangle > 0,$$

astfel încât integrala este convergentă și se obține pentru densitatea de probabilitate de apariție a mărimii extensive fluctuante Q_j expresia

$$\mathcal{P}_{Q_j}(\xi) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi}{\frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j}}} \exp\left\{\frac{[i(\xi - X_j)]^2}{4 \frac{1}{2} \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j}}\right\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j}}} \exp\left[-\frac{(\xi - X_j)^2}{2 \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j}}\right]. \quad (5.7)$$

Se observă că funcția de distribuție pentru probabilitatea de apariție a mărimii observabile extensive este o funcție de distribuție gaussiană 1-dimensională. În Secțiunea A.3 din Anexa A este discutată, din punct de vedere matematic, distribuția de probabilitate gaussiană, care în cazul 1-dimensional are funcția de distribuție (A.7)

$$\mathcal{P}(x) = \sqrt{\frac{a}{2\pi}} e^{-\frac{a}{2}(x-b)^2},$$

iar valoarea medie și abaterea pătratică medie ale variabilei aleatoare au expresiile (A.9) (A.10):

$$\langle x \rangle = b \quad \& \quad \langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{1}{a}.$$

Atunci, utilizând rezultatele generale ale distribuției de probabilitate gaussiene, se obține că valoarea medie a observabilei Q_j este: $\langle Q_j \rangle = X_j$, adică se confirmă ipoteza inițială, iar abaterea pătratică medie a observabilei este

$$\langle (\Delta Q_j)^2 \rangle = \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j},$$

care este echivalentă cu relația (3.19).

C. Exemple

Se vor particulariza rezultatele generale precedente pentru cele mai importante ansambluri statistice, adică ansamblul statistic canonic și ansamblul statistic grand-canonic.

Cazul canonic implică o singură mărime ale cărei fluctuații sunt determinate de rezervor: *energia*; atunci parametrii extensiv și intensiv conjugați corespund gradului de libertate termic:

$$Q_j = E \quad \& \quad \lambda_j = -\beta .$$

În aceste condiții se obține pentru abaterea pătratică medie a energiei (în condiții canonice) expresia

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_{\text{can}} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial (-\beta)} \Big|_{LT} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{N, V, \dots} = k_B T^2 C_{V, N} ,$$

care este identică cu rezultatul (2.22), obținut prin metode elementare.

Cazul grand-canonic (1 specie de micro-sisteme) implică 2 mărimi ale căror fluctuații sunt determinate de rezervor: *energia* și *numărul de micro-sisteme*.

Pentru gradul de libertate termic, parametrii extensiv și intensiv conjugați sunt:

$$Q_j = E \quad \& \quad \lambda_j = -\beta ;$$

atunci, se obține pentru abaterea pătratică medie a energiei (în condiții grand-canonic) expresia

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_{\text{g-can}} = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial (-\beta)} \Big|_{LT} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu, V, \dots} ,$$

care este identică cu rezultatul (2.40a), obținut prin metode elementare¹.

Pentru gradul de libertate chimic, parametrii extensiv și intensiv conjugați sunt:

$$Q_j = N \quad \& \quad \lambda_j = \beta \mu ;$$

atunci, se obține pentru abaterea pătratică medie a numărului de micro-sisteme (în condiții grand-canonic) expresia

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle_{\text{g-can}} = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial (\beta \mu)} \Big|_{LT} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\beta \mu, V, \dots} ,$$

care este identică cu rezultatul (2.40b), obținut prin metode elementare².

5.3 Distribuția de probabilitate pentru ansamblul mărimilor fluctuante

A. Definirea probabilității de apariție

Se vor generaliza raționamentele și rezultatele anterioare în cazul când se consideră setul mărimilor extensive aleatoare la care frontiera dintre sistem și rezervor este permeabilă: $\{Q_0, Q_1, \dots, Q_n\} \equiv \{Q\}$; aceste mărimi sunt observabile dinamice sau mărimi scalare și fiecare dintre aceste mărimi poate avea o valoare reală (se va nota ξ_j una dintre valorile reale pe care le poate avea mărimea Q_j). În plus se va considera o funcție reală și derivabilă $F(Q_0, Q_1, \dots, Q_n) \equiv F(\{Q\})$ care depinde de setul acestor mărimi extensive aleatoare.

Se vor deduce expresiile formale ale densităților de probabilitate pentru aparițiile diferitelor valori ale funcției $F(\{Q\})$, atât în cazul unui sistem clasic, cât și în cazul unui sistem cuantic (în mod similar discuției din secțiunea precedentă).

¹Spre deosebire de cazul canonic, derivata energiei interne nu se reduce la o capacitate calorică simplă, ci prin efectuarea unor operații laborioase (pentru a trece de la exprimarea entropică la o exprimare energetică) se obține o expresie termodinamică relativ complicată.

²Derivata precedentă se poate transforma într-o combinație de coeficienți termodinamici, dar expresia obținută nu este relevantă.

Cazul sistemului clasic atunci $F(\{Q\})$ este o funcție de coordonatele canonice, astfel încât media acestei mărimi (calculată cu ansamblul statistic generalizat) este

$$\langle F(\{Q\}) \rangle = \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B F(\{Q^{(B)}\});$$

se introduc, în mod formal, integrări pe axa reală pentru fiecare mărime aleatoare

$$\begin{aligned} F(\{Q\}) &= F(Q_0, Q_1, \dots, Q_n) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n F(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) \delta(\xi_0 - Q_0^{(B)}) \delta(\xi_1 - Q_1^{(B)}) \cdots \delta(\xi_n - Q_n^{(B)}), \end{aligned}$$

astfel încât expresia mediei, după inversarea integralelor devine

$$\begin{aligned} \langle F(\{Q\}) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n F(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) \\ &\quad \times \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B \delta(\xi_0 - Q_0^{(B)}) \delta(\xi_1 - Q_1^{(B)}) \cdots \delta(\xi_n - Q_n^{(B)}); \end{aligned}$$

se observă că s-a exprimat media mărimii $F(\{Q\})$ ca o integrală multiplă peste toate valorile reale $\{\xi\}$ ale mărimilor aleatoare $\{Q\}$, adică media este de forma

$$\langle F(\{Q\}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n F(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) \mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n), \quad (5.8a)$$

unde $\mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi)$ este densitatea de probabilitate de apariție a setului de mărimi $\{Q_0, Q_1, \dots, Q_n\}$, având expresia

$$\mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) = \int_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B \prod_{j=0}^n \delta(\xi_j - Q_j^{(B)}). \quad (5.8b)$$

Cazul sistemului cuantic se tratează în mod analog cazului clasic; în această situație $F(\{Q\}) = F(\hat{Q}_0, \hat{Q}_1, \dots, \hat{Q}_n)$ este o funcție de un set de operatori (reciproc compatibili), astfel încât media acestei mărimi (calculată cu ansamblul statistic generalizat) este

$$\langle F(\{Q\}) \rangle = \int_{B'} \text{Sp}_B \{ \hat{\rho}_B \cdot F(\hat{Q}_0^{(B)}, \hat{Q}_1^{(B)}, \dots, \hat{Q}_n^{(B)}) \}.$$

Pentru a prelucra expresia mediei se consideră ecuațiile cu valori proprii ale restricțiilor operatorilor $\{\hat{Q}_j\}_{j=0,1,\dots,n}$ în spațiul Hilbert \mathfrak{H}_B :

$$\hat{Q}_j^{(B)} \psi_\alpha^{(B)}(\mathbf{q}) = q_{j,\alpha}^{(B)} \psi_\alpha^{(B)}(\mathbf{q})$$

(pentru concizia exprimării s-a notat " α " setul indicilor de stare pentru stările proprii comune acestor operatori); atunci, se efectuează urma $\text{Sp}_B \{ \dots \}$ în baza proprie $\{ \psi_\alpha^{(B)}(\mathbf{q}) \}_\alpha$:

$$\begin{aligned} \text{Sp}_B \{ \hat{\rho}_B \cdot F(\hat{Q}_0^{(B)}, \hat{Q}_1^{(B)}, \dots, \hat{Q}_n^{(B)}) \} &= \sum_{\alpha}^{(B)} \left(\psi_\alpha^{(B)}, \hat{\rho}_B \cdot F(\hat{Q}_0^{(B)}, \hat{Q}_1^{(B)}, \dots, \hat{Q}_n^{(B)}) \psi_\alpha^{(B)} \right) \\ &= \sum_{\alpha}^{(B)} F(q_{0,\alpha}^{(B)}, q_{1,\alpha}^{(B)}, \dots, q_{n,\alpha}^{(B)}) \left(\psi_\alpha^{(B)}, \hat{\rho}_B \psi_\alpha^{(B)} \right) \\ &\equiv \sum_{\alpha}^{(B)} F(q_{0,\alpha}^{(B)}, q_{1,\alpha}^{(B)}, \dots, q_{n,\alpha}^{(B)}) \rho_{\alpha,\alpha}^{(B)}, \end{aligned}$$

iar expresia mediei devine

$$\langle F(\{Q\}) \rangle = \int_{B'} \sum_{\alpha}^{(B)} F(q_{0,\alpha}^{(B)}, q_{1,\alpha}^{(B)}, \dots, q_{n,\alpha}^{(B)}) \rho_{\alpha,\alpha}^{(B)};$$

în continuare se procedează în mod similar cazului clasic și se introduce în mod formal o integrare multiplă (de ordinul $n + 1$) pe axele reale

$$\begin{aligned} F(\{Q\}) &= F(Q_0, Q_1, \dots, Q_n) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n F(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) \\ &\quad \times \delta(\xi_0 - q_{0,\alpha}^{(B)}) \delta(\xi_1 - q_{1,\alpha}^{(B)}) \cdots \delta(\xi_n - q_{n,\alpha}^{(B)}), \end{aligned}$$

astfel încât expresia mediei, după inversarea integralelor devine

$$\begin{aligned} \langle F(\{Q\}) \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n F(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) \\ &\quad \times \sum_{B'} \sum_{\alpha}^{(B)} \rho_{\alpha,\alpha}^{(B)} \delta(\xi_0 - q_{0,\alpha}^{(B)}) \delta(\xi_1 - q_{1,\alpha}^{(B)}) \cdots \delta(\xi_n - q_{n,\alpha}^{(B)}); \end{aligned}$$

se observă că s-a exprimat media mărimii $F(\{Q\})$ ca o integrală peste toate valorile reale $\{\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n\}$ ale setului de mărimi aleatoare $\{Q_0, Q_1, \dots, Q_n\}$, adică media este de forma

$$\langle F(\{Q\}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n F(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) \mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n), \quad (5.9a)$$

unde $\mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n)$ este *densitatea de probabilitate de apariție a setului de mărimi $\{Q\}$* , având expresia

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) &= \sum_{B'} \sum_{\alpha}^{(B)} \rho_{\alpha,\alpha}^{(B)} \prod_{j=0}^n \delta(\xi_j - q_{j,\alpha}^{(B)}) \\ &= \sum_{B'} \sum_{\alpha}^{(B)} \left(\psi_{\alpha}^{(B)}, \hat{\rho}_B \cdot \prod_{j=0}^n \delta(\xi_j \hat{1} - \hat{Q}_j^{(B)}) \psi_{\alpha}^{(B)} \right) \\ &= \sum_{B'} \text{Sp}_B \left\{ \hat{\rho}_B \cdot \prod_{j=0}^n \delta(\xi_j \hat{1} - \hat{Q}_j^{(B)}) \right\}. \end{aligned} \quad (5.9b)$$

Exprimare comună clasică și cuantică se obține observând că expresia mediei clasice (5.8a) și expresia mediei cuantice (5.9a) sunt formal identice, adică în ambele cazuri media mărimii $F(Q_j)$ este

$$\langle F(\{Q\}) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n F(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) \mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n), \quad (5.10a)$$

unde densitatea de probabilitate pentru apariția mărimii aleatoare Q_j este dată de relațiile (5.8b) - în cazul clasic, respectiv (5.9b) - în cazul cuantic:

$$\mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) \equiv \begin{cases} \sum_{B'} \int_{\mathcal{X}_B} d\Gamma_B \rho_B \prod_{j=0}^n \delta(\xi_j - Q_j^{(B)}) & \text{(clasic)}, \\ \sum_{B'} \text{Sp}_B \left\{ \hat{\rho}_B \cdot \prod_{j=0}^n \delta(\xi_j \hat{1} - \hat{Q}_j^{(B)}) \right\} & \text{(cuantic)}; \end{cases}$$

ambele expresii ale mediei se pot comasa într-o notație comună (formală), astfel încât densitatea de probabilitate pentru apariția mărimii aleatoare se scrie în forma

$$\mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) = \text{Tr} \left\{ \rho \prod_{j=0}^n \delta(\xi_j - Q_j) \right\}. \quad (5.10b)$$

Se observă că expresia (5.10b) verifică condiția de normare, conform următoarelor egalități formale:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n \mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) = \text{Tr} \left\{ \rho \prod_{j=0}^n \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_j \delta(\xi_j - Q_j) \right\} = \text{Tr} \{ \rho \} = 1.$$

B. Determinarea funcției de distribuție a probabilității

Se procedează analog cazului uni-variabilă, discutat în secțiunea precedentă, adică se utilizează transformarea Fourier $(n + 1)$ -dimensională; astfel transformata Fourier a funcției de distribuție a probabilității $\tilde{\mathcal{P}}_{\{Q\}}(\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_n)$ este definită prin relația

$$\mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_1}{2\pi} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_n}{2\pi} e^{i \sum_{j=0}^n \xi_j \omega_j} \tilde{\mathcal{P}}_{\{Q\}}(\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_n), \quad (5.11a)$$

iar transformarea Fourier inversă este

$$\tilde{\mathcal{P}}_{\{Q\}}(\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n e^{-i \sum_{j=0}^n \xi_j \omega_j} \mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n). \quad (5.11b)$$

Atunci, se utilizează expresia formală (5.10b) și se obține că transformata Fourier a densității de probabilitate se scrie ca o medie

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{P}}_{\{Q\}}(\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_n) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_n e^{-i \sum_{j=0}^n \xi_j \omega_j} \text{Tr} \left\{ \rho \prod_{j=0}^n \delta(\xi_j - Q_j) \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \rho \prod_{j=0}^n e^{-i \xi_j \omega_j} \delta(\xi_j - Q_j) \right\} = \text{Tr} \left\{ \rho e^{-i \sum_{j=0}^n \xi_j \omega_j} \right\} = \left\langle e^{-i \sum_{j=0}^n \xi_j \omega_j} \right\rangle; \end{aligned}$$

dar funcția de distribuție clasică, respectiv operatorul statistic cuantic și suma de stare pentru ansamblul statistic generalizat au expresiile (formale)

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{\Xi} \exp \left\{ \sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j \right\}, \\ \Xi(\{\lambda\}, \{X\}) &= \text{Tr} \left\{ \exp \left(\sum_{j=0}^n \lambda_j Q_j \right) \right\}, \end{aligned}$$

unde pentru suma de stare s-au utilizat următoarele notații condensate:

$\{\lambda\} \equiv \{\lambda_0, \dots, \lambda_n\}$ este setul parametrilor intensivi (entropici) pe gradele de libertate termodinamice la care frontiera dintre sistem și rezervor este permeabilă,

$\{X\} \equiv \{X_{n+1}, \dots, X_r\}$ sunt parametrii extensivi corespunzători gradelor de libertate termodinamice la care frontiera dintre sistem și rezervor este impermeabilă.

Atunci, utilizând expresia formală a funcției de distribuție clasică (respectiv a operatorului statistic cuantic) și a sumei de stare, transformata Fourier a densității de probabilitate se poate scrie ca raport de sume de stare generalizate

$$\tilde{\mathcal{P}}_{\{Q\}}(\{\omega\}) = \frac{1}{\Xi(\{\lambda\}, \{X\})} \text{Tr} \left\{ e^{\sum_{j=0}^n (\lambda_j - i\omega_j) Q_j} \right\} = \frac{\Xi(\{\lambda_j - i\omega_j\}, \{X\})}{\Xi(\{\lambda\}, \{X\})}.$$

La limita termodinamică logaritmul sumei de stare este egal cu potențialul entropic adimensionalizat, astfel încât suma de stare se scrie în forma

$$\Xi(\{\lambda\}, \{X\}) \stackrel{\text{LT}}{=} e^{\bar{S}_{\mathbf{F}}(\{\lambda\}, \{X\})/k_B},$$

iar transformata Fourier a densității de probabilitate devine

$$\tilde{\mathcal{P}}_{\{Q\}}(\{\omega\}) = e^{\bar{S}_{\mathbf{F}}(\{\lambda - i\omega\}, \{X\})/k_B - \bar{S}_{\mathbf{F}}(\{\lambda\}, \{X\})/k_B};$$

în continuare se dezvoltă în serie Taylor exponentul (în raport cu deviațiile variabilelor $\{\lambda_j\}_{j=0,1,\dots,n}$) și se utilizează forma diferențială a potențialului (pentru a exprima derivatele

sale prin ecuații termodinamice de stare):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{k_B} \overline{S}_F(\{\lambda - i\omega\}, \{X\}) - \frac{1}{k_B} \overline{S}_F(\{\lambda\}, \{X\}) \\ &= \sum_{j=0}^n \frac{\partial}{\partial \lambda_j} \frac{\overline{S}_F}{k_B} \Big|_{\{\lambda\}, \{X\}} (-i\omega_j) + \frac{1}{2} \sum_{j,l}^{0,n} \frac{\partial^2}{\partial \lambda_j \partial \lambda_l} \frac{\overline{S}_F}{k_B} \Big|_{\{\lambda\}, \{X\}} (-i\omega_j)(-i\omega_l) + \dots \\ &= \sum_{j=0}^n X_j \cdot (-i\omega) + \frac{1}{2} \sum_{j,l}^{0,n} \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_l} (-i\omega_j)(-i\omega_l) + \dots \end{aligned}$$

atunci, neglijând termenii de ordin superior, deoarece potențialul \overline{S}_F este o funcție lent variabilă, rezultă

$$\tilde{\mathcal{P}}_{\{Q\}}(\{\omega\}) \underset{\text{LT}}{\approx} \exp \left(-i \sum_{j=0}^n X_j \omega_j - \frac{1}{2} \sum_{j,l}^{1,n} \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j} \omega_j \omega_l \right). \quad (5.12)$$

Densitatea de probabilitate $\mathcal{P}_{\{Q\}}(\{\xi\})$ se obține cu ajutorul rezultatului precedent, prin efectuarea transformării Fourier inverse (5.11a)

$$\begin{aligned} & \mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_1}{2\pi} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_n}{2\pi} e^{i \sum_{j=0}^n \xi_j \omega_j} \tilde{\mathcal{P}}_{\{Q\}}(\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_n) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{n+1}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_0 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_n \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{j,l}^{0,n} \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_j} \omega_j \omega_l - i \sum_{j=0}^n (\xi_j - X_j) \omega_j \right\}. \end{aligned}$$

dar ultima integrală este o integrală gaussiană traslatată, care este discutată în Anexa A, având expresia (A.6b):

$$\begin{aligned} J_n(\check{\alpha}, \check{\gamma}) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \gamma_i x_i} \stackrel{\text{not}}{=} \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{x} e^{-\frac{1}{2} \vec{x} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{x} + \check{\gamma} \cdot \vec{x}} \\ &= \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det |\check{\alpha}|}} e^{\frac{1}{2} \check{\gamma} \cdot \check{\alpha}^{-1} \cdot \check{\gamma}} = \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det |\check{\alpha}|}} e^{\frac{1}{2} \sum_{i,l}^{1,n} (\alpha^{-1})_{il} \gamma_i \gamma_l}. \end{aligned}$$

În cazul studiat trebuie făcute următoarele adaptări ale expresiilor generale:

- i. numărul de variabile este $n \rightarrow (n+1)$;
- ii. variabila (vectorială de integrare) este $\vec{x} \rightarrow \{\omega_0, \dots, \omega_n\}$;
- iii. parametrul vectorial este $\check{\gamma} \rightarrow \{i(\xi_0 - X_0), \dots, i(\xi_n - X_n)\}$;
- iv. matricea caracteristică este

$$\check{\alpha} \rightarrow \left[\frac{\partial X_j}{\partial \lambda_l} \right]_{j,l=0,\dots,n} = \left[\frac{\partial^2}{\partial \lambda_j \partial \lambda_l} \frac{\overline{S}}{k_B} \right]_{j,l=0,\dots,n} \stackrel{\text{not}}{=} \check{M}.$$

Atunci densitatea de probabilitate de apariție a setului de mărimi aleatoare are expresia

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{\{Q\}}(\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_n) &= \frac{1}{(2\pi)^{n+1}} \sqrt{\frac{(2\pi)^{n+1}}{\det |\check{M}|}} e^{\frac{1}{2} \sum_{j,l}^{0,n} (M^{-1})_{jl} i(\xi_j - X_j) i(\xi_l - X_l)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^{n+1} \det |\check{M}|}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{j,l}^{0,n} (M^{-1})_{jl} (\xi_j - X_j)(\xi_l - X_l) \right]. \quad (5.13) \end{aligned}$$

C. Consecințe ale legii de distribuție a probabilității

Din expresia (5.13) rezultă că $\mathcal{P}_{\{Q\}}(\{\xi\})$ este descrisă de o lege de distribuție de probabilitate gaussiană $(n+1)$ -dimensională, care are matricea caracteristică \check{M}^{-1} .

În Secțiunea A.3 din Anexa A se discută distribuția gaussiană n -dimensională; pentru a adapta rezultatele distribuției de probabilitate gaussiene la situația studiată (fluctuațiile mărimilor termodinamice în ansamblul statistic generalizat) se vor lista cele mai importante proprietăți generale ale acestei distribuții de probabilitate.

i. Funcția de distribuție (densitatea de probabilitate pentru apariția variabilelor aleatoare) are expresia (A.12a)

$$\mathcal{P}(x_1, \dots, x_n) = C \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} (x_i - x_i^0)(x_j - x_j^0) \right],$$

unde $\check{\alpha} \equiv [\alpha_{ij}]_{i,j=1,\dots,n}$ este *matricea caracteristică a distribuției* (care este o matrice pătratică de ordinul n , simetrică, pozitiv definită și nesingulară), $\{x_1^0, \dots, x_n^0\}$ sunt parametri specifici (care sunt numere reale) și C este *constantă de normare*, care are expresia (A.13)

$$C = \sqrt{\frac{\det |\check{\alpha}|}{(2\pi)^n}} = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^n \det |\check{\alpha}^{-1}|}}.$$

ii. Se introduc următoarele mărimi auxiliare:

- fluctuația unei mărimi aleatoare primare $\Delta x_i = x_i - \langle x_i \rangle$;

- funcția caracteristică a distribuției este funcția de la exponentul densității de probabilitate, având expresia (A.12b): $\Theta(\{x\}) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} (x_i - x_i^0)(x_j - x_j^0)$;

mărimile fluctuante conjugate variabilelor aleatoare se definesc prin relațiile (A.15)

$$y_j \equiv -\frac{\partial \Theta}{\partial x_j}, \quad (j = 1, \dots, n).$$

iii. Mediile variabilelor aleatoare sunt egale cu parametrii specifici, conform relației (A.14), iar mediile mărimilor fluctuante conjugate sunt nule, conform relației (A.18):

$$\begin{cases} \langle x_i \rangle = x_i^0, \\ \langle y_i \rangle = 0. \end{cases}$$

iv. Corelațiile fluctuațiilor variabilelor aleatoare și ale mărimilor conjugate sunt date de relațiile (A.19), (A.21) și (A.22):

$$\begin{cases} \langle \Delta x_i \cdot y_j \rangle = \delta_{ij}, \\ \langle \Delta x_i \cdot \Delta x_j \rangle = (\alpha^{-1})_{ij}, \\ \langle y_i \cdot y_j \rangle = \alpha_{ij}; \end{cases} \quad (i, j = 1, \dots, n).$$

v. Între fluctuațiile variabilelor aleatoare și mărimile conjugate sunt relații liniare având coeficienți matricea caracteristică, respectiv inversa acestei matrici, conform relațiilor (A.16):

$$y_i = \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \Delta x_j \quad \iff \quad \Delta x_j = \sum_{i=1}^n (\alpha^{-1})_{ji} y_i.$$

vi. Funcția caracteristică a distribuției se poate exprima în 3 moduri diferite, conform relațiilor (A.17):

$$\Theta = \frac{-1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} \Delta x_i \Delta x_j = \frac{-1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} (\alpha^{-1})_{ij} y_i y_j = \frac{-1}{2} \sum_{j=1}^n y_j \Delta x_j,$$

adică funcția caracteristică distribuției se exprimă fie ca formă pătratică în fluctuațiile variabilelor aleatoare (coeficienții fiind elementele matricii caracteristice), fie ca o formă pătratică în mărimile conjugate (coeficienții fiind elementele inversei matricii caracteristice), fie ca o formă bi-lineară în fluctuațiile variabilelor aleatoare și mărimile conjugate acestora.

Matricea caracteristică a distribuției gaussiene corespunzătoare fluctuațiilor mărimilor extensive ale ansamblului statistic generalizat este *inversa hessienei parțiale a potențialului*

termodinamic entropic (adimensionalizat) în raport cu parametrii intensivi (entropici) conjugați parametrilor extensivi fluctuanți, adică \check{M}^{-1} , unde \check{M} are elementele de matrice

$$M_{jl} = \frac{\partial X_j}{\partial \lambda_l} = \frac{\partial^2}{\partial \lambda_j \partial \lambda_l} \frac{\bar{S}_F}{k_B}(\{\lambda\}, \{X\}). \quad (5.14)$$

Din definiție rezultă următoarele proprietăți ale matricilor \check{M} și \check{M}^{-1} .

1. Matricea \check{M} este simetrică, adică $M_{jl} = M_{ij}$; în consecință, matricea inversă este de asemenea simetrică, adică $(M^{-1})_{jl} = (M^{-1})_{ij}$.

2. Datorită faptului că potențialul termodinamic entropic \bar{S}_F este o funcție convexă în raport cu setul parametrilor intensivi $\{\lambda\}$, rezultă că hessiană corespunzătoare este o matrice pozitiv definită; atunci \check{M} și inversa acesteia \check{M}^{-1} sunt matrici pozitiv definite.

3. Elementele matricii inverse \check{M}^{-1} au expresia

$$(M^{-1})_{jl} = \left(\frac{\partial \lambda_l}{\partial X_j} \right)_{\{X\}'}, \quad (5.15)$$

unde $\{X\}' \equiv \{X_0, X_1, \dots, X_{j-1}, X_{j+1}, \dots, X_n\}$ este setul parametrilor extensivi fără variabila de derivare X_j ; adică elementele de matrice sunt egale cu derivatele parametrilor intensivi în raport cu parametrii extensivi, derivările fiind efectuate în reprezentarea termodinamică fundamentală (când variabilele sunt numai parametri extensivi).

Pentru a justifica relația (5.15) se consideră un set constituit din n funcții dependente fiecare de n variabile:

$$y_i = f_i(x_1, \dots, x_n), \quad (i = 1, \dots, n);$$

considerând că jacobianul acestor funcții este nenul, atunci relațiile precedente se pot inversa rezultând setul funcțiilor inverse:

$$x_j = g_j(y_1, \dots, y_n), \quad (j = 1, \dots, n).$$

Dacă se diferențiază formal cele două seturi de funcții, se obțin relațiile

$$\begin{aligned} dy_i &= \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} dx_j \equiv \sum_{j=1}^n A_{ij} dx_j, \quad (i = 1, \dots, n), \\ dx_j &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial g_j(\mathbf{y})}{\partial y_i} dy_i \equiv \sum_{i=1}^n B_{ji} dy_i, \quad (j = 1, \dots, n), \end{aligned}$$

unde $\check{A} \equiv [A_{ij}]_{i,j=1,\dots,n}$ este matricea jacobiană a setului de funcții $\{f_1(\mathbf{x}), \dots, f_n(\mathbf{x})\}$, iar unde $\check{B} \equiv [B_{ij}]_{i,j=1,\dots,n}$ este matricea jacobiană a setului de funcții $\{g_1(\mathbf{y}), \dots, g_n(\mathbf{y})\}$; pentru concizia exprimării se utilizează notația vectorială pentru variabile: $\mathbf{x} \equiv (x_1, \dots, x_n)$ și respectiv $\mathbf{y} \equiv (y_1, \dots, y_n)$, astfel încât formele diferențiale precedente se scriu în notație vectorial-matricială

$$\begin{aligned} d\mathbf{y} &= \check{A} \cdot d\mathbf{x} \quad \Rightarrow \quad d\mathbf{x} = \check{A}^{-1} \cdot d\mathbf{y}, \\ d\mathbf{x} &= \check{B} \cdot d\mathbf{y}; \end{aligned}$$

atunci, prin compararea celor două forme diferențiale rezultă $\check{A}^{-1} = \check{B}$, adică în mod explicit se obține

$$A_{ij} = \frac{\partial f_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} = \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_j} \right)_{\{x\}'}, \quad \Rightarrow \quad (A^{-1})_{ij} = \frac{\partial g_j(\mathbf{y})}{\partial y_i} = \left(\frac{\partial x_j}{\partial y_i} \right)_{\{y\}'},$$

astfel s-a justificat relația cerută. \square

4. Determinantul matricii caracteristice este egal cu jacobianul setului de parametrii extensivi în raport cu parametrii intensivi entropici conjugați pentru setul gradelor de libertate termodinamice la care frontiera dintre sistem și rezervor este permeabilă:

$$\det |\check{M}| = \begin{vmatrix} \frac{\partial X_0}{\partial \lambda_0} & \frac{\partial X_0}{\partial \lambda_n} \\ \vdots & \vdots \\ \frac{\partial X_n}{\partial \lambda_0} & \frac{\partial X_n}{\partial \lambda_n} \end{vmatrix} = \frac{\partial(X_0, \dots, X_n)}{\partial(\lambda_0, \dots, \lambda_n)}.$$

Prin utilizarea rezultatelor anterioare, parametrii funcției de distribuție a probabilității de apariție pentru setul mărimilor extensive aleatoare ale ansamblului statistic generalizat se exprimă numai cu ajutorul unor mărimi termodinamice, astfel încât relația (5.13) se rescrie în forma

$$P_{\{Q\}}(\{\xi\}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^{n+1} \frac{\partial(X_0, \dots, X_n)}{\partial(\lambda_0, \dots, \lambda_n)}}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{j,l}^{0,n} \left(\frac{\partial \lambda_l}{\partial X_j} \right) (\xi_j - X_j)(\xi_l - X_l) \right].$$

În continuare se vor adapta rezultatele generale ale distribuției gaussiene (prezentate anterior în mod succint) pentru caracterizarea fluctuațiilor din ansamblul statistic generalizat.

i. Fluctuațiile mărimilor extensive (față de valorile medii) sunt:

$$\Delta \xi_j \equiv \xi_j - \langle \xi_j \rangle = \xi_j - X_j. \quad (5.16)$$

ii. Funcția caracteristică a distribuției (exprimată prin fluctuațiile parametrilor extensivi) este

$$\Theta = \frac{-1}{2} \sum_{j,l}^{0,n} \left(\frac{\partial \lambda_l}{\partial X_j} \right)_{\{X\}} \Delta \xi_j \Delta \xi_l. \quad (5.17)$$

iii. Mărimile fluctuante conjugate parametrilor extensivi sunt

$$y_j = -\frac{\partial \Theta}{\partial \xi_j} = \sum_{l=0}^n \left(\frac{\partial \lambda_j}{\partial X_l} \right)_{\{X\}} \Delta \xi_l; \quad (5.18)$$

pe de altă parte, fluctuația unui parametru intensiv (la variații ale parametrilor extensivi care sunt permeabili prin frontiera dintre sistem și rezervor) este

$$\Delta \lambda_j = \sum_{l=0}^n \left(\frac{\partial \lambda_j}{\partial X_l} \right)_{\{X\}} (\xi_l - X_l) = \sum_{l=0}^n \left(\frac{\partial \lambda_j}{\partial X_l} \right)_{\{X\}} \Delta \xi_l,$$

de unde rezultă că mărimile fluctuante conjugate sunt egale cu fluctuațiile parametrilor extensivi (față de valorile medii):

$$y_j = \Delta \lambda_j, \quad (j = 0, 1, \dots, n). \quad (5.19)$$

iv. Funcția caracteristică a distribuției se poate exprima prin fluctuații ale mărimilor termodinamice

$$\Theta = -\frac{1}{2} \sum_{j=0}^n \Delta \lambda_j \cdot \Delta \xi_j, \quad (5.20)$$

iar densitatea de probabilitate devine

$$P_{\{Q\}} = C e^{-\frac{1}{2} \sum_{j=0}^n \Delta \lambda_j \cdot \Delta \xi_j}. \quad (5.21)$$

Pentru a obține expresii mai intuitive, este convenabil să se rescrie funcția caracteristică utilizând mărimi energetice; deoarece aproape de limita termodinamică fluctuațiile mărimilor aleatoare sunt foarte mici, se vor aproxima variațiile acestor mărimi cu diferențiale (adică $\Delta x \approx dx$). În aceste condiții mărimile care apar în relația (5.20) se rescriu astfel:

pentru gradul termic fluctuația parametrului intensiv se exprimă prin fluctuația de temperatură

$$\lambda_0 = -\beta = \frac{-1}{k_B T} \implies \Delta \lambda_0 = \frac{\Delta T}{k_B T^2},$$

iar fluctuația parametrului extensiv este fluctuația de energie $\Delta \xi_0 = \Delta E$;

pentru grade netermice fluctuațiile parametrilor intensivi implică atât fluctuații de temperatură, cât și fluctuații ale intensivilor energetici corespondenți

$$\lambda_j = \beta P_j = \frac{P_j}{k_B T} \implies \Delta \lambda_j = \frac{-\Delta T}{k_B T^2} P_j + \frac{\Delta P_j}{k_B T},$$

iar parametrii extensivi entropici coincid cu cei energetici (pentru a avea o exprimare prin mărimi termodinamice se va utiliza mărimea X_j , în locul variabilei aleatoare ξ_j), adică $\Delta\xi_j = \Delta X_j$.

Cu ajutorul relațiilor de conversie din mărimi entropice în mărimi energetice (care au fost scrise anterior) funcția caracteristică a distribuției de probabilitate devine

$$\begin{aligned}\Theta &= \frac{-1}{2} \left\{ \Delta\lambda_0 \cdot \Delta\xi_0 + \sum_{j=1}^n \Delta\lambda_j \cdot \Delta\xi_j \right\} \\ &= \frac{-1}{2} \left\{ \frac{\Delta T}{k_B T^2} \cdot \Delta E + \sum_{j=1}^n \left(\frac{-P_j \Delta T}{k_B T^2} + \frac{\Delta P_j}{k_B T} \right) \cdot \Delta X_j \right\} \\ &= \frac{-1}{2 k_B T} \left\{ \frac{\Delta T}{T} \left(\Delta E - \sum_{j=1}^n P_j \Delta X_j \right) + \sum_{j=1}^n \Delta P_j \cdot \Delta X_j \right\};\end{aligned}$$

dar prin asimilarea micilor fluctuații cu diferențiale, fluctuația de energie se poate exprima utilizând forma diferențială termodinamică fundamentală energetică

$$\Delta E = T \Delta S + \sum_{j=1}^n P_j \Delta X_j,$$

astfel încât funcția caracteristică a distribuției de probabilitate se exprimă prin fluctuațiile parametrilor termodinamici (intensivi și extensivi) energetici corespunzători gradelor de libertate la care frontiera dintre sistem și rezervor este permeabilă:

$$\Theta = \frac{-1}{2 k_B T} \left(\Delta T \cdot \Delta S + \sum_{j=1}^n \Delta P_j \cdot \Delta X_j \right), \quad (5.22)$$

iar densitatea de probabilitate corespunzătoare este

$$P_{\{Q\}} = C e^{\frac{-1}{2 k_B T} (\Delta T \cdot \Delta S + \sum_{j=1}^n \Delta P_j \cdot \Delta X_j)}, \quad (5.23)$$

iar aceasta este numită *formula Einstein - Landau*.

v. Funcțiile de corelație ale mărimilor aleatoare și ale conjugatelor acestora, exprimate entropic, sunt³:

$$\langle \Delta x_i \Delta y_j \rangle = \delta_{ij} \quad \Rightarrow \quad \langle \Delta X_i \Delta \lambda_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (5.24a)$$

$$\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = (\alpha^{-1})_{ij} \quad \Rightarrow \quad \langle \Delta X_i \Delta X_j \rangle = \left(\frac{\partial X_i}{\partial \lambda_j} \right)_{\{\lambda\}', \{X\}''}, \quad (5.24b)$$

$$\langle y_i y_j \rangle = \alpha_{ij} \quad \Rightarrow \quad \langle \Delta \lambda_i \Delta \lambda_j \rangle = \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial X_j} \right)_{\{\lambda\}', \{X\}''}. \quad (5.24c)$$

Se vor menționa următoarele observații generale asupra rezultatelor anterioare:

1. dacă se consideră funcția de corelație (5.24b) pentru indici egali ($i = j$), se obține abaterea pătratică medie a mărimii extensive care este *pozitivă*

$$\langle (\Delta X_i)^2 \rangle = \left(\frac{\partial X_i}{\partial \lambda_i} \right)_{\{\lambda\}', \{X\}''} > 0,$$

care este una dintre condițiile de stabilitate a echilibrului termodinamic (și una dintre condițiile de convexitate a potențialului termodinamic entropic în raport cu parametrii intensivi);

³Pentru concizia exprimării se vor utiliza următoarele notații:

$\{\lambda\}'$ este setul parametrilor intensivi (entropici) pe gradele termodinamice la care frontiera dintre sistem și rezervor este permeabilă, fără parametrul în raport cu care se face derivarea;

$\{X\}''$ este setul tuturor parametrilor extensivi pe gradele de libertate la care frontiera dintre sistem și rezervor este impermeabilă.

2. dacă se explicitează derivata parțială din membrul drept al relației (5.24b), se obține că fluctuațiile a două mărimi extensive au o corelație exprimabilă prin derivata secundă a logaritmului sumei de stare în raport cu intensivii entropici conjugați

$$\langle \Delta X_i \Delta X_j \rangle = \left(\frac{\partial X_i}{\partial \lambda_j} \right)_{\{\lambda\}', \{X\}''} = \frac{\partial^2 \bar{S}_F / k_B}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j},$$

care sunt identice cu rezultatele (3.19), deduse anterior prin metode simple;

3. relația (5.24a) pentru cazul când se aleg 2 grade de libertate termodinamice *diferite* (adică $i \neq j$), devine

$$\langle \Delta x_i y_j \rangle = 0 \quad \implies \quad \langle \Delta X_i \Delta \lambda_j \rangle = 0,$$

ceea ce arată că fluctuațiile *sunt necorelate* între parametrii intensivi și extensivi (entropici) care *nu sunt conjugați*;

4. rezultatele din această secțiune, care sunt condensate în formula Einstein - Landau, generalizează teoria elementară a fluctuațiilor ansamblului statistic generalizat, prezentată în Capitolul 3, arătând în plus că *pe gradele de libertate la care frontiera dintre sistem și rezervor este permeabilă, au fluctuații atât parametrii extensivi, cât și parametrii intensivi*.

Se vor particulariza rezultatele generale pentru cele mai simple ansambluri statistice cu mai multe grade de libertate termodinamice pe care există mărimi fluctuante, adică *ansamblul statistic isoterm-isobar și ansamblul statistic grand-canonic*⁴.

5.4 Cazuri particulare simple

A. Distribuția isoterm - isobară

În cazul ansamblului statistic isoterm-isobar, sistemul este în contact cu un rezervor termic și de volum (frontiera este dia-termă și mobilă):

$$\mathfrak{S} \bigcup_{E,V} \mathfrak{R}_{T,P};$$

în consecință, gradele de libertate termodinamice cu mărimi fluctuante sunt *gradul termic* și *gradul volumic*, astfel încât parametrii termodinamici (entropici intensivi și extensivi) interesați, pe gradele de libertate cu mărimi fluctuante, sunt:

$$\begin{array}{lll} \lambda_0 = -\beta & \& \xi_0 = E, \\ \lambda_1 = \beta \mathfrak{P} & \& \xi_1 = V. \end{array}$$

Potențialul termodinamic entropic natural (care este definit pentru rezervorul considerat) este transformata Legendre a entropiei pe gradele termic și volumic

$$\bar{S}_{\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}} = S - \frac{1}{T} U + \frac{\mathfrak{P}}{T} V \equiv \Phi,$$

care este numită *funcția Planck* și are următoarea formă diferențială

$$d \frac{\Phi}{k_B} = -U d\beta - V d(\beta \mathfrak{P}) - \beta \mu dN.$$

Funcția caracteristică a distribuției de probabilitate, obținută prin particularizarea expresiei (5.22), este în cazul isoterm-isobar

$$\Theta = \frac{-1}{2} \left[-\Delta \beta \cdot \Delta E - \Delta(\beta \mathfrak{P}) \cdot \Delta V \right] = \frac{-1}{2 k_B T} \left(\Delta T \cdot \Delta S - \Delta \mathfrak{P} \cdot \Delta V \right),$$

⁴ Ansamblul statistic micro-canonic nu are grade de libertate cu extensivi fluctuanți, iar ansamblul statistic canonic are un singur grad de libertate termodinamic cu mărimi fluctuante – gradul termic.

iar densitatea de probabilitate corespunzătoare este

$$\mathcal{P}_{E,V} = C e^{\frac{-1}{2k_B T} (\Delta T \cdot \Delta S - \Delta \mathfrak{P} \cdot \Delta V)} .$$

Pentru exprimarea funcțiilor de corelație prin mărimi termodinamice sunt necesari (în cazul ansamblului statistic isoterm-isobar) următorii coeficienți termodinamici:

- capacitatea calorică isocoră $C_{V,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$,
- capacitatea calorică isobară $C_{P,N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P},N}$,
- coeficientul de dilatare isobar $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\mathfrak{P},N}$,
- coeficientul de compresibilitate isoterm $\kappa_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \mathfrak{P}} \right)_{T,N}$.

Utilizând relațiile generale (5.24) și prelucrând apoi relațiile entropice pentru a avea exprimări prin coeficienți termodinamici simpli (care sunt definiți în reprezentări termodinamice energetice) se obțin următoarele expresii ale funcțiilor de corelație⁵.

i. funcțiile de corelație pentru parametrii extensivi (energie și volum):

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle &= - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\beta \mathfrak{P}, N} = k_B T^2 \left[C_{P,N} + \left(\frac{\mathfrak{P}}{T} \kappa_T - 2\alpha \right) \mathfrak{P} V \right], \\ \langle (\Delta V)^2 \rangle &= - \left(\frac{\partial V}{\partial (\beta \mathfrak{P})} \right)_{\beta, N} = k_B T \kappa_T V, \\ \langle \Delta E \cdot \Delta V \rangle &= - \left(\frac{\partial U}{\partial (\beta \mathfrak{P})} \right)_{\beta, N} = k_B T (T \alpha - \mathfrak{P} \kappa_T) V; \end{aligned}$$

ii. funcțiile de corelație pentru parametrii intensivi au expresii energetice complicate și fără relevanță, astfel că se vor prezenta numai expresiile entropice:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta \beta)^2 \rangle &= - \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{1}{k_B T^2 C_{V,N}}, \\ \langle (\Delta \beta \mathfrak{P})^2 \rangle &= - \left(\frac{\partial (\beta \mathfrak{P})}{\partial V} \right)_{U, N}, \\ \langle \Delta \beta \cdot \Delta (\beta \mathfrak{P}) \rangle &= - \left(\frac{\partial (\beta \mathfrak{P})}{\partial U} \right)_{V, N}; \end{aligned}$$

iii. funcțiile de corelație între parametri extensivi (energia și volumul) și parametri intensivi (în cazul energetic temperatura și presiunea) se obțin prin particularizarea expresiilor (5.24a)

$$\begin{aligned} \langle \Delta E \cdot \Delta \beta \rangle &= -1 & \implies & \langle \Delta E \cdot \Delta T \rangle = k_B T^2, \\ \langle \Delta E \cdot \Delta (\beta \mathfrak{P}) \rangle &= 0 & \implies & \langle \Delta E \cdot \Delta \mathfrak{P} \rangle = k_B T \mathfrak{P}, \\ \langle \Delta V \cdot \Delta \beta \rangle &= 0 & \implies & \langle \Delta V \cdot \Delta T \rangle = 0, \\ \langle \Delta V \cdot \Delta (\beta \mathfrak{P}) \rangle &= -1 & \implies & \langle \Delta V \cdot \Delta \mathfrak{P} \rangle = -k_B T. \end{aligned}$$

B. Distribuția grand-canonică

În cazul ansamblului statistic grand-canonic, sistemul este în contact cu un rezervor termic și de particule (frontiera este dia-termă și permeabilă chimic):

$$\mathfrak{S} \bigcup_{E, N} \mathfrak{R}_{T, \mu} :$$

⁵Pentru a nu mări în mod exagerat volumul expunerii prezente, se vor omite prezentările raționamentelor termodinamice din care se obțin expresiile termodinamice finale.

în consecință, gradele de libertate termodinamice cu mărimi fluctuante sunt *gradul termic* și *gradul chimic*, astfel încât parametrii termodinamici (entropici intensivi și extensivi) interesanți, pe gradele de libertate cu mărimi fluctuante, sunt:

$$\begin{aligned} \lambda_0 &= -\beta & \& & \xi_0 &= E, \\ \lambda_1 &= \beta\mu & \& & \xi_1 &= N. \end{aligned}$$

Potențialul termodinamic entropic natural (care este definit în funcție de rezervorul considerat) este transformata Legendre a entropiei pe gradele termic și chimic

$$\bar{S}_{\frac{1}{T}, \frac{\mu}{T}} = S - \frac{1}{T} U - \frac{\mu}{T} N \equiv \Upsilon,$$

care este numită *funcția Krammers* și are următoarea formă diferențială

$$d\frac{\Upsilon}{k_B} = -U d\beta + \beta\mathfrak{P} dV + N d(\beta\mu).$$

Funcția caracteristică a distribuției de probabilitate, obținută prin particularizarea expresiei (5.22), este în cazul grand-canonice

$$\Theta = \frac{-1}{2} \left[-\Delta\beta \cdot \Delta E - \Delta(\beta\mu) \cdot \Delta N \right] = \frac{-1}{2k_B T} \left(\Delta T \cdot \Delta S - \Delta\mu \cdot \Delta N \right),$$

iar densitatea de probabilitate corespunzătoare este

$$\mathcal{P}_{E,N} = C e^{\frac{-1}{2k_B T} (\Delta T \cdot \Delta S - \Delta\mu \cdot \Delta N)}.$$

Utilizând relațiile generale (5.24) se obțin prin particularizare directă expresiile corelațiilor fluctuațiilor parametrilor intensivi și extensivi termici și chimici (exprimarea acestor corelații prin coeficienți termodinamici, care sunt definiți în reprezentări termodinamice energetice, implică calcule termodinamice foarte laborioase și nerelevante, astfel că se va omite prezentarea expresiilor în funcție de coeficienți termodinamici remarcabili):

i. funcțiile de corelație pentru parametri extensivi (energie și volum):

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle &= - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{\beta, \mu, V}, \\ \langle (\Delta N)^2 \rangle &= - \left(\frac{\partial N}{\partial (\beta\mu)} \right)_{\beta, V}, \\ \langle \Delta E \cdot \Delta N \rangle &= - \left(\frac{\partial U}{\partial (\beta\mu)} \right)_{\beta, V} = \left(\frac{\partial N}{\partial \beta} \right)_{\beta, \mu, V}; \end{aligned}$$

ii. funcțiile de corelație pentru parametri intensivi au expresii energetice complicate și fără relevanță, astfel că se vor prezenta numai expresiile entropice:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta\beta)^2 \rangle &= - \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V, N}, \\ \langle (\Delta\beta\mu)^2 \rangle &= - \left(\frac{\partial (\beta\mu)}{\partial N} \right)_{U, V}, \\ \langle \Delta\beta \cdot \Delta(\beta\mu) \rangle &= - \left(\frac{\partial (\beta\mu)}{\partial U} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial \beta}{\partial N} \right)_{U, V}; \end{aligned}$$

iii. funcțiile de corelație între parametri extensivi (energia și numărul de micro-sisteme) și parametri intensivi se obțin prin particularizarea expresiilor (5.24a)⁶:

$$\begin{aligned} \langle \Delta E \cdot \Delta\beta \rangle &= -1, \\ \langle \Delta E \cdot \Delta(\beta\mu) \rangle &= 0, \\ \langle \Delta N \cdot \Delta\beta \rangle &= 0, \\ \langle \Delta N \cdot \Delta(\beta\mu) \rangle &= -1. \end{aligned}$$

⁶Conversia expresiilor entropice în expresii energetice implică raționamente termodinamice laborioase și nerelevante, astfel încât se va prezenta numai varianta entropică.

Capitolul 6

Teoreme generale ale mecanicii statistice

6.1 Teorema echipartiției energiei

A. Probleme preliminare

Teorema echipartiției energiei este unul dintre rezultatele generale importante ale mecanicii statistice clasice și este bazată pe proprietăți de omogenitate matematică a hamiltonianului sistemului. Demonstrarea acestei teoreme se poate face fie utilizând formalismul ansamblului statistic micro-canonic, fie utilizând formalismul ansamblului statistic canonic; deși metoda micro-canonică este elegantă din punct de vedere matematic, totuși metoda canonică este mai simplă din punct de vedere matematic și mai naturală din punct de vedere fizic, deoarece această teoremă utilizează în mod direct temperatura. Trebuie să se remarce că teorema echipartiției energiei nu este în concordanță cu mecanica statistică cuantică, fiind un rezultat exclusiv al mecanicii statistice clasice.

În continuare se va considera un sistem *clasic*, aflat în *condiții canonice*: sistemul conține N micro-sisteme, este la echilibru termodinamic corespunzător temperaturii T și are fixați parametrii de stare extensivi (cum ar fi volumul V).

Este convenabil să se trateze în mod uniform coordonatele canonice (indiferent dacă sunt coordonate de poziție sau coordonate de impuls), astfel încât se va utiliza notația¹

$$(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = (p_1, \dots, p_f; q_1, \dots, q_f) = (x_1, \dots, x_f, x_{f+1}, \dots, x_{2f}).$$

Este important să se observe că există 2 tipuri de coordonate canonice:

i. *coordonate canonice nemărginite* care sunt definite pe întreaga axă reală $x_j \in \mathbb{R}$; exemple caracteristice sunt

toate coordonatele de impuls,

- elongațiile de vibrație;

ii. *coordonatele canonice mărginite* care sunt definite într-un interval finit al axei reale $x_l \in [\bar{x}_l^m, \bar{x}_l^M] \equiv \mathbb{D}_l$; exemple caracteristice sunt:

- coordonatele de poziție unghiulare (corespunzătoare mișcărilor rotaționale),

-- coordonatele Centrelor de Masă ale micro-sistemelor (pentru sisteme care au grade de libertate translaționale), care sunt definite numai în domeniul spațial corespunzător incintei².

Se observă că în mod formal ambele tipuri de coordonate canonice sunt definite fiecare într-un domeniu uni-dimensional $x_l \in [\bar{x}_l^m, \bar{x}_l^M] \equiv \mathbb{D}_l$, iar în cazul unei coordonate nemărginite aceste limite sunt infinite $\bar{x}_l^m = -\infty$ și $\bar{x}_l^M = +\infty$.

¹ Această notație a fost utilizată de asemenea pentru demonstrarea teoremei Liouville.

² Pentru obținerea teoremei de echipartiție a energiei este necesar ca hamiltonianul sistemului să fie o funcție derivabilă în raport cu variabilele sale; ca urmare, nu este convenabil să se modeleze incinta (considerată cu pereți ideali perfect reflectanți) printr-o groapă de potențial infinită, deoarece în acest caz hamiltonianul nu este o funcție derivabilă în raport cu coordonatele Centrelor de Masă ale micro-sistemelor componente. În consecință, se va limita domeniul de definiție al acestor coordonate.

Conform definițiilor anterioare, spațiul fazelor sistemului este produsul direct al intervalelor unidimensionale de definiție pentru toate coordonatele canonice ale sistemului: $\mathcal{X} = \bigotimes_{l=1}^{2f} \mathbb{D}_l$, iar numărul infinitezimal de stări este $d\Gamma = \frac{d^f \mathbf{p} d^f \mathbf{q}}{\mathcal{G} h^f} = \frac{d^{2f} \mathbf{x}}{\mathcal{G} h^f}$ (unde \mathcal{G} este factorul Gibbs).

Hamiltonianul sistemului $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv \mathcal{H}(\mathbf{x})$ se presupune că are următoarele proprietăți (situație realizată pentru multe modele interesante, din punct de vedere fizic):

- i. este posibil ca unele coordonate să fie ciclice (adică să fie absente din expresia explicită a hamiltonianului);
- ii. hamiltonianul $\mathcal{H}(\mathbf{x})$ este o *funcție derivabilă* în raport cu toate variabilele sale;
- iii. valoarea hamiltonianului $\mathcal{H}(\mathbf{x}) = E$ (energia) este *nemărginită superior*, ceea ce înseamnă că există coordonate canonice numite *coordonate cu proprietatea asimptotică* care produc valori infinite ale energiei când tind către limitele domeniilor de definiție

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}) \xrightarrow{x_i \rightarrow \bar{x}_i^m, \bar{x}_i^M} +\infty; \quad (6.1)$$

coordonate cu proprietatea asimptotică sunt toate coordonatele de impulsuri și o parte dintre coordonatele de poziție (fie coordonate mărginite, fie coordonate nemărginite).

B. Lema pentru teorema echipartiției

În condițiile când hamiltonianul sistemului clasic are proprietățile menționate anterior, este valabilă următoarea afirmație:

Lemă: Dacă x_i este o coordonată canonică neciclică, care are proprietatea asimptotică (pentru care hamiltonianul sistemului $\mathcal{H}(\mathbf{x})$ crește în mod nemărginit, când această coordonată canonică tinde către limitele domeniului său de definiție), adică $\mathcal{H}(\mathbf{x}) \rightarrow +\infty$ pentru $x_i \rightarrow \bar{x}_i^m$ și $x_i \rightarrow \bar{x}_i^M$, atunci sunt satisfăcute egalitățile

$$\left\langle x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T, \quad \forall x_j. \quad (6.2)$$

Demonstrație: se utilizează expresiile formale ale sumei de stare canonică Z

$$Z = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}} = \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \int_{\mathbf{D}_1} dx_1 \cdots \int_{\mathbf{D}_{2f}} dx_{2f} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x})},$$

și ale mediei canonice pentru o observabilă dinamică $F(\mathbf{x})$

$$\langle F \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}} F = \frac{1}{Z} \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \int_{\mathbf{D}_1} dx_1 \cdots \int_{\mathbf{D}_{2f}} dx_{2f} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x})} F(\mathbf{x}).$$

Conform definiției, media canonică cerută de enunțul lemei este

$$\left\langle x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}} x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i}.$$

Pe de altă parte, prin derivare formală se obține:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (x_j e^{-\beta \mathcal{H}}) = \frac{\partial x_j}{\partial x_i} e^{-\beta \mathcal{H}} + x_j \frac{\partial}{\partial x_i} e^{-\beta \mathcal{H}} = \delta_{ij} e^{-\beta \mathcal{H}} - \beta x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} e^{-\beta \mathcal{H}},$$

astfel încât, cu ajutorul egalității precedente, integrandul mediei specificate se scrie în forma

$$e^{-\beta \mathcal{H}} x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} = \delta_{ij} \frac{1}{\beta} e^{-\beta \mathcal{H}} - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_i} (x_j e^{-\beta \mathcal{H}}),$$

iar media cerută se scrie ca o sumă de doi termeni:

$$\left\langle x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}} - \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \frac{\partial}{\partial x_i} (x_j e^{-\beta \mathcal{H}}).$$

În primul termen, integrala este egală cu suma de stare canonică, astfel că acest termen devine

$$\delta_{ij} \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}} = \delta_{ij} \frac{1}{\beta}.$$

Integrala din al doilea termen se scrie în mod explicit ca o integrală multiplă (peste toate coordonatele canonice) și se efectuează întâi integrala peste coordonata canonică față de care se se face derivarea:

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \frac{\partial}{\partial x_i} (x_j e^{-\beta \mathcal{H}}) \\ = \frac{1}{g h^f} \int_{\mathbf{D}_1} dx_1 \cdots \int_{\mathbf{D}_{i-1}} dx_{i-1} \int_{\mathbf{D}_{i+1}} dx_{i+1} \cdots \int_{\mathbf{D}_{2f}} dx_{2f} \int_{\mathbf{D}_i} dx_i \frac{\partial}{\partial x_i} (x_j e^{-\beta \mathcal{H}}); \end{aligned}$$

dar această integrală uni-dimensională este nulă, pentru că s-a ales x_i să fie o coordonată cu proprietatea asimptotică (astfel exponențiala tinde către valoarea nulă suficient de repede când această coordonată tinde către limitele domeniului său de definiție)

$$\int_{\mathbf{D}_i} dx_i \frac{\partial}{\partial x_i} (x_j e^{-\beta \mathcal{H}}) = \int_{\bar{x}_i^m}^{\bar{x}_i^M} dx_i \frac{\partial}{\partial x_i} (x_j e^{-\beta \mathcal{H}}) = x_j e^{-\beta \mathcal{H}} \Big|_{\bar{x}_i^m}^{\bar{x}_i^M} = 0$$

și în consecință, al doilea termen este nul

$$\frac{1}{\beta Z} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \frac{\partial}{\partial x_i} (x_j e^{-\beta \mathcal{H}}) = 0.$$

Atunci, adunând rezultatele anterioare, se obține relația (6.2). □

C. Teorema echipartiției energiei

Teoremă Se consideră un sistem clasic al cărui hamiltonian $\mathcal{H}(\mathbf{x})$ are următoarele proprietăți:

1. $\mathcal{H}(\mathbf{x})$ este decompozabil într-o sumă de termeni independenți

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}) = \sum_a \mathcal{H}_a(\mathbf{y}_a), \quad (6.3)$$

unde setul tuturor coordonatelor canonice este descompozabil în subseturi disjuncte: $\mathbf{x} = (\dots, \mathbf{y}_a, \dots)$, iar \mathbf{y}_a este un subset care conține s_a coordonate canonice;

2. fiecare parte aditivă a hamiltonianului conține coordonate cu proprietatea asimptotică, adică în mod explicit $\mathcal{H}_a(\mathbf{y}_a)$ conține $s'_a (< s_a)$ coordonate canonice care au proprietatea asimptotică, astfel încât se vor separa coordonatele canonice din fiecare termen al hamiltonianului \mathbf{y}_a în grupul coordonatelor cu proprietatea asimptotică $\mathbf{y}'_a \equiv (x_1^{(a)}, \dots, x_{s'_a}^{(a)})$ și grupul celorlalte coordonate, care nu au proprietatea asimptotică $\mathbf{y}''_a \equiv (x_{s'_a+1}^{(a)}, \dots, x_{s_a}^{(a)})$:

$$\mathbf{y}_a = (x_1^{(a)}, \dots, x_{s'_a}^{(a)}, x_{s'_a+1}^{(a)}, \dots, x_{s_a}^{(a)}) \equiv (\mathbf{y}'_a, \mathbf{y}''_a); \quad (6.4)$$

3. fiecare parte aditivă a hamiltonianului este funcție omogenă față de toate coordonatele sale care au proprietatea asimptotică, adică $\mathcal{H}_a(\mathbf{y}_a)$ este funcție omogenă de gradul h_a în raport cu setul coordonatelor \mathbf{y}'_a :

$$\mathcal{H}_a(\lambda \mathbf{y}'_a, \mathbf{y}''_a) = \lambda^{h_a} \mathcal{H}_a(\mathbf{y}'_a, \mathbf{y}''_a), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (6.5)$$

În aceste condiții media hamiltonianului se poate scrie în forma următoare:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_a \frac{s'_a}{h_a} k_B T, \quad (6.6)$$

iar acest rezultat este numit *teorema echipartiției energiei*.

Demonstrație: se obține pe baza următoarelor etape.

a. Deoarece $\mathcal{H}_a(\mathbf{y}'_a, \mathbf{y}''_a)$ este o funcție omogenă de gradul h_a în raport cu setul de variabile $\mathbf{y}'_a \equiv (x_1^{(a)}, \dots, x_{s'_a}^{(a)})$, conform condiției (6.5), rezultă relația Euler³

$$\sum_{i=1}^{s'_a} x_i^{(a)} \frac{\partial \mathcal{H}_a}{\partial x_i^{(a)}} = h_a \mathcal{H}_a.$$

b. Datorită condiției (6.3), numai termenul \mathcal{H}_a din hamiltonian este dependent de coordonata canonică $x_i^{(a)}$, astfel că are loc egalitatea

$$\frac{\partial \mathcal{H}_a}{\partial x_i^{(a)}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i^{(a)}}.$$

c. Conform condiției (6.4), $x_a^{(a)}$ este o coordonată cu proprietatea asimptotică pentru \mathcal{H}_a ; dar datorită condiției (6.3), aceasta este de asemenea o coordonată cu proprietatea asimptotică pentru hamiltonianul total \mathcal{H} . Atunci, utilizând rezultatul precedent și lema preliminară (6.2) se obțin egalitățile:

$$\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_a}{\partial x_i^{(a)}} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i^{(a)}} \right\rangle = k_B T.$$

d. Se exprimă media hamiltonianului cu ajutorul descompunerii (6.3), apoi se exprimă media fiecărui termen prin relația Euler, rezultând egalitățile:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_a \langle \mathcal{H}_a \rangle = \sum_a \left\langle \frac{1}{h_a} \sum_{i=1}^{s'_a} \frac{\partial \mathcal{H}_a}{\partial x_i^{(a)}} \right\rangle = \sum_a \frac{1}{h_a} \sum_{i=1}^{s'_a} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_a}{\partial x_i^{(a)}} \right\rangle;$$

dar ultima sumă, conform lemei preliminare (6.2), conține numai termeni egali (fiecare termen este $k_B T$), astfel că se obține expresia cerută de teoremă (6.6). \square

D. Cazuri particulare

Datorită faptului că anterior s-a enunțat teorema echipartiției într-o formă generală, dar abstractă, se va particulariza rezultatul pentru cele mai interesante situații fizice.

1. Se consideră că hamiltonianul sistemului este constituit din termenul cinetic $\mathcal{H}_c(\mathbf{p}, \mathbf{q}'')$ și termenul potențial $\mathcal{H}_p(\mathbf{q}')$:

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \mathcal{H}_c(\mathbf{p}, \mathbf{q}'') + \mathcal{H}_p(\mathbf{q}'), \quad (6.7a)$$

unde cei doi termeni au următoarele proprietăți:

- i. hamiltonianul cinetic $\mathcal{H}_c(\mathbf{p}, \mathbf{q}'') \equiv \mathcal{H}_c(p_1, \dots, p_f; q_{l+1}, \dots, q_f)$ are caracteristicile
 - este dependent de toate coordonatele de impuls și de o parte dintre coordonatele de poziție, anume numai de coordonatele de poziție care nu apar în hamiltonianul potențial,
 - este o funcție omogenă de gradul h_c în raport cu toate coordonatele de impuls, dar eventualele coordonate de poziție nu determină proprietăți de omogenitate;
- ii. hamiltonianul potențial $\mathcal{H}_p(\mathbf{q}') \equiv \mathcal{H}_p(q_1, \dots, q_l)$ are caracteristicile
 - este dependent numai de coordonatele de poziție care au proprietatea asimptotică (adică hamiltonianul potențial devine infinit la ambele capete ale domeniului de definiție al fiecăreia dintre aceste coordonate),
 - este o funcție omogenă de gradul h_p în raport cu toate coordonatele sale.

Luând în considerare proprietățile hamiltonianului (care au fost specificate anterior), observând că toate coordonatele de impuls au proprietatea asimptotică (adică hamiltonianul cinetic devine infinit la ambele capete ale domeniului de definiție al fiecăreia dintre aceste

³O funcție $f(x_1, \dots, x_n)$ este prin definiție o *funcție omogenă de gradul h* (în sensul din analiza matematică), dacă satisface condiția $f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^h f(x_1, \dots, x_n)$, pentru orice număr real λ ; dacă funcția omogenă este derivabilă (în domeniul său de definiție), atunci se poate deduce *relația Euler*

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_i} = h f(\mathbf{x}).$$

coordonate de impuls), și aplicând teorema echipartiției energiei, se obține pentru energia medie expresia

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \left(\frac{f}{h_c} + \frac{l}{h_p} \right) k_B T. \quad (6.7b)$$

În particular, pentru o rețea constituită din N sisteme atomice care interacționează mutual, dacă se consideră aproximația armonică a vibrațiilor atomice în jurul pozițiilor de echilibru, hamiltonianul sistemului are expresia

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \sum_{a=x,y,z} \frac{1}{2M_i} p_{ia}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{(1,N)} \sum_{a,b=x,y,z} D_{ia,jb} (x_{ia} - x_{ia}^0)(x_{jb} - x_{jb}^0),$$

unde p_{ia} și x_{ia} sunt coordonate cartesiene de impuls și de poziție ale micro-sistemului " i ", M_i este masa unui micro-sistem și $D_{ia,jb}$ sunt constante caracteristice interacției mutualate dintre micro-sisteme (se poate arăta că aceste constante se exprimă prin derivatele de ordinul 2 ale energiei potențiale de interacție dintre micro-sisteme). În acest caz sunt valabile condițiile specificate anterior

- hamiltonianul cinetic depinde numai de cele $3N$ coordonate de impuls, fiind o funcție omogenă de gradul 2,

- hamiltonianul potențial depinde numai de cele $3N$ coordonate ale elongațiilor, fiind o funcție omogenă de gradul 2;

ca urmare, aplicând forma specială a teoremei echipartiției energiei (6.7b) pentru $f = 3N$, $l = 3N$ și $h_c = h_p = 2$, rezultă

$$\langle \mathcal{H} \rangle = 3N k_B T,$$

adică se obține legea Dulong - Petit.

2. Se consideră un sistem ideal clasic (gaz ideal sau rețea ideală), constituit din N micro-sisteme identice ("molecule clasice"), astfel că hamiltonianul sistemului are forma generală

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N \mathcal{H}_1(p_j, q_j), \quad (6.8a)$$

unde $\mathcal{H}_1(p_j, q_j)$ este hamiltonianul moleculei " j ".

Fiecare moleculă are s grade de libertate, iar hamiltonianul unei molecule este format din parte cinetică \mathcal{H}_{1c} și parte potențială \mathcal{H}_{1p}

$$\mathcal{H}_1(p, q) = \mathcal{H}_{1c}(p_1, \dots, p_s; q_{g+1}, \dots, q_s) + \mathcal{H}_{1p}(q_1, \dots, q_g). \quad (6.8b)$$

Cei doi termeni din hamiltonianul unei molecule au următoarele proprietăți:

i. hamiltonianul potențial $\mathcal{H}_{1p}(q_1, \dots, q_g)$

- este independent de coordonatele de impuls,

- depinde de unele coordonate de poziție [numărul acestor coordonate este $g (< s)$], fiind funcție omogenă de gradul h_p în raport cu toate aceste variabile,

- toate coordonatele (de poziție) care apar în hamiltonianul potențial au proprietatea asimptotică;

ii. hamiltonianul cinetic $\mathcal{H}_{1c}(p_1, \dots, p_s; q_{g+1}, \dots, q_s)$

- depinde de (toate) coordonatele de impuls și de unele coordonate de poziție, dar aceste coordonate de poziție nu apar în hamiltonianul potențial,

- este funcție omogenă de gradul h_c în raport cu toate coordonatele de impuls, dar nu sunt necesare proprietăți de omogenitate în raport cu eventualele coordonate de poziție,

- toate coordonatele de impuls au proprietatea asimptotică.

În acest caz teorema echipartiției energiei (6.6) produce următoarea expresie a energiei medii a sistemului ideal:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{j=1}^N \left(\frac{s}{h_c} + \frac{g}{h_p} \right) k_B T = N \left(\frac{s}{h_c} + \frac{g}{h_p} \right) k_B T,$$

de unde rezultă energia medie corespunzătoare unei molecule

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{N} = \left(\frac{s}{h_c} + \frac{g}{h_p} \right) k_B T. \quad (6.8c)$$

Se va particulariza rezultatul precedent pentru cazul unui gaz ideal constituit din molecule (clasice) 2-atomice în aproximația vibrațiilor armonice și decuplate de rotații; dacă se consideră că moleculele au masa M , momentul de inerție I și pulsația de oscilație ω , atunci hamiltonianul unei molecule are expresia

$$\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2M} \mathbf{P}^2 + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) + \left(\frac{1}{2m} p_r^2 + \frac{m\omega^2}{2} u_r^2 \right),$$

unde p_r și u_r sunt impulsul și elongația radiale, corespunzătoare vibrației, iar vectorul de poziție al Centrului de Masă \mathbf{R} este definit în domeniul corespunzător incintei \mathcal{D}_V . Se observă că $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ și φ sunt coordonate ciclice (hamiltonianul nu depinde de coordonatele Centrului de Masă și nici de unghiul azimutal), iar prin separarea părții cinetice de partea potențială, hamiltonianul unei molecule se scrie în forma

$$\mathcal{H}_1 = \left(\frac{1}{2M} P_x^2 + \frac{1}{2M} P_y^2 + \frac{1}{2M} P_z^2 + \frac{1}{2I} p_\theta^2 + \frac{1}{2I \sin^2 \theta} p_\varphi^2 + \frac{1}{2m} p_r^2 \right) + \frac{m\omega^2}{2} u_r^2;$$

atunci, numărul gradelor de libertate ale unei molecule (care este în același timp numărul coordonatelor de impuls din hamiltonianul cinetic) este $s = 6$, numărul de coordonate prezente în hamiltonianul potențial este $g = 1$ și atât hamiltonianul cinetic, cât și hamiltonianul potențial sunt funcții omogene de gradul $h_c = h_p = 2$, astfel încât energia medie a unei molecule, conform relației (6.8c), este

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{7}{2} k_B T.$$

Sunt interesante următoarele observații asupra modelului de gaz ideal clasic cu molecule 2-atomice, în aproximația vibrațiilor armonice decuplate de rotații:

i. Hamiltonianul cinetic este dependent de coordonata unghiulară polară θ , care este o coordonată cu proprietatea asimptotică (la marginile inferioară $\theta_m = 0$ și superioară $\theta_M = \pi$ ale domeniului de definiție hamiltonianul cinetic devine infinit); ca urmare, conform lemei preliminare (6.2), este adevărată egalitatea $\partial \mathcal{H} / \partial \theta = k_B T$, dar acest rezultat nu are implicații asupra energiei medii a sistemului, deoarece hamiltonianul nu are proprietăți de funcție omogenă în raport cu această coordonată (de fapt, dependența hamiltonianului de coordonatele polare ale moleculelor nu influențează energia medie, deoarece aceste coordonate apar în postura de coeficienți ai impulsurilor).

ii. În unele lucrări este utilizată terminologia “teorema echipartiției energiei pe grade de libertate”; această terminologie este justificată în mod strict numai când sistemele considerate au doar grade de libertate de translație și/sau grade de rotație nerelativiste, dar nu există grade de vibrație. În exemplul prezent, moleculele au $s = 6$ grade de libertate, dar energia medie a unei molecule nu este $6k_B T/2$, ci $\langle \varepsilon \rangle = 7k_B T/2$; de aceea, denumirea corectă a teoremei nu trebuie să utilizeze în mod explicit sintagma “pe grade de libertate” (deși numărul gradelor de libertate este important pentru această teoremă)⁴.

Concluzii generale asupra teoremei echipartiției energiei:

1. teorema echipartiției energiei permite determinarea energiei medii a sistemului (adică energia internă) numai din analiza apriorică a hamiltonianului, fără să se efectueze în mod direct integralele care sunt implicate prin definiție în operația de mediere;

2. teorema echipartiției energiei este un rezultat esențial clasic, dar nu este valabil în cadrul mecanicii statistice cuantice.

⁴De fapt, fiecare grad de libertate de vibrație (dacă este reprezentată de un oscilator liniar armonic) are o contribuție dublă față de gradele de libertate translaționale și rotaționale; rezultatul este evident, deoarece la translații și la rotații contribuie la energia medie numai termenii cinetici (este un singur termen pătratic în coordonata de impuls pentru fiecare grad de libertate), pe când în cazul unui grad vibrațional apar 2 termeni: cel cinetic și cel potențial, ambii fiind pătratici în coordonatele respective (impuls și elongație).

6.2 Teorema virialului

Există mai multe variante de formulare și respectiv de demonstrație pentru *teorema virialului*; în această secțiune se va prezenta deducerea acestei teoreme, în forma generalizată, utilizând o variantă datorată lui N. N. Bogoljubov.

Se consideră îndeplinite următoarele condiții:

- sistemul studiat este *clasic* și de tip *gaz* (adică micro-sistemele au grade de libertate translaționale), fiind posibile interacțiunile dintre micro-sisteme (adică gazul este ne-ideal)⁵;
- sistemul este în *condiții canonice*, adică se află într-o stare mixtă corespunzătoare temperaturii T , micro-sistemele se mișcă în interiorul unei incinte de volum V și sistemul este constituit din N micro-sisteme;
- pentru simplitate, se presupune că nu există câmpuri externe și sistemul este constituit dintr-o singură specie de micro-sisteme (dar se presupune că micro-sistemele pot avea grade de libertate interne).

Hamiltonianul sistemului este constituit din partea de translație și eventual din partea corespunzătoare mișcărilor interne

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv \mathcal{H}(\mathbf{P}, \mathbf{p}; \mathbf{Q}, \mathbf{q}) = \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) + \mathcal{H}_{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}),$$

unde $\mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{Q})$ este hamiltonianul de translație, care are parte cinetică și parte potențială (corespunzătoare interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme), iar $\mathcal{H}_{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ este hamiltonianul gradelor de libertate interne; în acest caz este convenabil să se noteze în mod diferențiat coordonatele translaționale de impulsuri și poziții (pentru Centrele de Masă ale micro-sistemelor) $\mathbf{P} \equiv (\mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{P}_N) \equiv (P_{1x}, P_{1y}, P_{1z}, \dots, P_{Nx}, P_{Ny}, P_{Nz}) \equiv \{P_{ja}\}_{j=1, \dots, N; a=x, y, z}$ și $\mathbf{Q} \equiv (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \equiv (R_{1x}, R_{1y}, R_{1z}, \dots, R_{Nx}, R_{Ny}, R_{Nz}) \equiv \{R_{ja}\}_{j=1, \dots, N; a=x, y, z}$, respectiv coordonatele interne de impulsuri $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_N)$ și poziții $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_N)$.

Trebuie să se semnaleze următoarele proprietăți ale hamiltonianului:

i. Hamiltonianul este definit fără termenii corespunzători interacțiilor micro-sistemelor cu pereții incintei (acestea sunt de tipul ciocniri elastice, adică se consideră că incinta are pereți ideali); atunci, se limitează domeniile de variație ale coordonatelor de poziție, astfel încât să se obțină prezența micro-sistemelor numai în interiorul incintei (această limitare a domeniului de definiție coordonatele Centrelor de Masă ale micro-sistemelor a fost de asemenea utilizată la teorema echipartiției energiei).

Pentru explicitare, se va presupune că fiecare micro-sistem are $s = 3 + s'$ grade de libertate (dintre care sunt 3 grade de libertate translaționale și s' grade de libertate interne). În aceste condiții, se va nota domeniul corespunzător incintei care are volumul V (adică domeniul de definiție al coordonatelor Centrului de Masă pentru un micro-sistem) prin $\mathcal{D}(V)$, iar domeniul de definiție al coordonatelor de poziție interne pentru un micro-sistem prin \mathcal{D}_i , acesta fiind s' -dimensional; în consecință, domeniul de definiție al tuturor coordonatelor de poziție ale unui micro-sistem este $\mathbb{D} = \mathcal{D}(V) \otimes \mathcal{D}_i$, iar domeniul de definiție al coordonatelor de poziție pentru sistemul total este \mathbb{D}^N .

ii. Fiecare coordonată de impuls translațional P_{ja} este definită pe *întreaga axă reală* și hamiltonianul devine infinit când una dintre aceste coordonate tinde spre limitele domeniului său de definiție: $\mathcal{H} \xrightarrow{P_{ja} \rightarrow \pm\infty} \infty$, (adică, cu terminologia utilizată la teorema echipartiției energiei, *toate coordonatele de impuls au proprietatea asimptotică*); se observă în plus că există $3N$ coordonate de impuls, astfel încât domeniul de definiție al acestor coordonate este \mathbb{R}^{3N} . Rezultatele precedente sunt valabile, de asemenea, pentru impulsurile gradelor de libertate interne, adică există $s'N$ impulsuri interne care sunt definite fiecare pe întreaga axă reală și care au proprietatea asimptotică, dar acestea nu sunt interesante pentru problema prezentă (după cum se va vedea ulterior).

iii. Spre deosebire de coordonatele de impuls, există coordonate de poziție care *nu au proprietatea asimptotică*, adică hamiltonianul nu crește către infinit când una dintre aceste coordonate de poziție tinde spre limitele domeniului său de definiție (situația este realizată în primul rând de către coordonatele Centrelor de Masă ale micro-sistemelor și de asemenea de coordonate interne unghiulare care sunt ciclice).

⁵Pentru simplitate se va prezenta numai varianta clasică a "Teoremei virialului"; totuși, există și varianta cuantică a acestei teoreme, care necesită raționamente mult mai complexe și mai dificile.

iv. Conform specificărilor anterioare, suma de stare canonică a sistemului are expresia generală

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \int_{\mathbf{R}^{3N}} \int_{\mathcal{D}^N} \frac{d^{3N} \mathbf{P} d^{3N} \mathbf{Q}}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{P}, \mathbf{Q})} \\ &= \int_{\mathbf{R}^{3N}} \int_{\mathbf{R}^{s'N}} \int_{\mathcal{D}(V)^N} \int_{\mathcal{D}_i^N} \frac{d^{3N} \mathbf{P} d^{s'N} \mathbf{p} d^{3N} \mathbf{Q} d^{s'N} \mathbf{p}}{N! h^{(3+s')N}} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{P}, \mathbf{p}; \mathbf{Q}, \mathbf{q})} . \end{aligned}$$

v. Hamiltonianul sistemului a fost definit la fel ca pentru Teorema echipartiției energiei, ca urmare se poate aplica Lema (6.2) pentru toate coordonatele de impuls translațional, obținându-se egalitățile⁶

$$\left\langle P_{ja} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_{ja}} \right\rangle = k_B T , \quad \forall P_{ja} \quad (j = 1, \dots, N; a = x, y, z) ;$$

pe de altă parte, unele dintre coordonatele de poziție (cel puțin coordonatele Centrelor de Masă) nu au proprietatea asimptotică, astfel încât Lema (6.2) *nu este valabilă*, adică

$$\left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle \neq k_B T ,$$

fiind deci necesar să se evalueze în mod explicit aceste medii⁷.

În continuare se consideră o modificare virtuală a volumului $V \rightarrow \lambda^3 V$, unde λ este un parametru real pozitiv; ca urmare, domeniul de definiție al coordonatelor Centrelor de Masă ale micro-sistemelor se modifică corespunzător: $\mathcal{D}(V) \rightarrow \mathcal{D}(\lambda^3 V)$, iar suma de stare devine

$$Z(\beta, \lambda^3 V, N) = \int_{\mathbf{R}^{3N}} \int_{\mathbf{R}^{s'N}} \int_{\mathcal{D}(\lambda^3 V)^N} \int_{\mathcal{D}_i^N} \frac{d^{3N} \mathbf{P} d^{s'N} \mathbf{p} d^{3N} \mathbf{Q} d^{s'N} \mathbf{p}}{N! h^{(3+s')N}} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{P}, \mathbf{p}; \mathbf{Q}, \mathbf{q})} .$$

Este convenabil să se efectueze transformarea de coordonate pentru impulsuri și coordonate de poziție translaționale (dar fără să implice coordonatele interne)

$$\begin{cases} R_{ja} = \lambda R'_{ja} \\ P_{ja} = \frac{P'_{ja}}{\lambda} \end{cases} \iff \begin{cases} R_{ja} \rightarrow R'_{ja} = \frac{R_{ja}}{\lambda} \\ P_{ja} \rightarrow P'_{ja} = \lambda P_{ja} \end{cases} \quad (i = 1, \dots, N; a = x, y, z) ,$$

care este numită *transformare de scalare* ("scaling transformation" în limba engleză).

Se observă că această transformare de scalare are următoarele proprietăți:

i. volumul infinitesimal total din spațiul fazelor este nemodificat

$$d^{3N} \mathbf{P} d^{s'N} \mathbf{p} ; d^{3N} \mathbf{Q} ; d^{s'N} \mathbf{q} = d^{3N} \mathbf{P}' d^{s'N} \mathbf{p}' ; d^{3N} \mathbf{Q}' ; d^{s'N} \mathbf{q}' ;$$

ii. domeniul de definiție al coordonatelor de poziție pentru Centrul de Masă al unui micro-sistem se modifică prin transformarea de scalare prin relația

$$\mathbf{R}_j \in \mathcal{D}(\lambda^3 V) \rightarrow \mathbf{R}'_j \in \mathcal{D}(V) , \quad (j = 1, \dots, N) ,$$

deoarece acest domeniu este definit de cele 3 coordonate ale Centrului de Masă ale unui micro-sistem; pe de altă parte, domeniul de definiție al fiecărei coordonate de impuls este întreaga axă reală: $P_{ja} \& P'_{ja} \in \mathbb{R}$ (pentru că printr-o transformare de scalare axa reală se transformă în ea însăși).

Pe baza proprietăților transformării de scalare suma de stare canonică a sistemului (pentru volumul scalat) se exprimă în forma

$$Z(\beta, \lambda^3 V, N) = \int_{\mathbf{R}^{3N}} \int_{\mathbf{R}^{s'N}} \int_{\mathcal{D}(V)^N} \int_{\mathcal{D}_i^N} \frac{d^{3N} \mathbf{P}' d^{s'N} \mathbf{p}' d^{3N} \mathbf{Q}' d^{s'N} \mathbf{p}'}{N! h^{(3+s')N}} e^{-\beta \mathcal{H}(\frac{1}{\lambda} \mathbf{P}', \mathbf{p}; \lambda \mathbf{Q}', \mathbf{q})} .$$

⁶ Rezultatul este valabil, de asemenea, pentru impulsurile interne, dar această proprietate nu este interesantă pentru problema prezentă.

⁷ Este posibil să existe coordonate interne care, având proprietatea asimptotică, să facă aplicabilă lema specificată, dar se va arăta ulterior că acestea nu vor avea importanță pentru teorema virialului.

Se observă că prin transformarea de scalare se transferă parametrul λ în hamiltonian, dar domeniul de integrare devine *independent* de acest parametru.

Dacă se derivează suma de stare canonică anterioară în raport cu parametrul λ , iar apoi se alege valoarea $\lambda = 1$, se obțin următoarele expresii:

i. pe de o parte, derivata formală se exprimă prin presiune, conform relației termodinamice fundamentale canonice

$$\left. \frac{\partial Z(\beta, \lambda^3 V, N)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = \left. \frac{\partial Z(\beta, \lambda^3 V, N)}{\partial (\lambda^3 V)} \frac{\partial (\lambda^3 V)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 3V \frac{\partial Z(\beta, V, N)}{\partial V} = 3V Z \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = 3V Z \beta \mathfrak{P};$$

ii. pe de altă parte, prin derivarea expresiei integrale a sumei de stare se derivează hamiltonianul

$$\left. \frac{\partial Z(\beta, \lambda^3 V, N)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = \int_{\mathbf{R}^{3N}} \int_{\mathbf{R}^{s'N}} \int_{\mathcal{D}(V)^N} \int_{\mathcal{D}_1^N} \frac{d^{3N} \mathbf{P}' d^{s'N} \mathbf{p} d^{3N} \mathbf{Q}' d^{s'N} \mathbf{p}}{N! h^{(3+s')N}} \times e^{-\beta \mathcal{H}(\frac{1}{\lambda} \mathbf{P}', \mathbf{p}; \lambda \mathbf{Q}', \mathbf{q})} (-\beta) \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathcal{H}\left(\frac{1}{\lambda} \mathbf{P}', \mathbf{p}; \lambda \mathbf{Q}', \mathbf{q}\right) \Big|_{\lambda=1};$$

dar derivata hamiltonianului, conform regulilor generale de derivare a unei funcții compuse, implică derivări în raport cu coordonatele canonice de translație

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mathcal{H}(\frac{1}{\lambda} \mathbf{P}', \mathbf{p}; \lambda \mathbf{Q}', \mathbf{q})}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} &= \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \left\{ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial (P'_{j\alpha}/\lambda)} \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{P'_{j\alpha}}{\lambda} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial (\lambda R'_{j\alpha})} \frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda R'_{j\alpha}) \right\} \Big|_{\lambda=1} \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \left\{ -P'_{j\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P'_{j\alpha}} + R'_{j\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R'_{j\alpha}} \right\}, \end{aligned}$$

astfel încât expresia derivatei sumei de stare se exprimă în forma următoare (se renunță la notația primată, deoarece mărimile respective sunt variabile de integrare):

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial Z(\beta, \lambda^3 V, N)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} &= \beta \int_{\mathbf{R}^{3N}} \int_{\mathcal{D}^N} \frac{d^{3N} \mathbf{P} d^{3N} \mathbf{q}}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{P}, \mathbf{q})} \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \left\{ P_{j\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_{j\alpha}} - R_{j\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R_{j\alpha}} \right\} \\ &= \beta Z \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \left\{ \left\langle P_{j\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_{j\alpha}} \right\rangle - \left\langle R_{j\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R_{j\alpha}} \right\rangle \right\}. \end{aligned}$$

Atunci, prin egalarea rezultatelor precedente se obține

$$3V Z \beta \mathfrak{P} = \beta Z \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \left\{ \left\langle P_{j\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_{j\alpha}} \right\rangle - \left\langle R_{j\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R_{j\alpha}} \right\rangle \right\};$$

dar termenii din membrul drept se prelucrează astfel:

i. prin utilizarea lemei preliminare a teoremei echipartiției energiei pentru mediile care implică derivatele hamiltonianului în raport cu impulsurile prima sumă devine

$$\sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \left\langle P_{j\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_{j\alpha}} \right\rangle = 3N k_B T,$$

ii. suma a doua nu poate fi prelucrată cu ajutorul lemei precedente, dar aceasta se exprimă mai simplu utilizând notații vectoriale

$$\sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \left\langle R_{j\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R_{j\alpha}} \right\rangle = \sum_{j=1}^N \left\langle \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j \mathcal{H} \right\rangle,$$

unde $\mathbf{R}_j = (R_{jx}, R_{jy}, R_{jz})$ este vectorul de poziție al Centrului de Masă pentru micro-sistemul "j", iar $\nabla_j = \left(\frac{\partial}{\partial R_{jx}}, \frac{\partial}{\partial R_{jy}}, \frac{\partial}{\partial R_{jz}} \right)$ este operatorul de derivare vectorială

în raport cu coordonatele vectorului \mathbf{R}_j , astfel că $\nabla_j \mathcal{H}$ este gradientul hamiltonianului (ca funcție de vectorul de poziție a Centrului de Masă pentru micro-sistemul "j").

Atunci, după efectuarea unor simplificări algebrice banale, se obține

$$3V \mathfrak{P} = \left\{ 3N k_B T - \sum_{j=1}^N \left\langle \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j \mathcal{H} \right\rangle \right\},$$

de unde rezultă că presiunea gazului are expresia

$$\mathfrak{P} = \frac{N k_B T}{V} - \frac{1}{3V} \sum_{j=1}^N \left\langle \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j \mathcal{H} \right\rangle, \quad (6.9)$$

care este numită *teorema virialului (forma generalizată)*.

Deoarece în cazul gazului ideal presiunea este $\mathfrak{P}_0 = \frac{N k_B T}{V}$, din relația (6.9), rezultă că al doilea termen exprimă corecția de ne-idealitate

$$\Delta \mathfrak{P} = \frac{-1}{3V} \sum_{j=1}^N \left\langle \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j \mathcal{H} \right\rangle.$$

Pentru explicitarea teoremei virialului se consideră că sistemul conține micro-sisteme nerelativiste, care au interacții scalare bi-particule (care depind numai de poziția relativă a Centrelor de Masă ale micro-sistemelor), iar gradele de libertate interne nu sunt cuplate cu translațiile, adică hamiltonianul sistemului are expresia

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2M} \mathbf{P}_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} v(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) + \sum_{j=1}^N \mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j),$$

unde $v(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|)$ este energia de interacție dintre micro-sistemele "j" și "l", iar $\mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j)$ este hamiltonianul gradelor de libertate interne pentru micro-sistemul "j".

Atunci forța cu care acționează micro-sistemul "l" asupra micro-sistemului "j" este opusul gradientului energiei potențiale de interacție dintre cele două micro-sisteme

$$\mathbf{F}_{jl} = -\nabla_{jl} v(r_{jl}),$$

unde $\mathbf{r}_{jl} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l$ este vectorul de poziție relativ al Centrului de Masă pentru micro-sistemul "l" în raport cu Centrul de Masă al micro-sistemului "j".

Virialul este mărimea dinamică a unui sistem de particule în interacție, care este definită de către R. Clausius prin expresia

$$\mathcal{V} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \mathbf{r}_{jl} \cdot \mathbf{F}_{jl}. \quad (6.10)$$

Pe baza expresiei specificate a hamiltonianului, mărimea care se mediază din teorema virialului (6.9) se exprimă cu ajutorul energiei potențiale bi-particulă

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j \mathcal{H} &= \sum_{j=1}^N \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j \left(\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,l \\ (i \neq l)}}^{1,N} v(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_l|) \right) \\ &= \sum_{j=1}^N \mathbf{R}_j \cdot \frac{1}{2} \sum_{l(\neq j)}^{1,N} \left\{ \nabla_j v(r_{jl}) + \nabla_j v(r_{lj}) \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j v(r_{jl}) + \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j v(r_{lj}) \right\}; \end{aligned}$$

a doua sumă se transformă prin redenumirea indicilor de sumare ($j \leftrightarrow l$)

$$\sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j v(r_{lj}) = \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \mathbf{R}_l \cdot \nabla_l v(r_{lj}) = - \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \mathbf{R}_l \cdot \nabla_j v(r_{lj}),$$

unde ultima egalitate s-a obținut pe baza relației

$$\nabla_l f(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l) = -\nabla_j f(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l).$$

Atunci expresia inițială devine

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j \mathcal{H} &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j v(r_{jl}) - \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \mathbf{R}_l \cdot \nabla_j v(r_{lj}) \right\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \left\{ \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j v(r_{jl}) - \mathbf{R}_l \cdot \nabla_j v(r_{lj}) \right\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \left\{ (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l) \cdot \nabla_j v(r_{lj}) \right\} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \mathbf{r}_{jl} \cdot \nabla_{jl} v(r_{jl}); \end{aligned}$$

în ultima expresie gradientii energiilor potențiale bi-particule sunt egali cu forțele dintre micro-sisteme, astfel că se obține opusul virialului sistemului

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{R}_j \cdot \nabla_j \mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \mathbf{r}_{jl} \cdot \mathbf{F}_{jl} = -\mathcal{V}.$$

În final, expresia (6.9) devine

$$\mathfrak{P} = \frac{N k_B T}{V} + \frac{1}{6V} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \langle \mathbf{r}_{jl} \cdot \mathbf{F}_{jl} \rangle = \mathfrak{P}_0 + \frac{\langle \mathcal{V} \rangle}{3V}, \quad (6.11)$$

care este forma explicită a *teoremei virialului* (dedusă pentru prima dată, printr-un raționament mai simplificat, de către R. Clausius).

6.3 Principiile termodinamicii

S-a arătat anterior, la studiul ansamblurilor statistice de echilibru, că la limita termodinamică sunt valabile următoarele rezultate ale mecanicii statistice (atât clasice cât și cuantice):

- i. pentru fiecare dintre ansamblurile statistice de echilibru se poate deduce potențialul termodinamic natural (corespunzător condițiilor externe), sau ecuația termodinamică fundamentală (în cazul micro-canonice);
- ii. fluctuațiile mărimilor aditive (cum sunt energia, sau numărul de micro-sisteme) sunt neglijabile, astfel că valorile lor medii pot fi identificate cu mărimile termodinamice corespondente (care sunt bine determinate);
- iii. ecuațiile termodinamice de stare corespunzătoare aceluiași sistem macroscopic, dar formulate utilizând diferite ansambluri statistice, sunt echivalente.

În continuare se va arăta că mecanica statistică permite deducerea principiilor termodinamicii, care astfel devin teoreme; pentru simplificarea discuției se va considera setul principiilor termodinamicii în varianta tradițională (nu în varianta neo-gibbsiană)⁸.

⁸Termodinamica în varianta neo-gibbsiană este predată numai studenților de la secțiile de *Fizică și Fizică tehnologică*, dar nu este în planul de învățământ pentru studenții de la secțiile *Fizică medicală* și *Biofizică*; ca urmare se va evita utilizarea principiilor termodinamicii neo-gibsiene, care sunt mai abstracte.

Principiul 1 (al termodinamicii) postulează existența unei mărimi de stare specific termodinamică, numită *energie internă* și afirmă că într-o transformare infinitesimală variația de energie internă a sistemului dU este egală cu suma dintre căldura infinitesimală transferată $\delta Q = TdS$ și lucrul infinitesimal efectuat asupra sistemului (care este variația de energie a sistemului datorată exclusiv variației parametrilor de stare extensivi netermici) $\delta \mathcal{L} = \sum_{j=1}^r P_j dX_j$, unde P_j și X_j sunt parametrul intensiv, respectiv extensiv pe gradul de libertate macroscopic (termodinamic) "j", iar sumarea se face pe toate gradele de libertate termodinamice (adică macro-scopice) ale sistemului; altfel spus, expresia diferențială a Principiului 1 al termodinamicii este:

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L} .$$

Din punctul de vedere al mecanicii statistice mărimile termodinamice anterioare se interpretează astfel:

i. energia internă este energia medie a sistemului (adică media hamiltonianului)

$$U = \langle E \rangle = \langle H \rangle ;$$

ii. cantitatea de căldură este energia (mecanică) transferată în mod micro-scopic, adică fără variația mărimilor macroscopice netermice (cum sunt volumul, numerele de micro-sisteme, etc.)

$$\delta Q = dE \Big|_{V, N, \dots} ;$$

iii. parametrii termodinamici de stare intensivi netermici (cum sunt presiunea, potențialele chimice, etc.) se definesc ca fiind egali cu mediile derivatei hamiltonianului în raport cu parametrul extensiv conjugat⁹

$$P_i = \left\langle \frac{\partial H}{\partial X_i} \right\rangle .$$

Atunci, s-a arătat pentru principalele ansambluri statistice de echilibru (micro-canonică, canonică, grand-canonică, sau generalizată) că prin aplicarea Postulatului 3 al mecanicii statistice (care este definiția entropiei) se obține mărimea echivalentă ecuației termodinamice fundamentale a sistemului (expresia entropiei – pentru ansamblul statistic fundamental, care este ansamblul statistic micro-canonic – sau expresia potențialului termodinamic natural – pentru ansamblurile statistice derivate)¹⁰; mai mult, forma diferențială a mărimii echivalente ecuației termodinamice fundamentale este expresia diferențială a potențialului termodinamic entropic natural (pentru situația considerată), fiind astfel echivalent cu forma diferențială a Principiului 1 al termodinamicii.

Astfel, Principiul 1 al termodinamicii este din punctul de vedere al mecanicii statistice, expresia *legii conservării energiei mecanice*, care la nivel macro-scopic este exprimată aparent în două forme diferite: cantitate de căldură și lucru.

Trebuie să se remarce că rezultatul anterior este valabil atât pentru sisteme care satisfac mecanica clasică, cât și pentru sisteme care satisfac mecanica cuantică.

Principiul 2 (al termodinamicii) afirmă că un sistem termodinamic este caracterizat într-o stare de echilibru termodinamic printr-o mărime specifică termodinamicii, numită *entropie*, iar pentru un sistem izolat *entropia este o mărime ne-descrescătoare*:

$$\Delta S \geq 0 , \quad (\mathcal{S} = \text{sistem izolat}) .$$

⁹Rezultatul este valabil numai dacă se formulează un model de hamiltonian care este o funcție derivabilă în raport cu acești parametri; dacă se utilizează modele de hamiltonieni care nu sunt derivabili în raport cu parametrii extensivi netermici, atunci parametrii intensivi conjugați sunt egali cu derivatele logaritmului sumei de stare, adică se utilizează definiția termodinamică, în care parametrii termodinamici impliciti (nedefiniți prin condițiile externe) se definesc prin derivate ale potențialului termodinamic natural.

¹⁰Pentru ansamblul statistic micro-canonic (care este ansamblul statistic fundamental) se obține *entropia*, pentru ansamblul statistic canonic se obține *funcția Massieu* (care este transformata Legendre entropică pe gradul termic), iar pentru ansamblul statistic grand-canonic se obține *funcția Krammers* (care este transformata Legendre entropică pe gradele termic și chimice).

Pentru interpretarea mecanico-statistică trebuie să se remarce că un sistem izolat este în condiții micro-canonicе, iar în acest caz entropia are expresia (1.9): $S = k_B \ln \omega$.

Atunci, așa cum s-a arătat la discuția făcută pentru verificarea proprietăților termodinamice ale entropiei micro-canonicе, un sistem izolat constituit din două subsisteme care se află în contact termic evoluează către starea corespunzătoare valorii maxime a densității de stări ($\omega = \text{maxim}$), adică valoarea maximă a entropiei; ca urmare, Principiul 2 al termodinamicii este verificat în mod automat în cadrul formalismului ansamblului statistic micro-canonic.

Rezultatul anterior este valabil independent de tipul de mecanică pe care o satisface sistemul studiat, atât cea clasică, cât și cea cuantică.

Principiul 3 (al termodinamicii) – numit de asemenea *Principiul Planck* – afirmă că la limita temperaturii nule entropia tinde către valoarea nulă: $S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$.

Spre deosebire de primele două principii, Principiul 3 prezintă următoarele particularități:

- este o teoremă a mecanicii statistice cuantice, adică nu poate fi justificată utilizând mecanica statistică clasică (această proprietate este datorată faptului că la temperaturi foarte joase sistemele fizice au o comportare esențial cuantică)¹¹;
- demonstrarea acestei teoreme se poate face numai prin precizarea unor ipoteze asupra sistemelor, adică nu există o demonstrație generală pentru Principiul 3 al termodinamicii;
- nu se cunosc modele de sisteme fizice pentru care Principiul Planck să fie infirmat în stări de echilibru stabil, dar există sisteme (substanțe amorfe sau unele aliaje) cu stări *meta-stabile* la temperaturi foarte joase cărora le corespund valori apreciabile ale entropiei: $S \approx S_0 > 0$, $T \gtrsim 0$; această proprietate nu infirmă Principiul Planck, deoarece stările respective sunt meta-stabile, astfel încât la o mică perturbație sistemul efectuează o tranziție către o stare de echilibru stabil care are o entropie tinzând către valoarea nulă.

Pentru demonstrație se consideră că sistemul este cuantic, având un spectru discret de energii [se vor nota energiile proprii ale sistemului prin E_α , iar funcțiile proprii corespunzătoare sunt notate $\psi_{\alpha\nu}(\mathbf{q})$]¹² și se află în condiții canonice: la o temperatură foarte mică $T \gtrsim 0$, iar parametrii extensivi netermici (cum sunt volumul, numerele de micro-sisteme ale fiecărei specii chimice, etc.) sunt constanți.

Datorită proprietății de ergodicitate, matricea statistică (matricea operatorului statistic canonic în baza funcțiilor proprii ale energiei) este diagonală, iar elementele diagonale au expresia

$$\rho_\alpha(T) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\alpha},$$

conform relațiilor (2.16).

În continuare, pentru a obține comportarea elementelor diagonale ale matricii statistice la limita temperaturilor nule, se efectuează următoarele operații:

i. Pe baza relației termodinamice fundamentale canonice (2.21) se exprimă suma de stare canonică prin funcția Massieu, adică $\ln Z = \Psi/k_B$, iar apoi se utilizează definiția funcției Massieu ca fiind transformata Legendre a entropiei pe gradul termic $\Psi = S - \frac{1}{T}U$; atunci, suma de stare devine

$$Z = e^{\Psi/k_B} = e^{S/k_B - \beta U},$$

iar elementul diagonal al matricii statistice se scrie în forma

$$\rho_\alpha(T) = e^{-S/k_B + \beta U} e^{-\beta E_\alpha}. \quad (6.12)$$

¹¹ Majoritatea modelelor clasice conduc la o comportare absurdă a entropiei la temperaturi joase, deoarece în aceste cazuri entropia tinde logaritmice către valori infinite negative.

¹² Considerarea sistemelor cu spectru continuu de energii complică foarte mult raționamentele, astfel că din motive de simplitate se va omite discutarea acestei situații; pe de altă parte, în cazul gazelor cuantice ideale (fermionice sau bosonice) se va arăta în mod explicit în Capitolul 9 că este satisfăcut Principiul Planck.

ii. Deoarece energia internă este o funcție monoton crescătoare de temperatură¹³, la limita temperaturii nule energia sistemului tinde spre valoarea minimă, care este energia stării fundamentale a sistemului E_0 ; atunci este convenabil să se scadă energia atât din \mathcal{U} , cât și din E_α astfel încât expresia (6.12) se rescrie în forma

$$\rho_\alpha(T) = e^{-S/k_B} e^{\beta(U-E_0)} e^{-\beta(E_\alpha-E_0)} ;$$

dacă se efectuează limita $T \rightarrow 0$, atunci cei 3 exponenți au următoarele limite:

- primul exponent tinde către entropia adimensionalizată a temperaturii nule

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{S(T)}{k_B} = \frac{S(0)}{k_B} ,$$

- al doilea exponent tinde către o nedeterminare de tipul $\frac{0}{0}$, care se rezolvă cu regula l'Hôpital, rezultând capacitatea calorică isocoră

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{U - E_0}{k_B T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{k_B} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{k_B} \lim_{T \rightarrow 0} C_{V,N,\dots}(T) = \frac{1}{k_B} C_{V,N,\dots}(0) ,$$

- al treilea exponent este nul dacă starea considerată " α " este starea fundamentală și tinde la infinit dacă este o stare excitată

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{E_\alpha - E_0}{k_B T} = \begin{cases} 0 , & \text{pentru } E_\alpha = E_0 , \\ +\infty , & \text{pentru } E_\alpha \neq E_0 , \end{cases}$$

astfel că exponențiala tinde la valoarea unitate sau este nulă

$$\lim_{T \rightarrow 0} e^{-(E_\alpha - E_0)/(k_B T)} = \begin{cases} 1 , & \text{pentru } E_\alpha = E_0 \\ 0 , & \text{pentru } E_\alpha \neq E_0 \end{cases} = \delta_{E_\alpha, E_0} .$$

utilizând cele 3 limite anterioare, elementul diagonal al matricii statistice are următoarea limită la temperaturi joase:

$$\rho_\alpha(T) = e^{-S/k_B} e^{(U-E_0)/(k_B T)} e^{-(E_\alpha-E_0)/(k_B T)} \xrightarrow{T \rightarrow 0} e^{-S(0)/k_B} e^{C_{V,N}/k_B} \delta_{E_\alpha, E_0} .$$

Din discuția anterioară rezultă expresia elementului diagonal al matricii statistice la temperatură nulă:

$$\rho_\alpha(0) = \lim_{T \rightarrow 0} \rho_\alpha(T) = e^{[C_{V,N}(0) - S(0)]/k_B} \delta_{E_\alpha, E_0} . \quad (6.13)$$

Se vor evidenția principalele consecințe ale expresiei (6.13):

1) Elementul diagonal al matricii statistice este egal cu probabilitatea de apariție a stării proprii considerate $w_{\alpha\nu} = \rho_\alpha$, rezultând că la limita temperaturii nule *sistemul se află în starea fundamentală* (care poate fi degenerată)

$$w_{\alpha\nu} = \begin{cases} \neq 0 , & \text{pentru } (\alpha\nu) = \text{starea fundamentală} , \\ = 0 , & \text{pentru } (\alpha\nu) = \text{o stare excitată} , \end{cases}$$

ceea ce semnifică faptul că *la temperatura nulă ansamblul statistic canonic coincide cu ansamblul statistic micro-canonic* dacă starea fundamentală este nedegenerată (deoarece sistemul are în mod cert energia stării fundamentale).

¹³ Această proprietate este motivată din punct de vedere termodinamic pe baza faptului că derivata energiei interne în raport cu temperatura (la valori constante ale parametrilor extensivi netermici) este capacitatea calorică isocoră, care trebuie să fie pozitivă, pentru a asigura stabilitatea stărilor de echilibru termodinamic:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{V,N,\dots\}} = C_{\{V,N,\dots\}} > 0 ;$$

pe de altă parte, rezultatul se poate deduce pe cale mecanico-statistică, fără să se utilizeze termodinamica, deoarece energia internă este egală cu energia medie, iar conform relației (2.22), derivata energiei medii canonice în raport cu temperatura se exprimă prin abaterea pătratică medie a energiei, care este o mărime pozitivă:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{V,N,\dots\}} = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{\{V,N,\dots\}} = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{\{V,N,\dots\}} = k_B \beta^2 \langle (\Delta E)^2 \rangle > 0 .$$

2) Condiția de normare a operatorului statistic la temperatura nulă $\sum_{\alpha,\nu} \rho_{\alpha}(0) = 1$, prin utilizarea expresiei (6.13), devine

$$1 = e^{[C_{V,N}(0) - S(0)]/k_B} \sum_{\alpha,\nu} \delta_{E_{\alpha}, E_0} = e^{[C_{V,N}(0) - S(0)]/k_B} g_0,$$

unde g_0 este gradul de degenerare a stării fundamentale (numărul de stări corespunzătoare energiei E_0); atunci relația (6.13) se rescrie în forma

$$\rho_{\alpha}(0) = \frac{1}{g_0} \delta_{E_{\alpha}, E_0}. \quad (6.14)$$

3) Pe de altă parte, din condiția de normare se obține

$$g_0 e^{[C_{V,N}(0) - S(0)]/k_B} = 1 \implies S(0) = C_{V,N}(0) + k_B \ln(g_0). \quad (6.15)$$

4) Relația precedentă se simplifică cu ajutorul următorului raționament termodinamic:

- energia liberă (potențialul Helmholtz) este transformata Legendre a energiei interne pe gradul termic $\mathcal{F} = U - T S$, astfel încât se poate exprima entropia în forma

$$S(T, \dots) = \frac{U(T, \dots) - \mathcal{F}(T, \dots)}{T};$$

- din definiție și presupunând că entropia este *finită la temperaturi joase* rezultă

$$\lim_{T \rightarrow 0} [U - \mathcal{F}] = 0,$$

astfel încât entropia la limita temperaturii nule este o expresie nedeterminată de tipul $\frac{0}{0}$: atunci, se poate aplica regula l'Hôpital pentru ridicarea nedeterminării:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} S(T, \dots) &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{U(T, \dots) - \mathcal{F}(T, \dots)}{T} \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial U}{\partial T} - \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right] \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} [C_{V,N}(T, \dots) - S(T, \dots)]; \end{aligned}$$

- combinând rezultatele precedente la limita $T = 0$, se obține egalitatea

$$S(0) = C_{V,N}(0) + S(0),$$

de unde, pe baza presupunerii că entropia la temperatură nulă $S(0)$ este finită, rezultă: $C_{V,N}(0) = 0$.

În final, utilizând anularea capacității calorice isocore, relația (6.15) devine

$$S(0) = k_B \ln(g_0), \quad (6.16)$$

adică *entropia adimensionalizată la temperatură nulă este egală cu logaritmul gradului de degenerare a stării fundamentale*.

Rezultatul (6.16) este exprimarea mecanico-statistică pentru Principiul 3 al termodinamicii; pe baza acestei expresii rezultă următoarele consecințe importante.

i. Dacă starea fundamentală a sistemului este *nedegenerată* ($g_0 = 1$), atunci entropia la temperatură nulă este: $S(0) = 0$ și Principiul 3 al termodinamicii este verificat; ca urmare, Principiul 3 (în forma simplă) este echivalent cu proprietatea ca starea fundamentală a sistemului să fie nedegenerată, dar nu există o demonstrație că sistemele termodinamice au această proprietate (adică $g_0 = 1$).

ii. Dacă sistemul la temperaturi foarte coborâte ($T \gtrsim 0$) este într-o stare meta-stabilă (care este o stare excitată), atunci entropia sistemului poate avea valori apreciabile (evident pozitive): $S(T) > 0$, dar această situație nu infirmă Principiul Planck.

iii. Discuția anterioară a fost făcută pentru cazul când sistemul studiat are un spectru discret de energii, sau cel puțin când energia stării fundamentale este separată de energiile

stărilor excitate. Totuși, majoritatea sistemelor macroscopice au un spectru de energii cuasi-continuu (sau continuu); în această situație studiul matematic este deosebit de complicat, dar s-a obținut confirmarea Principiului Planck pentru cele mai importante tipuri de sisteme fizice.

iv. Principiul Planck este satisfăcut *la limita termodinamică* chiar și pentru sisteme care au starea fundamentală degenerată, dacă gradul de degenerare este cel mult de tipul

$$g_0 = K N^a ,$$

unde K este o constantă pozitivă și $a \geq 0$ este un exponent pozitiv sau nul (în acest ultim caz gradul de degenerare este o constantă); deși în sens strict relația (6.16) conduce la o entropie nenulă, trebuie să se analizeze entropia specifică (entropia per particulă), nu entropia totală. În sensul limitei termodinamice, entropia specifică la temperatură nulă este

$$s(0) \equiv \frac{S(0)}{N} = \frac{k_B \ln(g_0)}{N} = k_B \frac{\ln(K) + a \ln(N)}{N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 ,$$

adică entropia specifică la temperatură nulă se anulează la limita termodinamică, făcând valabil Principiul Planck.

v. Dacă se consideră un sistem de spini identici și independenți în absența unor câmpuri externe care ar fi putut interacționa cu spinii sistemului, numărul de spini fiind N și numărul cuantic de spin fiind σ , atunci fiecare spin are $2\sigma + 1$ stări, iar degenerarea stării fundamentale este $g_0 = (2\sigma + 1)^N$. În această situație entropia specifică la temperatură nulă este *pozitivă și finită* la limita termodinamică:

$$S(0) = k_B \ln(g_0) = N k_B \ln(2\sigma + 1) \implies s(0) = \frac{S(0)}{N} = k_B \ln(2\sigma + 1) \neq 0 .$$

Deși aparent Principiul Planck este infirmat pentru aceste sisteme, totuși modelul de spini independenți este o idealizare care neglijează interacțiile mutuale dintre spini, iar Principiul Planck este o afirmație termodinamică care nu se aplică decât la sisteme fizice, nu la idealizări; în realitate, sistemele de spini la temperaturi coborâte (mai exact la temperaturi inferioare unei valori caracteristice, care este specifică sistemului, $T < T_c$) interacțiile dintre spini nu mai pot fi neglijate, mai mult aceste interacții devin dominante provocând o orientare a spinilor pe o anumită direcție, iar la temperatură nulă corelarea spinilor este totală: ca urmare, starea fundamentală este nedegenerată $g_0 = 1$ și astfel este satisfăcut Principiul Planck (în forma simplă).

Partea II

Aplicații

Capitolul 7

Sisteme clasice sau semi-clasice ideale

7.1 Proprietăți generale

În acest capitol se vor studia sisteme ideale (definite prin condiția ca *să nu existe interacții mutuale între micro-sistemele componente*), care conțin o specie (sau mai multe specii) de micro-sisteme identice; atunci, sistemele studiate vor fi de două tipuri:

i. *gaze ideale semi-clasice*, definite prin următoarele caracteristici

– micro-sistemele efectuează *tranzlații clasice*, care nu sunt cuplate dinamic cu eventualele grade de libertate interne,

micro-sistemele pot avea grade de libertate interne, care sunt clasice sau cuantice;

ii. *rețele ideale*, când prin definiție micro-sistemele au *numai grade de libertate interne* (care pot fi clasice sau cuantice).

Trebuie să se remarce că atât în cazul sistemelor de tip gaz, cât și în cazul sistemelor de tip rețea anumite grade de libertate ale micro-sistemelor pot fi tratate clasic, iar altele să fie tratate cuantic¹.

În continuare se va studia termodinamica statistică a sistemelor ideale de tip gaz cu tranzații clasice sau de tip rețea, utilizând formalismul canonic, care este cel mai convenabil din punct de vedere matematic; ca urmare, de va considera sistemul descris la nivel microscopic (în limita termodinamică) prin temperatura rezervorului T , prin numerele de micro-sisteme ale fiecărei specii N_1, \dots, N_n și prin volumul incintei V (pentru sisteme de tip gaz).

Pentru sistemele ideale aflate în condiții canonice sunt valabile următoarele teoreme, care facilitează în mod considerabil determinarea proprietăților termodinamice ale sistemului studiat.

Teorema 1. *Pentru un sistem compus, constituit din sub-sisteme care sunt independente dinamic (adică nu există interacții între micro-sisteme aparținând unor sub-sisteme diferite) și sub-sistemele au specii de micro-sisteme diferite, suma de stare a sistemului total este produs de sume de stare ale sub-sistemelor*

$$Z(\beta, (V), N_1, \dots, N_n) = \prod_{l=1}^n Z_l(\beta, (V), N_l), \quad (7.1)$$

¹În mod riguros micro-sistemele trebuie să fie considerate ca sisteme cuantice, dar în anumite condiții (numite condiții de clasicitate) contribuția unor grade de libertate se poate calcula cu o aproximație foarte bună utilizând mecanica statistică clasică. Deoarece în general calculele bazate pe mecanica clasică sunt mult mai facile (din punct de vedere matematic), este convenabil să se considere din start aceste grade de libertate ca fiind clasice; pe de altă parte, este posibil ca unele grade de libertate ale micro-sistemelor să nu poată fi tratate clasic (fie aproximația clasică produce erori mari, fie nu există limita clasică pentru aceste grade de libertate). Ca urmare, apare situația când pentru descrierea dinamică a stărilor sistemului se utilizează atât mecanica clasică, cât și mecanica cuantică.

Demonstrație: teorema a fost discutată în Capitolul 2 Subsecțiunea 2.3.5, astfel că nu este necesară repetarea demonstrației.

Situația cerută de Teorema 1 este realizată în următoarele cazuri:

- amestec de gaze fără interacții între micro-sistemele de specii diferite,
- rețea complexă fără interacții între micro-sisteme din sub-rețele diferite, astfel că în aceste situații se produce factorizarea sumei de stare a sistemului total în sume de stare ale sub-sistemelor (componentele amestecului de gaze, sau sub-rețelele din rețeaua compusă).

Teorema 2. Pentru un gaz ideal cu o singură specie de micro-sisteme, care au translații clasice (și eventual grade de libertate interne) sunt valabile următoarele proprietăți ale sumei de stare canonice:

- a) Formula de factorizare a sumei de stare totale în sume de stare uni-particule

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} \left[z_1(\beta, V) \right]^N, \quad (7.2a)$$

unde $z_1(\beta, V)$ este suma de stare canonică uni-particulă:

$$z_1(\beta, V) = \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta H_1(p, q; n)}. \quad (7.2b)$$

- b) Dacă se consideră că un micro-sistem are translații clasice și grade de libertate interne (clasice sau cuantice) necuplate cu translațiile, atunci suma de stare uni-particulă $z_1(\beta, V)$ se factorizează în parte de translație $z_1^{\text{tr}}(\beta, V)$ și parte internă $z_1^{\text{int}}(\beta)$:

$$z_1(\beta, V) = z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta), \quad (7.3a)$$

unde partea translațională a sumei de stare uni-particulă este

$$z_1^{\text{tr}}(\beta, V) = \int_{\mathcal{X}_1^{\text{tr}}} d\Gamma_1^{\text{tr}} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{tr}}}, \quad (7.3b)$$

iar partea internă a sumei de stare uni-particulă este

$$z_1^{\text{int}}(\beta) = \int_{\mathcal{X}_1^{\text{int}}} d\Gamma_1^{\text{int}} \sum_n e^{-\beta H_1^{\text{int}}} \quad (7.3c)$$

- c) Dacă hamiltonianul cinetic de translație uni-particulă $\mathcal{T}(|\mathbf{P}|)$ este independent de coordonatele de poziție (ale Centrului de Masă) și micro-sistemele nu interacționează cu câmpuri externe, atunci suma de stare uni-particulă de translație este proporțională cu volumul incintei

$$z_1^{\text{tr}}(\beta, V) = V \cdot \mathcal{J}(\beta), \quad (7.4a)$$

unde funcția dependentă numai de temperatură $\mathcal{J}(\beta)$ este determinată de hamiltonianul cinetic

$$\mathcal{J}(\beta) \equiv \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{P} e^{-\beta \mathcal{T}(|\mathbf{P}|)}. \quad (7.4b)$$

- d) Dacă gradele de libertate interne (clasice sau cuantice) ale unui micro-sistem se decuplează dinamic în două părți, atunci suma de stare uni-particulă internă se factorizează în termeni corespunzători gradelor de libertate decuplate

$$z_1^{\text{ab}}(\beta) = z_1^a(\beta) \cdot z_1^b(\beta), \quad (7.5a)$$

unde $z_1^\alpha(\beta)$, ($\alpha = a, b$) are în cazul clasic expresia

$$z_1^\alpha(\beta) \stackrel{\text{cl}}{=} \int_{\mathcal{X}_1^\alpha} d\Gamma_1^\alpha e^{-\beta \mathcal{H}_1^\alpha}, \quad (7.5b)$$

iar în cazul cuantic expresia este

$$z_1^\alpha(\beta) = \sum_q e^{-\beta \epsilon_n^\alpha} . \quad (7.5c)$$

Demonstrație:

a) Stările dinamice ale unui gaz ideal (cu translații clasice și compus dintr-o singură specie de particule) sunt decompozabile în stări uni-particulă corespunzătoare micro-sistemelor care evoluează independent, datorită absenței interacțiilor mutuale.

1. Caracterizarea dinamică a stărilor uni-particulă se face prin²:

– totalitatea coordonatelor canonice corespunzătoare gradelor de libertate clasice (de translație și interne), notate generic (p, q) ; se consideră ca un micro-sistem are s grade de libertate clasice (dintre acestea 3 sunt grade de libertate translaționale și restul $s' = s - 3$ sunt grade de libertate interne),

– totalitatea indicilor de stare cuantici corespunzători eventualelor grade de libertate interne cuantice, notate generic (n) [este convenabil să se considere stările cuantice ca fiind stări proprii ale energiei corespunzătoare respectivelor grade de libertate].

Atunci starea unui micro-sistem este determinată de setul (p, q, n) , coordonatele clasice determinând un spațiu al fazelor uni-particulă \mathcal{X}_1 , care este $2s$ -dimensional și numărul infinitesimal de stări clasice uni-particulă este $d\Gamma_1 = d^s p d^s q / h^s$, iar setul stărilor cuantice este un sistem complet în spațiul Hilbert al stărilor corespunzătoare gradelor interne cuantice; ca urmare, hamiltonianul uni-particulă (corespunzător unui micro-sistem) se scrie în mod formal prin expresia clasico-cuantică

$$H_1(p, q; n) = \mathcal{H}_1(p, q) + \epsilon_n ,$$

unde $\mathcal{H}_1(p, q)$ este hamiltonianul clasic (corespunzător gradelor de libertate clasice – de translație și interne), iar ϵ_n este energia proprie (corespunzătoare gradelor de libertate interne cuantice).

2. Caracterizarea dinamică a stărilor sistemului N -particule se face utilizând stările uni-particulă ale micro-sistemelor componente (se vor utiliza indici superiori pentru a distinge mărimile caracteristice ale micro-sistemelor individuale):

- setul coordonatelor canonice ale tuturor micro-sistemelor componente, care vor fi notate $(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv (p^{(1)}, \dots, p^{(N)}; q^{(1)}, \dots, q^{(N)})$,
- setul numerelor cuantice ale tuturor micro-sistemelor componente, care vor fi notate $\{n\} \equiv (n^{(1)}, \dots, n^{(N)})$.

Atunci o stare a sistemului total este notată $(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{n\})$, coordonatele clasice determinând un spațiu al fazelor \mathcal{X}_N care este $N \cdot 2s$ -dimensional și este produsul direct al spațiilor de fază uni-particulă (care sunt identice pentru toate micro-sistemele) $\mathcal{X}_N = \mathcal{X}_1^{\otimes N}$, iar stările cuantice (interne) determinând un spațiu Hilbert \mathfrak{H}_N care este produsul direct al spațiilor Hilbert uni-particulă (acestea sunt identice pentru toate micro-sistemele) $\mathfrak{H}_N = \mathfrak{H}_1^{\otimes N}$.

Numărul infinitesimal de stări clasice ale sistemului total se poate descompune în produs de numere de stări ale fiecărui micro-sistem, conform egalităților următoare (se vor nota cu indice superior mărimile caracteristice ale fiecărui micro-sistem):

$$\begin{aligned} d\Gamma_N &= \frac{d^{sN} \mathbf{p} d^{sN} \mathbf{q}}{N! h^{sN}} = \frac{d^s p^{(1)} \dots d^s p^{(N)} d^s q^{(1)} \dots d^s q^{(N)}}{N! h^{sN}} \\ &= \frac{1}{N!} \frac{d^s p^{(1)} d^s q^{(1)}}{h^s} \dots \frac{d^s p^{(N)} d^s q^{(N)}}{h^s} = \frac{1}{N!} d\Gamma_1^{(1)} \dots d\Gamma_1^{(N)} ; \end{aligned}$$

hamiltonianul sistemului este suma hamiltonienilor uni-particulă corespunzători micro-sistemelor componente (hamiltonienii uni-particulă sunt reprezentați prin aceeași funcție de coordonatele canonice și de indicii cuantici pentru toate micro-sistemele, fiind specifice micro-sistemelor numai variabilele acestor funcții), iar hamiltonianul de interacție este nul conform definiției sistemului considerat ca un gaz ideal:

$$H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \{n\}) = \sum_{j=1}^N H_1(p^{(j)}, q^{(j)}; n^{(j)}) .$$

²Deoarece micro-sistemele sunt identice, pentru simplitate se omit indicii corespunzători unui micro-sistem (dar acești indici vor fi explicitați când va fi necesar). De asemenea, se va discuta numai cazul gazelor 3-dimensionale, când domeniul spațial ocupat de sistem (gazul studiat) are volumul V și se exercită asupra pereților incintei presiunea \mathfrak{P} (care este densitatea superficială de forță); totuși, rezultatele se pot generaliza într-un spațiu D -dimensional (în particular $D = 1, 2$).

3. Suma de stare canonică a sistemului total se exprimă, conform expresiei generale (2.18a) adaptată la cazul prezent, prin expresia următoare, care apoi se explicită prin mărimile caracteristice micro-sistemelor

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N \sum_{\{n\}} e^{-\beta H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{n\})} \\ &= \frac{1}{N!} \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(1)} \sum_{n^{(1)}} \cdots \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(N)} \sum_{n^{(N)}} e^{-\beta \sum_{j=1}^N H_1(p^{(j)}, q^{(j)}; n^{(j)})} ; \end{aligned}$$

în continuare, se observă că integrala-suma multiplă se factorizează în termeni corespunzători micro-sistemelor, iar acești termeni sunt identici – deoarece atât intervalele de integrare-sumare, cât și funcția integrată-sumată sunt identice pentru toate micro-sistemele (diferă numai variabilele de integrare și indicii de sumare); ca urmare, rezultă următoarele expresii ale sumei de stare totale (în ultima expresie s-a omis scrierea indicilor corespunzători micro-sistemelor, deoarece aceștia sunt superflui):

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left\{ \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(j)} \sum_{n^{(j)}} e^{-\beta H_1(p^{(j)}, q^{(j)}; n^{(j)})} \right\} \\ &= \frac{1}{N!} \left\{ \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta H_1(p, q; n)} \right\}^N \end{aligned}$$

În ultima expresie se observă că mărimea dintre paranteze este suma de stare uni-particulă (corespunzătoare unui micro-sistem)

$$z_1(\beta, V) = \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta H_1(p, q; n)} ,$$

astfel că s-au obținut relațiile (7.2a) și (7.2b). \square

b) Pentru caracterizarea stărilor uni-particulă (ale unui micro-sistem) este convenabil să se facă separarea între:

partea de translație, care implică 3 grade de libertate clasice și este caracterizată de coordonatele Centrului de Masă al micro-sistemului (\mathbf{P}, \mathbf{R}) , scrise în notație vectorială:

partea internă, care implică $s' = s - 3$ grade de libertate clasice, fiind caracterizată de coordonatele canonice interne, notate (\mathbf{p}, \mathbf{q}) și eventual grade de libertate cuantice, stările proprii respective (sunt stări proprii ale energiei) fiind caracterizate de numerele cuantice n .

Conform separării anterioare, spațiul fazelor clasice \mathcal{X}_1 se descompune³ în produs direct dintre sub-spațiul de translație $\mathcal{X}_1^{\text{tr}}$ și sub-spațiul intern $\mathcal{X}_1^{\text{int}}$:

$$\mathcal{X}_1 = \mathcal{X}_1^{\text{tr}} \otimes \mathcal{X}_1^{\text{int}} ,$$

iar numărul infinitezimal de stări clasice uni-particulă se factorizează în produs de termeni corespunzători translației și gradelor de libertate interne:

$$d\Gamma_1 = \frac{d^s p d^s q}{h^s} = \frac{d^3 \mathbf{P} d^{s'} \mathbf{p} \cdot d^3 \mathbf{R} d^{s'} \mathbf{q}}{h^{3+s'}} = \frac{d^3 \mathbf{P} d^3 \mathbf{R}}{h^3} \frac{d^{s'} \mathbf{p} d^{s'} \mathbf{q}}{h^{s'}} = d\Gamma_1^{\text{tr}} d\Gamma_1^{\text{int}} .$$

În plus, datorită ipotezei că translațiile nu sunt cuplate cu gradele de libertate interne, hamiltonianul uni-particulă $H_1(p, q; n)$ este o sumă compusă din hamiltonianul de translație (care este complet clasic) $\mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})$ și hamiltonianul intern (clasic-cuantic) $H_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n)$:

$$H_1(p, q; n) = \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + H_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n) .$$

³Domeniile de definiție ale celor 3 coordonate ale impulsului total \mathbf{P} sunt întreaga axa reală, iar pentru cele 3 coordonate ale vectorului de poziție al Centrului de Masă \mathbf{R} domeniile de definiție se consideră de asemenea întreaga axă reală (limitarea la volumul incintei se obține introducând în hamiltonianul uni-particulă de translație a unui termen corespunzător interacției micro-sistemului cu pereții incintei); atunci, sub-spațiul fazelor de translație este $\mathcal{X}_1^{\text{tr}} = \mathbb{R}^3 \otimes \mathbb{R}^3$. Pe de altă parte, coordonatele de impuls interne au fiecare domeniul de definiție întreaga axă reală, dar coordonatele de poziție interne pot avea ca domenii de definiție numai intervale (finite sau infinite) din axa reală; ca urmare, subspațiul fazelor corespunzătoare gradelor interne clasice este $\mathcal{X}_1^{\text{int}} = \mathbb{R}^{s'} \otimes \mathbb{D}_i$, unde \mathbb{D}_i este domeniul de definiție s' -dimensional al coordonatelor interne.

Pe baza observațiilor anterioare, suma de stare uni-particulă (7.2b) se factorizează în parte de translație și parte internă:

$$\begin{aligned} z_1(\beta, V) &= \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta H_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n)} = \int_{\mathcal{X}_1^{\text{tr}}} d\Gamma_1^{\text{tr}} \int_{\mathcal{X}_1^{\text{int}}} d\Gamma_1^{\text{int}} \sum_n e^{-\beta [\mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + H_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n)]} \\ &= \int_{\mathcal{X}_1^{\text{tr}}} d\Gamma_1^{\text{tr}} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})} \cdot \int_{\mathcal{X}_1^{\text{int}}} d\Gamma_1^{\text{int}} \sum_n e^{-\beta H_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n)} \\ &\equiv z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta), \end{aligned}$$

unde în relația anterioară s-au utilizat notațiile naturale următoare:

$$z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \equiv \int_{\mathcal{X}_1^{\text{tr}}} d\Gamma_1^{\text{tr}} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})}$$

este partea translațională a sumei de stare uni-particulă, iar

$$z_1^{\text{int}}(\beta) = \int_{\mathcal{X}_1^{\text{int}}} d\Gamma_1^{\text{int}} \sum_n e^{-\beta H_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n)}$$

este partea internă a sumei de stare uni-particulă; se observă că s-au obținut rezultatele conținute în relațiile (7.3). \square

- c) Conform ipotezei, partea de translație a hamiltonianului uni-particulă se scrie ca suma dintre hamiltonianul cinetic, care este dependent numai de modulul impulsului total $\mathcal{T}(|\mathbf{P}|)$, și energia potențială de interacție a micro-sistemului cu pereții incintei (considerați reflectanți ideali) $w_e(\mathbf{R})$:

$$\mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = \mathcal{T}(|\mathbf{P}|) + w_e(\mathbf{R}),$$

unde energia potențială de interacție cu pereții incintei se aproximează cu o groapă infinită de potențial

$$w_e(\mathbf{R}) = \begin{cases} 0, & \text{pentru } \mathbf{R} \in \mathcal{D}_V, \\ \infty, & \text{pentru } \mathbf{R} \notin \mathcal{D}_V \end{cases}$$

(\mathcal{D}_V este domeniul spațial corespunzător incintei).

Atunci, utilizând rezultatul obținut la demonstrarea relațiilor (7.3) [a se vedea mai ales nota de subsol], partea de translație a sumei de stare uni-particulă se explicitează (parțial) într-o formă care se factorizează într-o integrală după componentele impulsului total și o integrală după coordonatele de poziție ale Centrului de Masă:

$$\begin{aligned} z_1^{\text{tr}}(\beta, V) &\equiv \int_{\mathcal{X}_1^{\text{tr}}} d\Gamma_1^{\text{tr}} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})} = \int_{\mathbf{R}^3} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{d^3\mathbf{P} d^3\mathbf{R}}{h^3} e^{-\beta [\mathcal{T}(|\mathbf{P}|) + w_e(\mathbf{R})]} \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{P} e^{-\beta \mathcal{T}(|\mathbf{P}|)} \cdot \int_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{R} e^{-\beta w_e(\mathbf{R})} \end{aligned}$$

Datorită comportării potențialului de interacție a micro-sistemului cu pereții ca o groapă infinită de potențial, integrala după coordonatele vectorului de poziție al Centrului de Masă are ca rezultat volumul V :

$$\int_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{R} e^{-\beta w_e(\mathbf{R})} = \int_{\mathcal{D}_V} d^3\mathbf{R} e^0 = V,$$

iar integrala după coordonatele impulsului total este o funcție de temperatură, a cărei expresie explicită depinde de forma concretă a hamiltonianului cinetic:

$$\frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{P} e^{-\beta \mathcal{T}(|\mathbf{P}|)} \equiv \mathcal{J}(\beta);$$

astfel încât, rezultă relațiile (7.4). \square

- d) Pentru justificarea relațiilor (7.5) trebuie să se discute în mod separat 3 cazuri.

i. *Gradele de libertate interne (a și b) sunt clasice* și se va considera că grupul a implică s_a grade de libertate, iar grupul b implică s_b grade de libertate (evident $s_a + s_b = s'$); atunci, coordonatele canonice (care sunt clasice) se explicitează în forma $(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b; \mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b)$, iar sub-spațiul fazelor interne se descompune în produsul direct de sub-spații de fază corespunzătoare celor două grupuri de grade de libertate interne $\mathcal{X}_1^{\text{int}} = \mathcal{X}_1^a \otimes \mathcal{X}_1^b$. Ca urmare, numărul infinitezimal

de stări se factorizează în numerele infinitezimale de stări corespunzătoare celor două grupuri de grade de libertate decuplate, după cum rezultă din egalitățile următoare:

$$\begin{aligned} d\Gamma_1^{\text{int}} &= \frac{d^s p \, d^s q}{h^{s'}} = \frac{d^{s_a} p_a \, d^{s_b} p_b \, d^{s_a} q_a \, d^{s_b} q_b}{h^{s_a + s_b}} = \frac{d^{s_a} p_a \, d^{s_a} q_a}{h^{s_a}} \frac{d^{s_b} p_b \, d^{s_b} q_b}{h^{s_b}} \\ &= d\Gamma_1^a \, d\Gamma_1^b. \end{aligned}$$

Conform ipotezei, cele două grupuri de grade de libertate sunt decuplate dinamic, astfel încât hamiltonianul intern uni-particulă este egal cu suma hamiltonienilor corespunzători grupurilor de grade de libertate specificate:

$$\mathcal{H}_1^{\text{int}}(p, q) = \mathcal{H}_1^a(p_a, q_a) + \mathcal{H}_1^b(p_b, q_b).$$

Atunci, suma de stare uni-particulă internă, care are expresia (7.3c) adaptată la cazul când toate gradele de libertate interne sunt clasice, se factorizează în două integrale (multiple) corespunzătoare celor două grupuri de grade de libertate

$$\begin{aligned} z_1^{\text{int}}(\beta) &= \int_{\mathcal{X}_1^{\text{int}}} d\Gamma_1^{\text{int}} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{int}}(p, q)} = \int_{\mathcal{X}_1^a} \int_{\mathcal{X}_1^b} d\Gamma_1^a \, d\Gamma_1^b e^{-\beta (\mathcal{H}_1^a(p_a, q_a) + \mathcal{H}_1^b(p_b, q_b))} \\ &= \int_{\mathcal{X}_1^a} d\Gamma_1^a e^{-\beta \mathcal{H}_1^a(p_a, q_a)} \cdot \int_{\mathcal{X}_1^b} d\Gamma_1^b e^{-\beta \mathcal{H}_1^b(p_b, q_b)}; \end{aligned}$$

dar cele două integrale sunt sumele de stare corespunzătoare celor două grupuri de grade de libertate, conform relației de definiție (7.5b), astfel că se obține formula de factorizare (7.5a).

ii. *Gradele de libertate interne (a și b) sunt cuantice și stările proprii ale energiilor celor două grupuri sunt caracterizate de seturile de numere cuantice n_a , respectiv n_b , iar energiile proprii corespunzătoare sunt $\epsilon_{n_a}^a$, respectiv $\epsilon_{n_b}^b$; atunci stările proprii ale energiilor interne sunt caracterizate prin cuplurile de numere cuantice $n = (n_a, n_b)$, iar valorile proprii ale energiilor sunt $\epsilon_n = \epsilon_{n_a}^a + \epsilon_{n_b}^b$, conform ipotezei că aceste două grupuri de grade de libertate sunt decuplate dinamic.*

Atunci, suma de stare uni-particulă internă, care are expresia (7.3c), adaptată la cazul când toate gradele de libertate interne sunt cuantice, se factorizează în două sume (multiple) corespunzătoare celor două grupuri de grade de libertate

$$\begin{aligned} z_1^{\text{int}} &= \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = \sum_{n_a, n_b} e^{-\beta (\epsilon_{n_a}^a + \epsilon_{n_b}^b)} \\ &= \sum_{n_a} e^{-\beta \epsilon_{n_a}^a} \cdot \sum_{n_b} e^{-\beta \epsilon_{n_b}^b}; \end{aligned}$$

dar cele două sume sunt sumele de stare corespunzătoare celor două grupuri de grade de libertate, conform relației de definiție (7.5c), astfel că se obține formula de factorizare (7.5a).

iii. *Gradele de libertate interne sunt constituite dintr-un grup clasic (a) și un grup cuantic (b) decuplate dinamic, starea dinamică a gradelor de libertate clasice este caracterizată prin coordonatele canonice (p, q), iar stările proprii ale energiei corespunzătoare gradelor de libertate cuantice sunt caracterizate prin setul de numere cuantice n ; atunci hamiltonianul intern clasico-cuantic este $H_1^{\text{int}}(p, q; n) = \mathcal{H}_1^{\text{int}}(p, q) + \epsilon_n$.*

Suma de stare internă are expresia generală (7.3c) și prin adaptarea la cazul studiat se obține în mod direct factorizarea în parte clasică și parte cuantică:

$$\begin{aligned} z_1^{\text{int}}(\beta) &= \int_{\mathcal{X}_1^{\text{int}}} d\Gamma_1^{\text{int}} \sum_n e^{-\beta H_1^{\text{int}}(p, q; n)} = \int_{\mathcal{X}_1^{\text{int}}} d\Gamma_1^{\text{int}} \sum_n e^{-\beta [\mathcal{H}_1^{\text{int}}(p, q) + \epsilon_n]} \\ &= \int_{\mathcal{X}_1^{\text{int}}} d\Gamma_1^{\text{int}} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{int}}(p, q)} \cdot \sum_n e^{-\beta \epsilon_n}; \end{aligned}$$

dar cei doi termeni sunt sumele de stare clasică (7.5b) și respectiv cuantică (7.5c), astfel încât rezultă formula de factorizare (7.5a).

iv. Cazul cel mai complex, când cele două grupuri de grade de libertate decuplate dinamic conțin fiecare atât grade de libertate clasice, cât și grade de libertate cuantice, se discută în mod analog situațiilor prezentate anterior. \square

Consecințe ale Teoremei 2 asupra proprietăților termodinamice ale unui gaz ideal cu translații clasice și constituit dintr-o singură specie de particule.

C 1. Factorizarea potențialului termodinamic (funcția Massieu) în parte de translație și parte internă

$$\frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, N) = N \ln \left[\frac{e}{N} z_1(\beta, V) \right] = \frac{\Psi_{\text{tr}}}{k_B}(\beta, V, N) + \frac{\Psi_{\text{int}}}{k_B}(\beta, N), \quad (7.6a)$$

unde $\Psi_{\text{tr}}(\beta, V, N)$ este *partea translațională a funcției Massieu*, fiind proporțională cu logaritmul volumului incintei

$$\frac{\Psi_{\text{tr}}}{k_B}(\beta, V, N) = N \ln \left[\frac{eV}{N} \mathcal{J}(\beta) \right], \quad (7.6b)$$

iar $\Psi_{\text{int}}(\beta, N)$ este *partea internă a funcției Massieu*, fiind independentă de volumul incintei

$$\frac{\Psi_{\text{int}}}{k_B}(\beta, N) = N \ln [z_1^{\text{int}}(\beta)]. \quad (7.6c)$$

C 2. Ecuația de stare canonică a presiunii este ecuația Clapeyron - Mendeleev, independent de:

- spectrul energiei cinetice de translație uni-particulă,
- gradele de libertate interne uni-particulă (care nu au contribuție la presiune).

C 3. Gradele de libertate interne și spectrul energiei cinetice de translație uni-particule au contribuții aditive la ecuațiile de stare canonice ale următoarelor mărimi:

- energia internă (care în plus este independentă de volum, adică satisface proprietatea Joule) și capacitatea calorică isocoră,
- potențialul chimic,
- entropia.

Demonstrație:

- **C 1.** Suma de stare canonică a unui gaz ideal constituit dintr-o singură specie de micro-sisteme, care au translații clasice și eventuale grade de libertate interne are forma generală (7.2a), conform teoremei de factorizare

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} [z_1(\beta, V)]^N$$

Potențialul termodinamic entropic asociat ansamblului statistic canonic este funcția Massieu, care este legată de suma de stare prin relația (2.21); atunci, utilizând expresia sumei de stare la limita termodinamică, ceea ce implică utilizarea formulei Stirling pentru aproximarea factorialului⁴ [$\ln(N!) \approx N \ln(e/N)$, dacă $N \gg 1$], se obține

$$\frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, N) \stackrel{\text{LT}}{=} \ln Z(\beta, V, N) = -\ln(N!) + N \ln [z_1(\beta, V)] = N \ln \left[\frac{e}{N} z_1(\beta, V) \right].$$

Pe de altă parte, suma de stare uni-particulă se factorizează în parte de translație și parte internă, conform relației (7.3a), iar apoi partea de translație este proporțională cu volumul, conform relației (7.4a):

$$z_1(\beta, V) = z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta) = V \mathcal{J}(\beta) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta);$$

atunci, prin substituirea expresiei factorizate a sumei de stare uni-particulă în expresia potențialului termodinamic și luând în considerare că termenul e/N provine din factorul Gibbs, care este un efect al translațiilor, se poate separa funcția Massieu în parte de translație și parte internă

$$\begin{aligned} \frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, N) &= N \ln \left[\frac{e}{N} V \mathcal{J}(\beta) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta) \right] = N \ln \left[\frac{eV}{N} \mathcal{J}(\beta) \right] + N \ln [z_1^{\text{int}}(\beta)] \\ &\equiv \frac{\Psi_{\text{tr}}}{k_B}(\beta, V, N) + \frac{\Psi_{\text{int}}}{k_B}(\beta, N), \end{aligned}$$

adică s-a obținut rezultatul (7.6). □

⁴În Secțiunea A.6 din Anexa A se prezintă o demducere elementară a formulei Stirling.

- **C 2.** Ecuțiile termodinamice de stare se obțin prin derivări ale funcției Massieu, pe baza formei diferențiale (2.19)

$$d \frac{\Psi}{k_B} = -U d\beta + \beta \mathfrak{P} dV - \beta \mu dN .$$

Se observă că dintre cele două părți ale funcției Masieu, partea translațională depinde logaritmic în raport cu volumul, dar partea internă este independentă de volum; ca urmare, presiunea, obținută prin derivarea funcției Massieu în raport cu volumul, nu va depinde de termenul corespunzător contribuției gradelor de libertate interne ale micro-sistemelor și din expresia (7.6) se obține

$$\beta \mathfrak{P} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\Psi}{k_B} \right)_{\beta, N} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\Psi_{tr}}{k_B} \right)_{\beta, N} = N \frac{1}{V} , \quad (7.7)$$

care este ecuația Clapeyron - Mendeleev ($\mathfrak{P} V = N k_B T$). În plus, se observă că ecuația canonică a presiunii nu depinde de funcția $\mathcal{J}(\beta)$, care era determinată de spectrul translațional uni-particulă, astfel încât s-a justificat proprietatea cerută. \square

- **C 3.** Ecuția energiei interne (ecuația calorică de stare) se obține prin derivarea potențialului (funcția Massieu) în raport cu parametrul β ; deoarece ambele părți ale funcției Massieu (atât partea translațională cât și partea internă) sunt dependente de parametrul β , rezultă că energia internă este suma dintre partea datorată gradelor de libertate translaționale \mathcal{U}_{tr} și partea datorată gradelor de libertate interne \mathcal{U}_{int} :

$$U = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi}{k_B} \right)_{V, N} = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi_{tr}}{k_B} \right)_{V, N} - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi_{int}}{k_B} \right)_{V, N} \equiv \mathcal{U}_{tr} + \mathcal{U}_{int} , \quad (7.8a)$$

unde, pe baza expresiilor (7.6b) și (7.6c), cele două părți ale energiei interne au expresiile generale

$$\mathcal{U}_{tr} = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi_{tr}}{k_B} \right)_{V, N} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\mathcal{J}(\beta)] , \quad (7.8b)$$

$$\mathcal{U}_{int} = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi_{int}}{k_B} \right)_{V, N} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [z_1^{int}(\beta)] . \quad (7.8c)$$

Din rezultatele precedente, rezultă următoarele consecințe:
ecuația calorică de stare se poate scrie în forma

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\mathcal{J}(\beta) z_1^{int}(\beta)] \equiv N u(\beta) , \quad (7.8d)$$

adică ecuația calorică de stare este independentă de volumul incintei (proprietatea Joule);
capacitatea calorică isocoră se obține din ecuația calorică de stare prin derivare

$$C_{V, N} = \frac{\partial U}{\partial T} = -k_B \beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{V, N} , \quad (7.8e)$$

fiind astfel factorizabilă în parte de translație și parte internă.

Potențialul chimic se obține prin derivarea funcției Massieu în raport cu numărul de micro-sisteme N , astfel că din expresia (7.6) rezultă

$$\begin{aligned} -\beta \mu &= \left(\frac{\partial}{\partial N} \frac{\Psi}{k_B} \right)_{\beta, V} = \frac{\partial}{\partial N} N \ln \left[\frac{c}{N} z_1(\beta, V) \right] = \ln \left[\frac{z_1(\beta, V)}{N} \right] \\ &= \ln \left[\frac{V}{N} \mathcal{J}(\beta) \cdot z_1^{int} \right] ; \end{aligned} \quad (7.9a)$$

se observă că în acest caz se poate face, de asemenea separarea în parte de translație și parte internă a potențialului chimic⁵

$$\mu(\beta, V, N) = \mu_{tr}(\beta, V/N) + \mu_{int}(\beta) , \quad (7.9b)$$

⁵Evident, separarea potențialului chimic în parte de translație și parte internă se poate obține în mod direct prin derivarea funcției Massieu ca sumă de doi termeni, ambii dependenți de numărul micro-sistemelor.

unde partea datorată translațiilor a potențialului chimic este

$$\mu_{tr}(\beta, V/N) = \frac{-1}{\beta} \ln \left[\frac{V}{N} \mathcal{J}(\beta) \right], \quad (7.9c)$$

iar partea datorată gradelor de libertate interne ale micro-sistemelor a potențialului chimic este

$$\mu_{int}(\beta) = \frac{-1}{\beta} \ln [z_1^{int}(\beta)]. \quad (7.9d)$$

Entropia se determină din definiția funcției Massieu ca transformată Legendre entropică pe gradul termic: $\Psi = \mathcal{S} - (1/T) \mathcal{U}$, astfel că utilizând expresia funcției Massieu (7.6) și a ecuației calorice de stare (7.8) se obține:

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= k_B \left(\frac{\Psi}{k_B} + \beta \mathcal{U} \right) \\ &= k_B \left\{ N \ln \left[\frac{eV}{N} \mathcal{J}(\beta) \cdot z_1^{int}(\beta) \right] - \beta N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\mathcal{J}(\beta) \cdot z_1^{int}(\beta)] \right\}; \end{aligned}$$

este convenabil să se grupeze termenii astfel încât să se separe partea dependentă de volumul specific V/N , de partea dependentă de temperatură și rezultă

$$\mathcal{S} = N k_B \left\{ \ln \left(\frac{eV}{N} \right) + \sigma(\beta) \right\}, \quad (7.10a)$$

unde partea dependentă de temperatură a entropiei este

$$\begin{aligned} \sigma(\beta) &= \ln [\mathcal{J}(\beta) z_1^{int}(\beta)] - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\mathcal{J}(\beta) z_1^{int}(\beta)] \\ &= -\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \frac{1}{\beta} \mathcal{J}(\beta) z_1^{int}(\beta) \right\}. \end{aligned} \quad (7.10b)$$

Teorema 3. *pentru rețele ideale (clasice sau cuantice) constituite dintr-o singură componentă.*

a) *Suma de stare pentru o rețea ideală virtual infinită se factorizează în sume de stare uni-particule, conform relației*

$$Z(\beta, N) = [z_1(\beta)]^N, \quad (7.11)$$

b) *Suma de stare pentru o rețea ideală finită cu N_0 poziții de rețea se factorizează în sume de stare uni-particule, conform relației*

$$Z(\beta, N) = C_{N_0}^N [z_1(\beta)]^N = \frac{N_0!}{N! (N_0 - N)!} [z_1(\beta)]^N, \quad (7.12)$$

unde, în ambele cazuri, $z_1(\beta)$ este suma de stare uni-particulă, având expresie identică cu suma de stare uni-particulă internă a unui gaz ideal (și ca urmare, are aceleași proprietăți de factorizare ca și aceasta din urmă, adică este valabilă **Teorema 2** partea d)

$$z_1(\beta) = \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta \mathcal{H}_1}.$$

Demonstrație:

În cazul unei rețele, micro-sistemele componente au numai grade de libertate interne (clasice sau cuantice), iar absența gradelor de libertate translaționale implică absența gradului volumic (în calitate de grad de libertate termodinamic).

Pentru un micro-sistem starea dinamică este caracterizată prin:

– coordonatele canonice clasice (\mathbf{p}, \mathbf{q}) (acestea definesc un spațiu al fazelor uni-particulă \mathcal{X}_1 , care este s -dimensional),

– indicii stării cuantice n , care sunt stări proprii ale energiei corespunzătoare gradelor de libertate cuantice ale unui micro-sistem (stările cuantice definesc un spațiu Hilbert uni-particulă, notat \mathcal{H}_1).

Conform definițiilor generale, numărul infinitezimal de stări clasice uni-particulă are expresia

$$d\Gamma_1 = \frac{d^s \mathbf{p} d^s \mathbf{q}}{h^s}, \text{ iar hamiltonianul clasico-cuantic uni-particulă este } H_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n).$$

a) Când se consideră că sistemul este o rețea (virtual infinită) cu N micro-sisteme plasate în N poziții, sunt valabile următoarele caracteristici:

i. starea sistemului este caracterizată de totalitatea coordonatelor canonice corespunzătoare gradelor de libertate clasice ale micro-sistemelor $(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv (\mathbf{p}^{(1)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)}; \mathbf{q}^{(1)}, \dots, \mathbf{q}^{(N)})$ și de totalitatea numerelor de stare corespunzătoare gradelor de libertate cuantice ale micro-sistemelor $\{n\} \equiv (n^{(1)}, \dots, n^{(N)})$;

ii. spațiul fazelor sistemului total (asociat gradelor de libertate clasice) este egal cu produsul direct al spațiilor de fază uni-particulă corespunzătoare micro-sistemelor (aceste spații de fază uni-particulă sunt identice pentru toate micro-sistemele) $\mathcal{X}_N = \mathcal{X}_1^{\otimes N}$, iar spațiul Hilbert al stărilor sistemului total (asociat gradelor de libertate cuantice) este egal cu produsul direct al spațiilor Hilbert uni-particulă corespunzătoare micro-sistemelor (aceste spații Hilbert uni-particulă sunt identice pentru toate micro-sistemele) $\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1^{\otimes N}$;

iii. numărul infinitesimal de stări clasice ale sistemului total este egal cu produsul numerelor de stări clasice uni-particulă corespunzătoare micro-sistemelor (în acest caz factorul Gibbs este unitatea $\mathcal{G}_N = 1$ deoarece sunt absente translațiile, astfel încât nu se produc permutări între micro-sisteme)

$$\begin{aligned} d\Gamma_N &= \frac{d^{sN} \mathbf{p} d^{sN} \mathbf{q}}{h^{sN}} = \frac{d^s \mathbf{p}^{(1)} \dots d^s \mathbf{p}^{(N)} d^s \mathbf{q}^{(1)} \dots d^s \mathbf{q}^{(N)}}{h^{sN}} = \frac{d^s \mathbf{p}^{(1)} d^s \mathbf{q}^{(1)}}{h^s} \dots \frac{d^s \mathbf{p}^{(N)} d^s \mathbf{q}^{(N)}}{h^s} \\ &= d\Gamma_1^{(1)} \dots d\Gamma_1^{(N)}; \end{aligned}$$

iv. hamiltonianul clasico-cuantic al sistemului total este egal cu suma hamiltonienilor uni-particulă corespunzătoare micro-sistemelor

$$H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{n\}) = \sum_{j=1}^N H_1(\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j; n_j),$$

unde toți hamiltonienii uni-particulă sunt reprezentați prin aceeași funcție (dar cu variabile specifice fiecărui micro-sistem) și hamiltonianul de interacție mutuală dintre micro-sisteme este nul, deoarece s-a presupus că rețeaua este ideală.

Suma de stare canonică a sistemului total se exprimă, conform expresiei generale (2.18a) adaptată la cazul prezent, prin expresia următoare, care apoi se explicitează prin mărimile caracteristice micro-sistemelor

$$\begin{aligned} Z(\beta, N) &= \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N \sum_{\{n\}} e^{-\beta H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{n\})} \\ &= \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(1)} \sum_{n^{(1)}} \dots \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(N)} \sum_{n^{(N)}} e^{-\beta \sum_{j=1}^N H_1(\mathbf{p}^{(j)}, \mathbf{q}^{(j)}; n^{(j)})}; \end{aligned}$$

în continuare, se observă că integrala-suma multiplă se factorizează în termeni corespunzători micro-sistemelor, iar acești termeni sunt identici deoarece atât intervalele de integrare-sumare, cât și funcția integrată-sumată sunt identice pentru toate micro-sistemele (diferă numai variabilele de integrare și indicii de sumare); ca urmare, rezultă următoarele expresii ale sumei de stare totale (în ultima expresie s-a omis scrierea indicilor corespunzători micro-sistemelor, deoarece aceștia sunt superflui):

$$\begin{aligned} Z(\beta, N) &= \prod_{j=1}^N \left\{ \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(j)} \sum_{n^{(j)}} e^{-\beta H_1(\mathbf{p}^{(j)}, \mathbf{q}^{(j)}; n^{(j)})} \right\} \\ &= \left\{ \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta H_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n)} \right\}^N \end{aligned}$$

În ultima expresie se observă că mărimea dintre paranteze este suma de stare uni-particulă (corespunzătoare unui micro-sistem)

$$z_1(\beta) = \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta H_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n)},$$

astfel că s-au obținut relațiile (7.11) și (7.2b). \square

- b) Când se consideră că sistemul este o rețea finită cu N_0 poziții și care conține N micro-sisteme (evident $N_0 \geq N$) se obțin rezultate analoage cazului precedent (adică cele pentru rețea virtual infinită), cu diferența datorată faptului că micro-sistemele se pot plasa în mai multe moduri pe pozițiile rețelei, iar situațiile respective trebuie să fie considerate echivalente din punct de vedere fizic:

– pentru o anumită distribuire a celor N micro-sisteme (care ocupă astfel N poziții din totalul de N_0 poziții) se obține o sumă de stare identică cu cea obținută în cazul rețelei virtual infinite

$$Z_d(\beta, N) = [z_1(\beta)]^N,$$

unde $z_1(\beta)$ este suma de stare uni-particulă;

– deoarece condițiile macroscopice nu precizează modul în care se plasează cele N micro-sisteme pe cele N_0 poziții ale rețelei, rezultă că există $\mathcal{N} = C_{N_0}^N$ distribuiri echivalente (unde $C_{N_0}^N$ este funcția combinatorică);

– suma de stare a sistemului implică cumularea contribuțiilor tuturor posibilităților, astfel că se însumează rezultatele corespunzătoare fiecărei distribuiri a micro-sistemelor pe pozițiile rețelei

$$Z(\beta, N) = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \sum_{\{n\}} e^{-\beta H_N} = \sum_d \int_{\mathcal{X}_d} d\Gamma_d \sum_{\{n\}_d} e^{-\beta H_N};$$

dar se observă că termenii corespunzători fiecărei distribuiri sunt egali, astfel că se obține

$$Z(\beta, N) = \mathcal{N} Z_d(\beta, N),$$

adică rezultă relația (7.12). □

Consecințe ale Teoremei 3 asupra proprietăților termodinamice ale unei rețele ideale constituite dintr-o singură specie de micro-sisteme sunt analoage cazului precedent (sisteme de tip gaz), dar apare simplificarea datorată absenței translațiilor, ceea ce se repercutează la nivel termodinamic prin absența gradului volumic.

Dacă se consideră o rețea virtual infinită, atunci suma de stare are expresia (7.11) și potențialul termodinamic canonic (funcția Massieu), conform relației generale (2.21) este

$$\frac{\Psi}{k_B} \underset{\text{LT}}{=} \ln Z = N \ln [z_1(\beta)]. \quad (7.13)$$

Atunci, utilizând forma diferențială a funcției Massieu⁶ $d(\Psi/k_B) = -U d\beta + \beta\mu dN$, rezultă ecuația calorică de stare (ecuația energiei interne)

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi}{k_B} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [z_1(\beta)], \quad (7.14)$$

din care se obține capacitatea calorică

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} = N k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln [z_1(\beta)].$$

Teorema 4. Se consideră un gaz ideal cu translații clasice sau o rețea ideală (în ambele cazuri considerând că sistemul studiat are o singură specie de micro-sisteme); o mărime aditivă a sistemului A este de forma

$$A(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{n\}) = \sum_{j=1}^N a(p_j, q_j; n_j),$$

unde $a_j = a(p_j, q_j; n_j)$ este mărimea uni-particulă corespunzătoare micro-sistemului “ j ”. Atunci, media mărimii A este

$$\langle A \rangle = N \langle a \rangle_1, \quad (7.15a)$$

⁶Pentru o rețea simplă există numai două grade de libertate termodinamice: termic și chimic; mai mult, în situații uzuale gradul chimic este înghețat (numărul de micro-sisteme este fixat), astfel încât rămâne activ numai gradul termic.

unde

$$\langle a \rangle_1 = \frac{1}{z_1} \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta \mathcal{H}_1(p, q; n)} a(p, q; n) \quad (7.15b)$$

este media pe stări uni-particulă.

Observație: rezultatul **Teoremei 4** este valabil inclusiv când este prezent un câmp extern, adică în condițiile **Teoremei 2 a** – pentru un gaz, respectiv a **Teoremei 3 a** – pentru o rețea.

Demonstrație:

Se utilizează notațiile din **Teorema 2 a** și **Teorema 3 a**, astfel că suma de stare a sistemului ideal constituit din N micro-sisteme este $Z_N = z_1^N / \mathcal{G}_N$, unde \mathcal{G}_N este factorul Gibbs (adică $\mathcal{G}_N = N!$ pentru cazul când sistemul este un gaz și $\mathcal{G}_N = 1$ pentru cazul când sistemul este o rețea); de asemenea, în ambele cazuri (gaz sau rețea) sunt valabile următoarele rezultate:

i. micro-sistemele pot avea atât grade de libertate clasice, caracterizate prin coordonate canonice uni-particulă (p, q) , cât și grade de libertate interne cuantice, caracterizate prin numere cuantice uni-particulă n ;

ii. spațiul fazelor corespunzător gradelor de libertate clasice ale sistemului total \mathcal{X}_N este produsul spațiilor de fază uni-particulă corespunzătoare gradelor de libertate clasice ale fiecărui micro-sistem $\mathcal{X}_N = \bigoplus_{j=1}^N \mathcal{X}_1^{(j)}$, iar spațiul Hilbert corespunzător gradelor de libertate cuantice ale sistemului total \mathfrak{H}_N este produsul spațiilor Hilbert uni-particulă corespunzătoare gradelor de libertate cuantice ale fiecărui micro-sistem $\mathfrak{H}_N = \bigoplus_{j=1}^N \mathfrak{H}_1^{(j)}$;

iii. numărul infinitesimal de stări clasice ale sistemului se factorizează în numere infinitesimale de stări clasice uni-particulă, conform relației

$$d\Gamma_N = \frac{1}{\mathcal{G}_N} d\Gamma_1^{(1)} \cdots d\Gamma_1^{(N)};$$

iv. hamiltonianul (clasico-cuantic) al sistemului total este, prin definiția sistemului ideal, egal cu suma hamiltonienilor uni-particulă $H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{n\}) = \sum_{j=1}^N H_1(p_j, q_j; n_j)$, iar hamiltonianul uni-particulă (corespunzător unui micro-sistem) poate include atât contribuția gradelor de libertate translaționale (pentru gaz), a gradelor de libertate interne, dar și eventuale cuplaje ale micro-sistemelor cu câmpuri externe;

v. mărimea aditivă considerată a sistemului total, prin definiție, este o sumă de termeni corespunzători micro-sistemelor componente $A_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{n\}) = \sum_{j=1}^N a(p_j, q_j; n_j)$, această mărime putând avea atât o dependență de coordonatele canonice clasice, cât și de numerele cuantice de stare.

Pe baza observațiilor anterioare și procedând în mod similar cu demonstrațiile făcute pentru teoremele menționate, se realizează factorizarea mediei canonice a mărimii A în contribuții uni-particulă

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{Z} \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N \sum_{\{n\}} e^{-\beta H_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{n\})} A_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \{n\}) \\ &= \frac{\mathcal{G}_N}{z_1^N} \frac{1}{\mathcal{G}_N} \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(1)} \sum_{n_1} \cdots \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(N)} \sum_{n_N} e^{-\beta \sum_{j=1}^N H_1(p_j, q_j; n_j)} \sum_{l=1}^N a(p_l, q_l; n_l) \\ &= \frac{1}{z_1^N} \sum_{l=1}^N \left\{ \prod_{\substack{j=1 \\ (j \neq l)}}^N \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(j)} \sum_{n_j} e^{-\beta H_1(p_j, q_j; n_j)} \right\} \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(l)} \sum_{n_l} e^{-\beta H_1(p_l, q_l; n_l)} a(p_l, q_l; n_l); \end{aligned}$$

dar cele $N - 1$ integrale din produsul precedent sunt fiecare egală cu suma de stare uni-particulă, conform definiției (7.2b)

$$\prod_{\substack{j=1 \\ (j \neq l)}}^N \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(j)} \sum_{n_j} e^{-\beta H_1(p_j, q_j; n_j)} = z_1^{(N-1)},$$

iar mărimea

$$\int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1^{(l)} \sum_{n_l} e^{-\beta H_1(p_l, q_l; n_l)} a(p_l, q_l; n_l) \equiv \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta H_1(p, q; n)} a(p, q; n)$$

este identică pentru toate micro-sistemele (adică este independentă de indicele “ l ”), astfel că suma după micro-sisteme produce N termeni egali. Atunci, media considerată anterior devine

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{z_1^N} N z_1^{(N-1)} \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta H_1(p,q;n)} a(p,q;n) \\ &= N \cdot \frac{1}{z_1} \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta H_1(p,q;n)} a(p,q;n), \end{aligned}$$

adică s-a obținut rezultatul teoremei. \square

1. În continuare se va particulariza **Teorema 4** pentru cazul când sistemul studiat este un gaz ideal cu translații clasice și mărimea aditivă depinde numai de gradele de libertate translaționale, adică mărimea uni-particulă corespondentă depinde numai de coordonatele impulsului total și de coordonatele Centrului de Masă ale micro-sistemului:

$$a(p,q;n) = a(\mathbf{P}, \mathbf{R}).$$

Luând în considerare că hamiltonianul uni-particulă se descompune în parte de translație și parte internă

$$H_1(p,q;n) = \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + H_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n),$$

în conformitate cu **Teorema 2 b** [a se vedea relațiile (7.3)], se obțin următoarele rezultate:

i. suma de stare uni-particulă se descompune în produsul dintre partea de translație și partea internă:

$$z_1 = z_1^{\text{tr}} \cdot z_1^{\text{int}},$$

unde partea de translație z_1^{tr} și partea internă z_1^{int} au expresiile

$$\begin{aligned} z_1^{\text{tr}}(\beta, V) &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})}, \\ z_1^{\text{int}}(\beta) &= \int_{\mathcal{X}_1^{\text{int}}} d\Gamma_1^{\text{int}} \sum_n e^{-\beta H_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n)}. \end{aligned}$$

ii. Pe de altă parte, integrala (împreună cu eventuala sumă cuantică) care definește media uni-particulă se descompune în parte de translație și parte internă, conform egalităților următoare:

$$\begin{aligned} &\int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 \sum_n e^{-\beta H_1(p,q;n)} a(p,q;n) \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} \int_{\mathcal{X}_1^{\text{int}}} d\Gamma_1^{\text{int}} \sum_n e^{-\beta [\mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + H_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n)]} a(\mathbf{P}, \mathbf{R}) \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})} a(\mathbf{P}, \mathbf{R}) \cdot \int_{\mathcal{X}_1^{\text{int}}} d\Gamma_1^{\text{int}} \sum_n e^{-\beta H_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n)}. \end{aligned}$$

Deoarece ultimul termen este egal cu suma de stare internă z_1^{int} , se simplifică această mărime din expresia mediei uni-particulă (7.15b) și rezultă

$$\langle a \rangle_1 = \frac{1}{z_1^{\text{tr}}} \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})} a(\mathbf{P}, \mathbf{R}), \quad (7.16a)$$

adică în cazul prezent s-a eliminat contribuția gradelor de libertate interne.

2. Rezultatul precedent, adică (7.16a), va fi particularizat în continuare pentru următoarea situație:

i. hamiltonianul de translație uni-particulă este de forma

$$\mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = \mathcal{T}(\mathbf{P}) + w(\mathbf{R}),$$

unde $\mathcal{T}(\mathbf{P})$ este hamiltonianul cinetic, dependent numai de impulsul total al micro-sistemului, iar $w(\mathbf{R}) = w_p(\mathbf{R}) + w_{\text{ext}}(\mathbf{R})$ este hamiltonianul de interacție al micro-sistemului cu

peretii incintei și cu un eventual câmp extern, fiind dependent numai de vectorul de poziție al Centrului de Masă al micro-sistemului;

ii. mărimea uni-particulă mediată este dependentă numai de vectorul de poziție al Centrului de Masă al micro-sistemului, fiind independentă de impulsul total: $a(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = a(\mathbf{R})$. Se observă că situația prezentă este mai generală decât cea considerată în **Teorema 2 c**, prin includerea unui eventual câmp extern care are potențialul de interacție uni-particulă $w_{\text{ext}}(\mathbf{R})$ și care produce neomogenitatea gazului studiat.

În condițiile menționate partea translațională a sumei de stare uni-particulă se factorizează în două integrale 3-dimensionale: o integrală după componentele impulsului total al micro-sistemului, care este dependentă numai de hamiltonianul cinetic și o integrală după componentele vectorului Centrului de Masă al micro-sistemului, care este dependentă numai de eventualul potențial extern, după cum rezultă din egalitățile următoare

$$\begin{aligned} z_1^{\text{tr}}(\beta, V) &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta[\mathcal{T}(\mathbf{P})+w(\mathbf{R})]} = \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} e^{-\beta \mathcal{T}(\mathbf{P})} \cdot \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w(\mathbf{R})} \\ &\equiv \mathcal{J}(\beta) \cdot V \mathcal{Q}(\beta), \end{aligned}$$

unde $\mathcal{J}(\beta)$ este partea cinetică, având expresia (7.4a)

$$\mathcal{J}(\beta) \equiv \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} e^{-\beta \mathcal{T}(\mathbf{P})},$$

iar $\mathcal{Q}(\beta)$ este partea datorată incintei și a eventualului câmp extern

$$\mathcal{Q}(\beta) \equiv \frac{1}{V} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w(\mathbf{R})} = \frac{1}{V} \int_V d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{R})}.$$

Se observă că ultima expresie a mărimii \mathcal{Q} s-a obținut utilizând faptul că pereții incintei sunt considerați reflectanți ideali, astfel încât potențialul de interacție $w_p(\mathbf{R})$ este o groapă infinită de potențial corespunzătoare domeniului incintei⁷.

În mod similar, integrala de la numitorul expresiei mediei uni-particulă (7.16a) se factorizează în două integrale independente:

$$\frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta[\mathcal{T}(\mathbf{P})+w(\mathbf{R})]} a(\mathbf{R}) = \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} e^{-\beta \mathcal{T}(\mathbf{P})} \cdot \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w(\mathbf{R})} a(\mathbf{R}) :$$

dar integrala după componentele impulsului total este mărimea $\mathcal{J}(\beta)$, astfel încât, expresia mediei uni-particulă (7.16a), după simplificarea acestei mărimi devine

$$\begin{aligned} \langle a \rangle_1 &= \frac{1}{\mathcal{J}(\beta) \cdot V \mathcal{Q}(\beta)} \cdot \mathcal{J}(\beta) \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w(\mathbf{R})} a(\mathbf{R}) \\ &= \frac{1}{V \mathcal{Q}(\beta)} \int_V d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{R})} a(\mathbf{R}), \end{aligned} \quad (7.16b)$$

adică media uni-particulă în acest caz este independentă de partea cinetică.

Concluzie: rezultatele prezentate în această secțiune arată că formalismul ansamblului statistic canonic este deosebit de convenabil pentru deducerea proprietăților termodinamice ale sistemelor ideale semi-clasice (adică gaze ideale cu translații clasice sau rețele ideale), deoarece sunt valabile proprietăți succesive de factorizare ale sumei de stare, care facilitează obținerea ecuațiilor de stare⁸.

Ca urmare a teoremelor prezentate în această secțiune, se remarcă următoarele etape ale factorizării sumei de stare canonice a unui gaz ideal la care micro-sistemele au translații clasice necuplate dinamic de gradele de libertate interne (aceste grade de libertate interne putând fi parțial clasice și parțial cuantice):

⁷În cazul absenței câmpului extern $w_{\text{ext}}(\mathbf{R}) = 0$ și atunci rezultă $\mathcal{Q} = 1$.

⁸Trebuie să se observe că factorizările sumei de stare canonice sunt consecințe matematice directe ale independenței dinamice ale unor grade de libertate mecanice ale sistemului studiat.

i. deoarece gazul este ideal (micro-sistemele nu au interacții mutuale) se factorizează suma de stare canonică a sistemului total (gazul ideal) în sume de stare canonice uni-particule, conform relațiilor (7.2);

ii. deoarece pentru un micro-sistem translațiile sunt independente de gradele de libertate interne, suma de stare uni-particulă se factorizează în parte translațională (care este proporțională cu volumul incintei în absența câmpurilor externe) și parte internă, conform relațiilor (7.3);

iii. dacă două grade de libertate interne ale micro-sistemelor sunt independente dinamic, atunci suma de stare uni-particulă internă se factorizează în termeni corespunzători gradelor de libertate respective, conform relațiilor (7.5).

Datorită factorizărilor sumei de stare, fiecare termen component se poate calcula în mod independent; mai mult, conform relațiilor (7.6)–(7.10), fiecare grup de grade de libertate ale micro-sistemelor care este decuplat dinamic de celelalte grade de libertate are o contribuție aditivă la ecuațiile termodinamice de stare (energie internă, potențial chimic și entropie), astfel încât se poate calcula în mod independent contribuția fiecărui grad de libertate la aceste ecuații de stare.

Rezultate generale grand-canonic

În continuare, pentru completitudine, se prezintă rezultatele generale grand-canonic cele mai importante asupra sistemelor ideale semi-clasice (gaze ideale cu translații clasice sau rețele ideale) care au fost considerate în discuția canonică anterioară.

Teorema 5. *Dacă se consideră un sistem compus, constituit din sub-sisteme care conțin specii diferite de micro-sisteme și în condiția când aceste sub-sisteme sunt independente dinamic (adică nu există interacții între micro-sisteme de specii diferite), atunci suma de stare grand-canonică se factorizează într-un produs de termeni corespunzători fiecărei componente*

$$Z(\beta, \beta\mu_1, \dots, \beta\mu_n, (V)) = \prod_{l=1}^n Z_l(\beta, \beta\mu_l, (V)) .$$

Trebuie să se remarce că această teoremă nu necesită ca sub-sistemele corespunzătoare diferitelor specii de particule să fie sisteme ideale, ci este necesar numai ca să nu existe interacții între micro-sistemele de specii diferite.

Această teoremă este un caz particular evident al **Teoremei de factorizare** generale a sumei de stare grand-canonică, exprimată prin relația (2.43) și care a fost discutată în Secțiunea 2.4; ca urmare, se va omite repetarea demonstrației.

Teorema 6. *Pentru un gaz ideal constituit dintr-o singură specie de micro-sisteme considerând că micro-sistemele au translații clasice necuplate cu eventuale grade de libertate interne (acestea putând fi clasice sau cuantice), suma de stare grand-canonică este de forma*

$$Z(\beta, \beta\mu, V) = \exp \left\{ e^{\beta\mu} z_1(\beta, V) \right\} ,$$

unde $z_1(\beta, V)$ este suma de stare canonică uni-particulă.

Demonstrație:

În cazul unui gaz, numărul maxim aprioric de micro-sisteme este infinit: $N_M = \infty$, astfel încât relația generală dintre suma de stare grand-canonică și suma de stare canonică ale gazului este (2.41a) adică

$$Z(\beta, \beta\mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(\beta, N, V) ;$$

pe de altă parte, conform **Teoremei 2 a** din această secțiune, suma de stare a unui gaz ideal cu translații clasice are forma generală (7.2a) (formula de factorizare):

$$Z(\beta, N, V) = \frac{1}{N!} [z_1(\beta, V)]^N .$$

unde $z_1(\beta, V)$ este suma de stare canonică uni-particulă, definită prin relația generală (7.2b).

Atunci, prin substituirea sumei de stare canonică în relația precedentă și apoi prin grupări de termeni se obține exprimarea sumei de stare grand-canonică sub forma dezvoltării în serie de puteri a exponențialei:

$$\mathcal{Z}(\beta, \beta\mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[e^{\beta\mu} z_1(\beta, V) \right]^N = e^{[z_1(\beta, V) e^{\beta\mu}]},$$

adică s-a obținut relația cerută. \square

Teorema 7. Pentru rețele ideale (virtual infinite sau finite):

a) pentru o rețea ideală virtual infinită suma de stare grand-canonică este de forma

$$\mathcal{Z}(\beta, \beta\mu) = \frac{1}{1 - z_1(\beta) e^{\beta\mu}},$$

fiind necesar ca fugacitatea $e^{\beta\mu}$ și suma de stare uni-particulă $z_1(\beta)$ să satisfacă condiția $e^{\beta\mu} z_1(\beta) < 1$;

b) pentru o rețea ideală finită, având N_0 poziții, suma de stare grand-canonică este

$$\mathcal{Z}(\beta, \beta\mu; N_0) = \left[1 + z_1(\beta) e^{\beta\mu} \right]^{N_0},$$

unde în ambele cazuri $z_1(\beta)$ este suma de stare uni-particulă.

Demonstrație:

a) Pentru rețeaua virtual infinită numărul maxim de micro-sisteme este $N_M = \infty$, iar suma de stare canonică are expresia generală

$$Z(\beta, N) = [z_1(\beta)]^N,$$

conform relației (7.11) din **Teorema 3 a** a acestei secțiuni.

Atunci, utilizând relația generală dintre sumele de stare grand-canonică și canonică (2.41a), se obține

$$\mathcal{Z}(\beta, \beta\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(\beta, N) = \sum_{N=0}^{\infty} \left[e^{\beta\mu} z_1(\beta) \right]^N$$

Deoarece ultima expresie este o progresie geometrică infinită suma de stare grand-canonică a rețelei se condensează în forma

$$\mathcal{Z}(\beta, \beta\mu) = \frac{1}{1 - e^{\beta\mu} z_1(\beta)};$$

evident, pentru a se putea suma progresia geometrică este necesar ca rația să fie subunitară (în modul), adică trebuie să fie satisfăcută condiția $e^{\beta\mu} z_1(\beta) < 1$.

b) Dacă se consideră că rețeaua este finită, având N_0 poziții, numărul maxim de micro-sisteme este $N_M = N_0$, iar suma de stare canonică are expresia generală

$$Z(\beta, N; N_0) = C_{N_0}^N [z_1(\beta)]^N,$$

conform relației (7.12) din **Teorema 3 b** a acestei secțiuni.

Atunci, utilizând relația generală dintre sumele de stare grand-canonică și canonică (2.41a), se obține expresia

$$\mathcal{Z}(\beta, \beta\mu; N_0) = \sum_{N=0}^{N_0} e^{\beta\mu N} Z(\beta, N; N_0) = \sum_{N=0}^{N_0} C_{N_0}^N \left[e^{\beta\mu} z_1(\beta) \right]^N;$$

deoarece penultima expresie este sumabilă exact, utilizând formula binomială Newton, rezultă forma condensată:

$$\mathcal{Z}(\beta, \beta\mu; N_0) = \left[1 + e^{\beta\mu} z_1(\beta) \right]^{N_0}$$

În acest caz nu sunt necesare restricții asupra sumei de stare uni-particulă. \square

Asupra rezultatelor generale grand-canonică pentru sumele de stare prezentate anterior sunt importante următoarele observații:

i. suma de stare grand-canonică pentru sisteme ideale semi-clasice (gaze ideale cu translații clasice sau rețele ideale) se exprimă cu ajutorul sumei de stare canonică uni-particulă:

ii. suma de stare uni-particulă $z_1(\beta, \dots)$ satisface teoremele de factorizare evidențiate anterior, la discuția canonică.

7.2 Contribuțiile explicite ale diferitelor grade de libertate uni-particulă

7.2.1 Contribuția gradelor de translație

Conform discuției prezentate în secțiunea precedentă, în cazul unui gaz ideal cu translații clasice necuplate cu gradele de libertate uni-particulă interne, contribuția translațiilor la suma de stare și la mărimile termodinamice se factorizează și poate fi evaluată în mod independent de contribuțiile analoge ale gradelor de libertate uni-particulă interne; ca urmare, în această secțiune se va discuta în mod explicit, pentru cele mai importante tipuri de hamiltoniene de translație model, partea translațională a sumei de stare și contribuția corespunzătoare a translațiilor la ecuațiile termodinamice de stare. Pentru a nu mări în mod excesiv spațiul dedicat acestei prezentări, se va considera numai cazul unui gaz ideal 3-dimensional, dar sistemele 2-dimensionale și 1-dimensionale se discută în mod analog; de asemenea, în această secțiune se va considera că nu există câmpuri externe, astfel că sistemul este omogen.

După cum s-a arătat în **Teorema 2 c** [a se vedea relațiile (7.4)] hamiltonianul uni-particulă de translație în majoritatea situațiilor fizice se poate scrie ca sumă dintre hamiltonianul cinetic $\mathcal{T}(|\mathbf{P}|)$, care depinde numai de modulul impulsului total al micro-sistemului, și potențialul de interacție al micro-sistemului cu pereții incintei $w_p(\mathbf{R})$, care în aproximația pereților reflectanți ideali este nul în interiorul incintei și infinit în exterior⁹

$$\mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = \mathcal{T}(|\mathbf{P}|) + w_p(\mathbf{R}) .$$

În aceste condiții partea translațională a sumei de stare uni-particulă $z_1^{\text{tr}}(\beta, V)$ este proporțională cu volumul incintei, conform relației (7.4a): $z_1^{\text{tr}}(\beta, V) = V \mathcal{J}(\beta)$, unde $\mathcal{J}(\beta)$ are expresia (7.4b) și este dependent numai de hamiltonianul cinetic $\mathcal{T}(|\mathbf{P}|)$; ca urmare, problema deducerii expresiei părții translaționale a sumei de stare uni-particulă se reduce la calculul termenului $\mathcal{J}(\beta)$.

Cazul cel mai simplu (și cel mai frecvent întâlnit în situațiile interesante din punct de vedere fizic) este când spectrul de translație este de tip putere

$$\mathcal{T}(|\mathbf{P}|) = a P^l , \quad (7.17)$$

unde a și l sunt constante pozitive. Trebuie să se observe că modelul spectrului de translație de tip putere are două cazuri particulare remarcabile:

i. particulă nerelativistă, când hamiltonianul cinetic este $\mathcal{T}(|\mathbf{P}|) = \frac{1}{2M} P^2$, ceea ce implică $a = 1/(2M)$ și $l = 2$;

ii. particulă ultra-relativistă, când hamiltonianul cinetic este $\mathcal{T}(|\mathbf{P}|) = c P$, adică $a = c$ (viteza luminii) și $l = 1$.

Totuși, spectrul de translație de tip putere nu cuprinde toate situațiile importante din punct de vedere fizic; exemplul remarcabil este cel al unei particule relativiste, când hamiltonianul cinetic este $\mathcal{T}(|\mathbf{P}|) = c\sqrt{P^2 + M_0^2 c^2}$.

Datorită faptului că hamiltonianul cinetic este dependent numai de modulul impulsului (nu depinde de orientarea acestui vector) este convenabil să se calculeze $\mathcal{J}(\beta)$ utilizând coordonatele sferice $\mathbf{P} = (P, \vartheta, \phi)$; atunci, în expresia (7.4b) se pot efectua integralele unghiulare și se obține

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(\beta) &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{P} e^{-\beta \mathcal{T}(|\mathbf{P}|)} = \frac{1}{h^3} \int_0^\infty dP P^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\phi e^{-\beta a P^l} \\ &= \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dP P^2 e^{-\beta a P^l} ; \end{aligned}$$

⁹Există situații fizice când hamiltonianul cinetic este dependent atât de impulsul total cât și de vectorul de poziție al centrului de masă, iar exemplul remarcabil este cel al unei particule cu masa M și sarcina q , aflată în interacție cu un câmp electromagnetic care este caracterizat de potențialul scalar $V(\mathbf{R})$ și potențialul vector $\mathbf{A}(\mathbf{R})$; atunci, hamiltonianul particulei este $\mathcal{H}_1(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = \frac{1}{2M} [\mathbf{P} - q\mathbf{A}(\mathbf{R})]^2 + qV(\mathbf{R}) + w_p(\mathbf{R})$.

în continuare se efectuează schimbarea de variabilă $x = \beta a P^l$, iar integrala obținută este o funcție Gamma Euler, astfel încât rezultă

$$\mathcal{J}(\beta) = \frac{4\pi}{h^3} \frac{1}{l(\beta a)^{3/l}} \int_0^\infty dx x^{(3/l)-1} e^{-x} = \frac{4\pi \Gamma(\frac{3}{l})}{h^3 l(\beta a)^{3/l}}. \quad (7.18)$$

Din expresia precedentă se obțin următoarele consecințe importante.

- i. Dependența de temperatură a mărimii $\mathcal{J}(\beta)$ este de tip putere: $\mathcal{J}(\beta) = C \beta^{-3/l}$, unde C este o constantă dependentă de caracteristicile spectrului de translație uni-particulă.
- ii. Pentru cazul ultra-relativist se obține

$$\mathcal{J}(\beta) = \frac{8\pi}{(hc\beta)^3}. \quad (7.19a)$$

iii. În cazul nerelativist este mai facilă determinarea mărimii $\mathcal{J}(\beta)$ utilizând coordonatele cartesiene¹⁰, deoarece în acest caz se obține factorizarea integralei triple în 3 integrale Poisson egale

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(\beta) &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{P} e^{-\frac{\beta}{2M} \mathbf{P}^2} = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dP_x \int_{-\infty}^{\infty} dP_y \int_{-\infty}^{\infty} dP_z e^{-\frac{\beta}{2M} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} \\ &= \frac{1}{h^3} \prod_{\alpha=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} dP_\alpha e^{-\frac{\beta}{2M} P_\alpha^2} = \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

Expresia precedentă se poate scrie mai succint introducând *lungimea de undă termică* $\lambda_T(\beta)$, care este prin definiție

$$\lambda_T(\beta) = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi M}} = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{M}} \beta, \quad (7.19b)$$

astfel că se obține

$$\mathcal{J}(\beta) = \frac{1}{\lambda_T^3(\beta)}. \quad (7.19c)$$

iv. Contribuția gradelor de libertate translaționale la energia internă se obține pe baza expresiei mărimii $\mathcal{J}(\beta)$, utilizând relația (7.8b)

$$U_{tr} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\mathcal{J}(\beta)] = N \frac{3}{l} \frac{1}{\beta}; \quad (7.20)$$

în particular, se obțin pentru cele două cazuri remarcabile următoarele rezultate:

$$\text{în cazul nerelativist } U_{tr} = N \frac{3}{2} k_B T,$$

$$\text{în cazul ultra-relativist } U_{tr} = N 3 k_B T.$$

7.2.2 Contribuția gradelor interne

Micro-sistemele interesante, din punct de vedere fizic, au o mare diversitate de grade de libertate interne. Dintre aceste grade de libertate dinamice unele pot fi tratate clasic, iar altele trebuie tratate cuantic (există grade de libertate cuantice fără corespondent clasic); mai mult, gradele de libertate care au corespondent clasic în anumite condiții (la temperaturi coborâte) trebuie tratate utilizând mecanica statistică cuantică, dar în alte condiții (la temperaturi ridicate) se pot trata aproximativ cu ajutorul mecanicii statistice clasice.

Trebuie să se observe că aceste grade de libertate uni-particulă interne pot fi atât pentru sisteme de tip gaz (când micro-sistemele au în plus grade de libertate translaționale), cât și pentru sisteme de tip rețea (când micro-sistemele au numai gradele de libertate interne). De asemenea, conform **Teoremei 2 d**, când gradele de libertate interne sunt independente

¹⁰Pentru un spectru de translație uni-particulă de tip putere se poate efectua integrala în coordonate cartesiene numai dacă hamiltonianul de translație depinde pătratic de impuls.

dinamic, atunci suma de stare internă se factorizează, astfel că se pot calcula în mod independent părțile sumei de stare uni-particulă interne corespunzătoare fiecărui grad de libertate intern¹¹.

În continuare se va prezenta deducerea sumei de stare și contribuția la ecuația calorică de stare pentru cele mai importante grade de libertate uni-particulă interne, întâi în cazurile clasice, iar apoi în cazurile cuantice (cu eventuale aproximări clasicizante, când există limita clasică).

A. Cazul gradelor interne clasice

Gradele interne uni-particulă clasice reprezintă numai mișcări de rotație și de vibrație, iar expresia generală a sumei de stare uni-particulă internă este relația (7.3c), adaptată la cazul pur clasic:

$$z_1^{\text{int}}(\beta) = \frac{1}{h^{s'}} \int_{\mathbb{R}^{s'}} d^{s'} \mathbf{p} \int_{\mathbb{D}_i} d^{s'} \mathbf{q} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})},$$

unde s' este numărul de grade de libertate interne, iar \mathbb{D}_i este domeniul de definiție al coordonatelor de poziție interne (care este s' -dimensional).

A.1. Rotatorul rigid plan este modelat de un solid rigid, cu momentul de inerție I , care efectuează o rotație plană în jurul centrului de masă; atunci există un singur grad de libertate ($s' = 1$) și coordonata generalizată este unghiul azimutal $\mathbf{q} = \varphi$, iar impulsul conjugat canonic este $\mathbf{p} = p_\varphi$ (care din punct de vedere fizic este componenta momentului cinetic pe axa de rotație).

În figura 7.1 este reprezentat rotatorul, planul de mișcare π_{xy} fiind planul coordonatelor Oxy , axa de rotație fiind Oz , iar unghiul azimutal φ fiind făcut de axa rotatorului cu axa de coordonate Ox .

Hamiltonianul sistemului este

$$\mathcal{H}_1^{\text{rot}}(p_\varphi, \varphi) = \frac{1}{2I} p_\varphi^2,$$

astfel că suma de stare uni-particulă rotațională este

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-\frac{\beta}{2I} p_\varphi^2}.$$

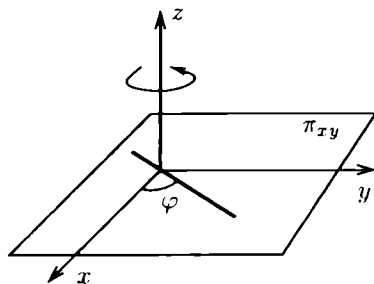


Figura 7.1: Rotatorul rigid plan.

Integralele se factorizează (de fapt, unghiul azimutal este o coordonată ciclică pentru hamiltonian), iar integrala după impuls este o integrală Poisson, astfel că rezultă

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) = \frac{1}{h} \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi e^{-\frac{\beta}{2I} p_\varphi^2} = \frac{1}{h} 2\pi \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}}. \quad (7.21)$$

Deoarece suma de stare uni-particulă rotațională este de forma $z_1^{\text{rot}}(\beta) = C\beta^{-1/2}$, conform relației (7.8c), contribuția rotațiilor la energia internă este

$$\mathcal{U}_{\text{rot}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1^{\text{rot}}(\beta) = N \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} = N \frac{1}{2} k_B T. \quad (7.22)$$

A.2. Rotatorul rigid liniar spațial este modelat de un solid rigid liniar, având momentul de inerție I , care efectuează rotații spațiale în jurul centrului de masă; atunci, există $s' = 2$ grade de libertate de rotație și coordonatele de poziție generalizate sunt unghiul polar și unghiul azimutal $\mathbf{q} = (\theta, \varphi)$, iar impulsurile conjugate canonic sunt $\mathbf{p} = (p_\theta, p_\varphi)$,

¹¹ Rezultatul anterior este valabil în condiții mai generale: dacă există grupuri de grade de libertate interne care sunt independente dinamic (adică hamiltonianul intern este sumă de termeni corespunzători fiecărui grup), atunci suma de stare uni-particulă internă se factorizează într-un produs de termeni corespunzători fiecărui grup de grade de libertate.

reprezentând din punct de vedere fizic momente cinetice. În figura 7.2 este reprezentat rotatorul, unghiul polar fiind făcut de axa rotatorului cu axa Oz , iar unghiul azimutal este dat de proiecția axei rotatorului în planul Oxy cu axa Ox .

Hamiltonianul sistemului este

$$\mathcal{H}_1^{\text{rot}}(p_\theta, p_\varphi; \theta, \varphi) = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right),$$

astfel că suma de stare uni-particulă rotațională este

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) = \frac{1}{h^2} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-\frac{\beta}{2I} (p_\theta^2 + p_\varphi^2 / \sin^2 \theta)}.$$

Deoarece hamiltonianul uni-particulă de rotație $\mathcal{H}_1^{\text{rot}}$ este o formă pătratică în impulsuri, se vor efectua inițial integralele după impulsuri (care se factorizează și fiecare este o integrală Poisson), iar apoi se efectuează integralele după coordonatele unghiulare (integrala după unghiul azimutal este banală, deoarece aceasta este o coordonată ciclică)

$$\begin{aligned} z_1^{\text{rot}}(\beta) &= \frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta e^{-\frac{\beta}{2I} p_\theta^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi e^{-\frac{\beta}{2I (\sin \theta)^2} p_\varphi^2} \\ &= \frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta} \sin^2 \theta} = \frac{1}{h^2} 2\pi \frac{2\pi I}{\beta} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \\ &= \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta}. \end{aligned} \quad (7.23)$$

Deoarece suma de stare uni-particulă rotațională este de forma $z_1^{\text{rot}}(\beta) = C\beta^{-1}$, conform relației (7.8c), contribuția rotațiilor la energia internă este

$$\mathcal{U}_{\text{rot}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1^{\text{rot}}(\beta) = N \frac{1}{\beta} = N k_B T. \quad (7.24)$$

A.3. Rotatorul rigid neliniar spațial este modelat de un solid rigid neliniar, având momentele principale de inerție I_A , I_B și I_C , care efectuează rotații spațiale în jurul centrului de masă; atunci, există $s' = 3$ grade de libertate de rotație și coordonatele de poziție generalizate sunt unghiul Euler care definesc poziția rotită a sistemului axelor principale de inerție $O\xi\eta\zeta$ în raport cu axele de coordonate ale referențialului fix $Oxyz$, adică $\mathbf{q} = (\theta, \varphi, \psi)$, iar impulsurile conjugate canonic sunt $\mathbf{p} = (p_\theta, p_\varphi, p_\psi)$, reprezentând din punct de vedere fizic momente cinetice. În figura 7.3 sunt reprezentate unghiurile Euler pentru o rotație arbitrară; se observă că cele 3 coordonate unghiulare au următoarele domenii de definiție: $\theta \in [0, \pi]$, $\varphi \in [0, 2\pi]$ și $\psi \in [0, 2\pi]$.

Hamiltonianul sistemului se poate exprima în forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^{\text{rot}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B} \right) \left[p_\theta + \frac{\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right) \sin \psi \cos \psi}{\left(\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B} \right) \sin \theta} (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \right]^2 \\ &+ \frac{1}{2I_A I_B \sin^2 \theta} \frac{(p_\varphi - p_\psi \cos \theta)^2}{\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B}} + \frac{1}{2I_C} p_\psi^2. \end{aligned}$$

Pentru a obține expresia hamiltonianului de rotație se procedează astfel:

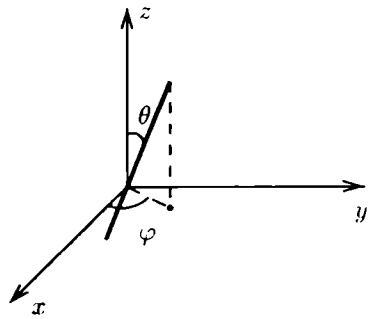


Figura 7.2: Rotatorul rigid liniar spațial.

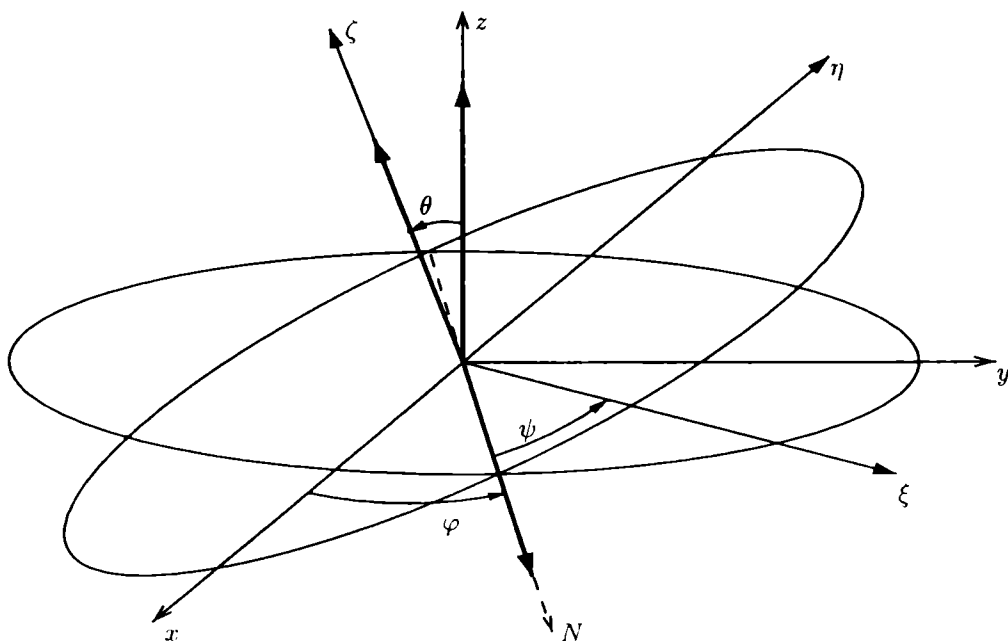


Figura 7.3: Definiția unghiurilor Euler.

- Energia de rotație se exprimă ca o formă pătratică a componentelor pseudo-vectorului viteză unghiulară $\omega = (\omega_\alpha)_{\alpha=x,y,z}$, având drept coeficienți componentele tensorului moment de inerție $[I_{\alpha\beta}]_{\alpha,\beta=x,y,z}$, iar această formă pătratică se diagonalizează în sistemul axelor principale de inerție, unde tensorul moment de inerție este diagonal având componentele I_A, I_B, I_C , iar coordonatele pseudo-vitezei unghiulare pe aceste axe sunt $\omega_A, \omega_B, \omega_C$:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta = \frac{1}{2} (I_A \omega_A^2 + I_B \omega_B^2 + I_C \omega_C^2).$$

Din figura 7.3 se observă că cele 3 componente ale pseudo-vitezei unghiulare pe axele principale de inerție sunt legate de vitezele generalizate θ, φ, ψ prin relațiile

$$\begin{cases} \omega_A \equiv \omega_\xi = \dot{\theta} \cos \psi + \dot{\varphi} \sin \theta \sin \psi, \\ \omega_B \equiv \omega_\eta = -\dot{\theta} \sin \psi + \dot{\varphi} \sin \theta \cos \psi, \\ \omega_C \equiv \omega_\zeta = \dot{\varphi} \cos \theta + \dot{\psi}. \end{cases}$$

- Energia de rotație este numai energie cinetică (energia potențială de rotație este nulă $U_{\text{rot}} = 0$), astfel că lagrangeanul de rotație uni-particulă, definit ca diferența dintre energia cinetică și energia potențială (exprimate prin coordonatele și vitezele generalizate), este

$$\begin{aligned} L_{\text{rot}}(\theta, \varphi, \psi; \dot{\theta}, \dot{\varphi}, \dot{\psi}) &\equiv E_{\text{rot}} - U_{\text{rot}} \\ &= \frac{1}{2} \left[I_A (\dot{\theta} \cos \psi + \dot{\varphi} \sin \theta \sin \psi)^2 \right. \\ &\quad \left. + I_B (-\dot{\theta} \sin \psi + \dot{\varphi} \sin \theta \cos \psi)^2 + I_C (\dot{\varphi} \cos \theta + \dot{\psi})^2 \right]. \end{aligned}$$

- Din expresia precedentă a lagrangeanului de rotație se obțin impulsurile generalizate (cu ajutorul operațiilor de derivare)

$$\begin{cases} p_\theta = \frac{\partial L_{\text{rot}}}{\partial \dot{\theta}} = I_A \cos \psi (\dot{\theta} \cos \psi + \dot{\varphi} \sin \theta \sin \psi) \\ \quad \quad \quad - I_B \sin \psi (-\dot{\theta} \sin \psi + \dot{\varphi} \sin \theta \cos \psi), \\ p_\varphi = \frac{\partial L_{\text{rot}}}{\partial \dot{\varphi}} = I_A \sin \theta \sin \psi (\dot{\theta} \cos \psi + \dot{\varphi} \sin \theta \sin \psi) \\ \quad \quad \quad + I_B \sin \theta \cos \psi (-\dot{\theta} \sin \psi + \dot{\varphi} \sin \theta \cos \psi) + I_C \cos \theta (\dot{\varphi} \cos \theta + \dot{\psi}), \\ p_\psi = \frac{\partial L_{\text{rot}}}{\partial \dot{\psi}} = I_C (\dot{\varphi} \cos \theta + \dot{\psi}). \end{cases}$$

- Setul celor 3 expresii ale impulsurilor generalizate se poate considera ca un sistem de ecuații în raport cu componentele vitezei unghiulare pe axele principale de inerție:

$$\begin{cases} I_A \cos \psi \omega_A - I_B \sin \psi \omega_B = p_\theta, \\ I_A \sin \theta \sin \psi \omega_A + I_B \sin \theta \cos \psi \omega_B + I_C \cos \theta \omega_C = p_\varphi, \\ I_C \omega_C = p_\psi, \end{cases}$$

iar acest sistem, fiind liniar și neomogen, prin rezolvare cu metoda determinantilor Cramer, se obține soluția

$$\begin{cases} \omega_A = \frac{1}{I_A \sin \theta} [p_\theta \sin \theta \cos \psi + (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \sin \psi], \\ \omega_B = \frac{1}{I_B \sin \theta} [-p_\theta \sin \theta \sin \psi + (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \cos \psi], \\ \omega_C = \frac{1}{I_C} p_\psi. \end{cases}$$

- Hamiltonianul sistemului (care este conservativ) este egal cu energia exprimată prin coordonatele și impulsurile generalizate, astfel că prin substituirea componentelor pseudo-vitezei unghiulare prin expresiile lor ca funcții de impulsurile generalizate se obține

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^{\text{rot}}(p_\theta, p_\varphi, p_\psi; \theta, \varphi, \psi) &= \frac{1}{2} (I_A \omega_A^2 + I_B \omega_B^2 + I_C \omega_C^2) \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{I_A \sin^2 \theta} [p_\theta \sin \theta \cos \psi + (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \sin \psi]^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{I_B \sin^2 \theta} [-p_\theta \sin \theta \sin \psi + (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \cos \psi]^2 + \frac{1}{I_C} p_\psi^2 \right\}. \end{aligned}$$

- Pentru efectuarea sumei de stare rotaționale este convenabil să se regroupeze termenii după puterile impulsurilor; astfel, prin efectuarea ridicărilor la pătrat și condensarea termenilor asemenea, se obține

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^{\text{rot}}(p_\theta, p_\varphi, p_\psi; \theta, \varphi, \psi) &= \frac{1}{2 I_A \sin^2 \theta} [p_\theta^2 \sin^2 \theta \cos^2 \psi + (p_\varphi - p_\psi \cos \theta)^2 \sin^2 \psi \\ &\quad + 2p_\theta (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \sin \theta \sin \psi \cos \psi] \\ &\quad + \frac{1}{2 I_B \sin^2 \theta} [p_\theta^2 \sin^2 \theta \sin^2 \psi + (p_\varphi - p_\psi \cos \theta)^2 \cos^2 \psi \\ &\quad - 2p_\theta (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \sin \theta \sin \psi \cos \psi] + \frac{1}{2 I_C} p_\psi^2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B} \right) p_\theta^2 + \frac{1}{2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\sin^2 \psi}{I_A} + \frac{\cos^2 \psi}{I_B} \right) (p_\varphi - p_\psi \cos \theta)^2 \\ &\quad + \frac{\sin \psi \cos \psi}{\sin \theta} \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right) p_\theta (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \\ &\quad + \frac{1}{2 I_C} p_\psi^2; \end{aligned}$$

în continuare se formează pătrate perfecte prin manevre algebrice standard

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^{\text{rot}}(p_\theta, p_\varphi, p_\psi; \theta, \varphi, \psi) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B} \right) \\ &\quad \times \left[p_\theta^2 + 2 \frac{\sin \psi \cos \psi}{\sin \theta} \frac{\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}}{\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B}} p_\theta (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \right] \\ &\quad + \frac{1}{2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\sin^2 \psi}{I_A} + \frac{\cos^2 \psi}{I_B} \right) (p_\varphi - p_\psi \cos \theta)^2 + \frac{1}{2 I_C} p_\psi^2, \end{aligned}$$

adică

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^{\text{rot}}(p_\theta, p_\varphi, p_\psi; \theta, \varphi, \psi) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B} \right) \left[p_\theta + \frac{\sin \psi \cos \psi}{\sin \theta} \frac{\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}}{\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B}} (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \right]^2 \\ &+ \frac{1}{2 \sin^2 \theta} \left[-\sin^2 \psi \cos^2 \psi \frac{\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right)^2}{\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B}} + \left(\frac{\sin^2 \psi}{I_A} + \frac{\cos^2 \psi}{I_B} \right) \right] (p_\varphi - p_\psi \cos \theta)^2 \\ &+ \frac{1}{2 I_C} p_\psi^2 ; \end{aligned}$$

dar prin gruparea termenilor și simplificări standard, a doua paranteză se aduce la forma

$$-\sin^2 \psi \cos^2 \psi \frac{\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right)^2}{\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B}} + \left(\frac{\sin^2 \psi}{I_A} + \frac{\cos^2 \psi}{I_B} \right) = \frac{1}{\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B}} \frac{1}{I_A I_B} ,$$

astfel că hamiltonianul uni-particulă de rotație devine

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^{\text{rot}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B} \right) \left[p_\theta + \frac{\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right) \sin \psi \cos \psi}{\left(\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B} \right) \sin \theta} (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) \right]^2 \\ &+ \frac{1}{2 I_A I_B \sin^2 \theta} \frac{(p_\varphi - p_\psi \cos \theta)^2}{\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B}} + \frac{1}{2 I_C} p_\psi^2 . \end{aligned}$$

adică expresia prezentată anterior și care trebuia justificată. \square

Pentru a efectua suma de stare uni-particulă rotațională trebuie să se observe următoarele caracteristici:

i. Hamiltonianul $\mathcal{H}_1^{\text{rot}}$ este de forma

$$\mathcal{H}_1^{\text{rot}}(p_\theta, p_\varphi, p_\psi; \theta, \varphi, \psi) = A(\psi) [p_\theta + p_A(p_\varphi, p_\psi; \theta, \psi)]^2 + B(\theta, \psi) [p_\varphi + p_B(p_\psi, \theta)]^2 + C p_\psi^2 ,$$

unde s-au utilizat următoarele notații:

- $A(\psi) \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B} \right) ,$
- $p_A(p_\varphi, p_\psi; \theta, \psi) \equiv \frac{\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right) \sin \psi \cos \psi}{\left(\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B} \right) \sin \theta} (p_\varphi - p_\psi \cos \theta) ,$
- $B(\theta, \psi) \equiv \frac{1}{2 I_A I_B \sin^2 \theta} \frac{1}{\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B}} ,$
- $p_B(p_\psi, \theta) \equiv -p_\psi \cos \theta ,$
- $C \equiv \frac{1}{2 I_C} .$

ii. Dacă micro-sistemul (rotatorul rigid neplan) are elemente de simetrie, atunci prin anumite rotații se obțin stări identice din punct de vedere fizic (analog permutărilor de particule în cazul translațiilor, când se corectează rezultatele pur clasice prin introducerea factorului Gibbs); atunci, dacă σ este *numărul de simetrie* (definit ca numărul de operații de rotație care produc coincidența micro-sistemului), la suma de stare se consideră numai stările distincte din punct de vedere fizic, ceea ce implică divizarea rezultatului clasic prin numărul de simetrie.

Ca urmare, suma de stare uni-particulă de rotație este

$$\begin{aligned} z_1^{\text{rot}}(\beta) &= \frac{1}{\sigma h^3} \int d^3 \mathbf{p} \int d^3 \mathbf{q} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{rot}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \\ &= \frac{1}{\sigma h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\theta} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\varphi} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\psi} \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\psi \\ &\quad \times e^{-\beta \left\{ A(\psi) [p_{\theta} + p_A(p_{\varphi}, p_{\psi}; \theta, \psi)]^2 + B(\theta, \psi) [p_{\varphi} + p_B(p_{\psi}, \theta)]^2 + C p_{\psi}^2 \right\}}. \end{aligned}$$

Datorită faptului că hamiltonianul uni-particulă de rotație este o formă pătratică în impulsuri (având coeficienți dependenți de coordonate), se efectuează inițial în mod succesiv integralele după impulsuri în ordinea¹²: $\int dp_{\psi} \cdots \left\{ \int dp_{\varphi} \cdots \left[\int dp_{\theta} \cdots \right] \right\}$, iar apoi se efectuează integralele după coordonatele de poziție unghiulare:

$$\begin{aligned} z_1^{\text{rot}}(\beta) &= \frac{1}{\sigma h^3} \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\psi \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\psi} e^{-\beta C p_{\psi}^2} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_{\varphi} e^{-\beta B(\theta, \psi) [p_{\varphi} + p_B(p_{\psi}, \theta)]^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\theta} e^{-\beta A(\psi) [p_{\theta} + p_A(p_{\varphi}, p_{\psi}; \theta, \psi)]^2} \right] \right\}. \end{aligned}$$

În integrala după impulsul polar p_{θ} (celelalte două impulsuri p_{φ} și p_{ψ} sunt menținute constante) se efectuează schimbarea de variabile $p_{\theta} \rightarrow p'_{\theta} = p_{\theta} + p_A(p_{\varphi}, p_{\psi}; \theta, \psi)$, obținându-se o integrală Poisson

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_{\theta} e^{-\beta A(\psi) [p_{\theta} + p_A(p_{\varphi}, p_{\psi}; \theta, \psi)]^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dp'_{\theta} e^{-\beta A(\psi) (p'_{\theta})^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta A(\psi)}};$$

utilizând faptul că rezultatul integralei precedente nu depinde de impulsurile p_{φ} și p_{ψ} , se poate efectua integrala după impulsul p_{φ} (impulsul p_{ψ} este menținut constant), care după transformarea de variabile $p_{\varphi} \rightarrow p'_{\varphi} = p_{\varphi} + p_B(p_{\psi}, \theta)$ devine de asemenea o integrală Poisson

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_{\varphi} e^{-\beta B(\theta, \psi) [p_{\varphi} + p_B(p_{\psi}, \theta)]^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dp'_{\varphi} e^{-\beta B(\theta, \psi) (p'_{\varphi})^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta B(\theta, \psi)}};$$

ultima integrală, după impulsul p_{ψ} , este de asemenea o integrală Poisson, deoarece integralele precedente depind numai de coordonatele unghiulare, astfel că rezultatul acestei integrale este

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_{\psi} e^{-\beta C p_{\psi}^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta C}}.$$

Atunci, combinând rezultatele integralelor după cele 3 impulsuri, înlocuind mărimile $A(\psi)$, $B(\theta, \psi)$ și C , apoi efectuând simplificările, suma de stare devine

$$\begin{aligned} z_1^{\text{rot}}(\beta) &= \frac{1}{\sigma h^3} \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\psi \sqrt{\frac{\pi}{\beta C}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta B(\theta, \psi)}} \sqrt{\frac{\pi}{\beta A(\psi)}} \\ &= \frac{1}{\sigma h^3} \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\psi \sqrt{\frac{2\pi I_C}{\beta}} \\ &\quad \times \sqrt{\frac{2\pi I_A I_B \sin^2 \theta}{\beta} \left(\frac{\cos^2 \psi}{I_A} + \frac{\sin^2 \psi}{I_B} \right)} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta} \frac{1}{\cos^2 \psi + \frac{\sin^2 \psi}{I_B}}} \\ &= \frac{1}{\sigma h^3} \left(\frac{2\pi}{\beta} \right)^{3/2} \sqrt{I_A I_B I_C} \int_0^{\pi} d\theta \sin^2 \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\psi; \end{aligned}$$

integralele după cele 3 coordonate unghiulare sunt banale, astfel că expresia finală a sumei de stare uni-particulă de rotație este

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \sqrt{I_A I_B I_C}. \quad (7.25)$$

¹²Ordinea în care se efectuează integralele după impulsuri este determinată de modul de grupare a termenilor formei pătratică a hamiltonianului uni-particulă de rotație.

Deoarece suma de stare uni-particulă rotațională este de forma $z_1^{\text{rot}}(\beta) = C\beta^{-3/2}$, conform relației (7.8c), contribuția rotațiilor la energia internă este

$$U_{\text{rot}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1^{\text{rot}}(\beta) = N \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = N \frac{3}{2} k_B T. \quad (7.26)$$

A.4. Oscilatorul liniar armonic este modelat de un sistem care efectuează o oscilație armonică (datorată unei forțe elastice) în jurul poziției de echilibru; atunci, există un singur grad de libertate dinamic ($s' = 1$) și coordonata de poziție este elongația x (care este definită pe întreaga axă reală), iar impulsul conjugat este p_x .

Hamiltonianul sistemului se poate exprima în forma

$$\mathcal{H}_1^{\text{oh}}(p_x, x) = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{m\omega^2}{2} x^2,$$

unde ω este pulsația vibrațiilor și m este o constantă caracteristică cu dimensiune de masă.

Suma de stare uni-particulă de vibrație este

$$z_1^{\text{oh}}(\beta) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta \left(\frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right)};$$

integrala dublă se factorizează și cele două integrale sunt ambele de tip Poisson, astfel că rezultă

$$z_1^{\text{oh}}(\beta) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\frac{\beta}{2m} p_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta \frac{m\omega^2}{2} x^2} = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m\omega^2}};$$

adică după simplificări banale, se obține

$$z_1^{\text{oh}}(\beta) = \frac{2\pi}{h\omega\beta}. \quad (7.27)$$

Deoarece suma de stare uni-particulă vibrațională este de forma $z_1^{\text{oh}}(\beta) = C\beta^{-1}$, conform relației (7.8c), contribuția rotațiilor la energia internă este

$$U_{\text{oh}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1^{\text{oh}}(\beta) = N \frac{1}{\beta} = N k_B T. \quad (7.28)$$

A.5. Oscilatorul armonic isotrop este modelat de un sistem care efectuează oscilații armonice 3-dimensionale (datorată unei forțe elastice) în jurul poziției de echilibru; atunci, există $s' = 3$ grade de libertate dinamice de vibrație și coordonatele de poziție sunt componentele cartesiene ale vectorului elongație $\mathbf{q} = \mathbf{r} = (x, y, z)$ (care sunt definite fiecare pe întreaga axă reală), iar impulsurile conjugate sunt componentele cartesiene ale vectorului impuls $\mathbf{p} = \mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$.

Hamiltonianul sistemului se poate exprima în forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^{\text{vibr}}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{r}^2 \\ &= \left(\frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) + \left(\frac{1}{2m} p_y^2 + \frac{m\omega^2}{2} y^2 \right) + \left(\frac{1}{2m} p_z^2 + \frac{m\omega^2}{2} z^2 \right) \\ &\equiv \mathcal{H}_1^{\text{oh}}(p_x, x) + \mathcal{H}_1^{\text{oh}}(p_y, y) + \mathcal{H}_1^{\text{oh}}(p_z, z), \end{aligned}$$

unde ω este pulsația vibrațiilor și m este o constantă caracteristică cu dimensiune de masă; se observă că hamiltonianul oscilatorului armonic isotrop se poate considera ca o sumă de 3 hamiltonieni de oscilatori liniari armonici independenți, corespunzători vibrațiilor de-a lungul celor 3 axe de coordonate.

Suma de stare uni-particulă de vibrație este

$$z_1^{\text{vibr}}(\beta) = \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{p} \int_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{r} e^{-\beta \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \mathbf{r}^2 \right)};$$

explicitând integralele triple în coordonate cartesiene, se observă că suma de stare a oscilatorului ormonic isotrop se factorizează în 3 termeni care sunt egali cu sume de stare ale unor oscilatori liniari armonici (corespunzători la vibrații paralele cu cele 3 axe de coordonate)

$$\begin{aligned} z_1^{\text{vibr}}(\beta) &= \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-\beta[\mathcal{H}_1^{\text{oh}}(p_x, x) + \mathcal{H}_1^{\text{oh}}(p_y, y) + \mathcal{H}_1^{\text{oh}}(p_z, z)]} \\ &= \prod_{\alpha=x, y, z} \left\{ \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\alpha \int_{-\infty}^{\infty} dx_\alpha e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{oh}}(p_\alpha, x_\alpha)} \right\}; \end{aligned}$$

suma de stare a unui oscilator liniar armonic $z_1^{\text{oh}}(\beta)$ are expresia (7.27), astfel că se obține

$$z_1^{\text{vibr}}(\beta) = \left[z_1^{\text{oh}}(\beta) \right]^3 = \left(\frac{2\pi}{h\omega} \right)^3. \quad (7.29)$$

Deoarece suma de stare uni-particulă vibrațională este de forma $z_1^{\text{vibr}}(\beta) = C\beta^{-3}$, conform relației (7.8c), contribuția rotațiilor la energia internă este

$$U_{\text{vibr}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1^{\text{vibr}}(\beta) = N \frac{3}{\beta} = N 3 k_B T, \quad (7.30)$$

care este *legea Dulong - Petit*.

A.6. Molecula clasică 2-atomică elastică este prin definiție sistemul constituit din două particule clasice cu masele m_1 și m_2 , fără structură internă și care interacționează printr-o interacție elastică. Dacă vectorii de poziție și impulsurile celor două particule sunt notați prin $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ și respectiv $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$, atunci hamiltonianul micro-sistemului este

$$\mathcal{H}_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2m_1} \mathbf{p}_1^2 + \frac{1}{2m_2} \mathbf{p}_2^2 + w_{\text{int}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

unde $w_{\text{int}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ este energia de interacție dintre cele două particule (care este modelată ca o interacție elastică).

Situația prezentă corespunde la așa numita *problemă a celor două corpuri* (adică sistemul mecanic studiat este constituit numai din două particule aflate în interacție) și conform unei teoreme remarcabile a mecanicii clasice acest sistem este echivalent cu două sisteme independente:

- *sistemul total* care este o particulă cu masa $M = m_1 + m_2$, plasată în centrul de masă al sistemului fizic, adică are vectorul de poziție $\mathbf{R} = (m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2)/(m_1 + m_2)$ și impulsul egal cu impulsul total al sistemului $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2$; această particulă fictivă are o mișcare echivalentă translației sistemului fizic;

- *sistemul redus* care este o particulă cu masa $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, aflată în mișcare față de centrul de masă (al sistemului fizic), având vectorul de poziție egal cu vectorul de poziție relativ al unei particule în raport cu cealaltă $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ și impulsul egal cu impulsul relativ $\mathbf{p} = \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2$; această particulă fictivă are o mișcare echivalentă cu mișcările interne (de rotație și vibrație) ale sistemului.

Rezultatul anterior se obține în mod direct din expresia hamiltonianului sistemului fizic dacă se efectuează schimbarea de variabile $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow (\mathbf{P}, \mathbf{R}; \mathbf{p}, \mathbf{r})$ care este o transformare canonică; atunci, în noile variabile, hamiltonianul este

$$\mathcal{H}_1(\mathbf{P}, \mathbf{R}; \mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2M} \mathbf{P}^2 + \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + w_{\text{int}}(|\mathbf{r}|) \right),$$

unde primul termen $\mathbf{P}^2/(2M) \equiv \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})$ este hamiltonianul de translație¹³, iar al doilea termen $\mathbf{p}^2/(2m) + w_{\text{int}}(|\mathbf{r}|) \equiv \mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ este hamiltonianul intern.

¹³Pentru simplificarea discuției s-a omis utilizarea energiilor de interacție ale particulelor cu pereții incintei (modelate prin gropi infinite de potențial); atunci trebuie să se considere domeniile de definiție ale vectorilor de poziție \mathbf{r}_1 și \mathbf{r}_2 ca fiind domeniul spațial al incintei \mathcal{V}_V și în consecință, vectorul de poziție al centrului de masă \mathbf{R} are același domeniu de definiție.

Datorită faptului că hamiltonianul corespunzător translațiilor se decuplează de hamiltonianul intern (corespunzător rotațiilor și vibrației), conform **Teoremei 2 b** suma de stare uni-particulă se factorizează în parte translațională și parte internă, cele două părți calculându-se în mod independent.

Pentru partea internă există $s' = 3$ grade de libertate și datorită dependenței potențialului de interacție intern numai de modulul vectorului de poziție relativ este cel mai convenabil să se utilizeze coordonatele sferice, adică $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$ și $\mathbf{p} = (p_r, p_\theta, p_\varphi)$, astfel încât hamiltonianul uni-particulă intern are forma

$$\mathcal{H}_1^{\text{int}}(p_r, p_\theta, p_\varphi; r, \theta, \varphi) = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right) + w_{\text{int}}(r).$$

Trebuie să se remarce următoarele proprietăți ale hamiltonianului uni-particulă intern:

- i. unghiul azimutal φ este o coordonată ciclică (adică este absentă din hamiltonian);
- ii. $\mathcal{H}_1^{\text{int}}$ este o formă pătratică în impulsuri;
- iii. coordonatele unghiulare θ și φ implică mișcări de rotație, iar coordonata radială r implică o vibrație;
- iv. dacă distanța de echilibru dintre cele două particule este τ_0 se poate exprima energia de interacție prin dezvoltarea Taylor în jurul acestei poziții de echilibru

$$w_{\text{int}}(r) = w_{\text{int}}(\tau_0) + \left. \frac{d}{dr} w_{\text{int}}(r) \right|_{r=\tau_0} (r - \tau_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2}{dr^2} w_{\text{int}}(r) \right|_{r=\tau_0} (r - \tau_0)^2 + \dots$$

dar termenul de ordinul zero $w_{\text{int}}(\tau_0)$ este o constantă, care se poate considera nulă (deoarece nu are implicații fizice), termenul de primul ordin $\left. \frac{d}{dr} w_{\text{int}}(r) \right|_{r=\tau_0} (r - \tau_0)$ este nul, deoarece energia potențială are un minim în poziția de echilibru, iar derivata secundă în poziția de echilibru fiind o constantă pozitivă, se exprimă cu ajutorul pulsației de vibrație ω , prin relația $\left. \frac{d^2 w_{\text{int}}(r)}{dr^2} \right|_{r=\tau_0} \stackrel{\text{not}}{=} m\omega^2$; atunci, în aproximația armonică pentru interacția dintre particule, energia de interacție este egală cu dezvoltarea Taylor în ordinul 2, astfel că rezultă: $w_{\text{int}}(r) \approx m\omega^2 (r - \tau_0)^2 / 2$, iar termenul $(r - \tau_0) \stackrel{\text{not}}{=} u_r$ este elongația vibrației;

v. se poate separa hamiltonianul uni-particulă intern în parte de rotație $\mathcal{H}_1^{\text{rot}}$ și parte de vibrație $\mathcal{H}_1^{\text{vibr}}$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^{\text{int}}(p_r, p_\theta, p_\varphi; r, \theta, \varphi) &= \frac{1}{2mr^2} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) + \left\{ \frac{1}{2m} p_r^2 + \frac{m\omega^2}{2} u_r^2 \right\} \\ &\equiv \mathcal{H}_1^{\text{rot}}(p_\theta, p_\varphi, \theta, \varphi; r) + \mathcal{H}_1^{\text{vibr}}(p_r, r), \end{aligned}$$

dar cele două tipuri de mișcări sunt cuplate (hamiltonianul de rotație depinde parametric de distanța inter-particulă r), deoarece momentul de inerție $I(r) \equiv mr^2$ este dependent de elongația vibrației și variază în jurul valorii corespunzătoare poziției de echilibru dintre cele două particule $I = m\tau_0^2$; ca urmare, dacă se neglijează efectele datorate variației momentului de inerție [adică se consideră aproximația $I(r) \approx I$], atunci se produce *decuplarea rotațiilor de vibrație*;

vi. dacă se aproximează micro-sistemul ca fiind rigid, atunci cele două particule se află permanent la distanța de echilibru ($r = \tau_0$ și $p_r = 0$), astfel încât se produce *înghețarea gradului de libertate vibrațional*, rămânând active numai cele două grade de libertate rotaționale (variază numai cele două coordonate unghiulare θ și φ , ceea ce implică valori nenule ale impulsurilor conjugate p_θ și p_φ), iar hamiltonianul sistemului devine

$$\mathcal{H}_1^{\text{rot}} = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right);$$

vii. dacă sistemul bi-particulă este rigid și în plus rotațiile se pot produce numai în planul azimutal (Oxy), atunci unghiul polar este în mod permanent un unghi drept ($\theta = \pi/2$) și *rotația polară este înghețată*, rămânând astfel activă numai rotația azimutală (variază numai unghiul φ , ceea ce face ca impulsul azimutal p_φ să fie singurul impuls nenul, iar astfel sistemul rămâne numai cu un singur grad de libertate) și hamiltonianul uni-particulă intern devine

$$\mathcal{H}_1^{\text{rot}} = \frac{1}{2I} p_\varphi^2.$$

Pe baza observațiilor anterioare suma de stare uni-particulă internă (de rotație și vibrație) are forma

$$z_1^{\text{int}}(\beta) = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_r \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \int_0^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \\ \times e^{-\beta \left[\frac{1}{2m} p_r^2 + \frac{1}{2mr^2} p_\theta^2 + \frac{1}{2mr^2 \sin^2 \theta} p_\varphi^2 + \frac{m\omega^2}{2} (r-r_0)^2 \right]}.$$

Datorită faptului că hamiltonianul este o formă pătratică în impulsuri (cu coeficienți dependenți de coordonate), este convenabil să se efectueze în prima etapă integralele după impulsuri, care se factorizează și sunt fiecare de tip Poisson

$$z_1^{\text{int}}(\beta) = \frac{1}{h^3} \int_0^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-\beta \frac{m\omega^2}{2} (r-r_0)^2} \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} dp_r e^{-\frac{\beta}{2m} p_r^2} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta e^{-\frac{\beta}{2mr^2} p_\theta^2} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi e^{-\frac{\beta}{2mr^2 \sin^2 \theta} p_\varphi^2} \\ = \frac{1}{h^3} \int_0^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-\beta \frac{m\omega^2}{2} (r-r_0)^2} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} r^2 \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} r^2 \sin^2 \theta ;$$

în continuare se extrag în fața integralelor termenii constanți, se efectuează integralele unghiulare (care sunt banale) și se adimensionalizează integrala radială cu schimbarea de variabilă $r \rightarrow x = r/r_0$:

$$z_1^{\text{int}}(\beta) = \frac{1}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{\infty} dx r^2 e^{-\beta \frac{m\omega^2}{2} (r-r_0)^2} \\ = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} 4\pi r_0^3 f(\beta m \omega^2 r_0^2),$$

unde $f(\alpha)$ este integrala radială adimensionalizată

$$f(\alpha) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-\frac{\alpha}{2}(x-1)^2}$$

Trebuie să se observe că integrala radială $f(\alpha)$ nu se poate exprima în mod simplu prin funcții elementare; această integrală se poate exprima cu ajutorul integralei probabilității $\Phi(\alpha)$, dar calculele sunt lungi și nu au o relevanță fizică directă¹⁴. Pe de altă parte, $f(\alpha)$ se poate evalua aproximativ în cazul asimptotic $\alpha \gg 1$, utilizând una dintre reprezentările funcției delta - Dirac:

$$\sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} e^{-\frac{\alpha}{2}(x-x_0)^2} \xrightarrow{\alpha \rightarrow \infty} \delta(x-x_0);$$

atunci, este valabilă aproximația asimptotică (pentru valori mari ale parametrului α)

$$f(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-\frac{\alpha}{2}(x-1)^2} \underset{\alpha \gg 1}{\approx} \int_0^{\infty} dx x^2 \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}} \delta(x-1) = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}.$$

pe baza aproximației precedente se obține expresia aproximativă a sumei de stare uni-particulă internă $z_1^{\text{int}}(\beta)$ când este satisfăcută condiția $\beta m \omega^2 r_0^2 \gg 1$ (adică la temperaturi T coborâte și valori mari ale pulsației de vibrație ω și ale distanței de echilibru r_0):

$$z_1^{\text{int}}(\beta) \approx \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} 4\pi r_0^3 \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2 r_0^2}} = \frac{(2\pi)^2 4\pi m r_0^2}{h^3 \beta^2 \omega} = \frac{8\pi^2 m r_0^2}{h^2 \beta} \frac{2\pi}{h\omega \beta}. \quad (7.31)$$

¹⁴În urma unui șir de operații se obține:

$$f(\alpha) = \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha/2} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \left[1 + \Phi(\sqrt{\alpha}) \right];$$

integrala probabilității este discutată în Secțiunea A.4 din Anexa A.

Expresia aproximativă a sumei de stare uni-particulă internă, care corespunde la rotații (ale unui rotator liniar) și la o vibrație armonică, comparată cu expresiile (7.23) [care este suma de stare uni-particulă a unui rotator liniar rigid] și (7.27) [care este suma de stare a unui oscilator liniar armonic], arată că suma de stare uni-particulă (pentru rotații și vibrație) se factorizează aproximativ la limita asimptotică în termenul corespunzător rotațiilor și termenul corespunzător vibrației

$$z_1^{\text{int}}(\beta) \approx z_1^{\text{rot}}(\beta) \cdot z_1^{\text{oh}}(\beta) .$$

Rezultatul precedent, conform **Teoremei 2 c**, arată că în condițiile asimptotice specificate are loc în mod aproximativ *decuplarea gradelor de libertate rotaționale de gradul de libertate vibrațional*. Pentru a explica în mod calitativ pentru această decuplare trebuie să se observe că la temperaturi mici, pulsații mari și distanțe de echilibru inter-particule mari contribuția dominantă la suma de stare provine de la vibrațiile cu amplitudine mică (ceea ce implică $r \approx r_0$); atunci, sunt valabile următoarele aproximații:

- pentru rotații $m r^2 \approx m r_0^2 = I$, adică momentul de inerție este aproximativ constant (modificările produse de către vibrații sunt neglijabil de mici),
- pentru vibrații contribuția elongațiilor mari este neglijabil de mică, astfel încât se poate extinde domeniul de variație al elongațiilor la întreaga axă reală.

B. Cazul gradelor interne cuantice

Spre deosebire de cazul clasic, există o mare varietate de grade de libertate cuantice, iar suma de stare uni-particulă corespunzătoare unui grup de grade de libertate interne, care sunt necuplate dinamic cu restul gradelor de libertate ale unui micro-sistem este

$$z_1^{\text{int}}(\beta) = \sum_n g_n e^{-\beta \varepsilon_n} ,$$

unde n este setul indicilor de stare corespunzătorilor valorilor proprii ale energiei, ε_n este energia proprie, iar g_n este gradul de degenerare al energiei proprii.

În continuare se vor prezenta contribuțiile la suma de stare pentru cele mai importante grade de libertate interne cuantice ale micro-sistemelor interesante din punct de vedere fizic.

B.1. Oscilatorul liniar armonic este un grad de libertate cu analog clasic, caracterizat prin hamiltonianul

$$\hat{H}_1^{\text{oh}} = \frac{1}{2m} \hat{p}_x^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2 = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 ,$$

unde s-a considerat că oscilația se produce pe direcția axei Ox , ω este pulsația de vibrație și m este o constantă caracteristică a sistemului cu dimensiune de masă. Pentru acest hamiltonian ecuația cu valori proprii a energiei este

$$\hat{H}_1^{\text{oh}} \psi_n(x) = \varepsilon_n \psi_n(x) ,$$

iar soluția are următoarele caracteristici:

- i. numărul cuantic n are valori întregi nenegative: $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$;
- ii. valorile proprii ale energiei sunt $\varepsilon_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2})$, iar valoarea minimă (numită energia stării fundamentale) este pozitivă $\varepsilon_0 = \hbar \omega / 2$;
- iii. toate valorile proprii ale energiei sunt nedegenerate ($g_n = 1$), iar pentru determinarea sumei de stare nu este necesară cunoașterea expresiei concrete a funcției proprii $\psi_n(x)$.

Atunci, suma de stare uni-particulă corespunzătoare unui grad intern de libertate de tip oscilator liniar armonic este

$$z_1^{\text{oh}}(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} ;$$

se observă că după extragerea factorului comun (corespunzător energiei stării fundamentale) suma rămasă este o progresie geometrică infinită cu rația sub-unitară $r = e^{-\beta \hbar \omega}$ (fiind o exponențială reală negativă)¹⁵, astfel că suma de stare are expresia

$$z_1^{\text{ohl}}(\beta) = e^{-\beta \hbar \omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega/2} - e^{-\beta \hbar \omega/2}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega/2)}. \quad (7.32)$$

Din expresia sumei de stare rezultă următoarele consecințe termodinamice.

i. Contribuția vibrațiilor la ecuația calorică de stare este obținută prin utilizarea relației (7.8c)

$$U_{\text{ohl}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [z_1^{\text{ohl}}(\beta)] = N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[2 \sinh \left(\beta \frac{\hbar \omega}{2} \right) \right] = N \frac{\hbar \omega}{2} \coth \left(\beta \frac{\hbar \omega}{2} \right).$$

Expresia precedentă se poate rescrie mai convenabil (din punctul de vedere al interpretării fizice) utilizând identitatea

$$\coth \frac{x}{2} = \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{e^x + 1}{e^x - 1} = 1 + \frac{2}{e^x - 1};$$

atunci, partea vibrațională a energiei interne se scrie în forma

$$U_{\text{ohl}} = N \frac{\hbar \omega}{2} + N \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \quad (7.33)$$

iar această expresie se interpretează din punct de vedere fizic astfel: primul termen este *energia oscilațiilor de zero* (corespunzătoare situației când toate cele N micro-sisteme sunt în starea fundamentală de vibrație) $E_0 \equiv N \hbar \omega/2$, fiind o constantă independentă de temperatură, iar al doilea termen este *energia vibrațiilor termice* $E_T \equiv N \hbar \omega/(e^{\beta \hbar \omega} - 1)$ (aceasta corespunde stării mixte canonice în care micro-sistemele se află pe diferite stări excitate de vibrație).

ii. Partea vibrațională a capacității calorice se obține prin derivarea ecuației calorice de stare

$$C_{\text{ohl}} = \frac{\partial U_{\text{ohl}}}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U_{\text{ohl}}}{\partial \beta} = N k_B \left[\frac{\beta \hbar \omega/2}{\sinh(\beta \hbar \omega/2)} \right]^2 \quad (7.34a)$$

iii. Contribuția vibrațiilor la entropie se obține prin inversare transformării Legendre care definește funcția Massieu și apoi utilizarea expresiilor sumei de stare și a energiei interne:

$$\begin{aligned} S_{\text{ohl}} &= k_B \left(\frac{\Psi_{\text{ohl}}}{k_B} + \beta U_{\text{ohl}} \right) = k_B \left(N \ln [z_1^{\text{ohl}}] + \beta U_{\text{ohl}} \right) \\ &= N k_B \left\{ -\ln \left[2 \sinh \left(\beta \frac{\hbar \omega}{2} \right) \right] + \beta \frac{\hbar \omega}{2} \coth \left(\beta \frac{\hbar \omega}{2} \right) \right\}; \end{aligned}$$

expresia precedentă se simplifică prin transformarea celor doi termeni conform identităților următoare

$$\begin{aligned} \ln \left(2 \sinh \frac{x}{2} \right) &= \frac{x}{2} + \ln (1 - e^{-x}), \\ \frac{x}{2} \coth \left(\frac{x}{2} \right) &= \frac{x}{2} + \frac{x}{e^x - 1}; \end{aligned}$$

astfel încât partea vibrațională a entropiei devine

$$S_{\text{ohl}} = N k_B \left\{ -\ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) + \frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right\}. \quad (7.34b)$$

În figura 7.4 sunt reprezentate graficele părților vibraționale ale energiei interne, ale capacității calorice și ale entropiei, conform relațiilor (7.33) și (7.34); se observă că la limita

¹⁵O progresie geometrică infinită cu rația sub-unitară în modul $|r| < 1$ este sumabilă exact și are suma următoare: $\sum_{n=0}^{\infty} r^n = 1/(1-r)$.

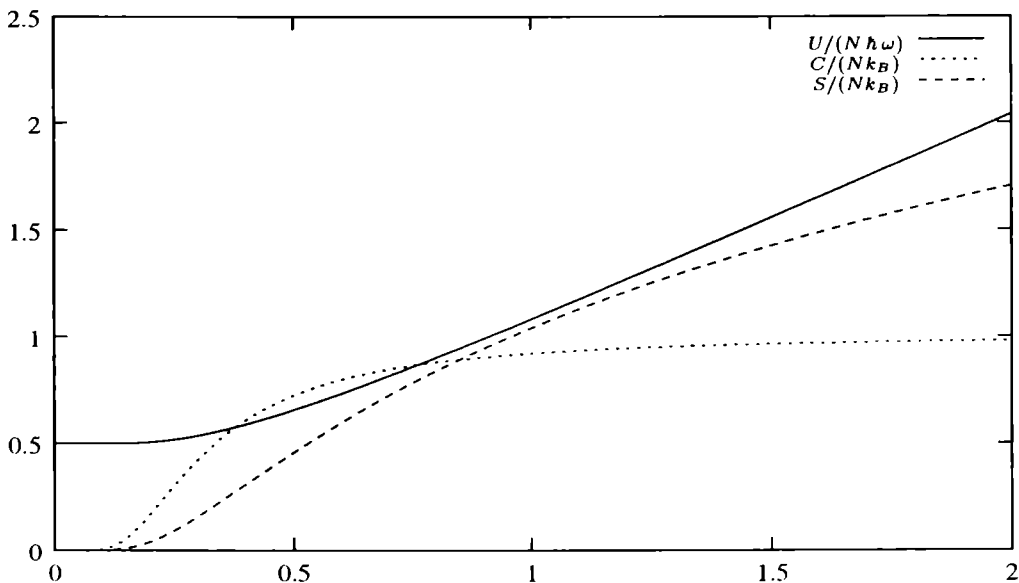


Figura 7.4: Partea de vibrație a energiei interne (linie plină), a capacității calorice (linie întreruptă) și a entropiei (linie punctată) ca funcții de temperatură.

temperaturii nule energia internă tinde către energia oscilațiilor de zero, iar capacitatea calorică și entropia tind către valori nule, în concordanță cu Principiul 3 al termodinamicii.

Ecuatiile termodinamice de stare anterioare au forme relativ complexe, astfel încât este convenabil să se deducă aproximații asimptotice ale acestor ecuații (în funcție de valorile temperaturii), aceste aproximații având forme mai simple și fiind mai relevante pentru interpretări fizice. Astfel, se observă că în ecuațiile de stare temperatura apare numai prin intermediul mărimii $\beta\hbar\omega$, astfel încât este convenabil să se introducă *temperatura caracteristică vibrațiilor* T_v prin condiția $k_B T = \hbar\omega$; atunci rezultă

$$\beta\hbar\omega = \frac{T_v}{T} = \frac{\beta}{\beta_v}$$

și se pot defini domeniile de valori ale temperaturilor mari, respectiv mici, prin compararea temperaturii T cu temperatura caracteristică de vibrație T_v .

a) **Aproximația temperaturilor mari** se definește prin condiția

$$T \gg T_v \iff \beta\hbar\omega \ll 1.$$

Atunci rezultatele anterioare au următoarele forme aproximative:

i. suma de stare uni-particulă de vibrație devine

$$z_1^{\text{oh}}(\beta) = \frac{1}{2 \sinh(\beta\hbar\omega/2)} \approx \frac{1}{2\beta\hbar\omega/2} = \frac{2\pi}{\hbar\omega\beta}, \quad (7.35a)$$

fiind identică cu formula clasică (7.27);

ii. partea vibrațională a energiei interne prin aproximații succesive are contribuție numai de la energia termică de vibrație (care domină energia oscilațiilor de zero)

$$\begin{aligned} U_{\text{oh}} &= N \frac{\hbar\omega}{2} + N \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \approx N \left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{(1 + \beta\hbar\omega + \dots) - 1} \right] \approx N \left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{\beta\hbar\omega} \right] \\ &\approx N \frac{1}{\beta} = N k_B T, \end{aligned} \quad (7.35b)$$

care este identică cu expresia clasică (7.28);

iii. partea de vibrație a capacității calorice, în limita asimptotică specificată, este

$$C_{\text{ohl}} = N k_B \left[\frac{\beta \hbar \omega / 2}{\sinh(\beta \hbar \omega / 2)} \right]^2 \approx N k_B, \quad (7.35c)$$

care este de asemenea expresia clasică (rezultatul se putea obține direct din expresia asimptotică a energiei interne).

Expresiile asimptotice precedente arată o proprietate remarcabilă a rezultatelor mecanicii statistice cuantice: *la limita temperaturilor mari ecuațiile de stare se pot aproxima cu ecuațiile corespondente clasice (obținute considerând de la început sistemul clasic corespondent)*¹⁶.

b) Aproximația temperaturilor coborâte se definește prin condiția

$$T \ll T_v \iff \beta \hbar \omega \gg 1.$$

Atunci rezultatele anterioare au următoarele forme aproximative:

i. suma de stare uni-particulă de vibrație devine

$$\begin{aligned} z_1^{\text{ohl}}(\beta) &= \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2}} \approx e^{-\beta \hbar \omega / 2} [1 - e^{-\beta \hbar \omega}]^{-1} \\ &\approx e^{-\beta \hbar \omega / 2} [1 + e^{-\beta \hbar \omega} + e^{-2\beta \hbar \omega} + \dots] \approx e^{-\beta \hbar \omega / 2} [1 + e^{-\beta \hbar \omega}]; \end{aligned} \quad (7.36a)$$

ii. partea vibrațională a energiei interne, prin aproximații succesive, se scrie în forma

$$\begin{aligned} U_{\text{ohl}} &= N \frac{\hbar \omega}{2} + N \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \approx N \frac{\hbar \omega}{2} + N \hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega} \\ &\approx N \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta \hbar \omega} \right), \end{aligned} \quad (7.36b)$$

de unde rezultă că la limita temperaturii nule energia internă tinde către energia oscilațiilor de zero (energia stării fundamentale): $U_{\text{ohl}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} E_0$;

iii. partea de vibrație a capacității calorice, în limita asimptotică specificată, este

$$C_{\text{ohl}} = N k_B \left[\frac{\beta \hbar \omega / 2}{\sinh(\beta \hbar \omega / 2)} \right]^2 \approx N k_B (\beta \hbar \omega)^2 e^{-\beta \hbar \omega}, \quad (7.36c)$$

rezultat care arată că la limita temperaturii nule partea de vibrație a capacității calorice tinde către valoarea nulă: $C_{\text{ohl}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$;

iv. partea de vibrație a entropiei devine la limita asimptotică a temperaturilor joase

$$\begin{aligned} S_{\text{ohl}} &= N k_B \left\{ -\ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) + \frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right\} \approx N k_B \left\{ e^{-\beta \hbar \omega} + (\beta \hbar \omega) e^{-\beta \hbar \omega} \right\} \\ &\approx N k_B (\beta \hbar \omega) e^{-\beta \hbar \omega}, \end{aligned} \quad (7.36d)$$

de unde rezultă că la limita temperaturii nule partea de vibrație a entropiei tinde către valoarea nulă: $S_{\text{ohl}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$.

Expresiile asimptotice precedente arată o altă proprietate remarcabilă pentru rezultatele mecanicii statistice cuantice: *la limita temperaturilor mici starea mixtă canonică a sistemului tinde către starea fundamentală, iar capacitatea calorică și entropia tind către valori nule, în concordanță cu Principiul 3 al termodinamicii.*

¹⁶Se va vedea în exemplele ulterioare că, în mod sistematic, pentru grade de libertate dinamice cu analog clasic, la limita temperaturilor mari suma de stare și ecuațiile termodinamice de stare tind asimptotic către rezultatele clasice corespondente.

B.2. Rotatorul liniar rigid este un model de grade de libertate cu analog clasic, caracterizat prin hamiltonianul

$$\hat{H}_1^{\text{rot}} = \frac{1}{2I} \hat{l}^2 = \frac{-\hbar^2}{2I} \hat{\Lambda}_{\theta, \varphi},$$

unde I este momentul de inerție și $\hat{\Lambda}_{\theta, \varphi}$ este operatorul diferențial Legendre

$$\hat{\Lambda}_{\theta, \varphi} \equiv \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Pentru acest hamiltonian ecuația cu valori proprii a energiei este

$$\hat{H}_1^{\text{rot}} \psi_{lm}(\theta, \varphi) = \varepsilon_l \psi_{lm}(\theta, \varphi),$$

iar soluția are următoarele caracteristici:

i. numărul cuantic l are valori întregi nenegative: $l = 0, 1, 2, \dots, \infty$, iar numărul cuantic m poate avea una dintre valorile $\{-l, -l+1, \dots, l-1, l\}$ (pentru o valoare fixată a numărului cuantic l), adică sunt $2l + 1$ valori;

ii. valorile proprii ale energiei sunt $\varepsilon_{lm} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$;

iii. funcțiile proprii ale energiei sunt armonicile sferice $\psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi)$, deși pentru calculul sumei de stare rotaționale nu este necesară cunoașterea expresiilor funcțiilor proprii ale energiei, ci este suficientă numai cunoașterea valorilor proprii ale energiei;

iv. deoarece energiile proprii depind numai de numărul cuantic l , dar sunt independente de numărul cuantic m , rezultă că valoarea proprie a energiei ε_l are gradul de degenerare $g_l = 2l + 1$.

Atunci, suma de stare uni-particulă corespunzătoare unui grad intern de libertate de tip rotator liniar rigid este

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) = \sum_{l=0}^{\infty} g_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)}. \quad (7.37)$$

Asupra expresiei sumei de stare uni-particulă rotaționale sunt necesare următoarele precizări:

i. suma de stare este o serie care nu poate fi sumată analitic exact, dar sunt posibile formule de aproximare în cazurile asimptotice (la temperaturi mici și la temperaturi mari):

ii. pentru a exprima mai compact expresiile asimptotice este convenabil să se introducă *temperatura caracteristică de rotație* prin condiția

$$k_B T_r = \frac{\hbar^2}{2I} \iff \beta \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{T_r}{T} = \frac{\beta}{\beta_r};$$

iii. prin utilizarea temperaturii caracteristice de rotație (mai exact se utilizează parametrul $\alpha \equiv \beta/\beta_r$), suma de stare se scrie în forma

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-(\beta/\beta_r) l(l+1)} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\alpha l(l+1)}.$$

a) Aproximația temperaturilor coborâte se definește prin condiția

$$T \ll T_r \iff \beta \frac{\hbar^2}{2I} \gg 1.$$

Atunci suma de stare, fiind o serie de puteri ale exponențialei canonice $e^{-\beta/\beta_r}$ (care în acest caz este foarte mică), se poate aproxima prin primii termeni:

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) = 1 + 3 e^{-2(\beta/\beta_r)} + \dots \approx 1 + 3 e^{-2(\beta/\beta_r)}, \quad (7.38)$$

adică la suma de stare $z_1^{\text{rot}}(\beta)$ se rețin numai contribuția stării fundamentale ($l = 0$) și a primei stări excitate ($l = 1$).

Sunt importante următoarele consecințe ale expresiei asimptotice (7.38):

i. logaritmul sumei de stare (care este proporțional cu partea rotațională a funcției Massieu – adică potențialul termodinamic entropic) este

$$\ln [z_1^{\text{rot}}(\beta)] \approx \ln [1 + 3 e^{-2(\beta/\beta_r)}] \approx 3 e^{-2(\beta/\beta_r)} ; \quad (7.39a)$$

ii. partea rotațională a energiei interne este

$$U_{\text{rot}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [z_1^{\text{rot}}(\beta)] \approx N \frac{6}{\beta_r} e^{-2(\beta/\beta_r)} ; \quad (7.39b)$$

se observă că la limita temperaturii nule energia internă tinde către valoarea nulă (care este valoarea energiei stării fundamentale de rotație)

$$U_{\text{rot}} \approx N \frac{6 k_B T_r}{T} e^{-2 T_r/T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 ;$$

iii. partea rotațională a capacității calorice este

$$C_{\text{rot}} = \frac{\partial U_{\text{rot}}}{\partial T} \approx N k_B 12 \left(\frac{T_r}{T} \right)^2 e^{-2 T_r/T} , \quad (7.39c)$$

care tinde la valoarea nulă când temperatura tinde la zero: $C_{\text{rot}} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$ (în concordanță cu Principiul 3 al termodinamicii);

iv. partea de rotație a entropiei este (la limita temperaturilor joase)

$$\begin{aligned} S_{\text{rot}} &= k_B \left\{ N \ln [z_1^{\text{rot}}] + \beta U_{\text{rot}} \right\} \approx N k_B \left\{ 3 e^{-2(\beta/\beta_r)} + 6 \frac{\beta}{\beta_r} e^{-2(\beta/\beta_r)} \right\} \\ &\approx N k_B 6 \frac{\beta}{\beta_r} e^{-2(\beta/\beta_r)} , \end{aligned} \quad (7.39d)$$

ceea ce implică satisfacerea Principiului 3 al termodinamicii

$$S_{\text{rot}} \approx N k_B 6 \frac{T_r}{T} e^{-2 T_r/T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 .$$

Se observă că, analog vibrațiilor, *la limita temperaturilor mici starea mixtă canonică a sistemului tinde către starea fundamentală, iar capacitatea calorică și entropia tind către valori nule, în concordanță cu Principiul 3 al termodinamicii.*

b) Aproximația temperaturilor mari se definește prin condiția

$$T \gg T_r \iff \beta \frac{\hbar^2}{2I} \equiv \frac{\beta}{\beta_r} \ll 1 .$$

Atunci parametrul $\alpha \equiv \beta/\beta_r$ este foarte mic ($\alpha \ll 1$), astfel încât exponențiala canonică are o valoare foarte apropiată de unitate: $e^{-\alpha} \lesssim 1$. În aceste condiții suma de stare este o serie cu termeni foarte lent descrescători (dar este convergentă), astfel că este convenabil să se scrie suma de stare în forma

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\alpha l(l+1)} \equiv \sum_{l=0}^{\infty} f(l) ,$$

unde $f(x)$ este, prin definiție, funcția

$$f(x) \stackrel{\text{def}}{=} (2x+1) e^{-\alpha x(x+1)} . \quad (7.40)$$

Deoarece în cazul $\alpha \ll 1$ funcția de variabilă întreagă $f(l)$ este lent variabilă, pentru efectuarea sumei de stare uni-particulă rotațională (în condiții asimptotice) se poate utiliza formula de sumare Euler - MacLaurin¹⁷:

$$\sum_{n=a}^{\infty} f(n) \approx \int_a^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2} f(a) - \frac{1}{12} f'(a) + \frac{1}{720} f'''(a) .$$

¹⁷Formula de sumare a funcțiilor lent variabile Euler - MacLaurin este prezentată (fără demonstrație) în Secțiunea A.8 din Anexa A; mai exact, în contextul prezent se utilizează forma (A.31a) a formulei Euler - MacLaurin.

Prin utilizarea definiției (7.40) se obțin termenii din formula Euler - MacLaurin aplicată sumei de stare rotaționale:

$$\begin{aligned} f(x) &= (2x + 1) e^{-\alpha x(x+1)} && \Rightarrow f(0) = 1, \\ f'(x) &= [2 - \alpha(2x + 1)^2] e^{-\alpha x(x+1)} && \Rightarrow f'(0) = 2 - \alpha, \\ f''(x) &= [-6\alpha(2x + 1) + \alpha^2(2x + 1)^3] e^{-\alpha x(x+1)}, \\ f'''(x) &= [-12\alpha + 12\alpha^2(2x + 1)^2 + \alpha^3(2x + 1)^4] e^{-\alpha x(x+1)} && \Rightarrow f'''(0) = -12\alpha + 12\alpha^2 - \alpha^3 \\ &&& \approx -12\alpha, \\ \int dx f(x) &= \frac{-1}{\alpha} e^{-\alpha x(x+1)} && \Rightarrow \int_0^\infty dx f(x) = \frac{1}{\alpha}. \end{aligned}$$

Trebuie remarcat că derivatele de ordin superior ale funcției $f(x)$ sunt proporționale cu puteri cel puțin pătratice ale parametrului α , adică

$$f^{(n)}(0) = \mathcal{O}(\alpha^2), \quad \text{pentru } n \geq 3;$$

ca urmare, pentru o aproximare a sumei de stare rotaționale în ordinul 1 față de parametrul α , trebuie să includă numai termenii din formula Euler - MacLaurin până la derivata terță: termenii corespunzători integralei, funcției nederivate și primei derivate dau contribuții de ordin inferior lui α , dar termenul derivatei terțe trebuie aproximat la același ordin (în raport cu puterile parametrului α); mai mult, termenii superiori din formula Euler - MacLaurin, adică derivatele de ordine cel puțin egal cu 5, trebuie să fie neglijate.

Conform discuției precedente suma de stare uni-particulă rotațională, în aproximația de ordinul 1 în puteri ale parametrului α , este

$$\begin{aligned} z_1^{\text{rot}}(\beta) &\approx \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{2} - \frac{1}{12}(2 - \alpha) + \frac{1}{720}[-12\alpha + \mathcal{O}(\alpha^2)] + \mathcal{O}(\alpha^2) \\ &\approx \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15}\alpha + \mathcal{O}(\alpha^2). \end{aligned}$$

Atunci, prin substituirea expresiei parametrului α , suma de stare uni-particulă rotațională, la limita temperaturilor mari, devine

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) = \frac{2I}{\hbar^2\beta} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\hbar^2}{2I} \beta + \dots, \quad (7.41)$$

care este numită *formula Mulholland*.

Formula Mulholland pentru suma de stare uni-particulă la limita temperaturilor înalte are următoarele consecințe.

i. În aproximația de ordinul zero, suma de stare este

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) \underset{0}{\approx} \frac{2I}{\hbar^2\beta} = \frac{8\pi^2 I}{\hbar^2\beta},$$

iar această expresie este identică cu expresia clasică a sumei de stare uni-particulă rotațională, conform relației (7.23);

ii. Pentru a obține logaritmul sumei de stare, care este proporțional cu funcția Massieu, se extrage partea dominantă (termenul clasic) ca factor comun din suma de stare și se lucrează în mod consecvent în cadrul aproximației de ordinul 2 față de puterile parametrului α , astfel încât suma de stare uni-particulă de rotație este

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) = \frac{1}{\alpha} \left(1 + \frac{1}{3}\alpha + \frac{1}{15}\alpha^2 + \dots \right);$$

atunci logaritmul sumei de stare uni-particulă de rotație are expresia (aproximativă)

$$\ln [z_1^{\text{rot}}(\beta)] = -\ln(\alpha) + \ln \left(1 + \frac{1}{3}\alpha + \frac{1}{15}\alpha^2 + \dots \right),$$

de unde rezultă aproximația de același ordin pentru logaritmul sumei de stare¹⁸

$$\ln [z_1^{\text{rot}}(\beta)] \approx -\ln(\alpha) + \frac{1}{3} \alpha + \frac{1}{90} \alpha^2 + \dots$$

sau exprimat prin explicitarea parametrului α :

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) \approx -\ln \left[\frac{\beta}{\beta_r} \right] + \frac{1}{3} \frac{\beta}{\beta_r} + \frac{1}{90} \left(\frac{\beta}{\beta_r} \right)^2 + \dots$$

iii. Partea rotațională a ecuației calorice de stare, în aproximația temperaturilor înalte, este

$$\begin{aligned} U_{\text{rot}} &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [z_1^{\text{rot}}(\beta)] \approx N \left\{ \frac{1}{\beta} - \frac{1}{3} \frac{1}{\beta_r} - \frac{2}{90} \frac{\beta}{\beta_r^2} + \dots \right\} \\ &\approx N \left\{ k_B T - \frac{1}{3} k_B T_r - \frac{1}{45} k_B \frac{T_r^2}{T} + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (7.42)$$

iv. Contribuția rotațională la capacitatea calorică se obține din expresia precedentă a energiei interne, prin derivare:

$$\begin{aligned} C_{\text{rot}} &= \frac{\partial U_{\text{rot}}}{\partial T} \approx N \left\{ k_B + \frac{1}{45} k_B \left(\frac{T_r}{T} \right)^2 + \dots \right\} \\ &\approx N k_B \left\{ 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{T_r}{T} \right)^2 + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (7.43)$$

Trebuie să se observe comportarea capacității calorice rotaționale care are următoarele expresii asimptotice, conform relațiilor (7.39c) și (7.43):

$$\frac{C_{\text{rot}}}{N k_B} \approx \begin{cases} T \ll T_r & 12 \left(\frac{T_r}{T} \right)^2 e^{-2T_r/T}, \\ T \gg T_r & 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{T_r}{T} \right)^2. \end{cases}$$

În figura 7.5 se ilustrează dependența părții rotaționale a capacității calorice de temperatură. Se remarcă faptul că această capacitate calorică tinde la zero în domeniul temperaturilor joase și tinde descrescător către valoarea clasică în domeniul temperaturilor mari; în consecință, există un maxim al capacității calorice rotaționale, care este situat în domeniul temperaturilor intermediare.

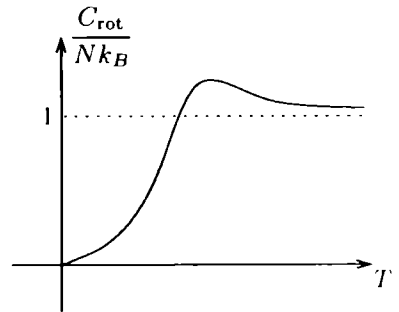


Figura 7.5: Graficul calitativ al capacității calorice rotaționale în funcție de temperatură.

B. 3. Sistemul cu 2-nivele de energie este un model de grad de libertate intern cuantic și fără analog clasic (al unui micro-sistem), pentru care există 2 stări proprii ale energiei indicate de numărul cuantic $\sigma = \pm 1$, având energiile $\varepsilon_\sigma = \sigma \varepsilon$ și ambele fiind nedegenerate ($g_\sigma = 1$)¹⁹.

¹⁸Pentru a calcula aproximația logaritmului în ordinul 2 se utilizează formula de aproximare

$$\ln(1+x) \approx x - \frac{x^2}{2} + \dots,$$

astfel că, pentru $x = \alpha/3 + \alpha^2/15$, se obține

$$\begin{aligned} \ln \left(1 + \frac{1}{3} \alpha + \frac{1}{15} \alpha^2 + \dots \right) &\approx \left(\frac{1}{3} \alpha + \frac{1}{15} \alpha^2 \right) - \left(\frac{1}{3} \alpha + \frac{1}{15} \alpha^2 \right)^2 + \dots \approx \frac{1}{3} \alpha + \left(\frac{1}{15} - \frac{1}{18} \right) \alpha^2 + \dots \\ &\approx \frac{1}{3} \alpha + \frac{1}{90} \alpha^2 + \dots, \end{aligned}$$

adică rezultatul din textul principal.

¹⁹Un exemplu remarcabil de sistem fizic care are un grad de libertate intern de tip *sistem cu 2-nivele de energie* este un gaz, sau o rețea, constituit din micro-sisteme care au un moment magnetic de spin corespunzător unui număr cuantic de spin $s = 1/2$ și plasat într-un câmp magnetic; atunci, fiecare micro-sistem are o energie magnetică care poate avea numai 2 valori, corespunzătoare celor 2 orientări ale momentului magnetic față de câmpul magnetic extern: paralel sau anti-paralel.

Conform definiției, suma de stare uni-particulă corespunzătoare modelului de sistem cu 2-nivele de energie este

$$\begin{aligned} z_1^{2n}(\beta) &= \sum_{\sigma=\pm 1} g_{\sigma} e^{-\beta \epsilon_{\sigma}} = e^{-\beta \epsilon} + e^{\beta \epsilon} \\ &= 2 \cosh(\beta \epsilon). \end{aligned} \quad (7.44)$$

Din expresia sumei de stare rezultă următoarele consecințe:

i. contribuția gradului de libertate tip 2-nivele la energia internă se obține din relația (7.8c) adaptată la cazul prezent

$$\begin{aligned} U_{2n} &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [z_1^{2n}(\beta)] = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [2 \cosh(\beta \epsilon)] \\ &= -N \epsilon \tanh(\beta \epsilon) = -N \epsilon \tanh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right); \end{aligned} \quad (7.45)$$

ii. capacitatea calorică corespunzătoare gradului de libertate tip 2-nivele se obține prin derivarea energiei interne în raport cu temperatura

$$C_{2n} = \frac{\partial U_{2n}}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U_{2n}}{\partial \beta} = N k_B \left[\frac{\beta \epsilon}{\cosh(\beta \epsilon)} \right]^2; \quad (7.46)$$

iii. partea de entropie datorată gradului de libertate 2-nivele rezultă prin inversarea transformării Legendre

$$S_{2n} = k_B \left\{ N \ln [z_1^{2n}] + \beta U_{2n} \right\} = N k_B \left[\ln (2 \cosh \beta \epsilon) - \beta \epsilon \tanh(\beta \epsilon) \right];$$

dar expresia entropiei se simplifică prin utilizarea următoarelor identități matematice:

$$\begin{aligned} \ln (2 \cosh \beta \epsilon) &= \ln (e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon}) = \ln [e^{\beta \epsilon} (1 + e^{-2\beta \epsilon})] = \beta \epsilon + \ln (1 + e^{-2\beta \epsilon}), \\ \beta \epsilon \tanh(\beta \epsilon) &= \beta \epsilon \frac{e^{\beta \epsilon} - e^{-\beta \epsilon}}{e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon}} = \beta \epsilon \frac{1 - e^{-2\beta \epsilon}}{1 + e^{-2\beta \epsilon}} = \beta \epsilon \left(1 - \frac{2 e^{-2\beta \epsilon}}{1 + e^{-2\beta \epsilon}} \right) = \beta \epsilon - \frac{2 \beta \epsilon}{e^{2\beta \epsilon} - 1}, \end{aligned}$$

astfel că se obține

$$S_{2n} = N k_B \left\{ \ln (1 + e^{-2\beta \epsilon}) + \frac{2 \beta \epsilon}{e^{2\beta \epsilon} - 1} \right\}. \quad (7.47)$$

Ecuția calorică de stare corespunzătoare gradului de libertate 2-nivele (7.45) conduce la următorul rezultat remarcabil:

i. pentru un sistem constituit din N micro-sisteme, care au fiecare un grad de libertate de tip 2-nivele, contribuția acestui grad de libertate la energia totală (considerând o stare pură) este $E = N_{-1}(-\epsilon) + N_{+1}\epsilon$, unde $N_{\pm 1}$ sunt numerele de micro-sisteme aflate în stările $\sigma = \pm 1$; deoarece energia internă (în condiții canonice) este energia medie pe stările pure posibile, din expresia precedentă se poate scrie

$$U_{2n} = \langle N_{-1} \rangle (-\epsilon) + \langle N_{+1} \rangle \epsilon;$$

ii. pe de altă parte, expresia energiei interne (7.45) se poate transforma astfel

$$U_{2n} = -N \epsilon \frac{e^{\beta \epsilon} - e^{-\beta \epsilon}}{e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon}} = N(-\epsilon) \frac{e^{-\beta(-\epsilon)}}{e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon}} + N \epsilon \frac{e^{-\beta \epsilon}}{e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon}};$$

atunci, comparând cele două expresii ale energiei interne (datorate gradului de libertate de tip 2-nivele), se obțin expresiile mediilor canonice pentru numerele de micro-sisteme aflate în cele două stări

$$\langle N_{-1} \rangle = N \frac{e^{\beta \epsilon}}{e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon}}, \quad \langle N_{+1} \rangle = N \frac{e^{-\beta \epsilon}}{e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon}}, \quad (7.48)$$

din care rezultă că raportul acestor numere medii de ocupare este o funcție numai de temperatură

$$\frac{\langle N_{-1} \rangle}{\langle N_{+1} \rangle} = e^{2\beta\epsilon} = e^{2\epsilon/(k_B T)}.$$

Expresia precedentă arată că stările mixte (canonice) în care numărul mediu de micro-sisteme aflate în starea de energie mică este superior numărului mediu de micro-sisteme aflate în starea de energie mare $\langle N_{-1} \rangle > \langle N_{+1} \rangle$ implică o valoare pozitivă a paramerului β (pentru că în aceste condiții exponențiala este supra-unitară), adică *temperatura este pozitivă*; dar dacă se consideră stări mixte (canonice) în care raportul numerelor medii este inversat (adică $\langle N_{-1} \rangle < \langle N_{+1} \rangle$), atunci exponențiala trebuie să fie sub-unitară, ceea ce implică valori negative ale parametrului β , sau altfel spus *temperaturi negative*.

Pentru a putea discuta valorile temperaturii și implicațiile respective în cazul sistemului studiat, trebuie să se remarce următoarele caracteristici generale ale temperaturii termodinamice:

i. conform consecințelor directe ale principiilor termodinamicii, temperatura este o mărime intensivă care caracterizează echilibrul sistemelor aflate în contact diaterm (frontiera dintre sisteme permite numai transfer microscopic de energie), dar nu există restricții generale asupra valorilor posibile ale temperaturii;

ii. dacă sistemul termodinamic are *energia nemărginită superior* (pe de altă parte, energia unui sistem termodinamic trebuie să fie mărginită inferior, pentru a asigura stabilitatea sistemului), atunci *nu sunt posibile decât stări de echilibru cu valori pozitive ale temperaturii*, iar aceste sisteme sunt numite *sisteme termodinamice normale*²⁰;

iii. dacă se consideră un sistem care are *energia mărginită superior* (situația este posibilă numai pentru grade de libertate cuantice fără analog clasic), atunci există atât stări cu temperaturi pozitive, cât și stări cu temperaturi negative (sistemul este numit *anomal*);

iv. stările de echilibru termodinamic stabil trebuie să satisfacă condiția ca energia medie (energia internă) să fie *funcție crescătoare de temperatură*²¹.

Cu ajutorul proprietăților termodinamice generale ale temperaturii, prezentate anterior, în cazul sistemului constituit din micro-sisteme care au un grad de libertate intern de tip 2-nivele apar următoarele particularități remarcabile relativ la temperaturile posibile și consecințele fizice respective.

1) Partea din energie datorată gradului de libertate de tip 2-nivele este mărginită atât superior, cât și inferior: $-N\epsilon \leq E_{2n} \leq +N\epsilon$; ca urmare, dacă micro-sistemele nu au alte grade de libertate ale căror energii să fie nemărginite superior (cum ar fi translațiile, rotațiile sau vibrațiile), sistemul este anomal din punct de vedere termodinamic și poate avea stări de temperatură negativă.

2) Existența stărilor de temperatură negativă este în concordanță cu ecuația calorică de stare (partea corespunzătoare gradului de libertate tip 2-nivele), care are expresia (7.45) și este reprezentată grafic în figura 7.6; conform acestei ecuații la cea mai mică temperatură $T = 0$ energia internă este minimă $U_{2n} = -N\epsilon$ (aceasta este energia stării fundamentale a sub-sistemului 2-nivele, realizată când toate cele N micro-sisteme sunt în starea cu energia mică $\sigma = -1$), apoi la creșterea temperaturii (în domeniul $0 < T < +\infty$) crește energia internă (având valori negative), iar la limita asimptotică a valorii infinite pozitive a temperaturii energia internă tinde la valoarea nulă: $U_{2n} \xrightarrow[T \neq 0]{} 0$ (trebuie să se observe că la limita $T = +\infty$ numerele medii de ocupare pe cele două stări sunt egale $\langle N_{-1} \rangle = \langle N_{+1} \rangle$);

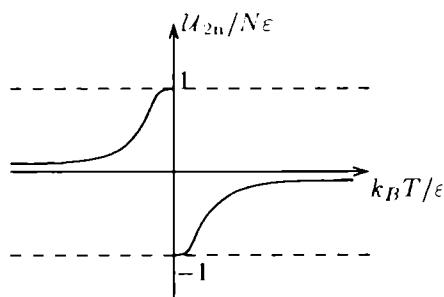


Figura 7.6: Dependenta de temperatură a energiei interne pentru sistemul cu 2-nivele.

²⁰Toate gradele de libertate clasice sau cuantice cu analog clasic au proprietatea că energiile posibile pot avea valori arbitrar de mari; ca urmare sistemele care au astfel de grade de libertate nu pot avea decât stări de echilibru cu temperaturi pozitive.

²¹Această condiție de stabilitate a echilibrului termodinamic se enunță în mod uzual ca pozitivitatea capacității calorice isocore.

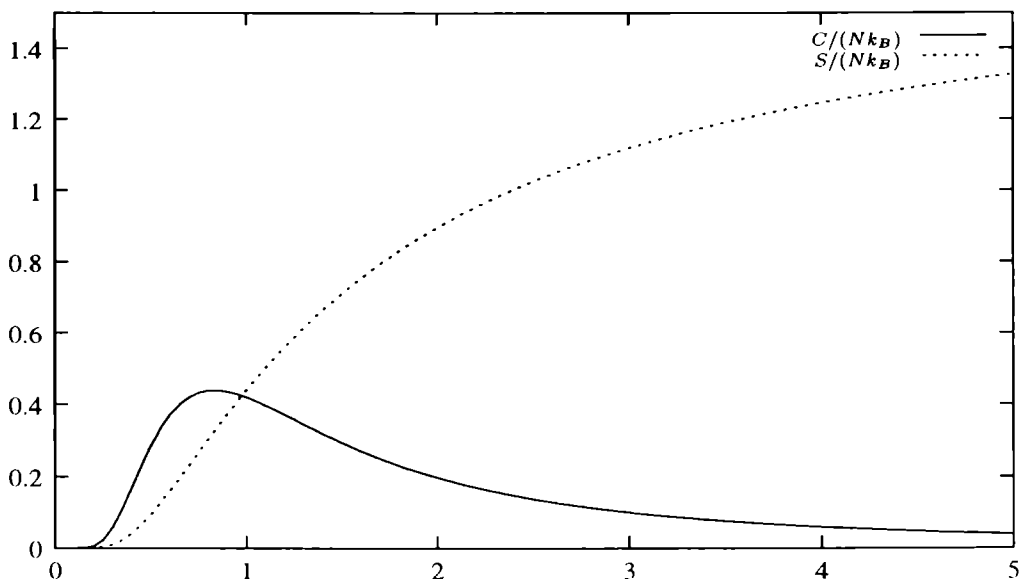


Figura 7.7: Comportarea la temperaturi joase a capacității calorice (linie plină) și a entropiei (linie punctată) pentru sistemul 2-nivele.

dacă se mărește în continuare energia sistemului 2-nivele, atunci energia internă devine pozitivă $U_{2n} > 0$, ceea ce implică temperaturi negative (care cresc de la valoarea $-\infty$ către valoarea 0_-) și ocupări medii mai mari pe starea de energie mare $\langle N_{-1} \rangle > \langle N_{+1} \rangle$; în final, energia internă maximă a sistemului 2-nivele este $U_{2n} = +N\varepsilon$, când toate sistemele se află în starea de energie mare $\sigma = +1$ și temperatura devine $T_{\max} = 0_-$.

3) Pentru sistemul 2-nivele temperatura are următoarea comportare, în funcție de energie:

- temperatura corespunzătoare energiei minime (care este negativă) este $T = 0_+$;
- la creșterea energiei (având valori negative) temperatura crește având valori pozitive; temperatura maximă pentru stările normale (cu temperaturi pozitive) este $T = +\infty$, când energia devine nulă;
- la o creștere suplimentară a energiei, care devine pozitivă, temperatura efectuează un salt brusc la valoarea $T = -\infty$, iar apoi crește având valori negative;
- temperatura corespunzătoare energiei maxime (care este pozitivă) este $T = 0_-$.

4) Realizarea stărilor de temperatură negativă implică absența gradelor de libertate care au spectru de energii nemărginit superior (cum sunt translațiile, rotațiile și vibrațiile); dacă sistemul este constituit din micro-sisteme care au un grad de libertate intern de tip 2-nivele și în plus au grade de libertate de translație, rotație sau/și vibrație, atunci se realizează numai stările de echilibru corespunzătoare temperaturilor pozitive.

5) Este eronat să se considere că stările cu temperaturi negative sunt instabile, datorită existenței unor interacții suplimentare care produc procese termodinamice ireversibile către stări cu temperaturi pozitive; în mod riguros, problema trebuie formulată astfel:

- pentru a utiliza mecanica statistică de echilibru, sistemul model utilizat (care este o idealizare) trebuie să fie conservativ, astfel încât stările rezultante sunt stări de echilibru care implică atemporalitate, deci absența oricărui proces de evoluție;
- sistemele studiate sunt ideale, astfel că se exclud interacțiile mutuale dintre micro-sisteme și interacțiile acestor micro-sisteme cu sisteme externe;
- pentru a obține stări de temperatură negativă este necesar să se excludă gradele de libertate uni-particulă care implică spectre energetice nemărginite superior.

În aceste condiții, stările de temperatură negativă sunt stări de echilibru termodinamic, iar eventualele interacții suplimentare, responsabile de procese ireversibile către stări cu temperaturi pozitive, nu pot fi luate în considerare, deoarece nu au fost incluse în modelul sistemului. Trebuie să se observe că orice raționament al fizicii teoretice implică un model bine definit și orice implicație din afara modelului stabilit inițial trebuie să fie eliminată.

Este important să se examineze proprietățile sub-sistemului tip 2-nivele la limita temperaturilor coborâte ($T \geq 0_+$):

i. energia internă, conform relației (7.45), tinde către valoarea energiei stării fundamentale (a sistemului 2-nivele)

$$U_{2n} = -N\epsilon \tanh(\beta\epsilon) \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} -N\epsilon;$$

ii. capacitatea calorică, conform relației (7.46), tinde către valoarea nulă

$$C_{2n} = Nk_B \left[\frac{\beta\epsilon}{\cosh(\beta\epsilon)} \right]^2 \underset{\beta\epsilon \gg 1}{\approx} Nk_B (2\beta\epsilon)^2 e^{-2\beta\epsilon} \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} 0;$$

iii. entropia, conform relației (7.47), tinde către valoarea nulă

$$S_{2n} = Nk_B \left\{ \ln \left(1 + e^{-2\beta\epsilon} \right) + \frac{2\beta\epsilon}{e^{2\beta\epsilon} - 1} \right\} \\ \underset{\beta\epsilon \gg 1}{\approx} Nk_B \left\{ e^{-2\beta\epsilon} + 2\beta\epsilon e^{-2\beta\epsilon} \right\} \approx Nk_B (2\beta\epsilon) e^{-2\beta\epsilon} \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} 0.$$

În figura (7.7) sunt reprezentate graficele capacității calorice și ale entropiei corespunzătoare contribuției gradului de libertate 2-nivele pentru stări termodinamice de echilibru cu temperaturi pozitive.

B.4. Grade de libertate electronice sunt grade de libertate cuantice fără analog clasic. În general, micro-sistemele care sunt constituențele gazelor sau rețelelor (atomi sau molecule) au o mare varietate de structuri electronice, iar descrierea stărilor electronice este deosebit de complexă; ca urmare, este necesar să se efectueze aproximații, inclusiv în cazurile cele mai simple²².

O primă aproximație, care este satisfăcătoare în cele mai multe situații, implică *decuplarea gradelor de libertate electronice de restul gradelor de libertate ale micro-sistemului*; totuși, trebuie să se remarce că există cuplaje slabe între gradele de libertate electronice și rotații (apar efecte datorate pseudo-forțelor de inerție), vibrații (apar deformări ale norului electronic), sau gradele de libertate nucleare (există interacții dipolar magnetice și cuadrupolar electrice hiperfine).

Tratând sub-sistemul electronic independent de restul gradelor de libertate ale micro-sistemului, se remarcă faptul că setul electronilor de valență are comportarea dominantă, astfel încât se poate considera a doua aproximație: *suma de stare electronică este calculată numai cu stările proprii ale electronilor de valență*, restul electronilor interni fiind considerați în starea fundamentală. Dacă stările proprii ale energiei pentru electronii de valență au energiile proprii și gradele de degenerare corespunzătoare $\{\epsilon_\alpha^{(el)}, g_\alpha^{(el)}\}_\alpha$, atunci suma de stare electronică are expresia formală

$$z_1^{el}(\beta) = \sum_\alpha g_\alpha^{(el)} e^{-\beta \epsilon_\alpha^{(el)}}. \quad (7.49)$$

Dacă se notează energia și ordinul de degenerare pentru starea fundamentală electronică prin $(\epsilon_0^{(el)}, g_0^{(el)})$, atunci la temperaturi coborâte determinate de condiția $T \ll T_i$ (unde T_i este temperatura de ionizare, care este o caracteristică a sub-sistemului electronic) este valabilă inegalitatea $\beta(\epsilon_\alpha^{(el)} - \epsilon_0^{(el)}) \ll 1$, ceea ce implică a treia aproximație: *contribuția cea mai importantă la suma de stare uni-particulă electronică provine de la starea electronică fundamentală, iar restul stărilor electronice (excitate) au contribuții neglijabil de mici*; în consecință, suma de stare uni-particulă electronică se aproximează în forma

$$z_1^{el}(\beta) \approx g_0^{(el)} e^{-\beta \epsilon_0^{(el)}},$$

²²În sens strict, problema determinării structurii electronice și a stărilor proprii ale energiei pentru sub-sistemul electronic (în aproximația decuplării gradelor de libertate electronice de restul gradelor de libertate ale micro-sistemului) este o problemă de chimie cuantică și metodele concrete de studiu fac apel la metode de calcul numeric, deoarece soluția analitică este posibilă numai în cazul cel mai simplu, adică atomul cu un singur electron.

dar această ultimă aproximație are o valabilitate limitată, fiind bine satisfăcută pentru atomii alcalini. Pentru a nu complica discuția prezentă se va omite detalirea expresiilor corespunzătoare stării fundamentale electronice.

Conform relației generale (7.8c) și a ipotezei decuplării gradului electronic de restul gradelor de libertate, când este valabilă relația (7.5a), partea electronică a energiei interne se poate exprima în forma următoare

$$U_{el} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [z_1^{el}(\beta)] = N \frac{1}{z_1^{(el)}} \sum_{\alpha} g_{\alpha}^{(el)} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}^{(el)}} \epsilon_{\alpha}^{(el)} = N \langle \epsilon^{(el)} \rangle. \quad (7.50)$$

B.5. Grade de libertate nucleare sunt, ca și gradele de libertate electronice, grade de libertate cuantice fără analog clasic. În general, descrierea exactă a sub-sistemului nuclear este o problemă foarte complexă care aparține unui capitol special al fizicii teoretice, anume teoria nucleului; ca urmare, este necesar să se efectueze aproximații pentru a obține contribuția gradelor de libertate nucleare la suma de stare.

O primă aproximație consideră că *gradele de libertate nucleare sunt decuplate de restul gradelor de libertate ale micro-sistemelor*. În realitate, influența translațiilor, a vibrațiilor și a gradelor de libertate electronice asupra stărilor nucleare este extrem de mică și aproximația anterioară este foarte bună; totuși, pentru micro-sisteme de tip molecule constituite din atomi identici (cazul moleculelor bi-atomice cu atomi identici, sau a moleculelor poli-atomice cu simetrie) prin mișcarea de rotație se obțin stări care diferă printr-o permutare a atomilor identici și conform Principiului cuantic de indiscernabilitate a particulelor identice *apare un cuplaj între gradele de libertate nucleare și gradele de libertate de rotație*. Situația moleculelor cu atomi identici necesită o analiză specială, care va fi discutată ulterior; pe de altă parte, moleculele fără simetrie la rotații nu prezintă cuplaje între rotații și gradele de libertate nucleare.

O a doua aproximație consideră că *stările nucleare sunt în principal stări de spin nuclear*, ceea ce implică neglijarea celorlalte grade de libertate nucleare; această aproximare este bine realizată în majoritatea situațiilor fizic interesante. Dacă energiile proprii nucleare și gradele de degenerare corespunzătoare (pentru stările de spin nuclear) sunt $\{\epsilon_{\gamma}^{(n)}, g_{\gamma}^{(n)}\}_{\gamma}$, atunci conform aproximațiilor anterioare, suma de stare uni-particulă nucleară este:

$$z_1^n(\beta) = \sum_{\gamma} g_{\gamma}^{(n)} e^{-\beta \epsilon_{\gamma}^{(n)}}. \quad (7.51a)$$

În cazul stărilor de spin nuclear, stările excitate au energii mari în raport cu starea fundamentală, adică este satisfăcută condiția²³ $\beta(\epsilon_{\gamma}^{(n)} - \epsilon_0^{(n)}) \ll 1$, ceea ce implică a treia aproximație: *contribuția cea mai importantă la suma de stare uni-particulă nucleară provine de la starea nucleară de spin fundamentală, iar restul stărilor nucleare de spin (excitate) au contribuții neglijabil de mici*; în consecință, suma de stare uni-particulă nucleară se aproximează în forma

$$z_1^n(\beta) \approx g_0^{(n)} e^{-\beta \epsilon_0^{(n)}} = g_0^{(n)}, \quad (7.51b)$$

unde $g_0^{(n)}$ este gradul de degenerare al stării fundamentale nucleare, iar $\epsilon_0^{(n)} = 0$ este energia stării fundamentale nucleare, care se poate considera că are valoarea nulă (prin alegerea etalonului de energie). Se observă că aproximațiile anterioare au condus la o sumă de stare nucleară *constantă*.

Conform relației generale (7.8c) și a ipotezei decuplării gradelor nucleare de restul gradelor de libertate, când este valabilă relația (7.5a), *partea nucleară a energiei interne este nulă*:

$$U_n = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [z_1^n(\beta)] \approx -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [g_0^{(n)}] = 0. \quad (7.52)$$

În continuare se vor particulariza rezultatele anterioare pentru cele mai importante micro-sisteme de tip molecule.

²³Intervalele energetice între stările de spin nuclear sunt mult mai mari decât diferențele între energiile proprii electronice, astfel încât dacă este satisfăcută condiția electronică, atunci în mod automat este satisfăcută condiția similară nucleară.

i. *Moleculă mono-atomică* este constituită dintr-un singur atom, al cărui nucleu are numărul cuantic de spin S ; datorită faptului că nu există efecte de identitate (de fapt nu există nici rotații) gradul de libertate nuclear este decuplat de celelalte grade de libertate ale atomului (sunt numai translații și grade electronice), iar ordinul de degenerare al stării fundamentale de spin nucleară este: $g_0^{(n)} = 2S + 1$; în consecință, suma de stare uni-particulă nucleară (aproximată) este

$$z_1^n(\beta) \approx 2S + 1.$$

ii. *Moleculă bi-atomică cu atomi diferiți* este constituită din 2 atomi diferiți (notați A și B), ale căror nuclee au numerele cuantice de spin S_A și S_B ; datorită faptului că nu există efecte de identitate (atomii sunt diferiți, astfel că prin rotații nu se produc permutări între particule identice) gradul de libertate nuclear este decuplat de celelalte grade de libertate ale atomului (translații, rotații, vibrații și grade electronice), iar ordinul de degenerare al stării fundamentale de spin nucleară este: $g_0^{(n)} = (2S_A + 1)(2S_B + 1)$, deoarece nucleele sunt independente; în consecință, suma de stare uni-particulă nucleară (aproximată) este

$$z_1^n(\beta) \approx (2S_A + 1)(2S_B + 1).$$

iii. *Moleculă bi-atomică cu atomi identici* fiind constituită din 2 atomi identici (moleculă de tip $A - A$), prin rotații se produc permutări ale celor două nuclee; ca urmare, în acest caz există cuplaj între gradele de libertate nucleare și rotații, ceea ce conduce la o sumă de stare rotațional - nucleară. Situația aceasta este mai complexă și va fi prezentată ulterior.

iv. *Moleculă poli-atomică cu atomi diferiți* este constituită din n atomi diferiți (acești atomi vor fi notați cu indicele $a = 1, 2, \dots, n$), ale căror nuclee au numerele cuantice de spin $\{S_a\}_{a=1, \dots, n}$; datorită faptului că nu există efecte de identitate (atomii sunt diferiți, astfel că prin rotații nu se produc permutări) gradul de libertate nuclear este decuplat de celelalte grade de libertate ale atomului (translații, rotații, vibrații și grade electronice) și deoarece nucleele sunt independente, ordinul de degenerare al stării fundamentale de spin nucleară este: $g_0^{(n)} = \prod_{a=1}^n (2S_a + 1)$; în consecință, suma de stare uni-particulă nucleară (aproximată) este

$$z_1^n(\beta) \approx \prod_{a=1}^n (2S_a + 1).$$

v. *Moleculă poli-atomică cu atomi identici* implică un cuplaj cuantic (datorat efectelor de identitate) între gradele de libertate rotaționale și nucleare, situația fiind foarte complexă.

7.3 Sisteme ideale particulare remarcabile

În această secțiune se vor prezenta expresiile sumelor de stare și ale ecuațiilor termodinamice pentru cele mai interesante sisteme ideale de tip gaz sau rețea. Rezultatele sunt bazate pe teoremele generale și pe expresiile particulare ale diferitelor tipuri de grade de libertate, astfel că nu va mai fi repetată deducerea respectivelor expresii; pe de altă parte, fiecare dintre sistemele discutate va fi caracterizat în mod complet prin modelul specific al micro-sistemelor componente (se va considera numai cazul sistemelor cu o singură specie de micro-sisteme).

7.3.1 Sisteme ideale complet clasice

A. Gazul ideal mono-atomic clasic (nerelativist)

Micro-sistemele, prin definiție sunt particule clasice cu masa M și fără structură internă; ca urmare un micro-sistem are $s = 3$ grade de libertate de translație nerelativiste clasice și nu există grade de libertate interne.

Conform rezultatelor prezentate în secțiunile precedente se obțin următoarele caracteristici ale sistemului studiat:

$$\text{suma de stare uni-particulă } z_1(\beta, V) = z_1^{\text{tr}}(\beta, V) = V \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

- suma de stare totală $Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} [z_1(\beta, V)]^N$;
- potențialul termodinamic $\frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, N) = \ln Z(\beta, V, N) = N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right]$;
- ecuațiile termodinamice de stare

$$\mathfrak{P} = \frac{N}{V} k_B T,$$

$$U = U_{tr} = \frac{3}{2} N k_B T, \quad \Rightarrow \quad C_V = N \frac{3}{2} k_B,$$

$$\mu = \frac{-1}{\beta} \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right] = -k_B T \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2} k_B T \right)^{3/2} \right],$$

$$S = N k_B \left\{ \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right\} = N k_B \ln \left[e^{5/2} \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2} k_B T \right)^{3/2} \right];$$

- fluctuația de energie $\mathcal{F}(E) = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{U} = \sqrt{\frac{2}{3N}}$.

B. Gazul ideal bi-atomic rigid clasic

Micro-sistemele, prin definiție, sunt constituite din 2 particule clasice aflate la o distanță fixă și au caracteristicile globale: masa totală este M , momentul de inerție este I și nu există grade de libertate interne suplimentare; ca urmare un micro-sistem are $s = 3 + 2$ grade de libertate de translație nerelativiste și de rotație care sunt toate clasice.

Conform rezultatelor prezentate în secțiunile precedente se obțin următoarele caracteristici ale sistemului studiat:

- suma de stare uni-particulă $z_1(\beta, V) = z_1^{tr}(\beta, V) \cdot z_1^{rot}(\beta) = V \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta}$;

- suma de stare totală $Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} [z_1(\beta, V)]^N$;

- potențialul termodinamic

$$\frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, N) = \ln Z(\beta, V, N) = N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right] + N \ln \left[\frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} \right];$$

- ecuațiile termodinamice de stare

$$\mathfrak{P} = \frac{N}{V} k_B T,$$

$$U = U_{tr} + U_{rot} = \frac{3}{2} N k_B T + N k_B T = \frac{5}{2} N k_B T, \quad \Rightarrow \quad C_V = N \frac{5}{2} k_B,$$

$$\mu = \frac{-1}{\beta} \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} \right] = -k_B T \ln \left[\frac{V}{N} \frac{(2\pi M)^{3/2} 8\pi^2 I}{h^5} (k_B T)^{5/2} \right],$$

$$S = N k_B \left\{ \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} \right] + \frac{5}{2} \right\} = N k_B \ln \left[e^{7/2} \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I}{h^2} (k_B T)^{5/2} \right];$$

- fluctuația de energie $\mathcal{F}(E) = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{U} = \sqrt{\frac{2}{5N}}$.

C. Rețea ideală formată din oscilatori armonici izotropi (clasici)

Micro-sistemele sunt oscilatori armonici izotropi clasici, localizați în nodurile unei rețele cristaline, care au pulsația ω și nu există grade de libertate suplimentare; în aceste condiții, fiecare micro-sistem are $s = 3$ grade de libertate vibraționale (nu există grade de libertate de translație)

Conform rezultatelor prezentate în secțiunile precedente se obțin următoarele caracteristici ale sistemului studiat:

- suma de stare uni-particulă $z_1(\beta) = z_1^{\text{vibr}}(\beta) = \left(\frac{2\pi}{h\omega\beta}\right)^3$

- suma de stare totală $Z(\beta, N) = [z_1(\beta)]^N$;

- potențialul termodinamic

$$\frac{\Psi}{k_B}(\beta, N) = \ln Z(\beta, N) = -3N \ln(h\omega\beta) ;$$

- ecuațiile termodinamice de stare (se reduc în cazul unei rețele numai la ecuația calorică de stare și la ecuația entropiei)

$$U = U_{\text{vibr}} = 3N k_B T , \quad \implies \quad C = 3N k_B ,$$

$$S = k_B \left\{ 3N \ln \left(\frac{2\pi}{h\omega\beta} \right) + 3N \right\} = 3N k_B \ln \left(\frac{2\pi e}{h\omega} k_B T \right) ;$$

- fluctuația de energie $\mathcal{F}(E) = \frac{\sqrt{k_B T^2 C}}{U} = \frac{1}{\sqrt{3N}}$.

7.3.2 Gaze ideale complexe semi-clasice

În această subsecțiune se vor discuta în mod succint, pe baza rezultatelor prezentate anterior, cele mai simple modele de gaze ideale complexe cu translații clasice nerelativiste 3-dimensionale, dar cu grade de libertate interne cuantice; dintre gradele interne, cele cu analog clasic (rotații sau vibrații) se pot clasiciza la limita temperaturilor mari, dar există grade fără analog clasic (electronice sau nucleare).

Pentru ca modelele discutate în această secțiune să aproximeze sisteme fizice (gazul fiind în condiții canonice, cu temperatura T , volumul incintei V și numărul de micro-sisteme numite în acest caz molecule N) sunt necesare următoarele condiții asupra domeniului de valori ale temperaturii:

gazul să aibă densități $n \equiv N/V$ mici și temperaturi (relativ) mari, astfel încât să fie satisfăcute condițiile de aplicabilitate a modelului de gaz ideal:

temperaturile trebuie să fie mari în raport cu temperatura de degenerare $T \gg T_D$ (în acest caz translațiile se pot considera în aproximația clasică);

temperaturile trebuie să fie mici în raport cu temperatura de disociere a moleculelor $T \ll T_d$ (astfel încât moleculele să fie micro-sisteme stabile)²⁴.

Pe baza teoremelor de factorizare se obțin următoarele rezultate generale asupra sistemelor considerate în această secțiune (gaze ideale complexe cu translații clasice).

i. Suma de stare este de forma

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} [z_1(\beta, V)]^N ,$$

iar suma de stare uni-particulă $z_1(\beta, V)$ se factorizează în parte de translație și parte internă (deoarece s-a presupus că nu există cuplaj între translații și gradele de libertate interne

$$z_1(\beta, V) = z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta) ;$$

în plus, translațiile sunt nerelativiste, astfel încât suma de stare uni-particulă de translație este

$$z_1^{\text{tr}}(\beta, V) = \left(\frac{2\pi M}{h^2\beta} \right)^{3/2} V ,$$

²⁴Cele două condiții impuse temperaturii (în raport cu temperatura de degenerare și temperatura de disociere) pot fi satisfăcute simultan, deoarece $T_D \ll T_d$, astfel că trebuie realizată condiția $T_D \ll T \ll T_d$; pentru majoritatea moleculelor fizice $T \approx 1$ K, iar $T_d \approx 10^4$ K, astfel că pentru temperaturi $T \approx 100$ K sunt satisfăcute ambele condiții. În același timp, în domeniul considerat, temperatura poate fi comparabilă (sau mai mică) decât temperaturile caracteristice ale gradelor de libertate moleculare cu analog clasic (adică rotațiile și vibrațiile), astfel încât aceste grade de libertate nu sunt obligatoriu în condiții de clasicitate.

iar suma de stare uni-particulă internă se factorizează într-un produs de termeni corespunzători seturilor de grade de libertate decuplate

$$z_1^{\text{int}}(\beta) = \prod_a z_1^a(\beta) .$$

ii. Potențialul termodinamic (funcția Massieu) se descompune în sumă de termeni corespunzători gradelor de libertate uni-particulă independente

$$\begin{aligned} \frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, N) &= N \ln \left[\frac{e}{N} z_1(\beta, V) \right] = N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \cdot \prod_a z_1^a(\beta) \right] \\ &= \frac{\Psi_{\text{tr}}}{k_B}(\beta, V, N) + \sum_a \frac{\Psi_a}{k_B}(\beta, N) , \end{aligned}$$

unde $\frac{\Psi_{\text{tr}}}{k_B} = N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \right]$ este partea de translație, iar $\frac{\Psi_a}{k_B}(\beta, N) = N \ln [z_1^a(\beta)]$ este partea grupului de grade interne "a" a funcției Massieu.

iii. Pe baza formei diferențiale a funcției Massieu

$$d \frac{\Psi}{k_B} = -\mathcal{U} d\beta + \beta \mathfrak{P} dV - \beta \mu dN ,$$

rezultă ecuațiile termodinamice de stare în formă factorizată pe grade de libertate uni-particulă independente (de translație și interne):

-- energia internă

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}_{\text{tr}} + \sum_a \mathcal{U}_a ,$$

unde partea de translație \mathcal{U}_{tr} și părțile interne $\{\mathcal{U}_a\}_a$ au expresiile

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{tr}} &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi_{\text{tr}}}{k_B} = N \frac{3}{2\beta} \\ \mathcal{U}_a &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi_a}{k_B} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [z_1^a(\beta)] \end{aligned}$$

-- presiunea are ecuația Clapeyron - Mendeleev (datorată numai translațiilor), independent de gradele de libertate interne

$$\mathfrak{P} = \frac{N}{\beta V} ;$$

-- potențialul chimic (deși este posibilă, totuși nu este convenabilă factorizarea)

$$\mu = \frac{-1}{\beta} \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \prod_a z_1^a(\beta) \right] .$$

Se observă că este cunoscută contribuția translațiilor la ecuațiile de stare, astfel încât este necesar să se precizeze gradele de libertate interne, iar apoi să se calculeze suma de stare și contribuția la energia internă (contribuția la potențialul chimic este banală).

A. Gazul ideal mono-atomic

Gradele de libertate interne uni-particulă sunt determinate de faptul că moleculele mono-atomice, fiind constituite dintr-un singur atom, nu pot avea decât grade de libertate *electronice* și *nucleare*, care sunt decuplate (aproximativ); ca urmare, suma de stare uni-particulă internă se factorizează în parte electronică și parte nucleară:

$$z_1^{\text{int}}(\beta) \approx z_1^{\text{el}}(\beta) \cdot z_1^{\text{nucl}}(\beta) .$$

Contribuția electronică se obține considerând că stările proprii electronice au energiile și ordinele respective de degenerare $\{\varepsilon_{\alpha}^{(el)}, g_{\alpha}^{(el)}\}_{\alpha}$, astfel că suma de stare, conform relației (7.49) este

$$z_1^{el}(\beta) = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^{(el)} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}^{(el)}} \approx g_0^{(el)} e^{-\beta \varepsilon_0^{(el)}},$$

considerând că starea fundamentală electronică are contribuția dominantă, astfel că se poate neglija contribuția tuturor stărilor excitate.

Partea electronică a energiei interne, conform relației (7.50) este

$$U_{el} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [z_1^{el}(\beta)] = N \frac{1}{z_1^{(el)}} \sum_{\alpha} g_{\alpha}^{(el)} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}^{(el)}} \varepsilon_{\alpha}^{(el)} = N \langle \varepsilon^{(el)} \rangle.$$

Contribuția nucleară rezultă conform aproximației în care stările nucleare sunt stări de spin și considerând numai contribuția stării fundamentale; dacă numărul cuantic de spin nuclear este S și energia stării fundamentale a nucleului se alege cu valoarea nulă, atunci partea nucleară a sumei de stare uni-particulă este aproximativ egală cu ordinul de degenerare al stării nucleare fundamentale, conform relației (7.51)

$$z_1^{nucl}(\beta) \approx g_0^{(n)} e^{-\beta \varepsilon_0^{(n)}} = 2S + 1;$$

deoarece această sumă de stare este constantă (nu depinde de temperatură în cadrul aproximației efectuate), conform relației (7.52), partea nucleară a energiei interne este nulă

$$U_{nucl} = 0.$$

B. Gazul ideal bi-atomic cu atomi diferiți

Gradele de libertate interne uni-particulă sunt determinate de faptul că moleculele bi-atomice, fiind constituite din 2 atomi, au următoarele tipuri de grade de libertate interne: *rotaționale*, *vibraționale*, *electronice* și *nucleare*, iar acestea sunt decuplate (aproximativ)²⁵; ca urmare, suma de stare uni-particulă internă se factorizează în părți corespunzătoare celor 4 tipuri:

$$z_1^{int}(\beta) \approx z_1^{rot}(\beta) \cdot z_1^{vibr}(\beta) \cdot z_1^{el}(\beta) \cdot z_1^{nucl}(\beta).$$

Contribuția rotațiilor se obține considerând modelul rotatorului rigid cuantic, care are momentul de inerție I , energiile proprii având expresia $\varepsilon_l^{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$ și gradul de degenerare $g_l^{rot} = 2l+1$; atunci, suma de stare uni-particulă rotațională este dată de relația (7.37)

$$z_1^{rot}(\beta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)},$$

care nu poate fi sumată exact, fiind necesare aproximații asimptotice. Pentru a exprima condițiile asimptotice este convenabil să se introducă temperatura caracteristică a rotațiilor prin relația

$$\beta_r \frac{\hbar^2}{2I} = 1 \quad \implies \quad \beta \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{\beta}{\beta_r} = \frac{T_r}{T};$$

atunci, la temperaturi joase ($T \ll T_r$) suma de stare uni-particulă vibrațională se aproximează în forma (7.35a)

$$z_1^{rot}(\beta) = 1 + 3 e^{-2(\beta/\beta_r)},$$

iar la temperaturi înalte ($T \gg T_r$) aceasta are aproximativ expresia cuasi-clasică Mulholland (7.35b)

$$z_1^{rot}(\beta) = \frac{2I}{\hbar^2 \beta} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\hbar^2}{2I} \beta + \dots$$

Din expresiile asimptotice anterioare se obține contribuția rotațiilor la energia internă în cele două cazuri asimptotice, conform relațiilor (7.36b) și (7.35b).

²⁵ Există un cuplaj slab între gradele de libertate de rotație și gradul de libertate de vibrație.

Contribuția vibrațiilor se obține considerând modelul oscilatorului cuantic, care are pulsația ω , iar energiile proprii au expresia $\varepsilon_n^{\text{oh}} = \hbar\omega (n + \frac{1}{2})$ și sunt nedegenerate ($g_n^{\text{oh}} = 1$); atunci, suma de stare uni-particulă vibrațională este dată de relația (7.32)

$$z_1^{\text{vibr}}(\beta) = z_1^{\text{oh}}(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n^{\text{oh}} e^{-\beta \varepsilon_n^{\text{oh}}} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar\omega/2)} .$$

care este sumabilă exact. Pentru a exprima condițiile asimptotice este convenabil să se introducă temperatura caracteristică a vibrațiilor prin relația

$$\beta_v \hbar\omega = 1 \quad \implies \quad \beta \hbar\omega = \frac{\beta}{\beta_v} = \frac{T_v}{T} ;$$

atunci, la temperaturi joase ($T \ll T_v$) suma de stare uni-particulă rotațională se aproximează în forma (7.36a)

$$z_1^{\text{vibr}}(\beta) \approx e^{-\beta \hbar\omega/2} [1 + e^{-\beta \hbar\omega}] ;$$

iar la temperaturi înalte ($T \gg T_v$) aceasta are aproximativ expresia clasică (7.35a)

$$z_1^{\text{vibr}}(\beta) \approx \frac{2\pi}{\hbar\omega \beta} ,$$

Din expresiile asimptotice anterioare se obține contribuția vibrațiilor la energia internă în cele două cazuri asimptotice, conform relațiilor (7.36b) și (7.35b).

Contribuția electronică se obține considerând că stările proprii electronice au energiile și ordinele respective de degenerare $\{\varepsilon_\alpha^{(\text{el})}, g_\alpha^{(\text{el})}\}_\alpha$, situația fiind analoagă cu cea a moleculelor mono-atomice, dar stările electronice sunt mult mai complexe. Atunci suma de stare, conform relației (7.49) este

$$z_1^{\text{el}}(\beta) = \sum_{\alpha} g_\alpha^{(\text{el})} e^{-\beta \varepsilon_\alpha^{(\text{el})}} \approx g_0^{(\text{el})} e^{-\beta \varepsilon_0^{(\text{el})}} ,$$

unde pentru ultima egalitate s-a făcut ipoteza că starea fundamentală electronică are contribuția dominantă, astfel că se poate neglija contribuția tuturor stărilor excitate.

Partea electronică a energiei interne se obține, la fel ca în cazul gazului mono-atomic, din relația (7.50).

Contribuția nucleară rezultă conform aproximației în care stările nucleare sunt stări de spin și considerând numai contribuția stării fundamentale (la fel ca în cazul gazului mono-atomic); dacă numerele cuantice de spin ale celor două nuclee sunt S_A și S_B , iar energia stării fundamentale a nucleare se alege cu valoarea nulă, atunci partea nucleară a sumei de stare uni-particulă este aproximativ egală cu ordinul de degenerare al stării nucleare fundamentale (cele două nuclee sunt practic independente), conform relației (7.51)

$$z_1^{\text{nuc}}(\beta) \approx g_0^{(\text{n})} e^{-\beta \varepsilon_0^{(\text{n})}} = (2S_A + 1)(2S_B + 1) ;$$

deoarece această sumă de stare este constantă (nu depinde de temperatură în cadrul aproximației efectuate), conform relației (7.52), partea nucleară a energiei interne este nulă

$$U_{\text{nuc}} = 0 .$$

C. Gazul ideal bi-atomic cu atomi identici

Gradele de libertate interne uni-particulă sunt determinate de faptul că moleculele bi-atomice, fiind constituite din 2 atomi, au următoarele tipuri de grade de libertate interne: *rotaționale*, *vibraționale*, *electronice* și *nucleare*. Dintre acestea, gradele de libertate de vibrație și electronice sunt aproximativ decuplate de rotații și de gradele de libertate nucleare, dar *există un cuplaj între rotații și stările nucleare*, care este un efect cuantic, datorat principiului de identitate. Ca urmare, suma de stare uni-particulă internă se factorizează în parte de vibrație, parte electronică și parte de rotație-nucleară

$$z_1^{\text{int}}(\beta) \approx z_1^{\text{vibr}}(\beta) \cdot z_1^{\text{el}}(\beta) \cdot z_1^{\text{rot-n}}(\beta) .$$

Contribuțiile vibrațiilor și electronică sunt calitativ similare cu cele ale moleculei bi-atomice constituită din atomi diferiți.

Contribuția de rotație-nucleară este datorată cuplajului cuantic dintre stările de rotație și stările nucleare ale celor 2 atomi identici (acest cuplaj fiind datorat Principiului de identitate cuantic, fără să existe o interacție fizică între aceste grade de libertate dinamice): astfel, prin rotație se obține o permutare între cele două nuclee identice, ceea ce trebuie să fie considerată o stare fizic echivalentă stării inițiale.

Trebuie să se observe că stările proprii ale energiei de rotație au proprietăți de paritate (adică simetrie – antisimetrie la permutări) în funcție de valorile numărului cuantic al momentului cinetic l : astfel stările cu valori pare ale acestui număr cuantic ($l = 0, 2, \dots$) sunt *simetrice*, iar stările cu valori impare ale acestui număr cuantic ($l = 1, 3, \dots$) sunt *antisimetrice*; atunci, suma de stare uni-particulă rotațională a stărilor simetrice este

$$z_{1S}^{\text{rot}}(\beta) = \sum_{l=0,2,\dots}^{\infty} (2l+1) e^{-(\beta/\beta_r) l(l+1)},$$

iar suma de stare uni-particulă rotațională a stărilor anti-simetrice este

$$z_{1A}^{\text{rot}}(\beta) = \sum_{l=1,3,\dots}^{\infty} (2l+1) e^{-(\beta/\beta_r) l(l+1)}.$$

De asemenea, stările nucleare corespunzătoare energiei nucleare minime sunt parțial simetrice și parțial anti-simetrice la permutările nucleelor, iar sumele de stare corespunzătoare (care în cadrul aproximației specificate anterior se reduc la ordinele de degenerare, adică numerele de stări simetrice și respectiv antisimetrice care au energia nucleară minimă) sunt z_{1S}^n și z_{1A}^n .

Deoarece un sistem constituit din bosoni identici trebuie să aibă numai stări simetrice, rezultă că în situația când numărul cuantic de spin nuclear este întreg ($S = 0, 1, \dots$), adică nucleele sunt bosonice, suma de stare uni-particulă de rotație - nucleară trebuie să fie simetrică, ceea ce implică relația

$$z_{1b}^{\text{rot}-n}(\beta) = z_{1S}^n \cdot z_{1S}^{\text{rot}}(\beta) + z_{1A}^n \cdot z_{1A}^{\text{rot}}(\beta),$$

adică se consideră numai stări simetrice atât rotaționale cât și nucleare, împreună cu stări antisimetrice față de anbele grade de libertate.

Un sistem constituit din fermioni identici trebuie să aibă numai stări antisimetrice, astfel încât dacă numărul cuantic de spin nuclear este semi-întreg ($S = 1/2, 3/2, \dots$), adică nucleele sunt fermionice, suma de stare uni-particulă de rotație - nucleară trebuie să fie antisimetrică, adică trebuie să fie de forma

$$z_{1f}^{\text{rot}-n}(\beta) = z_{1A}^n \cdot z_{1S}^{\text{rot}}(\beta) + z_{1S}^n \cdot z_{1A}^{\text{rot}}(\beta),$$

stările de rotație și nucleare având simetrii diferite.

Sumele de stare rotaționale simetrică și antisimetrică nu pot fi evaluate decât în cele două cazuri asimptotice: la temperaturi mici sau temperaturi mari (față de temperatura de rotație).

În cazul temperaturilor mari ($T \gg T_r$), cele două sume de stare rotaționale se calculează aproximativ utilizând formula Euler - MacLaurin, iar la limita clasică (neglijând corecțiile, când se reține aproximarea sumei numai prin integrală) acestea sunt egale (fiind atunci fiecare egală cu jumătate din întreaga sumă de stare rotațională)

$$z_{1S}^{\text{rot}}(\beta) \approx z_{1A}^{\text{rot}}(\beta) \approx \frac{1}{2} z_{1cl}^{\text{rot}}(\beta);$$

pe de altă parte, cele două sume de stare nucleare satisfac relația

$$z_{1S}^n + z_{1A}^n = (2S+1)^2 \quad (\text{numărul total de stări nucleare la energia fundamentală}),$$

astfel că, la limita clasică a rotațiilor ($T \gg T_r$) suma de stare uni-particulă de rotație - nucleară devine

$$z_1^{\text{rot-n}}(\beta) \approx \frac{1}{2} z_{1\text{cl}}^{\text{rot}}(\beta) \cdot (2S + 1)^2 = \frac{1}{2} \frac{\beta_r}{\beta} (2S + 1)^2,$$

atât pentru nuclee bosonice cât și pentru nuclee fermionice. Se observă că în acest caz aparent se decuplează rotațiile de gradele de libertate nucleare, dar apare factorul de simetrie $\frac{1}{2}$.

- Pentru a clarifica afirmațiile anterioare asupra expresiilor sumei de stare uni-particulă de rotație - nucleară se va prezenta în mod detaliat deducerea acestor expresii.
- Părțile din funcțiile de stare uni-particulă (ale unei molecule) corespunzătoare gradelor de libertate rotaționale și nucleare, deoarece atomii (și nucleele lor) sunt identici, au următoarea proprietate generală:

- sunt *simetrice* la permutările coordonatelor, dacă cele două nuclee sunt bosoni,
- sunt *anti-simetrice* la permutările coordonatelor, dacă cele două nuclee sunt fermioni;

în consecință, funcțiile proprii moleculare pentru gradele de rotație - nucleare sunt produse *simetrizate* (pentru cazul bosonic), respectiv *anti-simetrizate* (pentru cazul fermionic) de funcții de proprii rotaționale și funcții proprii nucleare, adică aceste funcții proprii sunt de forma următoare:

$$\begin{aligned} \Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^{(\text{bosoni})}(q_r, q_n) &\equiv \Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^S(q_r, q_n) = \psi_{\alpha_r}^S(q_r) \cdot \phi_{\alpha_n}^S(q_n) + \psi_{\alpha_r}^A(q_r) \cdot \phi_{\alpha_n}^A(q_n) \\ &= \Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^{SS}(q_r, q_n) + \Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^{AA}(q_r, q_n), \\ \Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^{(\text{fermioni})}(q_r, q_n) &\equiv \Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^A(q_r, q_n) = \psi_{\alpha_r}^A(q_r) \cdot \phi_{\alpha_n}^S(q_n) + \psi_{\alpha_r}^S(q_r) \cdot \phi_{\alpha_n}^A(q_n) \\ &= \Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^{AS}(q_r, q_n) + \Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^{SA}(q_r, q_n). \end{aligned}$$

În expresiile precedente s-au utilizat următoarele notații:

- q_r sunt coordonate rotaționale și q_n sunt coordonate nucleare;
- α_r sunt indici pentru stări proprii rotaționale și α_n sunt indici pentru stări proprii nucleare;
- $\psi_{\alpha_r}^S(q_r)$ și $\psi_{\alpha_r}^A(q_r)$ sunt funcții proprii rotaționale simetrizate și respectiv anti-simetrizate, care satisfac următoarele ecuații cu valori proprii

$$\begin{cases} \hat{H}_r \psi_{\alpha_r}^S(q_r) &= \varepsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})S} \psi_{\alpha_r}^S(q_r), \\ \hat{H}_r \psi_{\alpha_r}^A(q_r) &= \varepsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})A} \psi_{\alpha_r}^A(q_r); \end{cases}$$

- $\phi_{\alpha_n}^S(q_n)$ și $\phi_{\alpha_n}^A(q_n)$ sunt funcții proprii nucleare simetrizate și respectiv anti-simetrizate, care satisfac următoarele ecuații cu valori proprii

$$\begin{cases} \hat{H}_n \phi_{\alpha_n}^S(q_n) &= \varepsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})S} \phi_{\alpha_n}^S(q_n), \\ \hat{H}_n \phi_{\alpha_n}^A(q_n) &= \varepsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})A} \phi_{\alpha_n}^A(q_n). \end{cases}$$

Prin modul de construcție funcțiile proprii simetrizate și anti-simetrizate au următoarele proprietăți:

- funcțiile proprii simetrice sunt ortogonale pe funcțiile proprii anti-simetrice (atât cele rotaționale, cât și cele nucleare)

$$(\psi_{\alpha_r}^S, \psi_{\alpha_r'}^A) = (\phi_{\alpha_n}^S, \phi_{\alpha_n'}^A) = 0,$$

rezultând relațiile de ortogonalitate

$$(\Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^{SS}, \Psi_{\alpha_r', \alpha_n'}^{AA}) = (\Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^{SA}, \Psi_{\alpha_r', \alpha_n'}^{AS}) = 0;$$

- setul funcțiilor proprii simetrizate $\{\Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^S(q_r, q_n)\}_{\alpha_r, \alpha_n}$ este o bază în spațiul stărilor de rotație - nucleare ale unei molecule bosonice, iar setul funcțiilor proprii anti-simetrizate $\{\Psi_{\alpha_r, \alpha_n}^A(q_r, q_n)\}_{\alpha_r, \alpha_n}$ este o bază în spațiul stărilor de rotație - nucleare ale unei molecule fermionice.

- Deoarece nu există interacții fizice între gradele de libertate rotaționale și cele nucleare, hamiltonianul de rotație - nuclear este $\hat{H}_{rn} = \hat{H}_r + \hat{H}_n$, iar suma de stare corespunzătoare se calculează într-una dintre bazele specificate anterior

$$z_1^{\text{rot-n}} = \text{Sp}_{rn} \{e^{-\beta \hat{H}_{rn}}\} = \sum_{\alpha_r, \alpha_n} (\Psi_{\alpha_r, \alpha_n}, e^{-\beta \hat{H}_{rn}} \Psi_{\alpha_r, \alpha_n}),$$

unde $\Psi_{\alpha_r, \alpha_n}$ este funcția proprie simetrizată (în cazul bosonic) sau anti-simetrizată (în cazul fermionic).

- *Suma de stare în cazul bosonic se descompune în 4 tipuri de termeni, deoarece funcțiile proprii sunt constituite din 2 părți:*

$$\begin{aligned}
 z_{1b}^{\text{rot}-n} &= \sum_{\alpha_r, \alpha_n} (\Psi_{\alpha_r \alpha_n}^S, e^{-\beta \hat{H}_{rn}} \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^S) \\
 &= \sum_{\alpha_r, \alpha_n} ([\Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{SS} + \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{AA}], e^{-\beta \hat{H}_{rn}} [\Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{SS} + \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{AA}]) \\
 &= \sum_{\alpha_r, \alpha_n} \left\{ (\Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{SS}, e^{-\beta \hat{H}_{rn}} \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{SS}) + (\Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{SS}, e^{-\beta \hat{H}_{rn}} \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{AA}) \right. \\
 &\quad \left. + (\Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{AA}, e^{-\beta \hat{H}_{rn}} \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{SS}) + (\Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{AA}, e^{-\beta \hat{H}_{rn}} \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{AA}) \right\},
 \end{aligned}$$

efectuând descompunerile în părți rotaționale și nucleare, iar apoi utilizând ecuațiile cu valori proprii, se obține

$$\begin{aligned}
 e^{-\beta \hat{H}_{rn}} \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{SS}(q_r, q_n) &= e^{-\beta \hat{H}_r} \psi_{\alpha_r}^S(q_r) \cdot e^{-\beta \hat{H}_n} \phi_{\alpha_n}^S(q_n) \\
 &= e^{-\beta \epsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})S}} \psi_{\alpha_r}^S(q_r) \cdot e^{-\beta \epsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})S}} \phi_{\alpha_n}^S(q_n), \\
 e^{-\beta \hat{H}_{rn}} \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{AA}(q_r, q_n) &= e^{-\beta \hat{H}_r} \psi_{\alpha_r}^A(q_r) \cdot e^{-\beta \hat{H}_n} \phi_{\alpha_n}^A(q_n) \\
 &= e^{-\beta \epsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})A}} \psi_{\alpha_r}^A(q_r) \cdot e^{-\beta \epsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})A}} \phi_{\alpha_n}^A(q_n);
 \end{aligned}$$

atunci, prin substituirea rezultatelor acțiunilor operatoriale și prin separarea produselor scalare în sub-spațiile Hilbert de rotație și nuclear, expresia anterioară a sumei de stare devine

$$\begin{aligned}
 z_{1b}^{\text{rot}-n} &= \sum_{\alpha_r, \alpha_n} \left\{ e^{-\beta \epsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})S}} (\psi_{\alpha_r}^S, \psi_{\alpha_r}^S) \cdot e^{-\beta \epsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})S}} (\phi_{\alpha_n}^S, \phi_{\alpha_n}^S) \right. \\
 &\quad + e^{-\beta \epsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})A}} (\psi_{\alpha_r}^S, \psi_{\alpha_r}^A) \cdot e^{-\beta \epsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})A}} (\phi_{\alpha_n}^S, \phi_{\alpha_n}^A) \\
 &\quad + e^{-\beta \epsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})S}} (\psi_{\alpha_r}^A, \psi_{\alpha_r}^S) \cdot e^{-\beta \epsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})S}} (\phi_{\alpha_n}^A, \phi_{\alpha_n}^S) \\
 &\quad \left. + e^{-\beta \epsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})A}} (\psi_{\alpha_r}^A, \psi_{\alpha_r}^A) \cdot e^{-\beta \epsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})A}} (\phi_{\alpha_n}^A, \phi_{\alpha_n}^A) \right\}.
 \end{aligned}$$

În expresia precedentă, datorită relațiilor de orto-normare, termenii al doilea și al treilea sunt nuli, iar termenii rămași se exprimă prin sume de stare rotaționale și nucleare, simetrice și anti-simetrice

$$\begin{aligned}
 z_{1b}^{\text{rot}-n} &= \sum_{\alpha_r} e^{-\beta \epsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})S}} \cdot \sum_{\alpha_n} e^{-\beta \epsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})S}} + \sum_{\alpha_r} e^{-\beta \epsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})A}} \cdot \sum_{\alpha_n} e^{-\beta \epsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})A}} \\
 &= z_{1S}^{\text{rot}} \cdot z_{1S}^n + z_{1A}^{\text{rot}} \cdot z_{1A}^n,
 \end{aligned}$$

unde z_{1S}^{rot} și z_{1A}^{rot} sunt sumele de stare rotaționale simetrică și anti-simetrică, definite prin expresiile

$$\begin{aligned}
 z_{1S}^{\text{rot}} &= \sum_{\alpha_r} e^{-\beta \epsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})S}} = \sum_{\alpha_r} (\psi_{\alpha_r}^S, e^{-\beta \hat{H}_r} \psi_{\alpha_r}^S) = \text{Sp}_r^{(S)} \{e^{-\beta \hat{H}_r}\}, \\
 z_{1A}^{\text{rot}} &= \sum_{\alpha_r} e^{-\beta \epsilon_{\alpha_r}^{(\text{rot})A}} = \sum_{\alpha_r} (\psi_{\alpha_r}^A, e^{-\beta \hat{H}_r} \psi_{\alpha_r}^A) = \text{Sp}_r^{(A)} \{e^{-\beta \hat{H}_r}\},
 \end{aligned}$$

iar z_{1S}^n și z_{1A}^n sunt sumele de stare nucleare simetrică și anti-simetrică, definite prin expresiile

$$\begin{aligned}
 z_{1S}^n &= \sum_{\alpha_n} e^{-\beta \epsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})S}} = \sum_{\alpha_n} (\phi_{\alpha_n}^S, e^{-\beta \hat{H}_n} \phi_{\alpha_n}^S) = \text{Sp}_n^{(S)} \{e^{-\beta \hat{H}_n}\}, \\
 z_{1A}^n &= \sum_{\alpha_n} e^{-\beta \epsilon_{\alpha_n}^{(\text{nuc})A}} = \sum_{\alpha_n} (\phi_{\alpha_n}^A, e^{-\beta \hat{H}_n} \phi_{\alpha_n}^A) = \text{Sp}_n^{(A)} \{e^{-\beta \hat{H}_n}\}.
 \end{aligned}$$

- *Suma de stare în cazul fermionic se calculează în mod similar cazului bosonic, adică se utilizează descompunerile funcțiilor proprii anti-simetrizate*

$$\begin{aligned}
 z_{1f}^{\text{rot}-n} &= \sum_{\alpha_r, \alpha_n} (\Psi_{\alpha_r \alpha_n}^A, e^{-\beta \hat{H}_{rn}} \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^A) \\
 &= \sum_{\alpha_r, \alpha_n} ([\Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{AS} + \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{SA}], e^{-\beta \hat{H}_{rn}} [\Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{AS} + \Psi_{\alpha_r \alpha_n}^{SA}]);
 \end{aligned}$$

în continuare se parcurg etape de calcul analoage cu cele efectuate în cazul bosonic (pentru concizie se va omite prezentarea acestor calcule), iar în final se obține suma de stare de rotație - nucleară în forma

$$z_{1f}^{\text{rot-n}} = z_{1S}^{\text{rot}} \cdot z_{1A}^n + z_{1A}^{\text{rot}} \cdot z_{1S}^n.$$

Se observă că, atât în cazul bosonic, cât și în cazul fermionic, suma de stare de rotație - nucleară se exprimă prin părți simetrice și anti-simetrice ale sumelor de stare rotațională și nucleară.

- **Sumele de stare rotaționale** se determină pe baza proprietăților generale ale ecuației cu valori proprii a energiei de rotație:

- indicele de stare este un număr întreg nenegativ: $\alpha_r = l$, ($l = 0, 1, 2, \dots$);
- energiile proprii au expresia $\epsilon_l^{\text{rot}} = [\hbar^2/(2I)] l(l+1) \equiv \beta_r^{-1} l(l+1)$, având degenerările de ordinul $g_l = 2l + 1$;
- funcțiile proprii $\psi_l(q_r)$ au paritatea indicelui " l ", adică aceste funcții satisfac condiția $\psi_l(-q_r) = (-1)^l \psi_l(q_r)$. Deoarece permutarea atomilor este echivalentă cu o rotație de unghi π (adică o inversie), rezultă că funcțiile proprii rotaționale simetrice sunt cele cu indice par, iar funcțiile proprii rotaționale anti-simetrice sunt cele cu indice impar:

$$\begin{cases} \psi_{\alpha_r}^S(q_r) = \psi_l(q_r), & (l = 0, 2, 4, \dots), \\ \psi_{\alpha_r}^A(q_r) = \psi_l(q_r), & (l = 1, 3, 5, \dots). \end{cases}$$

Atunci partea simetrică a sumei de stare rotațională este dată de contribuția indicilor pari, iar partea anti-simetrică a sumei de stare rotaționale este dată de contribuția indicilor impari²⁶:

$$z_{1S}^{\text{rot}} = \sum_{l=0,2,\dots} g_l e^{-\beta \epsilon_l^{\text{rot}}} = \sum_{l=0,2,\dots} (2l+1) e^{-(\beta/\beta_r)l(l+1)} \equiv Z_g,$$

$$z_{1A}^{\text{rot}} = \sum_{l=1,3,\dots} g_l e^{-\beta \epsilon_l^{\text{rot}}} = \sum_{l=1,3,\dots} (2l+1) e^{-(\beta/\beta_r)l(l+1)} \equiv Z_u,$$

- **Sumele de stare nucleare** se determină pe baza următoarelor considerații asupra stărilor proprii nucleare.

i. Stările proprii ale energiei nucleare sunt stări proprii ale spinilor nucleari (cu o aproximație foarte bună).

ii. În domeniul de temperaturi cuasi-clasice ($T_D \ll T \ll T_d$, unde T_D este temperatura de degenerare, iar T_d este temperatura de disociere) energiile stărilor nucleare excitate sunt foarte mari în comparație cu energia termică: $\epsilon_{\text{ex}}^{\text{nuc}} \gg k_B T$ (se consideră că energia stării fundamentale nucleare este nulă); ca urmare, la suma de stare contribuția efectivă provine numai de la starea fundamentală (care este degenerată).

iii. Se consideră că interacția dintre cele două nuclee este neglijabilă, astfel încât stările celor două nuclee sunt independente; deoarece starea unui nucleu este o stare de spin, iar numărul cuantic de spin nuclear este S_A , atunci numărul de stări ale unui nucleu (notat " j ", unde $j = 1, 2$) corespunzătoare energiei minime este $(2S_A + 1)$, iar aceste stări vor fi indiciate prin numărul cuantic al proiecției spinului nuclear M_j , ($M_j \in \{-S_A, \dots, S_A\}$); atunci funcția proprie a unui nucleu este notată $\chi_{M_j}(s_j)$, fiind o funcție spinorială.

iv. Pentru sistemul celor două nuclee numărul total de stări corespunzătoare energiei nucleare minime este $(2S_A + 1)^2$, iar aceste stări sunt indiciate prin cuplul celor două numere cuantice ale proiecției spinilor (M_1, M_2); atunci, funcțiile proprii nucleare simetrizate și anti-simetrizate (ale sistemului compus din două nuclee) sunt de forma

$$\begin{cases} \phi_{\alpha_n}^S(q_n) \equiv \phi_{M_1 M_2}^S(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{M_1}(s_1) \cdot \chi_{M_2}(s_2) + \chi_{M_2}(s_1) \cdot \chi_{M_1}(s_2)], \\ \phi_{\alpha_n}^A(q_n) \equiv \phi_{M_1 M_2}^A(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{M_1}(s_1) \cdot \chi_{M_2}(s_2) - \chi_{M_2}(s_1) \cdot \chi_{M_1}(s_2)]. \end{cases}$$

v. Numărul de stări simetrice și anti-simetrice nucleare (corespunzătoare energiei minime) se determină pe baza proprietăților generale ale tensorilor simetrizați și anti-simetrizați, în modul următor:

- se consideră setul produselor tuturor funcțiilor proprii ale celor două nuclee, care poate fi organizat ca un tensor de ordinul 2 cu dimensiunea $n = (2S_A + 1)$

$$\check{T} \equiv [T_{M_1 M_2}] \equiv [\chi_{M_1}(s_1) \cdot \chi_{M_2}(s_2)], \quad (M_1, M_2 = -S_A, -S_A + 1, \dots, S_A),$$

²⁶Notația Z_g și Z_u provine din limba germană: g este **gerade** (= "număr par") pentru suma de stare produsă de numere pare, iar u este **ungerade** (= "număr impar") pentru suma de stare produsă de numere impare.

care are $\mathcal{N} \equiv n^2 = (2S_A + 1)^2$ componente;

- prin simetrizarea tensorului \check{T} se obține tensorul \check{T}^S , care are componentele $\phi_{M_1 M_2}^S$, astfel că numărul de componente distincte ale acestui tensor (care este numărul de stări simetrizate nucleare corespunzătoare energiei minime) este

$$\mathcal{N}_S = \frac{n^2 - n}{2} + n = \frac{1}{2} n(n + 1) = (S_A + 1)(2S_A + 1);$$

- prin anti-simetrizarea tensorului \check{T} se obține tensorul \check{T}^A , care are componentele $\phi_{M_1 M_2}^A$, astfel că numărul de componente distincte ale acestui tensor (care este numărul de stări anti-simetrizate nucleare corespunzătoare energiei minime) este

$$\mathcal{N}_A = \frac{n^2 - n}{2} = \frac{1}{2} n(n - 1) = S_A (2S_A + 1).$$

Conform proprietăților menționate anterior, sumele de stare simetrizate și anti-simetrizate nucleare sunt egale cu numerele de stări simetrice, respectiv anti-simetrice corespunzătoare energiei nucleare minime, adică

$$\begin{cases} z_{1S}^n = \mathcal{N}_S = (S_A + 1)(2S_A + 1), \\ z_{1A}^n = \mathcal{N}_A = S_A (2S_A + 1). \end{cases}$$

Se observă că cele două sume de stare parțiale nucleare sunt proporționale cu gradul de degenerare a energiei stării fundamentale pentru un nucleu (adică $2S_A + 1$), astfel că se introduce *ponderea de spin a stărilor nucleare*

$$g_x \equiv \frac{z_{1x}^n}{2S_A + 1}, \quad (x = S, A) \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} g_S = S_A + 1 & (\text{stare ortho}), \\ g_A = S_A & (\text{stare para}); \end{cases}$$

terminologia *ortho* implică stările cu ponderea de spin mare, iar *para* implică stările cu ponderea de spin mică²⁷.

- Utilizând rezultatele anterioare, *suma de stare uni-particulă de rotație - nucleară* se exprimă prin următoarele forme:

- pentru nuclee bosonice

$$z_{1b}^{\text{rot}-n} = z_{1S}^{\text{rot}} \cdot z_{1S}^n + z_{1A}^{\text{rot}} \cdot z_{1A}^n = (2S_A + 1)(g_S Z_g + g_A Z_u),$$

astfel că partea *ortho* a sumei de stare este $Z_{\text{ortho}} = (2S_A + 1)g_S Z_g$, (care implică stări de rotație și nucleare simetrice), iar partea *para* a sumei de stare este $Z_{\text{para}} = (2S_A + 1)g_A Z_u$, (care implică stări de rotație și nucleare anti-simetrice);

- pentru nuclee fermionice

$$z_{1f}^{\text{rot}-n} = z_{1S}^{\text{rot}} \cdot z_{1A}^n + z_{1A}^{\text{rot}} \cdot z_{1S}^n = (2S_A + 1)(g_A Z_g + g_S Z_u),$$

de unde rezultă că partea *ortho* a sumei de stare este $Z_{\text{ortho}} = (2S_A + 1)g_S Z_u$, (care implică stări de rotație anti-simetrice și stări nucleare simetrice), iar partea *para* a sumei de stare este $Z_{\text{para}} = (2S_A + 1)g_A Z_g$, (care implică stări de rotație simetrice și stări nucleare anti-simetrice).

- Sumele de stare rotaționale nu se pot exprima exact prin expresii condensate, deoarece nu se pot efectua sumările, dar în cazurile asimptotice (la limitele temperaturilor mici și mari, față de temperatura caracteristică rotațiilor T_r) se pot obține expresii aproximative. La temperaturi mici ($T \ll T_r \Rightarrow \beta \gg \beta_r$) sumele se aproximează prin termenii de ordine inferioare. La temperaturi mari ($T \gg T_r \Rightarrow \beta \ll \beta_r$) sumele se aproximează prin integrale (adică se utilizează aproximația Euler - MacLaurin în ordinul minim); în acest caz suma termenilor pari și suma termenilor impari devin egale cu jumătate din suma tuturor termenilor (care este suma de stare uni-particulă rotațională clasică).

Astfel, partea simetrică a sumei de stare uni-particulă rotațională are expresiile asimptotice:

$$Z_g = \sum_{l=0,2,\dots} (2l+1) e^{-(\beta/\beta_r)l(l+1)} \approx \begin{cases} 1 + 5 e^{-6(\beta/\beta_r)} \approx 1, & \beta \gg \beta_r, \\ \frac{1}{2} \frac{\beta_r}{\beta}, & \beta \ll \beta_r. \end{cases}$$

²⁷În limba elină termenul *ortho* (ortho) semnifică *drept*, iar termenul *para* (para) semnifică *după, contrar*.

În mod similar, partea anti-simetrică a sumei de stare uni-particulă rotațională are expresiile asimptotice:

$$Z_u = \sum_{l=1,3,\dots} (2l+1) e^{-(\beta/\beta_r)l(l+1)} \approx \begin{cases} 3 e^{-2(\beta/\beta_r)}, & \beta \gg \beta_r, \\ \frac{1}{2} \frac{\beta_r}{\beta}, & \beta \ll \beta_r. \end{cases}$$

Atunci la limita temperaturilor mari ($\beta \ll \beta_r$) cele două părți ale sumei de stare sunt aproximativ egale cu jumătate din mărimea clasică $Z_g \approx Z_u \approx \frac{1}{2} z_1^{\text{rot,cl}}$, astfel încât suma de stare uni-particulă de rotație - nucleară (atât în cazul bosonic, cât și în cazul fermionic) devine

$$z_1^{\text{rot-n}} \approx (2S_A + 1)(g_S + g_A) \frac{1}{2} z_1^{\text{rot,cl}} = \frac{1}{2} (2S_A + 1)^2 z_1^{\text{rot,cl}},$$

adică este jumătate din rezultatul care s-ar fi obținut dacă s-ar fi neglijat cuplajul rotație - nuclear, datorat efectelor de identitate cuantică: $z_1^{\text{rot-n}} \approx \frac{1}{2} z_1^n z_1^{\text{rot-n}}$.

La limita temperaturilor mici ($\beta \gg \beta_r$) sumele de stare uni-particulă de rotație - nucleare sunt diferite pentru bosoni și fermioni:

$$\begin{aligned} z_{1b}^{\text{rot-n}} &\approx (2S_A + 1) \left[(S_A + 1) + 3S_A e^{-2(\beta/\beta_r)} \right], \\ z_{1f}^{\text{rot-n}} &\approx (2S_A + 1) \left[S_A + 3(S_A + 1) e^{-2(\beta/\beta_r)} \right]. \end{aligned}$$

- Cu ajutorul expresiilor asimptotice ale sumei de stare uni-particulă de rotație - nucleară deduse anterior, se pot determina expresiile asimptotice ale părții de rotație - nucleare a energiei interne, conform relației

$$U_{\text{rot-n}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[z_1^{\text{rot-n}}(\beta) \right].$$

Deoarece suma de stare are expresii asimptotice diferite pentru cazurile bosonic și fermionic (cel puțin la limita temperaturilor mici), este necesar să se analizeze separat aceste două cazuri.

În cazul bosonic energia internă de rotație - nucleară are expresia

$$U_{\text{rot-n}}^{\text{BE}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[(2S_A + 1)(g_S Z_g + s_A Z_u) \right] = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[g_S Z_g(\beta) + g_A Z_u(\beta) \right];$$

atunci, în cele două cazuri asimptotice se obțin expresiile următoare:

- la temperaturi mari rezultă

$$U_{\text{rot-n}}^{\text{BE}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\frac{1}{2} (2S_A + 1)^2 \frac{\beta_r}{\beta} \right] = N \frac{1}{\beta},$$

care este expresia clasică a energiei de rotație (se observă că nu există contribuție nucleară la energia internă);

- la temperaturi mici rezultă

$$U_{\text{rot-n}}^{\text{BE}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left\{ (2S_A + 1) \left[(S_A + 1) + 3S_A e^{-2(\beta/\beta_r)} \right] \right\} \approx N \frac{g_A}{g_S} \frac{6}{\beta_r} e^{-2(\beta/\beta_r)}.$$

În cazul fermionic energia internă de rotație - nucleară are expresia

$$U_{\text{rot-n}}^{\text{FD}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[(2S_A + 1)(g_A Z_g + s_S Z_u) \right] = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[g_A Z_g(\beta) + g_S Z_u(\beta) \right];$$

atunci, în cele două cazuri asimptotice se obțin expresiile următoare:

- la temperaturi mari rezultă

$$U_{\text{rot-n}}^{\text{FD}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\frac{1}{2} (2S_A + 1)^2 \frac{\beta_r}{\beta} \right] = N \frac{1}{\beta},$$

care este expresia clasică a energiei de rotație (se observă că nu există contribuție nucleară la energia internă), rezultatul este identic cu situația bosonică;

- la temperaturi mici rezultă

$$U_{\text{rot-n}}^{\text{FD}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left\{ (2S_A + 1) \left[S_A + 3(S_A + 1) e^{-2(\beta/\beta_r)} \right] \right\} \approx N \frac{g_S}{g_A} \frac{6}{\beta_r} e^{-2(\beta/\beta_r)},$$

în această situație expresia este diferită de cea bosonică.

- Raportul dintre numărul de molecule aflate în stări ortho și numărul de molecule aflate în stări para se determină astfel:

i. deoarece gazul este ideal având translații clasice, suma de stare a sistemului se exprimă prin suma de stare uni-particulă conform teoremei de factorizare

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} [z_1(\beta, V)]^N,$$

iar funcția de distribuție clasico-cuantică²⁸ se factorizează în termeni uni-particulă (corespunzătorii fiecărei molecule)

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} = N! \prod_{j=1}^N \frac{1}{z_1} e^{-\beta \epsilon_j} \equiv N! \prod_{j=1}^N \rho^{(j)},$$

unde E este energia (respectiv hamiltonianul - pentru gradele de libertate clasice) sistemului, ϵ_j este energia uni-particulă (a unei molecule), iar $\rho^{(j)}$ este "funcția de distribuție uni-particulă";

ii. conform factorizării anterioare a funcției de distribuție, probabilitatea ca o moleculă să se afle într-o anumită stare de rotație - nucleară se obține prin însumarea (integrare pe coordonatele clasice și adunare pe indicii cuantici) pentru toate stările de translație, vibrație și electronice ale moleculei, a "funcției de distribuție uni-particulă"

$$\begin{aligned} w^{\text{rot-n}} &= \sum_{\text{tr, vibr, el}} \int \frac{1}{z_1} e^{-\beta \epsilon} = \frac{1}{z_1^{\text{tr}} \cdot z_1^{\text{vibr}} \cdot z_1^{\text{el}} \cdot z_1^{\text{rot-n}}} \sum_{\text{tr, vibr, el}} \int e^{-\beta(\mathcal{H}_1^{\text{tr}} + \epsilon^{\text{vibr}} + \epsilon^{\text{el}} + \epsilon^{\text{rot-n}})} \\ &= \frac{1}{z_1^{\text{rot-n}}} e^{-\beta \epsilon^{\text{rot-n}}}, \end{aligned}$$

deoarece sumările (respectiv integrările) pe stările de translație, vibrație și electronice produc termeni care simplifică sumele de stare uni-particulă respective și rămân numai termenii corespunzători gradelor de libertate de rotație - nucleare;

iii. probabilitățile ca starea de rotație - nucleară a unei molecule să fie o stare ortho, respectiv o stare para, se obțin prin adunarea probabilității totale (de rotație - nucleară) pentru toate stările ortho (respectiv pentru toate stările para), rezultatele finale fiind exprimate prin sumele de stare ortho și para²⁹:

$$\begin{aligned} w_{\text{ortho}} &= \sum_{\text{ortho}} w^{\text{rot-n}} = \frac{1}{z_1^{\text{rot-n}}} \sum_{\text{ortho}} e^{-\beta \epsilon^{\text{rot-n}}} = \frac{Z_{\text{ortho}}}{Z_{\text{ortho}} + Z_{\text{para}}}, \\ w_{\text{para}} &= \sum_{\text{para}} w^{\text{rot-n}} = \frac{1}{z_1^{\text{rot-n}}} \sum_{\text{para}} e^{-\beta \epsilon^{\text{rot-n}}} = \frac{Z_{\text{para}}}{Z_{\text{ortho}} + Z_{\text{para}}}; \end{aligned}$$

iv. deoarece numărul de molecule aflate într-o stare α se obține cu ajutorul probabilității de apariție a stării $w(\alpha)$, conform relației

$$N(\alpha) = N w(\alpha),$$

unde N este numărul total de molecule, rezultă direct că raportul dintre numerele de molecule aflate în stări ortho și cele aflate în stări para este egal cu raportul sumelor de stare uni-particulă de rotație - nucleare corespondente

$$x \equiv \frac{N_{\text{ortho}}}{N_{\text{para}}} = \frac{N w_{\text{ortho}}}{N w_{\text{para}}} = \frac{Z_{\text{ortho}}}{Z_{\text{para}}}.$$

Rezultatul anterior are expresii explicite diferite pentru bosoni și pentru fermioni.

a) Astfel, în cazul bosonic se obține

$$x^{(BE)} = \frac{(2S_A + 1) g_S Z_g}{(2S_A + 1) g_A Z_u} = \frac{g_S Z_g}{g_A Z_u},$$

²⁸Pentru a avea o exprimare mai simplă se va utiliza termenul *funcție de distribuție*, care este riguros corect numai pentru gradele de libertate clasice (cum sunt translațiile); pentru gradele de libertate cuantice (cum sunt gradele electronice, rotaționale și nucleare) mărimea corespondentă funcției de distribuție este elementul diagonal al matricii statistice (în baza energiei).

²⁹Pentru concizia exprimării se va omite scrierea indicilor de stare, care însă este sub-înțeleasă.

iar acest rezultat are următoarele expresii asimptotice

$$x^{(BE)} \approx \begin{cases} \frac{S_A + 1}{3 S_A} e^{\beta/\beta_r}, & T \ll T_r, \\ \frac{S_A + 1}{3 S_A}, & T \gg T_r. \end{cases}$$

Rezultatul anterior arată că la temperaturi mari când ambele părți ale sumei de stare (pară și impară) devin egale cu jumătate din suma de stare rotațională clasică ($Z_g \approx Z_u \approx z_1^{\text{rot,cl}}$) atunci, raportul numerelor de molecule este egal cu raportul ponderilor de spin; la temperaturi mici suma de stare pară tinde la valoarea unitate ($Z_g \rightarrow 1$) și suma impară tinde exponențial la valoare nulă ($Z_u \rightarrow 0$)³⁰ astfel încât raportul numerelor de molecule tinde la infinit (adică aproape toate moleculele se află în stări simetrice de rotație și nucleare).

b) În cazul fermionic se obține

$$x^{(FD)} = \frac{(2 S_A + 1) g_S Z_u}{(2 S_A + 1) g_A Z_g} = \frac{g_S Z_u}{g_A Z_g},$$

iar acest rezultat are următoarele expresii asimptotice

$$x^{(FD)} \approx \begin{cases} 3 \frac{S_A + 1}{S_A} e^{\beta/\beta_r}, & T \ll T_r, \\ \frac{S_A + 1}{3 S_A}, & T \gg T_r. \end{cases}$$

Rezultatul anterior arată că la temperaturi mari când ambele părți ale sumei de stare (pară și impară) devin egale cu jumătate din suma de stare rotațională clasică ($Z_g \approx Z_u \approx z_1^{\text{rot,cl}}$) atunci, raportul numerelor de molecule este egal cu raportul ponderilor de spin (la fel ca în cazul bosonic); la temperaturi mici suma de stare pară tinde la valoarea unitate ($Z_g \rightarrow 1$) și suma impară tinde exponențial la valoare nulă ($Z_u \rightarrow 0$), astfel încât raportul numerelor de molecule tinde exponențial la valoare nulă (rezultat opus cazului bosonic), ceea ce înseamnă că la temperaturi foarte coborâte aproape toate moleculele se află în starea fundamentală de rotație (care este simetrică) și în una din stările anti-simetrice nucleare de energie minimă.

Țrebuie să se observe că modificarea raportului dintre numărul de molecule aflate într-o stare *ortho* și cele aflate într-o stare *para* implică tranziții între stări nucleare simetrice și anti-simetrice. Pentru toate cazurile cunoscute probabilitățile de tranziție între stări nucleare cu simetrii diferite (care obțin prin ciocniri inter-moleculare) sunt extrem de mici. Prin modificarea temperaturii, raportul teoretic al numerelor de molecule aflate în stări *ortho* și al celor aflate în stări *para* variază apreciabil, dar datorită faptului că probabilitățile de tranziție nucleare sunt infime, rezultă că starea de echilibru termodinamic între sub-sistemul "ortho" și sub-sistemul "para" se obține după un timp extrem de mare; ca urmare, la o variație rapidă a temperaturii, sistemul ajunge inițial într-o stare de cuasi-echilibru, fiind constituit din două sub-sisteme (unul conține molecule aflate în stări "ortho", iar celălalt conține molecule aflate în stări "para"), astfel că pentru intervale temporale mici cele două sisteme sunt cuasi-independente. Evident, că pentru un interval de timp foarte mare se produc un număr apreciabil de tranziții nucleare, astfel că se obține starea de echilibru specificată în discuția precedentă.

D. Gazul ideal poli-atomic

Gradele de libertate interne uni-particulă sunt de aceleași tipuri ca la moleculele bi-atomice, adică molecula cu n atomi are următoarele grade de libertate:

1. *Rotații* (pentru o moleculă neliniară sunt $s_r = 3$ grade de libertate rotaționale, dar dacă molecula este liniară există numai $s'_r = 2$ grade de libertate rotaționale); considerând cazul general (moleculă neliniară), deoarece moleculele poli-atomice au temperaturi caracteristice de rotație foarte mici, se poate utiliza aproximația clasică, astfel că suma de stare uni-particulă rotațională este dată de relația (7.25)

$$z_1^{\text{rot}}(\beta) = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi}{h^2\beta} \right)^{3/2} \sqrt{I_A I_B I_C},$$

³⁰ Rezultatul se explică în mod direct pe baza observației că la limita temperaturii nule moleculele se află aproape sigur în starea de rotație fundamentală, caracterizată de numărul cuantic $l = 0$; atunci contribuie la suma de stare pară Z_g numai starea fundamentală (care este nedegenerată), iar suma de stare impară Z_u are valoare nulă (deoarece are contribuții numai de la stări excitate).

σ fiind factorul de simetrie al moleculei³¹.

2. *Vibrații* (în general, pentru o moleculă neliniară, sunt $s_v = 3n - 6$ grade de libertate de vibrație³²); cu o bună aproximație vibrațiile se pot considera decuplate de celelalte grade de libertate interne și independente între ele, fiecare vibrație putând fi tratată în aproximația armonică, astfel că suma de stare vibrațională uni-particulă este un produs de termeni cu expresii de tipul (7.37)

$$z_1^{\text{vibr}}(\beta) = \prod_{j=1}^{3n-6} \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega_j / 2)},$$

unde unele vibrații pot fi approximate clasic.

3. *Electronice*, stările electronice fiind în acest caz extrem de complexe, iar suma de stare electronică uni-particulă având expresia generală (7.49)

$$z_1^{\text{el}}(\beta) = \sum_{\alpha} g_{\alpha}^{(\text{el})} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}^{(\text{el})}}.$$

4. *Nucleare*, sunt aparent decuplate de rotații la limita clasică a rotațiilor, astfel că în aproximația considerării numai a contribuției stării fundamentale nucleare, suma de stare nucleară uni-particulă are expresia (7.51)

$$z_1^n = \prod_{\alpha=1}^n (2S_{\alpha} + 1),$$

nucleele fiind independente și având numerele cuantice de spin $\{S_{\alpha}\}_{\alpha=1, \dots, n}$.

Conform observațiilor anterioare, rezultă că la temperaturi mari (în raport cu rotațiile) gradele de libertate interne sunt aproximativ decuplate, astfel încât suma de stare uni-particulă se factorizează în forma

$$z_1^{\text{int}}(\beta) \approx z_1^{\text{rot}}(\beta) \cdot z_1^{\text{vibr}}(\beta) \cdot z_1^{\text{el}}(\beta) \cdot z_1^{\text{nucl}}(\beta).$$

7.4 Amestecuri de gaze ideale cu translații clasice

7.4.1 Ecuțiile termodinamice de stare

Se consideră un amestec de gaze ideale care au translații clasice nerelativiste, dar pot exista grade de libertate interne arbitrare (clasice sau cuantice), însă necuplate cu gradele de libertate translaționale; sistemul total (amestecul de gaze) se află la temperatura T , în incinta de volum V și numerele de micro-sisteme ale fiecărei specii sunt $\{N_1, N_2, \dots, N_n\}$ (adică sistemul se află în condiții canonice).

În condițiile specificate anterior sunt valabile următoarele rezultate (conform teoremelor generale de factorizare):

suma de stare se factorizează în produsul termenilor corespunzători fiecărei specii de micro-sisteme, conform **teoremei 1** [a se vedea relația (7.1)]

$$Z(\beta, V, N_1, \dots, N_n) = \prod_{l=1}^n Z_l(\beta, V, N_l);$$

unde suma de stare a unei componente (specie de micro-sisteme), conform relațiilor (7.2) – (7.4), este

$$Z_l(\beta, V, N_l) = \frac{1}{N_l!} [z_{1l}(\beta, V)]^{N_l} = \frac{1}{N_l!} [V \mathcal{J}_l(\beta) \cdot z_{1l}^{\text{int}}(\beta)]^{N_l};$$

³¹ Situația este analoagă moleculei bi-atomice cu atomi identici, aflată în condiții de clasicizare a rotațiilor, când efectul cuplajului cuantic de identitate dintre rotații și gradele de libertate nucleare se reduce numai la prezența factorului de simetrie $1/2$.

³² Dacă molecula este modelată printr-un sistem de n particule (care reprezintă atomii), atunci sistemul are $3n$ grade de libertate cu analog clasic, dintre care există $s_l = 3$ grade de libertate translaționale, $s_r = 3$ grade de libertate rotaționale, iar restul $3n - s_l - s_r = 3n - 6$ sunt grade de libertate de vibrație.

- potențialul termodinamic (funcția Massieu) este egal cu suma potențialelor termodinamice corespunzătoare fiecărui sub-sistem (constituit dintr-o specie de micro-sisteme)

$$\frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, \{N\}) = \ln Z(\beta, V, \{N\}) = \sum_{l=1}^n \ln Z_l(\beta, V, N_l),$$

adică

$$\frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, \{N\}) = \sum_{l=1}^n \frac{\Psi_l}{k_B}(\beta, V, N_l), \quad (7.53a)$$

unde Ψ_l este potențialul termodinamic (funcția Massieu) al componentei constituite din micro-sistemele speciei "l", ca și cum aceasta ar fi singură în incintă [a se vedea relațiile (7.6)]

$$\begin{aligned} \frac{\Psi_l}{k_B}(\beta, V, N_l) &= \ln Z_l(\beta, V, N_l) = N_l \ln \left[\frac{e}{N_l} z_{1l}(\beta, V) \right] \\ &= N_l \ln \left[\frac{eV}{N_l} \mathcal{J}_l(\beta) \cdot z_{1l}^{\text{int}}(\beta) \right]. \end{aligned} \quad (7.53b)$$

Deoarece potențialul termodinamic are forma diferențială

$$d \frac{\Psi}{k_B} = -\mathcal{U} d\beta + \beta \mathfrak{P} dV + \sum_{l=1}^n (-\beta \mu_l) dN_l,$$

pe baza factorizării anterioare, ecuațiile de stare se factorizează de asemenea pe componentele corespunzătoare speciilor de micro-sisteme:

energia internă este suma energiilor interne ale componentelor

$$\mathcal{U} = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi}{k_B} \right)_{V, \{N\}} = \sum_{l=1}^n \mathcal{U}_l, \quad (7.54a)$$

unde energia internă a componentei "l" [a se vedea relațiile (7.8)] este

$$\mathcal{U}_l = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi_l}{k_B} \right)_{V, N_l} = -N_l \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\mathcal{J}_l(\beta) \cdot z_{1l}^{\text{int}}(\beta) \right]; \quad (7.54b)$$

se observă că energia internă totală se poate scrie în forma

$$\mathcal{U} = \sum_{l=1}^n N_l u_l(\beta); \quad (7.54c)$$

- presiunea este o sumă de termeni datorati componentelor

$$\beta \mathfrak{P} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\Psi}{k_B} \right)_{\beta, \{N\}} = \sum_{l=1}^n \beta \mathfrak{P}_l, \quad (7.55a)$$

unde presiunea parțială a componentei "l" [a se vedea relația (7.7)] este

$$\beta \mathfrak{P}_l = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\Psi_l}{k_B} \right)_{\beta, N_l} = N_l \frac{1}{V}; \quad (7.55b)$$

se observă că presiunea totală se poate scrie în forma

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{\beta V} \sum_{l=1}^n N_l; \quad (7.55c)$$

- potențialul chimic al unei specii de micro-sisteme este determinat numai de contribuția componentei respective la funcția Massieu (adică nu este o sumă de termeni datorati tuturor componentelor)

$$-\beta \mu_l = \left(\frac{\partial}{\partial N_l} \frac{\Psi}{k_B} \right)_{\beta, V, \{N\}'} = \left(\frac{\partial}{\partial N_l} \frac{\Psi_l}{k_B} \right)_{\beta, V} = \ln \left[\frac{V}{N_l} \mathcal{J}_l(\beta) \cdot z_{1l}^{\text{int}}(\beta) \right], \quad (7.56)$$

adică potențialul chimic al componentei " l " este de forma $\mu_l(\beta, V/N_l)$ [a se vedea relația (7.9)] și este independent de numerele de micro-sisteme ale celorlalte componente;

– entropia sistemului se obține cu ajutorul expresiilor funcției Massieu și a energiei interne (ca ecuație calorică de stare), efectuând transformarea Legendre inversă și, deoarece atât funcția Massieu cât și energia internă sunt sume de termeni corespunzători componentelor, rezultă că entropia este, de asemenea, sumă de contribuții ale acestor componente

$$S = k_B \left\{ \frac{\Psi}{k_B} + \beta U \right\} = \sum_{l=1}^n S_l, \quad (7.57a)$$

unde contribuția componentei " l " la entropie este [a se vedea relația (7.10a)]

$$S_l = k_B \left(\frac{\Psi_l}{k_B} + \beta U_l \right) = N_l k_B \left\{ \ln \left(\frac{eV}{N_l} \right) + \sigma_l(\beta) \right\}, \quad (7.57b)$$

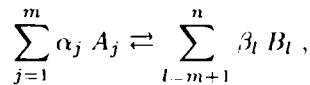
iar partea dependentă numai de temperatură este determinată de spectrul translațiilor și de gradele de libertate interne [conform relației (7.10b)]

$$\sigma_l(\beta) \equiv \ln \left[\mathcal{J}_l(\beta) \cdot z_{1l}^{\text{int}}(\beta) \right] - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\mathcal{J}_l(\beta) \cdot z_{1l}^{\text{int}}(\beta) \right]. \quad (7.57c)$$

În concluzie, se observă că energia internă U , presiunea \mathfrak{P} și entropia S au contribuții aditive de la componentele amestecului de gaze ideale.

7.4.2 Condiția de echilibru față de reacții chimice

A. Reacții chimice Se consideră o reacție chimică generală în care componentele chimice inițiale sunt $\{A_j\}_{j=1, \dots, m}$ și componentele chimice rezultante sunt $\{B_l\}_{l=m+1, \dots, n}$ (unde A_j și B_l sunt simbolurile chimice ale componentelor reacției considerate). Conform standardelor din chimie, reacția anterioară se notează simbolic în forma



unde mărimile $\{\alpha_j\}_{j=1, \dots, m}$ și $\{\beta_l\}_{l=m+1, \dots, n}$ sunt numere întregi pozitive, numite *coeficienți stoichiometrici*.

Dacă se consideră δN reacții chimice, atunci variațiile numerelor de molecule corespunzătoare sunt

$$\begin{cases} \delta N_j = -\alpha_j \delta N, & (j = 1, \dots, m), \\ \delta N_l = +\beta_l \delta N, & (l = m + 1, \dots, n). \end{cases}$$

Datorită faptului că reacția chimică se poate desfășura în ambele sensuri, este convenabil să se introducă o notație comună pentru ambele tipuri de componente chimice (inițiale și finale); astfel, coeficienții stoichiometrici generalizați sunt numere întregi pozitive (pentru componentele rezultante la reacția directă) sau negative (pentru componentele inițiale la reacția directă):

$$\nu_i = \begin{cases} -\alpha_i, & (i = 1, \dots, m), \\ \beta_i, & (i = m + 1, \dots, n). \end{cases}$$

Atunci, variația numărului de molecule ale unei componente când se produc δN reacții chimice este

$$\delta N_i = \nu_i \delta N, \quad (i = 1, \dots, n)$$

(expresia este valabilă pentru ambele tipuri de componente chimice).

B. Condiția de echilibru chimic Se consideră sistemul constituit din n componente chimice reactante, reacția chimică fiind caracterizată de coeficienții stoichiometrici generalizați $\{\nu_i\}_{i=1, \dots, n}$. Dacă sistemul este în condiții de echilibru chimic la temperatura T și presiunea \mathfrak{P} , atunci conform teoremei potențialelor termodinamice (energetice), condiția de

echilibru se obține din minimizarea potențialului termodinamic natural, care este potențialul Gibbs (în raport cu variații ale numerelor de particule ale componentelor):

$$\mathcal{G}(T, \mathfrak{P}, N_1, \dots, N_n) = \min(\{N\}) .$$

Dar deoarece forma diferențială a potențialului Gibbs este

$$d\mathcal{G} = -S dT + \mathfrak{P} dV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i ,$$

variația potențialului Gibbs față de numerele de particule (la temperatură și presiune fixate) este

$$\delta\mathcal{G} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial\mathcal{G}}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i \delta N ,$$

astfel că, din condiția de minim $\delta\mathcal{G} = 0$, se obține relația

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0 , \quad (7.58)$$

care este *condiția de echilibru chimic*³³.

C. Legea acțiunii maselor În continuare se va considera numai cazul când reacții sunt gaze ideale 3-dimensionale, nerelativiste, având grade de libertate de translație clasice (gradele de libertate interne sunt independente de translații, dar în rest sunt arbitrare) și sunt aflate într-un amestec la temperatură și presiune fixate.

Conform relațiilor (7.53), funcția Massieu a amestecului de gaze ideale semi-clasice are expresia

$$\frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, \{N\}) = \sum_{i=1}^n N_i \ln \left[\frac{eV}{N_i} \mathcal{J}_i(\beta) \cdot z_{1i}^{\text{int}}(\beta) \right] ,$$

de unde rezultă expresiile presiunii totale și ale potențialului chimic pentru fiecare componentă (ca funcții de volum și numere de micro-sisteme), conform relațiilor (7.55) și (7.56)

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\Psi}{k_B} \right)_{\beta, \{N\}} = \frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^n N_i \frac{1}{V} ,$$

$$\mu_i = \frac{-1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial N_i} \frac{\Psi}{k_B} \right)_{\beta, V, \{N\}} = \frac{-1}{\beta} \ln \left[\frac{V}{N_i} \mathcal{J}_i(\beta) \cdot z_{1i}^{\text{int}}(\beta) \right] .$$

Pentru a exprima potențialele chimice prin presiune (în locul volumului și a numerelor de micro-sisteme ale componentelor) este convenabil să se introducă concentrațiile componentelor; prin definiție, *concentrația* componentei "i" este

$$c_i \equiv \frac{N_i}{N} ,$$

unde $N \equiv \sum_{j=1}^n N_j$ este numărul total de micro-sisteme (pentru toate speciile). Se observă că setul celor n concentrații satisface condiția

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1 ,$$

de unde rezultă că numărul de concentrații independente a priori este³⁴ $n - 1$.

³³Trebuie să se remarce că pentru deducerea condiției de echilibru chimic (7.58) nu s-a efectuat nici o particularizare asupra subsistemelor care reacționează chimic.

³⁴În general există relații de conservare, care se exprimă cu ajutorul concentrațiilor, astfel încât numărul real de concentrații independente este mai mic.

Utilizând concentrațiile și numărul total de micro-sisteme, se poate exprima volumul specific al unei componente cu ajutorul presiunii

$$\begin{cases} N_i = c_i N \\ \mathfrak{P} = \frac{N}{\beta V} \end{cases} \implies \frac{V}{N_i} = \frac{1}{c_i \frac{N}{\beta V}} = \frac{1}{c_i \mathfrak{P} \beta},$$

astfel încât se obține pentru potențialul chimic al unei componente expresia

$$\mu_i(\beta, \mathfrak{P}, c_i) = \frac{-1}{\beta} \ln \left[\frac{1}{c_i \mathfrak{P} \beta} \mathcal{J}_i(\beta) \cdot z_{1i}^{\text{int}}(\beta) \right].$$

În condiția de echilibru chimic (7.58) se substituie expresiile pentru potențialele chimice ale componenelor

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i(\beta, \mathfrak{P}, c_i) &= \frac{-1}{\beta} \sum_{i=1}^n \nu_i \ln \left[\frac{1}{c_i \mathfrak{P} \beta} \mathcal{J}_i(\beta) \cdot z_{1i}^{\text{int}}(\beta) \right] \\ &= \frac{-1}{\beta} \ln \left\{ \prod_{i=1}^n \left[\frac{1}{c_i \mathfrak{P} \beta} \mathcal{J}_i(\beta) \cdot z_{1i}^{\text{int}}(\beta) \right]^{\nu_i} \right\}, \end{aligned}$$

rezultând ecuația concentrațiilor la echilibru chimic:

$$\frac{-1}{\beta} \ln \left\{ \prod_{i=1}^n \left[\frac{1}{c_i \mathfrak{P} \beta} \mathcal{J}_i(\beta) \cdot z_{1i}^{\text{int}}(\beta) \right]^{\nu_i} \right\} = 0:$$

deoarece egalitatea $\ln\{\dots\} = 0$ implică $\{\dots\} = 1$, ecuația concentrațiilor se rescrie în forma:

$$\prod_{i=1}^n \left[\frac{1}{c_i \mathfrak{P} \beta} \mathcal{J}_i(\beta) \cdot z_{1i}^{\text{int}}(\beta) \right]^{\nu_i} = 1.$$

Apoi, după regrupări și operații algebrice banale, ecuația concentrațiilor de echilibru (față de reacțiile chimice) devine

$$\prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} = K_c(T, \mathfrak{P}), \quad (7.59)$$

numită *legea acțiunii maselor* (legea Guldberg - Waage), unde

$$K_c(T, \mathfrak{P}) \equiv \left(\frac{1}{\beta \mathfrak{P}} \right)^{\sum_{i=1}^n \nu_i} \prod_{i=1}^n \left[\mathcal{J}_i(\beta) \cdot z_{1i}^{\text{int}}(\beta) \right]^{\nu_i}, \quad (7.60)$$

este numită *constanta de echilibru a concentrațiilor*.

Asupra rezultatului anterior sunt necesare următoarele observații.

i. Constanta de echilibru a concentrațiilor se poate scrie în forma

$$K_c(T, \mathfrak{P}) = \left(\frac{k_B T}{\mathfrak{P}} \right)^{\sum_{i=1}^n \nu_i} K_n(T), \quad (7.61a)$$

unde $K_n(T)$ este numită *constanta de echilibru a densităților*, având expresia (este dependentă numai de temperatură)

$$K_n(T) \equiv \prod_{i=1}^n \left[\mathcal{J}_i(\beta) \cdot z_{1i}^{\text{int}}(\beta) \right]^{\nu_i} = \prod_{i=1}^n \left[\frac{z_{1i}(\beta, V)}{V} \right]^{\nu_i} \quad (7.61b)$$

Se poate arăta că legea acțiunii maselor se poate exprima în termeni de densități ale componentelor

$$\prod_{i=1}^n n_i^{\nu_i} = K_n(T), \quad (7.61c)$$

unde $n_i \equiv N_i/V$ este densitatea volumică a componentei "i".

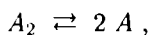
ii. În cazul când suma coeficienților stoichiometrici este nulă ($\sum_{i=1}^n \nu_i = 0$), atunci conform relației (7.61a) se obține

$$K_c(T, \mathfrak{P}) = K_n(T),$$

adică în această situație condiția de echilibru pentru concentrații este independentă de presiune.

iii. Legea acțiunii maselor este o ecuație pentru concentrațiile componentelor la echilibru (în raport cu reacțiile chimice); pe de altă parte, în cazurile concrete există relații de conservare, care sunt condiții suplimentare pentru concentrații, astfel încât setul format din legea acțiunii maselor împreună cu relațiile de conservare constituie un sistem de ecuații care permit determinarea concentrațiilor de echilibru ale componentelor reactante $\{c_i\}_{i=1, \dots, n}$.

D. Disocierea moleculelor de tip A-A Se consideră un gaz ideal bi-atomic, constituit din molecule cu atomi identici, care se află la temperaturi suficient de înalte astfel încât să se producă procese de disociere ale moleculelor. Reacția (chimică) de disociere a unei molecule se scrie în forma



de unde rezultă că există două specii chimice: moleculele bi-atomice (A_2) și molecule mono-atomice disociate (A), iar coeficienții stoichiometrici sunt

$$\begin{cases} \nu_1 = +2, & \text{pentru moleculele mono-atomice,} \\ \nu_2 = -1, & \text{pentru moleculele bi-atomice.} \end{cases}$$

În condiții de echilibru se definește *gradul de disociere* ca fiind egal cu raportul dintre numărul de molecule disociate N_d și numărul inițial de molecule bi-atomice (înainte de a se produce procese de disociere) N_0 :

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N_d}{N_0}.$$

Deoarece prin disocierea unei molecule bi-atomice se produc 2 molecule mono-atomice, rezultă direct numerele de molecule mono-atomice și bi-atomice în funcție de numărul inițial de molecule și de gradul de disociere:

$$\begin{cases} N_1 = 2 N_d = 2 \alpha N_0, \\ N_2 = N_0 - N_d = (1 - \alpha) N_0, \end{cases}$$

iar numărul total de molecule (mono- și bi-atomice) este

$$N = N_1 + N_2 = (1 + \alpha) N_0;$$

atunci concentrațiile celor două componente se exprimă numai cu ajutorul gradului de disociere:

$$\begin{cases} c_1 = \frac{N_1}{N} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}, \\ c_2 = \frac{N_2}{N} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}. \end{cases}$$

Utilizând expresiile anterioare ale concentrațiilor (în funcție de gradul de disociere), din legea acțiunii maselor se obține:

$$K_c(T, \mathfrak{P}) = c_1^2 \cdot c_2^{-1} = \frac{4\alpha^2}{(1 + \alpha)^2} \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2},$$

de unde, prin inversare, rezultă că gradul de disociere este complet determinat de cunoașterea constantei de echilibru a concentrațiilor:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{4 + K_c}}.$$

Trebuie să se observe că ipoteza existenței proceselor de disociere implică următoarele condiții asupra valorilor temperaturii:

- temperatura este mare pentru translații ($T \gg T_D$ - unde T_D este temperatura de degenerare), dar deasemenea pentru rotații și vibrații ($T \gg T_r, T_v$); ca urmare, translațiile, rotațiile și vibrațiile moleculelor sunt bine aproximate prin tratarea clasică;

- temperatura este mică pentru gradele de libertate electronice, și cu atât mai mult pentru gradele de libertate nucleare ($T \ll T_{el} \ll T_{nuci}$), astfel că la sumele de stare electronice și nucleare contribuie numai stările fundamentale (se pot neglija contribuțiile stărilor electronice și nucleare excitate), atât pentru moleculele mono-atomice, cât și pentru moleculele bi-atomice.

Pe baza observațiilor anterioare, asupra implicațiilor temperaturii asupra contribuțiilor gradelor de libertate moleculare, se pot scrie aproximativ sumele de stare uni-particulă pentru moleculele mono-atomice

$$z_{1m}(\beta, V) = z_{1m}^{tr}(\beta, V) \cdot z_{1m}^{el}(\beta) \cdot z_{1m}^n(\beta) \approx V \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \cdot g_{0m}^{el} e^{-\beta \epsilon_{0m}^{el}} \cdot (2S + 1),$$

[unde ϵ_{0m}^{el} și g_{0m}^{el} sunt energia și ordinul de degenerare pentru starea fundamentală electronică a unei molecule mono-atomice], respectiv

$$\begin{aligned} z_{1b}(\beta, V) &= z_{1b}^{tr}(\beta, V) \cdot z_{1b}^{r-n}(\beta) \cdot z_{1b}^{el}(\beta) \cdot z_{1b}^{vibr}(\beta) \\ &\approx V \left(\frac{2\pi(2M)}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} (2S + 1)^2 \cdot \frac{2\pi}{h \omega \beta} \cdot g_{0b}^{el} e^{-\beta \epsilon_{0b}^{el}}, \end{aligned}$$

[unde ϵ_{0b}^{el} și g_{0b}^{el} sunt energia și ordinul de degenerare pentru starea fundamentală electronică și $2M$ este masa unei molecule bi-atomice].

Constanta de echilibru a densităților se calculează cu ajutorul expresiilor sumelor de stare uni-particulă ale celor două componente

$$\begin{aligned} K_n(T) &= \left(\frac{z_{1m}(\beta, V)}{V} \right)^2 \cdot \left(\frac{z_{1b}(\beta, V)}{V} \right)^{-1} \\ &= \frac{\left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^3 \cdot [g_{0m}^{el}]^2 e^{-2\beta \epsilon_{0m}^{el}} \cdot (2S + 1)^2}{\left(\frac{2\pi(2M)}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} (2S + 1)^2 \cdot \frac{2\pi}{h \omega \beta} \cdot g_{0b}^{el} e^{-\beta \epsilon_{0b}^{el}}} \\ &= \frac{(4\pi^3 M)^{3/2} \omega}{I} \frac{[g_{0m}^{el}]^2}{g_{0b}^{el}} \sqrt{\beta} e^{-\beta(2\epsilon_{0m}^{el} - \epsilon_{0b}^{el})}; \end{aligned}$$

deoarece diferența energiilor stărilor fundamentale electronice pentru atomii disociați și molecula nedisociață este, prin definiție, *energia de disociere*

$$\epsilon_d = 2\epsilon_{0m}^{el} - \epsilon_{0b}^{el},$$

constanta de echilibru a densităților are expresia

$$K_n(T) = C \frac{1}{\sqrt{k_B T}} e^{-\epsilon_d/(k_B T)},$$

unde C este o constantă dependentă de caracteristici intrinseci ale moleculei mono-atomice și ale moleculei bi-atomice:

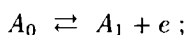
$$C \equiv \frac{(4\pi^3 M)^{3/2} \omega}{I} \frac{[g_{0m}^{el}]^2}{g_{0b}^{el}}.$$

Constanta de echilibru a concentrațiilor se determină cu ajutorul expresiei precedente, pe baza relației (7.61a)

$$K_c(T, \mathfrak{P}) = \left(\frac{k_B T}{\mathfrak{P}} \right)^{2-1} K_n(T) = C \frac{\sqrt{k_B T}}{\mathfrak{P}} e^{-\epsilon_d/(k_B T)}.$$

Se observă că, după determinarea constantei $K_c(T, \mathfrak{P})$, se determină gradul de disociere $\alpha(T, \mathfrak{P})$, iar apoi numerele medii de micro-sisteme mono-atomice N_1 și bi-atomice N_2 , dacă se specifică numărul inițial de molecule N_0 .

E. Ionizarea moleculelor mono-atomice Se consideră cazul cel mai simplu de gaz ionizabil: un gaz ideal mono-atomic alcalin, constituit din atomi cu un singur electron de valență, care se află la temperaturi suficient de înalte astfel încât să se producă procese de ionizare ale atomilor. Reacția (chimică) de ionizare a unui atom se scrie în forma



din ecuația simbolică anterioară rezultă că există 3 specii chimice: atomii neutri (A_0), atomii ionizați (A_1) și electronii (e), iar coeficienții stoichiometrici corespunzători sunt

$$\begin{cases} \nu_0 = -1, & \text{pentru atomii neutri,} \\ \nu_1 = +1, & \text{pentru atomii ionizați,} \\ \nu_e = +1, & \text{pentru electroni.} \end{cases}$$

În condiții de echilibru (față de reacțiile chimice de ionizare) se definește *gradul de ionizare* ca fiind egal cu raportul dintre numărul de atomi ionizați N_1 și numărul inițial de atomi (înainte de a se produce procese de ionizare) N_a :

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N_1}{N_a}.$$

Deoarece prin ionizarea unui atom se produc un ion pozitiv și un electron, rezultă direct numerele de atomi neutri, de atomi ionizați, de electroni și numărul total de particule în funcție de numărul inițial de atomi și de gradul de ionizare:

$$\begin{cases} N_a = N_0 + N_1 \\ N_1 = N_e \\ N = N_0 + N_1 + N_e \end{cases} \implies \begin{cases} N_1 = N_e = \alpha N_a, \\ N_0 = N_a - N_1 = (1 - \alpha) N_a, \\ N = (1 - \alpha) N_a + 2\alpha N_a = (1 + \alpha) N_a. \end{cases}$$

Atunci concentrațiile celor 3 componente se exprimă numai cu ajutorul gradului de disociere:

$$\begin{cases} c_1 = c_e = \frac{N_1}{N} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}, \\ c_0 = \frac{N_0}{N} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}. \end{cases}$$

Utilizând expresiile anterioare ale concentrațiilor (în funcție de gradul de disociere), din legea acțiunii maselor se obține:

$$K_c(T, \mathfrak{P}) = c_1 \cdot c_e \cdot c_0^{-1} = \frac{\alpha^2}{(1 + \alpha)^2} \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2},$$

de unde, prin inversare, rezultă că gradul de disociere este complet determinat de cunoașterea constantei de echilibru a concentrațiilor:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{1 + K_c}}.$$

Trebuie să se observe că ipoteza existenței proceselor de disociere implică următoarele condiții asupra valorilor temperaturii:

- temperatura este mare pentru translații ($T \gg T_D$ - unde T_D este temperatura de degenerare), astfel încât translațiile se pot trata clasic;
- temperatura este mică în raport cu temperaturile caracteristice ionizărilor multiple ($T \ll T_{im}$), astfel că se consideră numai ionizările simple (ale electronilor de valență), dar se pot neglija ionizările multiple; mai mult, atomii și ionii simpli se află preponderent în starea fundamentală electronică și nucleară (adică se neglijează contribuțiile stărilor excitate la sumele de stare uni-particulă).

Pe baza observațiilor anterioare, asupra implicațiilor temperaturii asupra contribuțiilor gradelor de libertate interne, se pot scrie aproximativ sumele de stare uni-particulă pentru electron

$$z_{1e}(\beta, V) = z_{1e}^{tr}(\beta, V) \cdot z_{1e}^s(\beta) \approx V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \cdot 2$$

[unde m este masa electronului, iar suma de stare internă (de spin) este $z_{1e}^s(\beta) = 2$, adică gradul de degenerare de spin], pentru atomul ionizat

$$z_{1i}(\beta, V) = z_{1i}^{tr}(\beta, V) \cdot z_{1i}^{el}(\beta) \cdot z_{1i}^n(\beta) \approx V \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \cdot g_{0i}^{el} e^{-\beta \epsilon_{0i}^{el}} \cdot (2S + 1)$$

[unde ϵ_{0i}^{el} și g_{0i}^{el} sunt energia și ordinul de degenerare pentru starea fundamentală electronică a unui atom ionizat], respectiv pentru atomul neutru

$$z_{10}(\beta, V) = z_{10}^{tr}(\beta, V) \cdot z_{10}^{el}(\beta) \cdot z_{10}^n(\beta) \approx V \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \cdot g_{00}^{el} e^{-\beta \epsilon_{00}^{el}} \cdot (2S + 1)$$

[unde ϵ_{00}^{el} și g_{00}^{el} sunt energia și ordinul de degenerare pentru starea fundamentală electronică a atomului neutru].

Constanta de echilibru a densităților se calculează cu ajutorul expresiilor sumelor de stare uni-particulă ale celor 3 componente

$$\begin{aligned} K_n(T) &= \left(\frac{z_{1i}(\beta, V)}{V} \right) \cdot \left(\frac{z_{1e}(\beta, V)}{V} \right) \cdot \left(\frac{z_{10}(\beta, V)}{V} \right)^{-1} \\ &= \frac{\left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} [g_{0i}^{el}]^2 e^{-\beta \epsilon_{0i}^{el}} (2S + 1) \cdot V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \cdot 2}{\left(\frac{2\pi (2M)}{h^2 \beta} \right)^{3/2} g_{00}^{el} e^{-\beta \epsilon_{00}^{el}} (2S + 1)} \\ &= \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \frac{2 g_{0i}^{el}}{g_{00}^{el}} e^{-\beta(\epsilon_{0i}^{el} - \epsilon_{00}^{el})}; \end{aligned}$$

deoarece diferența energiilor stărilor fundamentale electronice pentru atomul ionizat și atomul neutru este, prin definiție, *energia de ionizare*

$$\epsilon_i \stackrel{\text{def}}{=} \epsilon_{0i}^{el} - \epsilon_{00}^{el},$$

constantă de echilibru a densităților are expresia

$$K_n(T) = C (k_B T)^{3/2} e^{-\epsilon_i / (k_B T)},$$

unde C este o constantă dependentă de caracteristici intrinseci ale atomului neutru și ale atomului ionizat:

$$C \equiv \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2 g_{0i}^{el}}{g_{00}^{el}}.$$

Constanta de echilibru a concentrațiilor se determină cu ajutorul expresiei precedente, pe baza relației (7.61a)

$$K_c(T, \mathfrak{P}) = \left(\frac{k_B T}{\mathfrak{P}} \right)^{1+1-1} K_n(T) = C \frac{(k_B T)^{5/2}}{\mathfrak{P}} e^{-\epsilon_i / (k_B T)}.$$

Se observă că, după determinarea constantei $K_c(T, \mathfrak{P})$, se determină gradul de ionizare $\alpha(T, \mathfrak{P})$, iar apoi numerele medii atomi ionizați N_1 (care este egal cu numărul mediu de electroni N_e) și numărul mediu de atomi neutri N_0 , dacă se specifică numărul inițial de atomi N_a .

Capitolul 8

Sisteme ideale clasice neomogene

8.1 Probleme generale

În acest capitol se vor studia cele mai importante situații care implică gaze ideale având următoarele caracteristici:

sunt constituite din micro-sisteme care au translații 3-dimensionale nerelativiste clasice și eventuale grade de libertate interne (clasice sau cuantice, dar necuplate cu gradele de libertate translaționale);

micro-sistemele interacționează prin gradele de libertate de translație cu un câmp extern (fizic sau datorat utilizării unui referențial neinertial), energia potențială de interacție a unui micro-sistem cu câmpul extern fiind $w_{\text{ext}}(\mathbf{R})$;

sistemul se află, din punct de vedere fizic, în condiții canonice: la temperatura T , în incinta care ocupă domeniul spațial \mathcal{D}_V și are volumul V , iar numărul de micro-sisteme constitutive este N (pentru simplitate se consideră că sistemul are o singură specie de micro-sisteme).

Conform modelului specificat anterior, hamiltonianul uni-particulă (corespunzător unui micro-sistem) este suma dintre partea de translație și partea internă

$$\mathcal{H}_1(p, q) = \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + \mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) . \quad (8.1)$$

Hamiltonianul uni-particulă de translație $\mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})$ se exprimă cu ajutorul impulsului total \mathbf{P} al micro-sistemului și al vectorului de poziție al Centrului de Masă \mathbf{R} al micro-sistemului, având forma generală de tipul

$$\mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) = \frac{1}{2M} \mathbf{P}^2 + w_{\text{ext}}(\mathbf{R}) + w_p(\mathbf{R}) , \quad (8.2)$$

unde M este masa totală a micro-sistemului, $w_p(\mathbf{R})$ este energia potențială de interacție a micro-sistemului cu pereții incintei considerați reflectanți ideali, adică această energie potențială este de tipul unei gropi infinite de potențial (nulă în interiorul incintei și infinită în exterior), iar $w_{\text{ext}}(\mathbf{R})$ este energia potențială de interacție cu câmpul extern.

Hamiltonianul uni-particulă intern $\mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ este dependent de coordonatele canonice corespunzătoare gradelor de libertate interne ale unui micro-sistem (pentru simplitate s-a considerat că toate gradele de libertate interne sunt clasice, dar generalizarea la cazul când există grade de libertate interne cuantice este banală) și *nu este influențat de către câmpul extern*, datorită absenței cuplajului gradelor de libertate interne cu câmpul extern.

Trebuie să se remarce faptul că efectul câmpului extern este de a produce *neomogenitatea sistemului*, astfel încât metodele simple, utilizate în cazul sistemelor omogene, nu mai sunt aplicabile.

A. Tratarea canonică (globală)

Suma de stare canonică uni-particulă se factorizează la produsul dintre partea de translație și partea internă, analog relației (7.3a), deoarece nu există un cuplaj dinamic între gradele de libertate translaționale și gradele de libertate interne

$$z_1(\beta, \mathcal{D}_V) = z_1^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_V) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta), \quad (8.3)$$

[singura deosebire față de relația (7.3a) este că există o dependență de domeniul incintei, în locul dependenței simple numai de volumul incintei].

• Suma de stare uni-particulă translațională, conform relației (7.3b) adaptată la cazul existenței unui câmp extern, se factorizează la un produs dintre partea cinetică (care implică o integrală după impuls) și partea potențială (care implică o integrală după vectorul de poziție și integrarea se face numai în interiorul domeniului \mathcal{D}_V , datorită potențialului pereților):

$$z_1^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_V) = \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})} = \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} e^{-\beta \mathbf{P}^2 / (2M)} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{R})}.$$

Partea cinetică este identică cu situația când este absent câmpul extern, fiind decompozabilă în 3 integrale Poisson

$$\frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} e^{-\beta \mathbf{P}^2 / (2M)} = \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \equiv \mathcal{J}(\beta).$$

Partea potențială este dependentă de forma explicită a potențialului câmpului extern și, datorită neomogenității sistemului, depinde de domeniul incintei

$$\int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{R})} = V \mathcal{Q}(\beta, \mathcal{D}_V),$$

unde $\mathcal{Q}(\beta, \mathcal{D}_V)$ este numită *integrala de configurație uni-particulă*

$$\mathcal{Q}(\beta, \mathcal{D}_V) = \frac{1}{V} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{R})}. \quad (8.4)$$

Atunci, suma de stare uni-particulă translațională se exprimă în forma

$$z_1^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_V) = \mathcal{J}(\beta) \cdot V \mathcal{Q}(\beta, \mathcal{D}_V). \quad (8.5)$$

• Suma de stare uni-particulă internă are expresia generală

$$z_1^{\text{int}}(\beta) = \frac{1}{h^{s'}} \int_{\mathbf{R}^{s'}} d^{s'} \mathbf{p} \int_{\mathcal{D}_i} d^{s'} \mathbf{q} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}; \quad (8.6)$$

spre deosebire de partea translațională, această parte internă a sumei de stare implică o mare varietate de forme particulare [a se vedea Secțiunea 7.2 din Capitolul 7], dar pentru discuția prezentă nu va fi necesar să se explicitizeze suma de stare uni-particulă internă.

Suma de stare a sistemului total (gazul ideal) se exprimă, conform relației (7.2a), cu ajutorul sumei de stare uni-particulă în forma

$$Z(\beta, \mathcal{D}_V, N) = \frac{1}{N!} [z_1(\beta, \mathcal{D}_V)]^N,$$

astfel încât, pe baza rezultatelor anterioare asupra părții translaționale a sumei de stare uni-particulă, logaritmul sumei de stare la limita termodinamică are expresia

$$\ln Z(\beta, \mathcal{D}_V, N) \underset{\text{LT}}{=} N \ln \left[\frac{e}{N} z_1(\beta, \mathcal{D}_V) \right] = N \ln \left[\frac{eV}{N} \mathcal{J}(\beta) \mathcal{Q}(\beta, \mathcal{D}_V) z_1^{\text{int}}(\beta) \right]. \quad (8.7)$$

Trebuie să se remarce că în acest caz, sistemul fiind *neomogen*, suma de stare Z depinde de forma incintei și ecuațiile termodinamice de stare *nu se mai obțin prin simple derivări*

ale logaritmului sumei de stare în raport cu variabilele canonice globale ale sistemului¹; ca urmare, pentru a determina ecuațiile termodinamice ale unor mărimi locale cum sunt densitatea medie de particule $\langle n(\mathbf{r}) \rangle$, presiunea $\mathfrak{P}(\mathbf{r})$, sau potențialul chimic $\mu(\mathbf{r})$, este necesar să se efectueze în mod explicit mediile corespunzătoare.

a. Energia internă \mathcal{U} este definită ca fiind egală cu energia medie a sistemului (adică media statistică a hamiltonianului) la limita termodinamică

$$\mathcal{U} = \langle \mathcal{H} \rangle, \quad (8.8)$$

rezultatul fiind independent de proprietățile de omogenitate ale sistemului. Pe de altă parte, suma de stare canonică a sistemului are expresia generală

$$Z = \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_N},$$

care este valabilă atât pentru sisteme omogene, cât și pentru sisteme neomogene. Atunci, prin derivarea formală a logaritmului sumei de stare canonice în raport cu parametrul β se obține

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_N} = \frac{1}{Z} \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_N} (-\mathcal{H}) = -\langle \mathcal{H} \rangle,$$

adică energia internă se obține direct din relația

$$\mathcal{U} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z,$$

rezultatul fiind identic cu cel corespunzător sistemului omogen².

Pe baza expresiei (8.7) se poate explicita parțial expresia energiei interne în forma

$$\mathcal{U} = N \left\{ - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta)] - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\mathcal{Q}(\beta, \mathcal{D}_V)] \right\} \equiv N \{ u^0(\beta) + \langle w \rangle_1 \}, \quad (8.9)$$

unde s-a separat contribuția omogenă (valabilă și în absența câmpului extern) de contribuția câmpului extern:

$$u^0(\beta) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta)], \quad (8.10a)$$

este energia internă per particulă în absența câmpului extern, conform relației (7.8d), iar

$$\langle w \rangle_1 = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\mathcal{Q}(\beta, \mathcal{D}_V)] = \frac{-1}{\mathcal{Q}} \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial \beta} = \frac{1}{\mathcal{Q}V} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{R})} w_{\text{ext}}(\mathbf{R}), \quad (8.10b)$$

este media potențialului extern uni-particulă, conform relației (7.16b).

b. Densitatea volumică de particule ca mărime dinamică (corespunzătoare unei stări pure) este³

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (8.11)$$

¹În cazul sistemului termodinamic neomogen nu este valabilă forma diferențială canonică (a funcției Massieu) $d \ln Z = -\mathcal{U} d\beta + \beta \mathfrak{P} dV - \beta \mu dN$, deoarece sistemul nu are valori constante spațial pentru presiune sau densitate.

²Exprimarea energiei interne pentru un sistem neomogen printr-o derivată a logaritmului sumei de stare în raport cu parametrul termic (la fel ca în cazul omogen) este consecința faptului că sistemul este omogen din punct de vedere termic, adică temperatura este constantă spațial.

³Dacă se consideră o particulă aflată în punctul cu vectorul de poziție \mathbf{r}_0 , atunci densitatea de particule, definită ca raportul dintre numărul de particule δN aflate într-un element de volum și volumul respectiv δV , adică $\mathbf{n} = \delta N / \delta V$ (la limita volumului nul), este nulă în toate punctele $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}_0$ și devine infinită în punctul \mathbf{r}_0 (deoarece în acest punct este de forma $1/0$); pe de altă parte, integrala densității de particule în întregul spațiu este egală cu numărul total de particule (adică în cazul considerat este unitatea), astfel că această densitate de particule se reprezintă prin funcția Dirac: $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$. În cazul când sistemul conține mai multe particule (punctuale) densitatea de particule este suma densităților corespunzătoare particulelor componente, astfel că se obține expresia din textul principal.

unde $\delta^3(\mathbf{r})$ este "funcția Dirac" 3-dimensională (cu argument vectorial) și s-a considerat că micro-sistemele gazului au vectorii de poziție $\{\mathbf{R}_j\}_{j=1,\dots,N}$; se observă că densitatea de particule este de tipul unei mărimi aditive, în sensul Teoremei 4 din Capitolul 7, mărimea uni-particulă fiind $\delta_j = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$.

Prin mediere, utilizând relația (7.15), se exprimă densitatea medie (canonică) de particule sub forma unei medieri pe stări uni-particulă

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = N \langle \delta_{\mathbf{r}} \rangle_1 = N \frac{1}{z_1} \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 e^{-\beta \mathcal{H}_1(p,q)} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}) ;$$

deoarece mărimea mediată depinde numai de vectorul de poziție, conform relației (7.16b), integrala pe spațiul fazelor uni-particulă se reduce la o integrală numai în raport cu vectorul de poziție al Centrului de Masă, care datorită funcției Dirac, se efectuează în mod banal:

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = N \frac{1}{V Q} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{R})} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{N}{V} \frac{1}{Q} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})}, \quad (8.12)$$

iar acest rezultat este numit *formula Boltzmann*.

Pentru a obține celelalte ecuații de stare, care sunt mărimi locale, este mai convenabil să se utilizeze formalismul grand-canonic.

B. Tratarea grand-canonică (locală)

Pentru a obține proprietățile locale ale sistemului neomogen se alege un domeniu foarte mic $\mathcal{D}_{V'}$, centrat pe un punct oarecare din interiorul incintei care are vectorul de poziție \mathbf{r} și având volumul V' (evident $V' \ll V$); trebuie să se observe că acest domeniu este delimitat mental de restul incintei, astfel încât are frontiere fictive (total permeabile).

Se consideră sistemul interesant \mathcal{S}' ca fiind partea din gaz aflată în domeniul $\mathcal{D}_{V'}$; dacă domeniul $\mathcal{D}_{V'}$ este microscopic, dar suficient de mic, atunci sistemul \mathcal{S}' este omogen (având proprietățile locale ale gazului neomogen). Se observă, de asemenea, că sistemul \mathcal{S}' este în condiții grand-canonică, având temperatura T , volumul V' și potențialul chimic egal cu valoarea potențialului chimic al gazului în acel punct $\mu(\mathbf{r})$ [adică restul gazului se comportă ca un rezervor termic și de particule].

În figura 8.1 este reprezentat schematic domeniul total \mathcal{D}_V împreună cu domeniul mic $\mathcal{D}_{V'}$ specificat anterior.

Procedând în mod similar cazului canonic, suma de stare uni-particulă (pentru sistemul \mathcal{S}') este⁴

$$z_1(\beta, \mathcal{D}_{V'}) = z_1^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_{V'}) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta), \quad (8.13)$$

unde partea internă $z_1^{\text{int}}(\beta)$ are expresia (8.6), iar partea translațională se factorizează într-o integrală după impuls (calculabilă exact, deoarece se descompune în 3 integrale Poisson) și o integrală după vectorul de poziție (care se aproximează, deoarece domeniul de integrare este suficient de mic pentru a se putea neglija variația integrandului exponențial)

$$\begin{aligned} z_1^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_{V'}) &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} \int_{\mathcal{D}_{V'}} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta[\mathbf{P}^2/(2M) + w_{\text{ext}}(\mathbf{R})]} \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} e^{-\beta \mathbf{P}^2/(2M)} \cdot \int_{\mathcal{D}_{V'}} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{R})} \\ &\approx \mathcal{J}(\beta) \cdot V' e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (8.14)$$

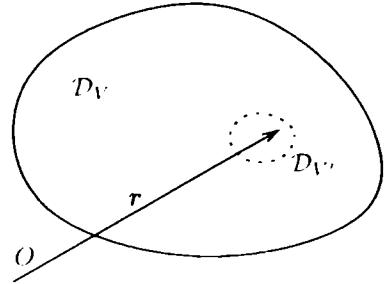


Figura 8.1: Reprezentarea domeniului mic utilizat în tratarea grand-canonică.

⁴Spre deosebire de cazul anterior, sistemul \mathcal{S}' are un volum delimitat în mod fictiv, astfel încât trebuie să se definească a priori domeniul de variație a vectorului de poziție pentru Centrul de Masă al unui micro-sistem ca fiind egal cu domeniul $\mathcal{D}_{V'}$.

Se observă că, datorită aproximării sistemului \mathfrak{S}' ca fiind omogen, suma de stare unic-particulă este proporțională cu volumul V' .

Suma de stare canonică a părții din gaz aflată în domeniul $\mathcal{D}_{V'}$, când aceasta conține N' micro-sisteme este, conform teoremei de factorizare (7.2)

$$Z(\beta, V', N') = \frac{1}{N'!} [z_1(\beta, V')]^{N'}$$

Cu ajutorul rezultatelor canonice, determinate anterior, și a relației generale (2.41a) se deduce suma de stare grand-canonică a sistemului \mathfrak{S}' :

$$Z'(\beta, \beta\mu(\mathbf{r}), V') = \sum_{N'=0}^{N'_M \approx +\infty} e^{\beta\mu(\mathbf{r})N'} Z(\beta, V', N') \approx \sum_{N'=0}^{\infty} e^{\beta\mu(\mathbf{r})N'} \frac{1}{N'!} [z_1(\beta, V')]^{N'};$$

dar suma precedentă este dezvoltarea în serie de puteri a exponențialei, astfel că se obține⁵

$$Z'(\beta, \beta\mu(\mathbf{r}), V') = \sum_{N'=0}^{\infty} \frac{1}{N'!} [e^{\beta\mu(\mathbf{r})} z_1(\beta, V')]^{N'} = \exp \left\{ e^{\beta\mu(\mathbf{r})} z_1(\beta, V') \right\}. \quad (8.15)$$

Sistemul \mathfrak{S}' este omogen, astfel că se poate aplica relația termodinamică fundamentală grand-canonică (2.38), adică funcția Krammers adimensională este egală cu logaritmul sumei de stare grand-canonică, care prin utilizarea expresiei (8.14) devine

$$\begin{aligned} \frac{\Upsilon'}{k_B}(\beta, \beta\mu(\mathbf{r}), V') &= \ln Z'(\beta, \beta\mu(\mathbf{r}), V') \approx z_1(\beta, V') e^{\beta\mu(\mathbf{r})} \\ &= V' \cdot \mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})} \cdot e^{\beta\mu(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (8.16)$$

Conform considerării sistemului \mathfrak{S}' ca fiind omogen, funcția Krammers adimensională are forma diferențială standard

$$d \frac{\Upsilon'}{k_B} = -U' d\beta + \beta\mathfrak{P}' dV' + \langle N' \rangle d\beta\mu',$$

de unde rezultă ecuațiile de stare termodinamicale locale (corespunzătoare sistemului \mathfrak{S}' care se află în domeniul mic $\mathcal{D}_{V'}$):

$$U'(\mathbf{r}) = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Upsilon'}{k_B} \right)_{V', \beta\mu'} = -V' e^{\beta\mu(\mathbf{r})} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})} \right] \quad (8.17a)$$

$$\beta\mathfrak{P}'(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial}{\partial V'} \frac{\Upsilon'}{k_B} \right)_{\beta, \beta\mu'} = e^{\beta\mu(\mathbf{r})} \cdot \mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})} \quad (8.17b)$$

$$\langle N' \rangle(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial}{\partial [\beta\mu(\mathbf{r})]} \frac{\Upsilon'}{k_B} \right)_{\beta, V'} = V' e^{\beta\mu(\mathbf{r})} \cdot \mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})} \quad (8.17c)$$

Ecuațiile precedente se exprimă mai convenabil efectuând trecerea la formele canonice locale:

i. din ecuația (8.17c) se obține densitatea medie de particule

$$\langle \mathbf{n}(\mathbf{r}) \rangle \equiv \frac{\langle N'(\mathbf{r}) \rangle}{V'} = e^{\beta\mu(\mathbf{r})} \cdot \mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})}; \quad (8.18a)$$

ii. din relațiile (8.17b) și (8.18a) rezultă

$$\beta\mathfrak{P}'(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{n}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (8.18b)$$

adică ecuația Clapeyron - Mendeleev locală;

⁵Se poate observa că rezultatul este general valabil pentru un gaz ideal omogen și cu translații clasice, adică suma de stare grand-canonică este $Z(\beta, \beta\mu, V) = \exp \{ z_1(\beta, V) e^{\beta\mu} \}$.

iii. din relațiile (8.17a) și (8.18a) se elimină potențialul chimic și rezultă ecuația calorică de stare locală (pentru densitatea volumică de energie internă)

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}) \equiv \frac{\mathcal{U}'(\mathbf{r})}{V'} &= \frac{-\langle \mathbf{n}(\mathbf{r}) \rangle}{\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})}} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})} \right] \\ &= -\langle \mathbf{n}(\mathbf{r}) \rangle \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})} \right]. \end{aligned} \quad (8.18c)$$

Pe baza rezultatelor precedente și utilizând formula Boltzmann (8.12) se obțin dependențele explicite, ca funcții de vectorul de poziție ale mărimilor exprimate prin relațiile (8.18):

1. prin combinarea expresiilor (8.12) și (8.18a) ale densității de particule

$$\langle \mathbf{n}(\mathbf{r}) \rangle = \begin{cases} \frac{N}{V} \frac{1}{Q} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})}, \\ e^{\beta \mu(\mathbf{r})} \cdot \mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})}, \end{cases}$$

rezultă dependența de poziție a potențialului chimic

$$e^{\beta \mu(\mathbf{r})} = \frac{N}{V} \frac{1}{Q} \frac{1}{\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta)} \implies -\beta \mu(\mathbf{r}) = \ln \left[\frac{V}{N} Q(\beta, \mathcal{D}_V) \mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) \right], \quad (8.19)$$

adică *potențialul chimic este constant în spațiu*;

2. presiunea depinde de poziție după o relație de tip Boltzmann

$$\beta \mathfrak{P}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{n}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{N}{V} \frac{1}{Q(\beta, \mathcal{D}_V)} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})}; \quad (8.20)$$

3. densitatea medie de energie se rescrie în forma

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}) &= -\langle \mathbf{n}(\mathbf{r}) \rangle \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})} \right] \\ &= \frac{N}{V} \frac{1}{Q} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})} \left\{ -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) \right] + w_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right\}. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Dacă se integrează pe domeniul incintei densitatea de energie rezultă energia internă a gazului

$$\begin{aligned} \mathcal{U} &= \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{r} u(\mathbf{r}) \\ &= N \left\{ \frac{-1}{V' Q} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta) \right] \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{r} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})} + \frac{-1}{V' Q} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{r} e^{-\beta w_{\text{ext}}(\mathbf{r})} w_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right\}; \end{aligned}$$

expresia precedentă se simplifică în mod considerabil dacă se utilizează definițiile (8.10a) pentru energia per-particulă în absența câmpului extern $u^0(\beta)$, (8.4) pentru integrala de configurație uni-particulă $Q(\beta, \mathcal{D}_V)$ și (8.10b) pentru media potențialului extern uni-particulă $\langle w_{\text{ext}} \rangle_1$, astfel că rezultă

$$\mathcal{U} = N \left\{ u^0(\beta) + \langle w_{\text{ext}} \rangle_1 \right\}, \quad (8.22)$$

adică se obține rezultatul dedus anterior prin metoda canonică și care a fost exprimat prin relația (8.9).

În final sunt importante următoarele observații asupra rezultatelor termodinamice obținute prin utilizarea combinată a formalismelor canonic și grand-canonic pentru gaze ideale clasice în prezența unui câmp extern:

i. gradele de libertate interne (care se presupune că nu sunt cuplate cu gradele de libertate translaționale sau cu câmpul extern)

nu contribuie la ecuația densității de particule $\langle \mathbf{n}(\mathbf{r}) \rangle$ și nici la ecuația presiunii $\mathfrak{P}(\mathbf{r})$, au contribuții omogene la ecuația calorică de stare \mathcal{U} și la potențialul chimic μ ;

ii. câmpul extern produce neomogenitatea sistemului, care se manifestă prin dependențe de poziție (de tip lege Boltzmann) pentru densitatea de particule și pentru presiune;

iii. potențialul chimic al gazului este constant în incintă și poate fi dedus din suma de stare canonică: $-\beta \mu = \frac{\partial}{\partial N} \ln Z(\beta, \mathcal{D}_V, N)$.

8.2 Gazul ideal cuasi-clasic în rotație și în câmp gravitic

A. Condiții

Se consideră un gaz ideal definit prin următoarele caracteristici:

- este constituit din micro-sisteme care au translații clasice și eventuale grade de libertate interne clasice (sau cuantice) necuplate cu gradele de libertate translaționale;

- se află în condiții canonice la temperatura T , conține N micro-sisteme identice (o singură specie, pentru simplitate) și se află în incinta care ocupă domeniul spațial \mathcal{D}_V , care are volumul V ;

- incinta este menținută în mișcare de rotație uniformă în jurul unei axe fixe cu viteza unghiulară ω ;

- există un câmp gravitațional uniform caracterizat prin vectorul accelerație gravitațională \mathbf{g} .

Situația în care se definește sistemul studiat este reprezentată schematic în figura 8.2.

Asupra sistemului precizat anterior sunt importante următoarele observații:

- câmpul gravitațional și mișcarea de rotație nu influențează gradele de libertate interne, deoarece sunt cuplate numai cu gradele de libertate translaționale;

- studiul natural al proprietăților termodinamice ale sistemului se face utilizând referențialul rotitor, față de care incinta este în repaus, dar acesta este un *referențial neinertial*⁶;

- datorită câmpului gravitațional și a referențialului rotitor neinertial sistemul este neomogen.

Conform observațiilor anterioare, hamiltonianul gazului studiat, definit în referențialul rotitor, este egal cu suma hamiltonienilor uni-particulă corespunzătorii micro-sistemelor componente (se vor nota în mod sistematic toate mărimile definite în referențialul rotitor cu indicele superior "prim")

$$\mathcal{H}'_N(\mathbf{p}', \mathbf{q}'; \{n\}) = \sum_{j=1}^N \mathcal{H}'_1(p'_j, q'_j; n_j),$$

iar hamiltonianul uni-particulă se factorizează în parte de translație și parte internă:

$$\mathcal{H}'_1(p', q'; n) = \mathcal{H}'_1{}^{\text{tr}}(\mathbf{P}', \mathbf{R}') + \mathcal{H}'_1{}^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n).$$

Hamiltonianul uni-particulă intern (clasic-cuantic) $\mathcal{H}'_1{}^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; n)$ este independent de neinertialitatea referențialului, având aceeași formă ca și în cazul când referențialul este fix și câmpul gravitațional este absent; în continuare se va omite explicitarea gradelor de libertate interne, astfel încât nu va fi precizată expresia concretă a acestui hamiltonian.

Hamiltonianul uni-particulă de translație conține următoarele contribuții:

- termenul cinetic $\mathcal{T}(\mathbf{P}') = \mathbf{P}'^2 / (2M)$,

- energia potențială de interacție cu pereții incintei (considerând pereții ca fiind reflectanți ideali, această energie potențială este de tip groapă de potențial infinită) $w_p(\mathbf{R}')$,

- energia potențială gravitațională $w_{\text{grav}}(\mathbf{R}') = -M\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}'$ și

- pseudo-energia potențială de inerție (care conține efectele neinertialității referențialului) $w_{p-i}(\mathbf{P}', \mathbf{R}') = -\omega \cdot \mathbf{l}'(\mathbf{P}', \mathbf{R}')$, unde $\mathbf{l}'(\mathbf{P}', \mathbf{R}') = \mathbf{R}' \times \mathbf{P}'$ este momentul cinetic al micro-sistemului față de originea referențialului rotitor; utilizând proprietatea de simetrie a produsului vectorial mixt, se poate exprima pseudo-energia potențială de inerție în forma $w_{p-i}(\mathbf{P}', \mathbf{R}') = -\omega \cdot (\mathbf{R}' \times \mathbf{P}') = -(\omega \times \mathbf{R}') \cdot \mathbf{P}'$.

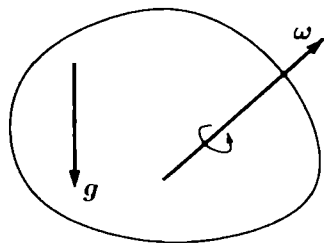


Figura 8.2: Reprezentarea sistemului aflat în rotație și în prezența câmpului gravitațional.

⁶Este posibil să se studieze sistemul utilizând formalismul ansamblului statistic de rotație, care este prezentat în Capitolul 3, dar acest formalism este artificial prin modul de definire a energiei sistemului și nu include efectele de neomogenitate.

Atunci hamiltonianul uni-particulă de translație are expresia

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}', \mathbf{R}') &= \mathcal{T}(\mathbf{P}') + w_p(\mathbf{R}') + w_{\text{grav}}(\mathbf{R}') + w_{p-i}(\mathbf{P}', \mathbf{R}') \\ &= \frac{1}{2M} \mathbf{P}'^2 + w_p(\mathbf{R}') - M\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}' - (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}') \cdot \mathbf{P}'. \end{aligned} \quad (8.23)$$

B. Suma de stare

Utilizând teoremele generale de factorizare ale sumei de stare canonice, se exprimă suma de stare a gazului ideal (calculată în referențialul rotitor) cu ajutorul sumei de stare uni-particulă (calculată de asemenea în referențialul rotitor), conform relației (7.2a)⁷

$$Z'(\beta, \mathcal{D}_V, N; \boldsymbol{\omega}, \mathbf{g}) = \frac{1}{N!} [z_1'(\beta, \mathcal{D}_V; \boldsymbol{\omega}, \mathbf{g})]^N, \quad (8.24a)$$

unde suma de stare uni-particulă se factorizează în parte de translație și parte internă, conform relației generale (7.3a) deoarece translațiile și gradele de libertate interne sunt decuplate din punct de vedere dinamic

$$z_1'(\beta, \mathcal{D}_V; \boldsymbol{\omega}, \mathbf{g}) = z_1'^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_V; \boldsymbol{\omega}, \mathbf{g}) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta). \quad (8.24b)$$

Partea internă a sumei de stare se calculează numai după ce s-au precizat gradele de libertate interne, astfel că va fi lăsată în formă neexplicitată⁸.

Partea de translație a sumei de stare uni-particulă se calculează prin explicitarea hamiltonianului de translație (8.23)

$$\begin{aligned} z_1'^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_V; \boldsymbol{\omega}, \mathbf{g}) &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P}' \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R}' e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}', \mathbf{R}')} \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P}' \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R}' e^{-\beta [\frac{1}{2M} \mathbf{P}'^2 + w_p(\mathbf{R}') - M\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}' - (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}') \cdot \mathbf{P}']}; \end{aligned}$$

se observă că efectul potențialului pereților este de a limita integrala spațială la domeniul incintei și, datorită faptului că hamiltonianul uni-particulă este o formă pătratică în coordonatele impulsului, se efectuează întâi integralele după componentele impulsului (care se factorizează)

$$\begin{aligned} z_1'^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_V; \boldsymbol{\omega}, \mathbf{g}) &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{R}' e^{\beta M\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}'} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P}' e^{-\beta [\frac{1}{2M} \mathbf{P}'^2 - (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}') \cdot \mathbf{P}']} \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{R}' e^{\beta M\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}'} \prod_{a=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} dP'_a e^{[-\beta P'_a{}^2 / (2M) + \beta (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}')_a P'_a]}. \end{aligned}$$

Cele 3 integrale după componentele impulsului sunt integrale Poisson translatate, adică de tipul

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ax^2 + bx} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{b^2 / (4a)},$$

conform relației (A.4) discutată în Anexa A; atunci integralele după impulsuri dau următoarea contribuție:

$$\begin{aligned} \prod_{a=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} dP'_a e^{[-\beta P'_a{}^2 / (2M) + \beta (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}')_a P'_a]} &= \prod_{a=x,y,z} \sqrt{\frac{2\pi M}{\beta}} e^{\beta^2 (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}')_a^2 / (2\beta M)} \\ &= \left(\frac{2\pi M}{\beta} \right)^{3/2} e^{\beta \frac{M}{2} (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}')^2}, \end{aligned}$$

⁷Trebuie să se observe că în acest caz suma de stare depinde parametric de viteza unghiulară $\boldsymbol{\omega}$ și de accelerația gravitațională \mathbf{g} .

⁸Se va arăta ulterior că pentru ecuațiile de stare specifice problemei prezente (ecuația momentului cinetic mediu și ecuația vectorului de poziție al Centrului de Masă al gazului) nu există contribuție de la gradele de libertate interne ale micro-sistemelor.

astfel încât suma de stare uni-particulă translațională devine

$$z_1^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, \mathbf{g}) = \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{R}' e^{\beta M \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}'} e^{\beta \frac{M}{2} (\omega \times \mathbf{R}')^2},$$

sau în notație condensată

$$z_1^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, \mathbf{g}) = \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V Q(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, \mathbf{g}), \quad (8.25)$$

unde

$$Q(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, \mathbf{g}) \equiv \frac{1}{V} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{R}' e^{\beta [\frac{M}{2} (\omega \times \mathbf{R}')^2 + M \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}']} \equiv \frac{1}{V} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{R}' e^{-\beta w_{\text{ef}}(\mathbf{R}')} \quad (8.26)$$

este *integrala de configurație* (care depinde de forma incintei și în general nu poate fi calculată exact), iar $w_{\text{ef}}(\mathbf{R}')$ este *energia potențială efectivă uni-particulă* definită prin relația

$$w_{\text{ef}}(\mathbf{R}') \equiv -\frac{M}{2} (\omega \times \mathbf{R}')^2 - M \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}'. \quad (8.27)$$

C. Ecuațiile de stare

1. Logaritmul sumei de stare la limita termodinamică se determină pe baza relațiilor (8.24) și (8.25), astfel că rezultă

$$\begin{aligned} \ln Z'(\beta, \mathcal{D}_V, N; \omega, \mathbf{g}) &= N \ln \left[\frac{e}{N} z_1^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, \mathbf{g}) \right] \\ &= N \ln \left[\frac{e}{N} z_1^{\text{tr}}(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, \mathbf{g}) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta) \right] \\ &= N \ln \left[\frac{e}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V Q(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, \mathbf{g}) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta) \right]; \end{aligned}$$

este convenabil să se facă separarea între partea corespunzătoare absenței rotației și câmpului gravitațional și partea datorată în mod esențial rotației și gravitației

$$\ln Z'(\beta, \mathcal{D}_V, N; \omega, \mathbf{g}) = N \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} z_1^{\text{int}}(\beta) \right] + N \ln \left[Q(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, \mathbf{g}) \right]. \quad (8.28)$$

2. Ecuația calorică de stare este expresia energiei medii în referențialul rotitor, la limita termodinamică, conform relației (8.8); dacă se utilizează notația simbolică (condensată) pentru suma de stare $Z' = \text{Tr} \{ e^{-\beta H'} \}$, atunci se obține

$$U' = \langle \mathcal{H}'_N \rangle = \frac{1}{Z'} \text{Tr} \{ e^{-\beta H'} H' \} = \frac{-1}{Z'} \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Tr} \{ e^{-\beta H'} \} = \frac{-1}{Z'} \frac{\partial Z'}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta}, \quad (8.29)$$

astfel încât, pe baza expresiei (8.28) rezultă

$$U' = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\beta^{-3/2} z_1^{\text{int}}(\beta)] - N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q; \quad (8.30)$$

în expresia precedentă a energiei interne se observă că se poate efectua separarea în parte existentă în absența rotației și a câmpului gravitațional \mathcal{U}_0 și contribuția rotațională gravitațională la energia internă $\mathcal{U}'_{\omega \mathbf{g}}$, în concordanță cu relația (8.9):

$$U' = \mathcal{U}_0 + \mathcal{U}'_{\omega \mathbf{g}}, \quad (8.31a)$$

unde cele două părți au expresiile

$$\mathcal{U}_0 = N \left[\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1^{\text{int}}(\beta) \right], \quad (8.31b)$$

$$\mathcal{U}'_{\omega \mathbf{g}} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q. \quad (8.31c)$$

3. Ecuatiile de stare locale se obțin prin particularizarea directă a relațiilor pentru densitatea de particule, presiune și potențialul chimic, deduse în secțiunea precedentă pentru un sistem neomogen de tip gaz ideal clasic arbitrar.

Densitatea de particule se obține cu ajutorul relației (8.12) adaptată la cazul referențialului rotitor:

$$\langle \mathbf{n}(\mathbf{R}') \rangle = \frac{N}{V} \frac{1}{Q} e^{-\beta w_{\text{ef}}(\mathbf{R}')}, \quad (8.32)$$

adică o relație de tip Boltzmann.

Presiunea se exprimă cu ajutorul densității, conform relației (8.18b)

$$\beta \mathfrak{P}(\mathbf{R}') = \langle \mathbf{n}(\mathbf{R}') \rangle, \quad (8.33)$$

care este ecuația Clapeyron - Mendeleev locală.

Potențialul chimic, conform relației (8.19), în care se utilizează expresia (8.28) pentru logaritmul sumei de stare, are ecuația de stare

$$-\beta \mu(\mathbf{R}') = N \ln \left[\frac{e}{N} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V Q(\beta, \mathcal{D}_V; \boldsymbol{\omega}, \mathbf{g}) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta) \right], \quad (8.34)$$

adică este constant în întreaga incintă.

4. Ecuatia de stare rotațională este valoarea medie a momentului cinetic total al gazului în raport cu originea referențialului rotitor; momentul cinetic total al sistemului în raport cu originea referențialului rotitor (ca observabilă dinamică) se definește ca fiind suma momentelor cinetice ale micro-sistemelor componente (considerate puncte materiale)

$$\mathbf{L}'(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N \mathbf{l}(P'_j, \mathbf{R}'_j).$$

Deoarece \mathbf{L}' este o mărime aditivă, conform Teoremei 4 din Capitolul 7, este valabilă relația (7.15), astfel încât calculul momentului cinetic total mediu se reduce la calculul mediei mărimii corespondente uni-particulă:

$$\langle \mathbf{L}' \rangle = N \langle \mathbf{l}' \rangle_1,$$

unde media uni-particulă implică numai gradele de libertate de translație

$$\langle \mathbf{l}' \rangle_1 = \frac{1}{z_1'} \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 e^{-\beta \mathcal{H}'_1} \mathbf{l} = \frac{1}{z_1'^{\text{tr}}} \int_{\mathcal{X}_1'^{\text{tr}}} d\Gamma_1'^{\text{tr}} e^{-\beta \mathcal{H}'_1'^{\text{tr}}} \mathbf{l}.$$

Hamiltonianul uni-particulă de translație, în sistemul rotitor, are expresia (8.23):

$$\mathcal{H}'_1'^{\text{tr}}(\mathbf{P}', \mathbf{R}') = \frac{1}{2M} \mathbf{P}'^2 + w_p(\mathbf{R}') - M \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}' - \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{l},$$

astfel încât componentele momentului cinetic sunt egale cu derivatele hamiltonianului uni-particulă de translație în raport cu componenta pe aceeași axă de coordonate a vitezei unghiulare

$$\frac{\partial \mathcal{H}'_1'^{\text{tr}}}{\partial \omega_a} = -l_a, \quad (a = x, y, z).$$

Pe baza relației precedente și utilizând expresia (8.25) a sumei de stare uni-particulă de translație, împreună cu definiția integralei de configurație (8.26) se obține

$$\begin{aligned} \langle l_a \rangle_1 &= \frac{-1}{z_1'^{\text{tr}}} \int_{\mathcal{X}_1'^{\text{tr}}} d\Gamma_1'^{\text{tr}} e^{-\beta \mathcal{H}'_1'^{\text{tr}}} \frac{\partial \mathcal{H}'_1'^{\text{tr}}}{\partial \omega_a} = \frac{-1}{z_1'^{\text{tr}}} \frac{-1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \omega_a} \int_{\mathcal{X}_1'^{\text{tr}}} d\Gamma_1'^{\text{tr}} e^{-\beta \mathcal{H}'_1'^{\text{tr}}} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \omega_a} \ln [z_1'^{\text{tr}}] = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \omega_a} \ln [Q]. \end{aligned}$$

Atunci, ecuația de stare rotațională (media momentului cinetic total) este

$$\langle L'_a \rangle = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \omega_a} \ln [Q], \quad (a = x, y, z). \quad (8.35)$$

5. Ecuația de stare gravitațională este valoarea medie a vectorului de poziție pentru Centrul de Masă al gazului în raport cu originea referențialului rotitor; vectorul de poziție al Centrului de Masă al sistemului în raport cu originea referențialului rotitor (ca observabilă dinamică) se definește prin formula

$$\mathbf{R}'_{CM} = \frac{1}{NM} \sum_{j=1}^N M \mathbf{R}'_j = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{R}'_j .$$

Deoarece \mathbf{R}'_{CM} este o mărime aditivă, conform Teoremei 4 din Capitolul 7, este valabilă relația (7.15), astfel încât calculul vectorului de poziție mediu al Centrului de Masă se reduce la calculul mediei mărimi corespondente uni-particulă:

$$\langle \mathbf{R}'_{CM} \rangle = N \left\langle \frac{1}{N} \mathbf{R}' \right\rangle_1 = \langle \mathbf{R}' \rangle_1 ,$$

unde media uni-particulă implică numai gradele de libertate de translație

$$\langle \mathbf{R}' \rangle_1 = \frac{1}{z'_1} \int_{\mathcal{X}_1} d\Gamma_1 e^{-\beta \mathcal{H}'_1} \mathbf{R}' = \frac{1}{z'_{1^{tr}}} \int_{\mathcal{X}'_{1^{tr}}} d\Gamma_1^{tr} e^{-\beta \mathcal{H}'_{1^{tr}}} \mathbf{R}' .$$

Hamiltonianul uni-particulă de translație, în sistemul rotitor, are expresia (8.23):

$$\mathcal{H}'_{1^{tr}}(\mathbf{P}', \mathbf{R}') = \frac{1}{2M} \mathbf{P}'^2 + w_p(\mathbf{R}') - M\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}' - \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{l} ,$$

astfel încât componentele vectorului de poziție a Centrului de Masă sunt egale cu derivatele hamiltonianului uni-particulă de translație în raport cu componenta pe aceeași axă de coordonate a accelerației gravitaționale

$$\frac{\partial \mathcal{H}'_{1^{tr}}}{\partial g_a} = -M R'_a , \quad (a = x, y, z) .$$

Pe baza relației precedente și utilizând expresia (8.25) a sumei de stare uni-particulă de translație, împreună cu definiția integralei de configurație (8.26) se obține

$$\begin{aligned} \langle R'_a \rangle_1 &= \frac{-1}{M z'_{1^{tr}}} \int_{\mathcal{X}'_{1^{tr}}} d\Gamma_1^{tr} e^{-\beta \mathcal{H}'_{1^{tr}}} \frac{\partial \mathcal{H}'_{1^{tr}}}{\partial g_a} = \frac{-1}{M z'_{1^{tr}}} \frac{-1}{\beta} \frac{\partial}{\partial g_a} \int_{\mathcal{X}'_{1^{tr}}} d\Gamma_1^{tr} e^{-\beta \mathcal{H}'_{1^{tr}}} \\ &= \frac{1}{M \beta} \frac{\partial}{\partial g_a} \ln [z'_{1^{tr}}] = \frac{1}{M \beta} \frac{\partial}{\partial g_a} \ln [\mathcal{Q}] . \end{aligned}$$

Atunci, ecuația de stare gravitațională (media vectorului de poziție al Centrului de Masă) este

$$\langle (R'_{CM})_a \rangle = \frac{1}{M \beta} \frac{\partial}{\partial g_a} \ln [\mathcal{Q}] , \quad (a = x, y, z) . \quad (8.36)$$

6. Energia internă în referențialul fix se obține pe baza relației dintre hamiltonienii de translație uni-particulă definiți în referențialul fix și respectiv în referențialul rotitor

$$\mathcal{H}_1^{tr} = \mathcal{H}'_{1^{tr}} + \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{l}' ,$$

astfel că hamiltonienii totali (în cele două referențiale) sunt

$$\mathcal{H}_N = \sum_{j=1}^N \{ \mathcal{H}_1^{tr}(j) + \mathcal{H}_1^{int}(j) \} = \sum_{j=1}^N \{ \mathcal{H}'_{1^{tr}}(j) + \mathcal{H}_1^{int}(j) \} + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{j=1}^N \mathbf{l}'_j = \mathcal{H}'_N + \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{L}' .$$

Atunci, energia internă în referențialul fix, fiind egală cu energia medie este în relația următoare față de energia internă din referențialul rotitor

$$U = \langle \mathcal{H}_N \rangle = \langle \mathcal{H}'_N \rangle + \boldsymbol{\omega} \cdot \langle \mathbf{L}' \rangle = U' + \boldsymbol{\omega} \cdot \langle \mathbf{L}' \rangle :$$

în relația precedentă se explicitază energia internă în referențialul rotitor, conform relației (8.31) și ecuația de stare rotațională, conform relației (8.35), rezultă

$$U = U_0 - N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\mathcal{Q}] + \frac{N}{\beta} \sum_{a=x,y,z} \omega_a \frac{\partial}{\partial \omega_a} \ln [\mathcal{Q}]. \quad (8.37)$$

7. Entropia sistemului, calculată în referențialul rotitor, se obține din rezultatele precedente cu ajutorul relației

$$S' = k_B \{ \ln Z' + \beta U' \}.$$

Deoarece expresia entropiei nu aduce rezultate fizice remarcabile, se va omite explicitarea acestei ecuații de stare.

8. Concluzie în această secțiune s-au dedus ecuațiile termodinamice de stare în condiții destul de generale, dar pentru calculul explicit al acestor ecuații de stare este necesar să se explicitizeze integrala de configurație $\mathcal{Q}(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, \mathbf{g})$; pentru această explicitare este necesar să se facă o alegere concretă a domeniului \mathcal{D}_V și a direcției vitezei unghiulare ω .

D. Cazul cilindrului rotitor vertical

Pentru concretizarea rezultatelor anterioare se alege cazul cel mai simplu când incinta este în rotație și când există un câmp gravitațional:

incinta este un cilindru cu axa de simetrie verticală (față de câmpul gravitațional) având raza bazelor circulare a și înălțimea h :

cilindrul se rotește în jurul axei verticale cu viteza unghiulară ω , iar câmpul gravitațional are intensitatea (acelerația gravitațională) constantă \mathbf{g} .

Situația este reprezentată geometric în figura 8.3.

Conform geometriei specificate, vectorii vitezei unghiulare și accelerației gravitaționale au următoarele componente cartesiene (în raport cu referențialul rotitor):

$$\begin{aligned} \omega &= (0, 0, \omega), \\ \mathbf{g} &= (0, 0, -g). \end{aligned}$$

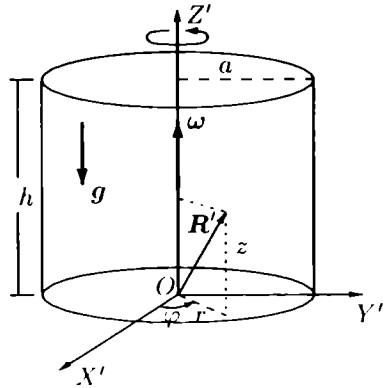


Figura 8.3: Geometria schematică a cilindrului rotitor.

1. Integrala de configurație definită de relația (8.26), se efectuează cel mai comod utilizând coordonatele cilindrice $\mathbf{R}' = (r, \varphi, z)$, astfel că se obține factorizarea integralei triple în integrale independente:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, \mathbf{g}) &= \frac{1}{V} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{R}' e^{\beta \left[\frac{M}{2} (\omega \times \mathbf{R}')^2 + M \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}' \right]} \\ &= \frac{1}{\pi a^2 h} \int_0^a dr r \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^h dz e^{\beta \left[\frac{M}{2} \omega^2 r^2 + M g z \right]} \\ &= \frac{1}{\pi a^2 h} \int_0^a dr r e^{\beta \frac{M}{2} \omega^2 r^2} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^h dz e^{\beta M g z}; \end{aligned}$$

cele 3 integrale se efectuează prin metode elementare și rezultă

$$\begin{aligned} \int_0^a dr r e^{\beta \frac{M}{2} \omega^2 r^2} &= \frac{1}{\beta M \omega^2} \left(e^{\beta M \omega^2 a^2 / 2} - 1 \right), \\ \int_0^{2\pi} d\varphi &= 2\pi, \\ \int_0^h dz e^{\beta M g z} &= \frac{1}{\beta M g} \left(e^{\beta M g h} - 1 \right), \end{aligned}$$

astfel încât, după simplificări banale, se obține o expresie care se poate scrie ca un produs dintre partea rotațională și partea gravitațională:

$$\begin{aligned} Q(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, g) &= \frac{1}{\beta M \omega^2 a^2/2} \left(e^{\beta M \omega^2 a^2/2} - 1 \right) \cdot \frac{1}{\beta M g_z h} \left(e^{\beta M g_z h} - 1 \right) \\ &= Q_\omega(\beta; a, \omega) \cdot Q_g(\beta; h, g_z), \end{aligned} \quad (8.38a)$$

unde partea rotațională este

$$Q_\omega(\beta; a, \omega) = \frac{1}{\beta M \omega^2 a^2/2} \left(e^{\beta M \omega^2 a^2/2} - 1 \right), \quad (8.38b)$$

iar partea gravitațională este

$$Q_g(\beta; h, g_z) = \frac{1}{\beta M g_z h} \left(e^{\beta M g_z h} - 1 \right). \quad (8.38c)$$

Se observă că ambele părți ale integralei de configurație se exprimă prin aceeași funcție

$$\mathcal{F}(x) \equiv \frac{1}{x} \left(e^x - 1 \right), \quad (8.39a)$$

astfel că relațiile (8.38) se rescriu în forma

$$\begin{aligned} Q_\omega(\beta; a, \omega) &= \mathcal{F}\left(\beta \frac{M a^2}{2} \omega^2\right), \\ Q_g(\beta; h, g_z) &= \mathcal{F}(\beta M h g_z). \end{aligned}$$

Pentru exprimarea ecuațiilor de stare sunt importante următoarele proprietăți matematice ale funcției caracteristice $\mathcal{F}(x)$:

i. derivata logaritmului funcției caracteristice este

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln [\mathcal{F}(x)] = \frac{1}{1 - e^{-x}} - \frac{1}{x}; \quad (8.39b)$$

ii. expresia asimptotică a funcției caracteristice la valori foarte mici ale argumentului ($x \ll 1$)

$$\mathcal{F}(x) \underset{x \ll 1}{\approx} \frac{(1 + x + x^2/2 + \dots) - 1}{x} \approx \frac{x + x^2/2}{x} = 1 + \frac{x}{2}; \quad (8.39c)$$

iii. expresia asimptotică a derivatei logaritmului funcției caracteristice la valori foarte mici ale argumentului ($x \ll 1$)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \ln [\mathcal{F}(x)] \underset{x \ll 1}{\approx} \frac{1}{1 - (1 - x + x^2/2 - x^3/3 \dots)} - \frac{1}{x} &\approx \frac{1}{x(1 - x/2 + x^2/6)} - \frac{1}{x} \\ &\approx \frac{1}{x} \left[1 - \left(-\frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} \right) + \left(-\frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} \right)^2 + \dots - 1 \right] \\ &\approx \frac{1}{x} \left[\frac{x}{2} - \frac{x^2}{6} + \frac{x^2}{4} \right] = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{x}{6} \right). \end{aligned} \quad (8.39d)$$

2. Ecuațiile termodinamice de stare se obțin pe baza factorizării logaritmului integralei de configurație în sumă dintre partea rotațională și partea gravitațională, conform relațiilor (8.38) și (8.39):

$$\begin{aligned} \ln Q(\beta, \mathcal{D}_V; \omega, g) &= \ln Q_\omega(\beta; a, \omega) + \ln Q_g(\beta; h, g_z) \\ &= \ln \mathcal{F}\left(\beta \frac{M a^2}{2} \omega^2\right) + \ln \mathcal{F}(\beta M h g_z). \end{aligned} \quad (8.40)$$

2.a Ecuația de stare rotațională, adică ecuația momentului cinetic total mediu, se obține prin explicitarea relației (8.35)

$$\langle L'_a \rangle = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \omega_a} \ln [Q] = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \omega_a} \ln [Q_\omega], \quad (a = x, y, z)$$

astfel încât, datorită faptului că axa de rotație este verticală și utilizând relația (8.39b), se obține

$$\begin{aligned} \langle L'_x \rangle &= \langle L'_y \rangle = 0, \\ \langle L'_z \rangle &= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \omega} \ln \mathcal{F}\left(\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2\right) = N Ma^2 \omega \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2}} - \frac{1}{\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2} \right]; \end{aligned} \quad (8.41a)$$

în cazul rotațiilor lente ($\beta Ma^2 \omega^2 \ll 1$), utilizând formula de aproximare (8.39d) în ordinul zero, se obține ecuația de stare aproximativă

$$\langle L'_z \rangle \approx \frac{1}{2} N Ma^2 \omega, \quad (8.41b)$$

adică momentul cinetic total mediu este proporțional cu viteza unghiulară de rotație.

2.b Ecuația de stare gravitațională, adică ecuația vectorului de poziție a Centrului de Masă al gazului (în prezența câmpului gravitațional), se obține analog cu ecuația de stare rotațională, prin explicitarea relației (8.36)

$$\langle (R'_{CM})_a \rangle = \frac{1}{M \beta} \frac{\partial}{\partial g_a} \ln [\mathcal{Q}] = \frac{1}{M \beta} \frac{\partial}{\partial g_a} \ln [\mathcal{Q}_g], \quad (a = x, y, z)$$

astfel încât, datorită faptului că direcția câmpului gravitațional este verticală, în sensul negativ al axei OZ' (adică $g_x = 0$, $g_y = 0$, $g_z = -g$) și utilizând relația (8.39b), se obține

$$\begin{aligned} \langle X'_{CM} \rangle &= \langle Y'_{CM} \rangle = 0, \\ \langle Z'_{CM} \rangle &= \frac{1}{M \beta} \frac{\partial}{\partial g_z} \ln \mathcal{F}(\beta M h g_z) = h \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta M h g}} - \frac{1}{\beta M h g} \right]; \end{aligned} \quad (8.42a)$$

în cazul când cilindrul are o înălțime mică ($\beta M h g \ll 1$), utilizând formula de aproximare (8.39d), se obține ecuația de stare aproximativă

$$\langle Z'_{CM} \rangle \approx \frac{h}{2} \left(1 - \frac{1}{6} \beta M h g \right), \quad (8.42b)$$

adică Centrul de Masă coboară datorită efectului câmpului gravitațional.

2.c Energia internă în referențialul rotitor, conform relației (8.31), este suma dintre partea existentă în absența rotației gravitației U_0 și partea datorată efectelor de neinerțialitate produse de rotație împreună cu efectele câmpului gravitațional $U'_{\omega g}$:

$$U' = U_0 + U'_{\omega g},$$

unde partea rotațională – gravitațională, conform relației (8.39b), este

$$\begin{aligned} U'_{\omega g} &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Q} = -N \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{F}\left(\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2\right) + \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{F}(-\beta M h g) \right\} \\ &= -N \left\{ \frac{Ma^2}{2} \omega^2 \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2}} - \frac{1}{\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - M h g \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta M h g}} - \frac{1}{\beta M h g} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (8.43)$$

2.d Energia internă în referențialul fix se obține utilizând relația (8.37) împreună cu expresiile (8.43) și (8.41), astfel încât, după operații de simplificări algebrice simple, rezultă

$$\begin{aligned} U &= U' + \omega \cdot \langle L' \rangle = U_0 + U'_{\omega g} + \omega \langle L'_z \rangle \\ &= U_0 - N \left\{ \frac{Ma^2}{2} \omega^2 \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2}} - \frac{1}{\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2} \right) - M h g \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta M h g}} - \frac{1}{\beta M h g} \right) \right\} \\ &\quad + \omega \cdot N Ma^2 \omega \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2}} - \frac{1}{\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2} \right] \\ &= U_0 + N \frac{Ma^2 \omega^2}{2} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2}} - \frac{1}{\beta \frac{Ma^2}{2} \omega^2} \right) + N M h g \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta M h g}} - \frac{1}{\beta M h g} \right) \end{aligned} \quad (8.44)$$

Se va omite prezentarea expresiilor aproximative ale energiilor interne (în cele două referențiale), deoarece rezultatele nu relevă aspecte calitative noi.

Capitolul 9

Gaze cuantice ideale

9.1 Proprietăți generale

9.1.1 Descrierea stărilor pure

Definiție: un *gaz cuantic ideal* este un sistem cu următoarele caracteristici:
este constituit din micro-sisteme *cuantice*,

- micro-sistemele au *grade de libertate translaționale* (acesta este un atribut specific sistemelor de tip gaz),
- micro-sistemele *nu au interacții mutuale* (atribut specific sistemelor ideale),
- micro-sistemele sunt *identice*.

Pentru simplitate se va considera că sistemul conține numai *o singură specie de micro-sisteme*, iar aceste micro-sisteme sunt *fără structură internă*, adică fiecare micro-sistem are numai *grade de libertate de translație și grade de libertate de spin*; din acest motiv micro-sistemele vor fi numite *particule*¹.

Stări uni-particulă. Datorită faptului că nu există interacții între particulele sistemului, acestea sunt independente între ele și este posibil să se definească *stări uni-particulă*², care vor fi notate formal prin α ; în plus, particulele fiind identice, setul stărilor uni-particulă $\{\alpha\}$ este *de același tip pentru toate particulele* sistemului.

O stare uni-particulă α este caracterizată prin următoarele atribute:

- vectorul de undă \mathbf{k} (care implică un impuls bine determinat), corespunzător gradelor de libertate de translație, valorile posibile ale acestui vector fiind date de condițiile la limită spațiale;
- indicele de spin σ (care implică o proiecție a momentului cinetic de spin bine determinată), acest indice putând avea una din valorile $(-s, -s + 1, \dots, s - 1, s)$, adică sunt $2s + 1$ valori posibile; s este *numărul cuantic de spin* care este o caracteristică intrinsecă a fiecărei specii de particule.

Conform observațiilor anterioare, o stare uni-particulă este notată $\alpha = (\mathbf{k}, \sigma)$, iar energia proprie corespunzătoare este $\varepsilon_\alpha \equiv \varepsilon_{\alpha, \sigma}$.

Stări ale sistemului multi-particule. Dacă sistemul conține N particule de tip diferit (adică toate particulele sunt discernabile între ele), atunci starea sistemului este definită în mod complet prin setul stărilor uni-particulă ale componentelor: $(A) = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$. Pe de altă parte, Principiul VI (de identitate) al mecanicii cuantice afirmă că particulele cuantice identice (ca tip) sunt absolut indiscernabile, astfel încât dacă se efectuează o permutare între două astfel de particule, atunci cele două stări ale sistemului sunt din punct de vedere fizic identice și reprezintă aceeași stare cuantică. Pentru un gaz constituit din particule identice,

¹Cazul când există mai multe specii de micro-sisteme (adică sistemul este un amestec de gaze cuantice ideale) se tratează prin generalizare directă a gazului simplu; pe de altă parte, studiul gazelor cuantice cu micro-sisteme care au structură internă (de tip atomi sau molecule) complică în mod inutil problema.

²În cazul când există interacții între particulele sistemului aceste particule se influențează reciproc (nu sunt independente) și starea sistemului total nu este decompozabilă în stări uni-particulă.

datorită existenței gradelor de libertate de translație, sunt posibile permutări între particule identice, astfel încât se obțin mai multe stări care trebuie să fie considerate că reprezintă aceeași stare fizică; în consecință, funcția de stare a unui sistem de tip gaz (constituit din mai multe particule identice și care au grade de libertate de translație) trebuie să fie simetrică sau anti-simetrică la permutări ale particulelor componente.

Pentru a construi stările sistemelor de tip gaz constituite din particule identice trebuie să se ia în considerare următoarele argumente.

i. Fiecare tip de particule este caracterizat printr-o valoare bine determinată a numărului cuantic de spin s .

ii. Numărul cuantic de spin poate avea numai valori întregi $s = 0, 1, 2, \dots$ (în acest caz particulele sunt numite *bosoni*)³ sau valori semi-întregi $s = 1/2, 3/2, \dots$ (în acest caz particulele sunt numite *fermioni*)⁴.

iii. *Teorema spin-statistică*, demonstrată de Wolfgang Pauli în cadrul teoriei cuantice relativiste, afirmă că:

– funcția de stare a unui sistem de bosoni identici este *simetrică* la permutări ale particulelor; ca urmare, sistemul poate avea un număr arbitrar de particule într-o stare uni-particulă bosonică;

– funcția de stare a unui sistem de fermioni identici este *anti-simetrică* la permutări ale particulelor; ca urmare, sistemul poate avea în fiecare stare uni-particulă fermionică numai o particulă sau nici o particulă, adică într-o stare uni-particulă fermionică nu poate exista decât cel mult o particulă⁵.

iv. Existența proprietăților de simetrie/antisimetrie a funcției de stare implică condiții restrictive pentru spațiul Hilbert de stări:

– pentru sisteme bosonice trebuie utilizat subspațiul Hilbert al funcțiilor de stare simetrice $\mathfrak{H}_N^{(+)}$ (sau spațiul Fock simetric $\mathfrak{F}^{(+)}$);

– pentru sisteme fermionice trebuie utilizat subspațiul Hilbert al funcțiilor de stare anti-simetrice $\mathfrak{H}_N^{(-)}$ (sau spațiul Fock simetric $\mathfrak{F}^{(-)}$).

Pe baza argumentelor anterioare se poate construi un formalism al mecanicii cuantice adaptat la sisteme multi-particule fermionice sau bosonice, care este numit convențional *formalismul cuantificării secunde*⁶. Deși acest formalism implică concepte matematice destul de sofisticate, totuși este posibil să se utilizeze în mod minimal și fără complicații matematice principalele consecințe ale metodei cuantificării secunde prin *formalismul numerelor de ocupare*, care implică următoarele considerații:

i. descrierea standard a stărilor sistemelor multiparticule (fermionice sau bosonice) prin funcții de stare (anti-simetrizate sau simetrizate) este foarte complicată din punct de vedere matematic, dar este inutil de detaliată;

ii. pentru a caracteriza o stare a unui sistem fermionic sau bosonic constituit din particule identice care pot efectua translații este suficient (în conformitate cu principiul cuantic de identitate) să se cunoască *setul stărilor uni-particulă posibile* $\{\alpha\}$ și *numerele de particule aflate în fiecare stare uni-particulă* $\{n_\alpha\}$, acestea fiind numite *numerele de ocupare pe stările uni-particulă*:

iii. pentru sisteme fermionice, conform principiului de excluziune, fiecare stare uni-particulă poate fi ocupată cel mult cu o singură particulă, astfel încât numerele de ocupare fermionice sunt⁷ $n_\alpha = 0, 1$;

iv. pentru sisteme bosonice, conform condiției de simetrizare, fiecare stare uni-particulă poate fi ocupată cu un număr arbitrar de particule, adică numerele de ocupare bosonice sunt $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots, \infty$;

³Numele acestui tip de particule provine de la fizicianul indian Satyendra Nath Bose, care a fost primul care a studiat proprietățile acestor particule; ulterior, Albert Einstein a continuat aceste studii și a dedus importante proprietăți ale sistemelor bosonice.

⁴Numele acestui tip de particule provine de la fizicianul italian Enrico Fermi care, simultan cu fizicianul englez (de origine franceză) Paul Adrien Maurice Dirac, a studiat proprietățile sistemelor fermionice.

⁵Rezultatul este cunoscut ca *Principiul de excluziune al lui Pauli*, fiind enunțat înaintea deducerii teoremei spin-statistice (pentru că altfel ar trebui considerat numai ca o consecință directă a acestei teoreme).

⁶Formalismul cuantificării secunde a fost inițiat de Pascual Jordan împreună cu Paul Wigner (pentru sisteme fermionice) și cu Felix Klein (pentru sisteme bosonice), iar apoi a fost generalizat de Vladimir Fock.

⁷Cazul $n_\alpha = 0$ semnifică o stare neocupată, iar $n_\alpha = 1$ semnifică o stare ocupată.

v. într-o stare pură a sistemului multi-particulă, caracterizată prin setul numerelor de ocupare pe stările uni-particulă $\{n_\alpha\}$ numărul total de particule $N\{n\}$ și energia totală $E\{n\}$ au expresiile:

$$N\{n\} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} , \quad (9.1a)$$

$$E\{n\} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} . \quad (9.1b)$$

9.1.2 Suma de stare

Se consideră că sistemul studiat este un gaz cuantic ideal (fermionic sau bosonic) care se află într-o stare mixtă corespunzătoare echilibrului termodinamic. În continuare se va discuta descrierea stărilor mixte ale sistemului în cadrul diferitelor distribuții statistice.

Condiții micro-canonic: atunci sistemul are valoarea energiei în intervalul $(E, E + \Delta E)$, volumul este V și există N particule; în aceste condiții, numărul de stări care au energia în intervalul specificat anterior este

$$W(E, \Delta E; V, N) = \sum_{\{n\}}'' 1 ,$$

unde sumarea se face pe toate seturile de numere de ocupare care satisfac restricțiile

$$\begin{cases} N\{n\} = N , \\ E\{n\} \in (E, E + \Delta E) . \end{cases}$$

Datorită constrângerilor la sumarea pe seturile de numere de ocupare, apar dificultăți matematice mari la efectuarea sumei după seturile de numere de ocupare, astfel încât formalismul micro-canonic este neconvenabil pentru a deduce comportarea macroscopică a sistemului.

Condiții canonice: atunci sistemul se află în contact diaterm cu un rezervor, care fixează temperatura T , volumul este V și există N particule; în aceste condiții, suma de stare canonică a sistemului este

$$Z(\beta, V, N) = \sum_{\{n\}}' e^{-\beta E\{n\}} ,$$

unde sumarea se face pe toate seturile de numere de ocupare care satisfac restricția

$$N\{n\} = N .$$

Datorită constrângerii la sumarea pe seturile de numere de ocupare, apar dificultăți matematice mari la calculul sumei de stare, astfel încât formalismul canonic este de asemenea neconvenabil pentru a deduce comportarea macroscopică a sistemului. Totuși, din comparația între expresiile generale ale numărului de stări micro-canonic $W(E, \Delta E; V, N)$ și ale sumei de stare canonice $Z(\beta, V, N)$, se observă că prin introducerea rezervorului termic, care permite valori arbitrare ale energiei, s-a relaxat una dintre constrângerile inițiale asupra setului de numere de ocupare utilizat la sumare.

Condiții grand-canonic: atunci sistemul se află în contact diaterm și chimic cu un rezervor, care fixează temperatura T și potențialul chimic μ (energia și numărul de particule pot avea valori arbitrare⁸ $E \geq E_0$ și $0 \leq N \leq N_M = \infty$), iar volumul este fixat V ; în aceste condiții, suma de stare grand-canonică a sistemului, conform relației generale (2.29a) adaptată, este

$$Z(\beta, \beta\mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n\} \\ (N\{n\}=N)}} e^{-\beta E\{n\} + \beta\mu N\{n\}} ,$$

⁸Un sistem de tip gaz poate avea un număr de particule arbitrar de mare, astfel că numărul maxim de particule este infinit.

unde sumarea pe seturile de numere de ocupare se face cu restricția unui număr total de particule fixat, dar apoi se sumează peste toate valorile posibile ale numărului total de particule. Pentru a efectua sumările peste numerele de ocupare se procedează astfel:

i. sumarea dublă (adică sumarea peste toate seturile de numere de ocupare cu condiția ca suma acestor numere – numită numărul total de particule – să fie fixată, urmată de sumarea peste toate valorile numărului total de particule) este echivalentă cu o sumare peste toate seturile de numere de ocupare, *fără restricții*

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n\}} f(\{n\}) = \sum_{\{n\}} f(\{n\});$$

$$(\sum_{\alpha} n_{\alpha} = N)$$

ii. sumarea peste seturile de numere de ocupare înseamnă sumări independente peste valorile numerelor de ocupare corespunzătoare fiecărui tip de stare uni-particulă⁹

$$\sum_{\{n\}} f(\{n\}) = \sum_{n_{\alpha_1}} \cdots \sum_{n_{\alpha_n}} \cdots f(n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_n}, \dots) \equiv \left\{ \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}} \right\} f(\{n\});$$

iii. conform relațiilor (9.1) energia totală și numărul total de particule se exprimă cu ajutorul numerelor de ocupare, astfel încât exponentul devine o sumă de termeni corespunzător stărilor uni-particulă posibile

$$-\beta E\{n\} + \beta\mu N\{n\} = \beta \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} + \beta\mu \sum_{\alpha} n_{\alpha} = \sum_{\alpha} (-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu) n_{\alpha},$$

iar exponențiala devine un produs de termeni independenți

$$e^{-\beta E\{n\} + \beta\mu N\{n\}} = e^{\left[\sum_{\alpha} (-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu) n_{\alpha} \right]} = \prod_{\alpha} e^{(-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu) n_{\alpha}}.$$

Pe baza observațiilor anterioare suma de stare grand-canonică se poate scrie în forma

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta, \beta\mu, V) &= \sum_{\{n\}} e^{-\beta E\{n\} + \beta\mu N\{n\}} = \left\{ \prod_{\alpha} \sum_{n_{\alpha}} \right\} \left\{ \prod_{\alpha} e^{(-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu) n_{\alpha}} \right\} \\ &= \prod_{\alpha} \left\{ \sum_{n_{\alpha}} e^{(-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu) n_{\alpha}} \right\}, \end{aligned}$$

adică s-a obținut factorizarea pe stările uni-particulă posibile.

Rezultatul anterior arată că suma de stare grand-canonică a unui gaz cuantic ideal (fermionic sau bosonic) este egală cu produsul sumelor de stare grand-canonică corespunzătoare tuturor stărilor uni-particulă posibile

$$\mathcal{Z}(\beta, \beta\mu, V) = \prod_{\alpha} \mathcal{Z}_{\alpha}(\beta, \beta\mu, V), \quad (9.2a)$$

unde $\mathcal{Z}_{\alpha}(\beta, \beta\mu, V)$ este *suma de stare grand-canonică asociată cu starea uni-particulă α* , adică

$$\mathcal{Z}_{\alpha}(\beta, \beta\mu, V) = \sum_{n_{\alpha}} e^{(-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu) n_{\alpha}}. \quad (9.2b)$$

În continuare trebuie evaluate în mod separat sumele de stare grand-canonică corespunzătoare diferitelor stări uni-particulă $\mathcal{Z}_{\alpha}(\beta, \beta\mu, V)$, deoarece valorile posibile ale numerelor de ocupare n_{α} sunt esențial diferite pentru fermioni față de bosoni.

⁹În general un sistem de tip gaz ideal are o mulțime infinită de stări uni-particulă posibile.

a. Cazul fermionic: numerele de ocupare pe stări uni-particulă fermionice pot avea numai 2 valori: $n_\alpha = 0, 1$; de aceea, suma de stare $Z_\alpha(\beta, \beta\mu, V)$ implică 2 termeni:

$$Z_\alpha(\beta, \beta\mu, V) = \sum_{n_\alpha=0,1} e^{(-\beta\varepsilon_\alpha + \beta\mu)n_\alpha} = 1 + e^{(-\beta\varepsilon_\alpha + \beta\mu)}. \quad (9.3)$$

Relativ la rezultatul precedent trebuie să se observe că parametrul β este pozitiv (corespunde la temperaturi pozitive¹⁰) dar nu se pot impune restricții apriorice asupra potențialului chimic [din punct de vedere matematic $Z_\alpha(\beta, \beta\mu, V)$ are sens indiferent da valoarea parametrului $\beta\mu$]; ca urmare un gaz ideal fermionic poate avea orice valori reale pentru potențialul chimic μ (pozitive, negative sau nule).

b. Cazul bosonic: numerele de ocupare pe stări uni-particulă bosonice pot avea orice valoare întreagă pozitivă: $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots, \infty$; de aceea, suma de stare $Z_\alpha(\beta, \beta\mu, V)$ este o sumă cu un număr infinit de termeni (adică este o serie)

$$Z_\alpha(\beta, \beta\mu, V) = \sum_{n_\alpha=0}^{\infty} \left\{ e^{(-\beta\varepsilon_\alpha + \beta\mu)} \right\}^{n_\alpha},$$

care este o progresie geometrică infinită, cu rația $r = e^{(-\beta\varepsilon_\alpha + \beta\mu)}$. Pentru o progresie geometrică infinită condiția de convergență este ca rația să aibă valoarea absolută subunitară ($|r| < 1$), iar atunci suma seriei este $\sum_{n=0}^{\infty} r^n = 1/(1-r)$. Deoarece toate mărimile care apar în expresia rației r sunt reale, atunci exponențiala este pozitivă și pentru a fi subunitară trebuie ca exponentul să fie negativ, adică potențialul chimic să fie mai mic decât energia stării uni-particule considerate: $\mu < \varepsilon_\alpha$; în aceste condiții suma de stare grand-canonică corespunzătoare acestei stări uni-particulă este sumabilă și are expresia

$$Z_\alpha(\beta, \beta\mu, V) = \frac{1}{1 - e^{(-\beta\varepsilon_\alpha + \beta\mu)}}. \quad (9.4)$$

În cazul gazului ideal bosonic stările uni-particulă au energiile mărginite inferior: $\varepsilon_\alpha \geq \varepsilon_0$ (starea uni-particulă cu energia minimă ε_0 este numită starea fundamentală uni-particula și are indicele α_0); atunci, pentru convergența sumei de stare grand-canonică este necesar ca potențialul chimic să fie inferior tuturor energiilor uni-particulă, adică $\mu < \varepsilon_0$.

Trebuie să se observe că dacă potențialul chimic devine egal cu energia stării fundamentale uni-particulă¹¹ $\mu = \varepsilon_0$, atunci suma de stare grand-canonică asociată cu această stare este formal infinită (de fapt nu are sens calculul acestei sume de stare prin sumarea unei serii divergente) $Z_0(\beta, \beta\varepsilon_0, V) = \infty$, iar consecințele termodinamice asociate cu această stare se pot deduce numai în mod indirect, fără să se utilizeze respectiva sumă de stare; dar pentru toate stările uni-particulă excitate (care au energii $\varepsilon_\alpha > \varepsilon_0$) sumele de stare grand-canonică corespunzătoare sunt convergente și bine definite din punct de vedere matematic, având expresia (9.4) în care se efectuează substituția $\mu = \varepsilon_0$.

În cazul cel mai simplu, când energiile stărilor uni-particulă sunt independente de spin (având contribuție numai de la mișcarea de translație) energia stării fundamentale este nulă $\varepsilon_0 = 0$, astfel încât condiția de convergență impune ca potențialul chimic al gazului să nu fie pozitiv: $\mu \leq 0$ (în cazul când are valoare nulă starea fundamentală α_0 trebuie tratată fără să se utilizeze suma de stare corespunzătoare).

9.1.3 Expresiile generale ale ecuațiilor termodinamice de stare

Suma de stare grand-canonică. Din rezultatele anterioare, exprimate prin relațiile (9.3) și (9.4), se obține pentru suma de stare grand-canonică asociată unei stări uni-particulă o expresie comună, care este valabilă în ambele cazuri (atât cel fermionic, cât și cel bosonic)

$$Z_\alpha(\beta, \beta\mu, V) = \left[1 \pm e^{(-\beta\varepsilon_\alpha + \beta\mu)} \right]^{\pm 1},$$

¹⁰Deși există sisteme termodinamice care au stări de echilibru cu temperaturi negative, totuși aceste stări sunt posibile numai dacă energia sistemului este mărginită superior. Gazele cuantice au energia nemărginită superior, astfel că aceste sisteme admit numai stări cu temperaturi pozitive.

¹¹Această situație se realizează atunci când se produce condensarea bosonică a gazului (fenomen care va fi studiat ulterior în acest capitol).

unde semnul superior "+" este pentru gazul fermionic, iar semnul inferior "-" este pentru gazul bosonic (în acest ultim caz se presupune că potențialul chimic satisface condiția de convergență $\mu < \varepsilon_\alpha$).

Atunci, conform relației (9.2a) suma de stare grand-canonică a gazului ideal fermionic sau bosonic este

$$\mathcal{Z}(\beta, \beta\mu, V) = \prod_{\alpha} \mathcal{Z}_{\alpha}(\beta, \beta\mu, V) = \prod_{\alpha} \left[1 \pm e^{(-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu)} \right]^{\pm 1},$$

(pentru gazul bosonic se presupune că potențialul chimic satisface condiția $\mu < \varepsilon_0$, adică se va exclude în mod sistematic fenomenul de condensare bosonică¹²).

Potențialul grand-canonic (Krammers). Conform relației generale (2.38) și cu particularizarea pentru gaze cuantice ideale, potențialul grand-canonic entropic (funcția Krammers) este

$$\frac{\Upsilon}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) \stackrel{\text{LT}}{=} \ln \mathcal{Z} \stackrel{\text{LT}}{=} \pm \sum_{\alpha} \ln \left[1 \pm e^{(-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu)} \right], \quad (9.5)$$

(semnul superior este pentru cazul fermionic, iar semnul inferior este pentru cazul bosonic).

Prin utilizarea formei diferențiale a funcției Krammers [relația (2.36) adaptată la cazul unui gaz simplu]

$$d \frac{\Upsilon}{k_B} = -U d\beta + \langle N \rangle d(\beta\mu) + \beta\mathfrak{P} dV,$$

se obțin ecuațiile termodinamice (grand-canonic) de stare, în forma generală

$$U = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Upsilon}{k_B} \right)_{\beta\mu, V} \stackrel{\text{LT}}{=} \sum_{\alpha} \frac{\varepsilon_{\alpha}}{e^{(\beta\varepsilon_{\alpha} - \beta\mu)} \pm 1}, \quad (9.6a)$$

$$\langle N \rangle = \left(\frac{\partial}{\partial (\beta\mu)} \frac{\Upsilon}{k_B} \right)_{\beta, V} \stackrel{\text{LT}}{=} \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_{\alpha} - \beta\mu)} \pm 1}, \quad (9.6b)$$

$$\beta\mathfrak{P} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{\Upsilon}{k_B} \right)_{\beta, \beta\mu} \stackrel{\text{LT}}{=} \frac{\pm 1}{V} \sum_{\alpha} \ln \left[1 \pm e^{(-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu)} \right], \quad (9.6c)$$

unde pentru ultima egalitate s-a utilizat faptul că funcția Krammers trebuie să fie proporțională cu volumul, datorită proprietăților generale de omogenitate, $\Upsilon/k_B = \beta\mathfrak{P} V$, ceea ce implică egalitatea între derivarea în raport cu volumul și împărțirea prin volum.

Din expresiile generale ale ecuațiilor termodinamice de stare (9.6) rezultă următoarele consecințe importante.

i. Prin utilizarea expresiilor energiei și a numărului total de particule pentru stări pure cu ajutorul numerelor de ocupare (9.1) se obține prin mediere

$$U = \langle E \rangle = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle,$$

$$\langle N \rangle = \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle;$$

atunci, prin comparație cu ecuațiile de stare (9.6a) și (9.6b), rezultă expresiile mediilor grand-canonicale ale numerelor de ocupare pe stări uni-particulă

$$\langle n_{\alpha} \rangle \stackrel{\text{not}}{=} f^{(\pm)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu) = \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_{\alpha} - \beta\mu)} \pm 1}, \quad (9.7)$$

care sunt numite *funcțiile de distribuție uni-particulă*, semnul superior "+" fiind valabil pentru fermioni (atunci este funcția de distribuție Fermi - Dirac), iar semnul inferior "-" fiind valabil pentru bosoni (atunci este funcția de distribuție Bose - Einstein).

¹²Ulterior, când se va studia fenomenul de condensare bosonică, se va arăta în mod explicit ce corecții trebuie aduse la rezultatele din această secțiune.

ii. Entropia se obține pe baza definiției funcției Krammers ca transformată Legendre entropică, adică relația (2.36a) adaptată la cazul sistemelor de tip gaz simplu,

$$\Upsilon \equiv S - \frac{1}{T} \mathcal{U} + \frac{\mu}{T} \langle N \rangle \implies S = k_B \left[\frac{\Upsilon}{k_B} + \beta \mathcal{U} - \beta \mu \langle N \rangle \right];$$

atunci, prin înlocuirea în relația precedentă a ecuațiilor de stare (9.6), se obține ecuația de stare a entropiei

$$S = k_B \sum_{\alpha} \left\{ \pm \ln \left[1 \pm e^{(-\beta \epsilon_{\alpha} + \beta \mu)} \right] + \frac{\beta \epsilon_{\alpha} - \beta \mu}{e^{(\beta \epsilon_{\alpha} - \beta \mu)} \pm 1} \right\}. \quad (9.8)$$

iii. Anterior s-a arătat că, din motive de ordin strict matematic, s-a utilizat ansamblul statistic grand-canonic și s-au obținut ecuațiile de stare grand-canonică \mathcal{U} , $\langle N \rangle$ și $\beta \mathfrak{P}$ ca funcții de variabilele β , $\beta \mu$ și V ; totuși, în mod uzual sistemul (gazul cuantic ideal) se află din punct de vedere fizic în condiții canonice, adică are variabilele naturale parametrilor β , V și N (numărul de particule este constant, în general). Atunci, pe baza echivalenței ecuațiilor de stare canonice și grand-canonică, la limita termodinamică, este necesar ca din ecuația grand-canonică a numărului mediu de particule $\langle N \rangle(\beta, \beta \mu, V)$ să se obțină ecuația canonică a potențialului chimic $\beta \mu(\beta, V/N)$, iar apoi prin substituire în celelalte două ecuații de stare, să se obțină ecuațiile canonice pentru energia internă (ecuația calorică de stare) și pentru presiune

$$\begin{cases} \mathcal{U}(\beta, \beta \mu(\beta, V/N), V) &= \mathcal{U}(\beta, V, N), \\ \beta \mathfrak{P}(\beta, \beta \mu(\beta, V/N)) &= \beta \mathfrak{P}(\beta, V, N). \end{cases}$$

Se va arăta ulterior că ecuațiile canonice de stare ale gazelor cuantice ideale se pot obține numai după exprimarea ecuațiilor grand-canonică sub formă integrală, iar inversarea analitică din forma grand-canonică în forma canonică este posibilă numai în domeniul asimptotic de valori ale parametrilor de stare, prin efectuarea unor aproximații.

9.1.4 Funcțiile de distribuție uni-particulă

În această secțiune, pentru simplitate, se consideră că spectrul de energie uni-particulă este nenegativ $\epsilon_{\alpha} \geq 0$ (situație care corespunde la cazul când energiile uni-particulă sunt independente de spin, singura contribuție fiind dată de mișcarea de translație).

a. Funcția de distribuție Fermi - Dirac este definită prin expresia (9.7) cu semnul superior, adică

$$f^{(+)}(\epsilon_{\alpha}; \beta, \beta \mu) = \frac{1}{e^{(\beta \epsilon_{\alpha} - \beta \mu)} + 1}. \quad (9.9)$$

În continuare se vor evidenția principalele proprietăți ale funcției de distribuție Fermi - Dirac.

1. Din punct de vedere fizic, $f^{(+)}(\epsilon_{\alpha}; \beta, \beta \mu)$ este *funcția de distribuție uni-particulă fermionică*, adică este media grand-canonică a numărului de ocupare pe o stare uni-particulă a gazului ideal fermionic

$$f^{(+)}(\epsilon_{\alpha}; \beta, \beta \mu) = \langle n_{\alpha} \rangle.$$

2. Din punct de vedere matematic, $f^{(+)}(\epsilon_{\alpha}; \beta, \beta \mu)$ este o funcție de energia uni-particulă ϵ_{α} și este dependentă de parametrul intensivi β și $\beta \mu$.

Ca funcție de energia uni-particulă (considerând valori fixate pentru parametri) sunt importante următoarele proprietăți:

i. $f^{(+)}(\epsilon_{\alpha}; \beta, \beta \mu)$ este o funcție subunitară și monoton descrescătoare, având valoarea maximă pentru $\epsilon_{\alpha} = 0$

$$f^{(+)}(\epsilon_{\alpha}; \beta, \beta \mu) \Big|_{\epsilon_{\alpha}=0} = \frac{1}{e^{-\beta \mu} + 1} < 1,$$

(se observă că $f^{(+)} = 1$ numai dacă variabila este nulă $\epsilon = 0$ și $\beta \mu = \infty$, ceea ce înseamnă fizic o temperatură nulă $\beta = \infty$ și un potențial chimic pozitiv $\mu > 0$) și valoarea minimă nulă (la valori mari ale energiei)

$$f^{(+)}(\epsilon_{\alpha}; \beta, \beta \mu) \xrightarrow{\epsilon_{\alpha} \rightarrow \infty} 0;$$

ii. pentru $\varepsilon_\alpha = \mu$, funcția are valoarea

$$f^{(+)}(\varepsilon_\alpha; \beta, \beta\mu) \Big|_{\varepsilon_\alpha = \mu} = \frac{1}{2},$$

dar această situație are sens fizic numai dacă se consideră că potențialul chimic este pozitiv (pentru că s-a presupus inițial că energiile uni-particulă sunt nenegative: $\varepsilon_\alpha \geq 0$).

3. Din punct de vedere fizic sunt importante următoarele cazuri asimptotice (determinate de valorile parametrilor β și $\beta\mu$).

3 a. *Limita degenerată*, când temperatura este foarte coborâtă ($\beta \gg 1$).

Dacă temperatura este nulă ($\beta = \infty$) și potențialul chimic este μ_0 , atunci funcția de distribuție Fermi - Dirac are comportarea unei funcții treaptă Heaviside

$$f^{(+)}(\varepsilon_\alpha; \beta, \beta\mu) \xrightarrow[\mu \rightarrow \mu_0]{\beta \rightarrow \infty} \begin{cases} 1 & \text{pentru } \varepsilon_\alpha < \mu_0 \\ 1/2 & \text{pentru } \varepsilon_\alpha = \mu_0 \\ 0 & \text{pentru } \varepsilon_\alpha > \mu_0 \end{cases} \implies f^{(+)}(\varepsilon_\alpha; \beta, \beta\mu_0) \Big|_{\beta = \infty} = \theta(\mu_0 - \varepsilon_\alpha).$$

Rezultatul anterior are o semnificație fizică deosebit de importantă: în conformitate cu interpretarea funcției de distribuție Fermi - Dirac (care este egală cu numărul mediu de ocupare al stării uni-particulă cu energia respectivă), rezultă că *toate stările uni-particulă cu energii mai mici ca valoarea potențialului chimic μ_0 sunt ocupate* ($\langle n_\alpha \rangle = 1$), iar *toate stările uni-particulă cu energii mai mari ca valoarea potențialului chimic sunt neocupate* ($\langle n_\alpha \rangle = 0$); se observă că situația este posibilă numai dacă valoarea potențialului chimic este *pozitivă* $\mu_0 > 0$ (pentru că s-a presupus inițial că energiile uni-particulă sunt nenegative, deci pentru a avea stări ocupate care să aibă energia mai mică decât valoarea potențialului chimic, este necesar ca acest potențial chimic să fie pozitiv). Pe de altă parte, datorită faptului că energia medie (care la limita termodinamică este energia internă) este o funcție crescătoare de temperatură, rezultă că la limita temperaturii nule sistemul are energia minimă posibilă, adică se află în starea fundamentală¹³, iar *potențialul chimic este egal cu energia Fermi* $\mu_0 = \varepsilon_F$.

La temperaturi pozitive foarte mici (adică $\beta \gg 1$), în virtutea continuității, funcția de distribuție Fermi - Dirac are o comportare apropiată de cea a funcției Heaviside, fiind ilustrată (pentru un potențial chimic fixat) în figura 9.1, alături de graficul funcției de distribuție corespunzătoare temperaturii nule.

3 b. *Limita clasică* se realizează în cazul când temperatura are valori mari ($\beta \approx 0$) și potențialului chimic are valori foarte negative ($\beta\mu \ll -1$); în aceste condiții exponențiala de la numitorul expresiei (9.9) este foarte mare, astfel încât funcția de distribuție Fermi - Dirac se aproximează prin

$$f^{(+)}(\varepsilon_\alpha; \beta, \beta\mu) \approx e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_\alpha},$$

care este funcția de distribuție uni-particulă clasică Maxwell - Boltzmann.

În figura 9.2 este reprezentată funcția de distribuție Fermi - Dirac pentru un potențial chimic negativ (porțiunea graficului corespunzătoare energiilor uni-particulă negative este reprezentată prin linii întrerupte).

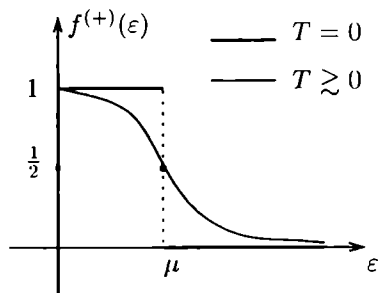


Figura 9.1: Funcția de distribuție Fermi - Dirac la temperaturi joase.

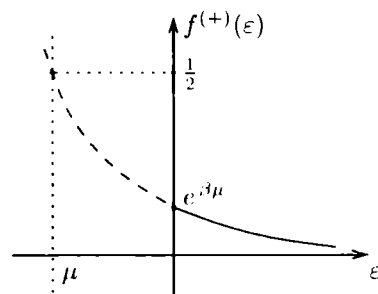


Figura 9.2: Funcția de distribuție Fermi - Dirac pentru un potențial chimic negativ.

¹³Conform principiului de excluziune, starea fundamentală a unui gaz fermionic ideal (care implică o energie minimă a sistemului) se realizează când toate stările uni-particulă cu energii mici sunt ocupate și toate stările uni-particulă cu energii mari sunt neocupate; în acest caz energia maximă a stărilor ocupate se numește *energia Fermi* și se notează ε_F . Pe de altă parte, o teoremă generală a mecanicii statistice prin care se demonstrează Principiul III al termodinamicii [vezi Capitolul 6] arată că, la limita temperaturilor nule, orice sistem macroscopic se află în starea fundamentală (care este o stare mixtă redusă la o stare pură).

b. Funcția de distribuție Bose - Einstein este definită prin expresia (9.7) cu semnul inferior, adică

$$f^{(-)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu) = \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_{\alpha} - \beta\mu)} - 1}. \quad (9.10)$$

În continuare se vor evidenția principalele proprietăți ale funcției de distribuție Bose - Einstein.

1. Din punct de vedere fizic, $f^{(-)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu)$ este *funcția de distribuție uni-particulă bosonică*, adică este media grand-canonică a numărului de ocupare pe o stare uni-particulă a gazului ideal bosonic

$$f^{(-)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu) = \langle n_{\alpha} \rangle.$$

2. Din punct de vedere matematic, $f^{(-)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu)$ este o funcție de energia uni-particulă ε_{α} și este dependentă de parametri intensivi β și $\beta\mu$.

Trebuie să se evidențieze că potențialul chimic trebuie să fie mai mic decât energia stării uni-particulă considerate $\mu < \varepsilon_{\alpha}$ (dacă energiile uni-particulă sunt nenegative, atunci potențialul chimic trebuie să fie negativ sau, la limită, nul).

Ca funcție de energia uni-particulă (considerând valori fixate pentru parametri) sunt importante următoarele proprietăți:

i. $f^{(-)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu)$ este o funcție monoton descrescătoare;

ii. valoarea maximă (care este divergentă, fiind deci o valoare virtuală) se obține pentru valoarea $\varepsilon_{\alpha} \rightarrow \mu$

$$f^{(-)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu) \xrightarrow[\varepsilon_{\alpha} \searrow \mu]{} \infty,$$

(dacă potențialul chimic este negativ, atunci divergența se produce în domeniul de valori nefizic, așa cum este ilustrat în figura 9.3);

iii. valoarea minimă este nulă (se obține la valori mari ale energiei)

$$f^{(-)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu) \xrightarrow[\varepsilon_{\alpha} \nearrow \infty]{} 0.$$

3. Din punct de vedere fizic sunt importante următoarele cazuri asimptotice (determinate de valorile parametrilor β și $\beta\mu$).

3 a. **Limita degenerată**, când temperatura este foarte coborâtă ($\beta \gg 1$) și potențialul chimic devine nul ($\mu = 0$). În aceste condiții funcția de distribuție Bose - Einstein devine

$$f^{(-)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu) \Big|_{\mu=0} = \begin{cases} \infty, & \varepsilon_{\alpha} = 0, \\ \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\alpha}} - 1} \xrightarrow[\beta \rightarrow \infty]{} 0, & \varepsilon_{\alpha} > 0. \end{cases}$$

Luând în considerare semnificația funcției de distribuție Bose - Einstein (ca medie grand-canonică a numerelor de ocupare pe stări uni-particulă), rezultatul precedent se interpretează astfel: starea fundamentală uni-particulă conține un număr infinit de particule¹⁴ și toate celelalte stări uni-particulă excitate conțin fiecare un număr infim de particule ($\langle n_{\alpha} \rangle \ll 1$), iar la limita temperaturii nule toate stările uni-particulă excitate devin neocupate, adică toate particulele sistemului se află în starea fundamentală uni-particulă. Această comportare a gazului ideal bosonic la valoare nulă a potențialului chimic implică faptul că *o fracție macroscopică de particule se află în starea fundamentală uni-particulă, iar toate stările uni-particulă excitate au ocupări microscopice* și fenomenul este numit *condensarea bosonică*¹⁵.

¹⁴Trebuie să se observe că sistemul, fiind în condiții grand-canonică, este în contact cu un rezervor termic și de particule, astfel încât acest sistem poate primi de la rezervor un număr arbitrar de particule.

¹⁵Condensarea bosonică va fi studiată în mod detaliat într-o secțiune ulterioară, în acest capitol. Trebuie de asemenea să se observe că transpunând rezultatele grand-canonică în limbaj canonic, când sistemul are un număr de particule constant (pe baza echivalenței la limita termodinamică) rezultă că în cazul condensării bosonice aproape toate particulele sistemului se află în starea fundamentală uni-particulă și toate celelalte stări uni-particulă conțin un număr foarte mic de particule.

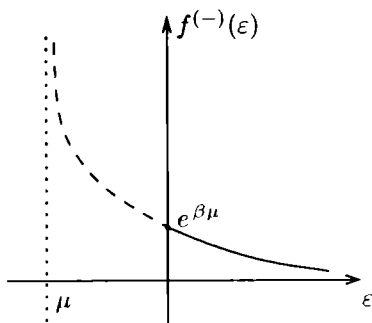


Figura 9.3: Funcția de distribuție Bose - Einstein pentru un potențial chimic negativ.

3 b. Limita clasică se realizează pentru valori mari ale temperaturii ($\beta \approx 0$) și valori foarte negative ale potențialului chimic ($\beta\mu \ll -1$); în aceste condiții exponențiala de la numitorul expresiei (9.10) este foarte mare, astfel încât funcția de distribuție Bose - Einstein se aproximează prin

$$f^{(-)}(\varepsilon_\alpha; \beta, \beta\mu) \approx e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_\alpha},$$

care este funcția de distribuție uni-particulă clasică Maxwell - Boltzmann.

În figura 9.3 este reprezentată funcția de distribuție Bose - Einstein pentru un potențial chimic negativ (porțiunea graficului corespunzătoare energiilor uni-particulă negative este reprezentată prin linii întrerupte).

c. Comparația între funcțiile de distribuție uni-particulă Fermi - Dirac și Bose - Einstein arată următoarele caracteristici.

i. La temperaturi joase (în condiții de degenerare) cele două tipuri de gaze au comportări foarte diferite, dar ambele se află în starea fundamentală (a sistemului total) când temperatura devine nulă:

– gazul fermionic are toate stările uni-particulă cu energii mici ($\varepsilon_\alpha < \varepsilon_F$) ocupate cu câte o singură particulă și toate stările cu energii mari sunt neocupate;

– gazul bosonic are toate particulele în starea fundamentală uni-particulă, iar toate celelalte stări sunt neocupate.

ii. La temperaturi mari și potențiale chimice foarte negative (la limita clasică) cele două tipuri de gaze se comportă la fel, funcțiile de distribuție uni-particulă devenind egale cu funcția clasică Maxwell - Boltzmann

$$f^{(\pm)}(\varepsilon_\alpha; \beta, \beta\mu) \approx e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_\alpha} \equiv f_{cl}(\varepsilon_\alpha; \beta, \beta\mu).$$

d. Verificarea Principiului III al termodinamicii se face cel mai simplu prin exprimarea entropiei cu ajutorul numerelor medii de ocupare $\langle n_\alpha \rangle$, deoarece se cunoaște comportarea acestor numere medii la limita temperaturii nule $T \rightarrow 0$, iar pe de altă parte, se elimină aparent variabilele grand-canonică. Pe baza expresiei (9.7) a numerelor medii de ocupare se exprimă exponențiala grand-canonică prin aceste numere medii

$$\langle n_\alpha \rangle = \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_\alpha - \beta\mu)} \pm 1} \implies e^{(\beta\varepsilon_\alpha - \beta\mu)} = \frac{1}{\langle n_\alpha \rangle \mp 1} = \frac{1 \mp \langle n_\alpha \rangle}{\langle n_\alpha \rangle};$$

atunci, substituind exponențiala grand-canonică în expresia entropiei (9.8), se obține

$$\begin{aligned} S &= k_B \sum_\alpha \left\{ \pm \ln \left[1 \pm e^{(-\beta\varepsilon_\alpha + \beta\mu)} \right] + \frac{\beta\varepsilon_\alpha - \beta\mu}{e^{(\beta\varepsilon_\alpha - \beta\mu)} \pm 1} \right\} \\ &= k_B \sum_\alpha \left\{ \pm \ln \left[1 \pm \frac{\langle n_\alpha \rangle}{1 \mp \langle n_\alpha \rangle} \right] + \langle n_\alpha \rangle \ln \left[\frac{1 \mp \langle n_\alpha \rangle}{\langle n_\alpha \rangle} \right] \right\} \\ &= k_B \sum_\alpha \left\{ \mp (1 \mp \langle n_\alpha \rangle) \ln (1 \mp \langle n_\alpha \rangle) - \langle n_\alpha \rangle \ln \langle n_\alpha \rangle \right\}. \end{aligned}$$

Cazul fermionic: numerele medii de ocupare tind către funcția treaptă Heaviside, când temperatura tinde la valoarea nulă ($T \rightarrow 0$) și potențialul chimic tinde către energia Fermi ($\mu \rightarrow \varepsilon_F$):

$$\langle n_\alpha \rangle \xrightarrow[\mu \rightarrow \varepsilon_F]{\beta \rightarrow \infty} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_\alpha) = \begin{cases} 1, & \text{pentru } \varepsilon_\alpha < \varepsilon_F, \\ 0, & \text{pentru } \varepsilon_\alpha > \varepsilon_F. \end{cases}$$

Datorită comportării diferite a numerelor medii de ocupare, suma pe stările uni-particulă trebuie separată în doi termeni corespunzători stărilor uni-particulă de energii mici ($\varepsilon_\alpha < \varepsilon_F$)

și respectiv a stărilor uni-particulă de energii mari ($\varepsilon_\alpha > \varepsilon_F$):

$$\begin{aligned} S &= k_B \sum_{\alpha} \left\{ - (1 - \langle n_{\alpha} \rangle) \ln (1 - \langle n_{\alpha} \rangle) - \langle n_{\alpha} \rangle \ln \langle n_{\alpha} \rangle \right\} \\ &= k_B \sum_{\substack{\alpha \\ (\varepsilon_{\alpha} < \varepsilon_F)}} \left\{ - (1 - \langle n_{\alpha} \rangle) \ln (1 - \langle n_{\alpha} \rangle) - \langle n_{\alpha} \rangle \ln \langle n_{\alpha} \rangle \right\} \\ &\quad + k_B \sum_{\substack{\alpha \\ (\varepsilon_{\alpha} > \varepsilon_F)}} \left\{ - (1 - \langle n_{\alpha} \rangle) \ln (1 - \langle n_{\alpha} \rangle) - \langle n_{\alpha} \rangle \ln \langle n_{\alpha} \rangle \right\}. \end{aligned}$$

În prima sumă $\langle n_{\alpha} \rangle \nearrow 1$ și $(1 - \langle n_{\alpha} \rangle) \searrow 0$; dar deoarece $x \ln x \rightarrow 0$, pentru $x \searrow 0$ sau $x \nearrow 1$, rezultă că fiecare termen din sumă tinde către valoarea nulă, astfel încât prima sumă tinde la zero. În a doua sumă $\langle n_{\alpha} \rangle \searrow 0$ și $(1 - \langle n_{\alpha} \rangle) \nearrow 1$; atunci, utilizând aceleași argumente ca la prima sumă, rezultă de asemenea că fiecare termen din această sumă tinde către valoarea nulă, astfel încât a doua sumă tinde la zero. În concluzie, s-a obținut că la limita temperaturii nule entropia gazului ideal fermionic tinde la valoarea nulă: $S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$.

Cazul bosonic: considerând că sistemul este din punct de vedere fizic în condiții canonice, cu numărul total de particule N (formalismul grand-canonice fiind utilizat numai ca un artificiu matematic), numărul mediu de particule pe starea fundamentală uni-particulă tinde să fie egal cu numărul total de particule și numerele medii de ocupare pe toate stările uni-particulă excitate tind către valori nule, când temperatura tinde la valoare nulă ($T \rightarrow 0$) și potențialul chimic tinde către valoare nulă ($\mu \rightarrow 0$):

$$\langle n_{\alpha} \rangle \xrightarrow[\mu \rightarrow 0]{\beta \rightarrow \infty} \begin{cases} N, & \text{pentru } \varepsilon_{\alpha} = 0, \\ 0, & \text{pentru } \varepsilon_{\alpha} > 0. \end{cases}$$

Datorită comportării diferite a numerelor medii de ocupare, suma pe stările uni-particulă trebuie separată în doi termeni corespunzători stării uni-particulă fundamentale și respectiv a stărilor uni-particulă excitate ($\varepsilon_{\alpha} > 0$):

$$\begin{aligned} S &= k_B \sum_{\alpha} \left\{ (1 + \langle n_{\alpha} \rangle) \ln (1 + \langle n_{\alpha} \rangle) - \langle n_{\alpha} \rangle \ln \langle n_{\alpha} \rangle \right\} \\ &= k_B \left\{ (1 + \langle n_0 \rangle) \ln (1 + \langle n_0 \rangle) - \langle n_0 \rangle \ln \langle n_0 \rangle \right\} \\ &\quad + k_B \sum_{\substack{\alpha \\ (\varepsilon_{\alpha} > 0)}} \left\{ (1 + \langle n_{\alpha} \rangle) \ln (1 + \langle n_{\alpha} \rangle) - \langle n_{\alpha} \rangle \ln \langle n_{\alpha} \rangle \right\}. \end{aligned}$$

În primul termen (corespunzător stării fundamentale uni-particulă) $\langle n_0 \rangle \nearrow N \gg 1$ și se poate aproxima prin $(1 + N) \ln(1 + N) - N \ln N$; dar deoarece se consideră că sistemul este macroscopic $N \gg 1$, rezultă că acesta este nul la limita termodinamică. În suma pe stările excitate $\langle n_{\alpha} \rangle \searrow 0$ și $(1 + \langle n_{\alpha} \rangle) \nearrow 1$, adică această sumă este de tipul celei de-a doua sume fermionice; atunci, utilizând aceleași argumente ca în cazul fermionic, rezultă de asemenea că fiecare termen din această sumă tinde către valoarea nulă, astfel încât întreaga sumă tinde la zero. În concluzie, s-a obținut că la limita temperaturii nule entropia gazului ideal bosonic tinde la valoarea nulă: $S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$.

Se observă că pentru gazele cuantice ideale se verifică Principiul III al termodinamicii (în condiții destul de generale).

9.1.5 Expresiile ecuațiilor de stare în forma integrală

În această secțiune se consideră un gaz cuantic ideal (fermionic sau bosonic), iar particulele componente au următoarele caracteristici:

translațiile sunt 3-dimensionale și nerelativiste, masa unei particule fiind m ;

numărul cuantic de spin este s , dar energia unei particule nu depinde de spin, ci are numai contribuția corespunzătoare mișcării de translație (adică nivelele de energie uni-particule au o degenerare de spin cu ordinul $g_s = 2s + 1$);

– particulele gazului efectuează mișcări de translație libere într-o incintă cubică care are latura L și volumul $V = L^3$ (alegerea incintei de formă cubică s-a făcut pentru simplificarea problemei matematice, dar la limita termodinamică trebuie să se obțină rezultate independente de forma acestei incinte).

Stările proprii uni-particulă sunt stări proprii ale energiei.

Hamiltonianul uni-particulă (definit în spațiul Hilbert al funcțiilor dependente de coordonata de poziție \mathbf{r} și coordonata de spin \mathbf{s} ale unei particule) este

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 \otimes \hat{\mathbf{I}}_s = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \otimes \hat{\mathbf{I}}_s ,$$

unde $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ este operatorul asociat impulsului particulei (care acționează numai asupra coordonatei de poziție \mathbf{r}), iar $\hat{\mathbf{I}}_s$ este operatorul unitate în subspațiul spinului particulei.

Ecuția cu valori proprii pentru energia unei particule este

$$\hat{H}_1 \psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{s}) ,$$

și soluția generală (fără condiții la limită) are următoarele caracteristici:

i. indicele stărilor proprii este cuplul constituit din vectorul de undă \mathbf{k} (corespunzător mișcării spațiale) și numărul cuantic al proiecției spinului σ (care este o variabilă discretă putând lua una din cele g_s valori ale setului $\{-s, -s + 1, \dots, s - 1, s\}$), astfel încât indicele stării proprii este: $\alpha = (\mathbf{k}, \sigma)$;

ii. valorile proprii ale energiei sunt dependente numai de modulul vectorului de undă (sunt degenerate în raport cu orientarea vectorului de undă și cu indicele de spin)

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} ;$$

iii. funcțiile proprii ale energiei sunt un produs dintre funcția proprie spațială $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ și un spinor $\chi_\sigma(\mathbf{s})$:

$$\psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot \chi_\sigma(\mathbf{s}) ,$$

unde funcția proprie spațială are forma generală (exprimată prin coordonatele cartesiene notate $x \equiv r_x, y \equiv r_y, z \equiv r_z$):

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv u_{k_x, k_y, k_z}(r_x, r_y, r_z) = \prod_{\gamma = x, y, z} (A_\gamma e^{ik_\gamma r_\gamma} + B_\gamma e^{-ik_\gamma r_\gamma}) ;$$

iv. condițiile la limită (pe frontiera domeniului spațial), împreună cu condiția de normare a funcției proprii, determină valorile vectorului de undă \mathbf{k} (cuantificarea vectorului de undă) și valorile constantelor $\{A_x, B_x; A_y, B_y; A_z, B_z\}$.

În continuare se vor alege în mod explicit condițiile la limită spațiale și se vor obține consecințele corespunzătoare.

1. Incintă cubică cu pereți reflectanți ideali este situația fizică definită la începutul acestei secțiuni; domeniul incintei este $\mathbb{D}_V = \{0 \leq r_\gamma \leq L\}_{\gamma=x,y,z}$, (adică se aleg axele sistemului de coordonate astfel încât să fie paralele cu laturile incintei), iar condițiile la limită spațiale impun ca funcția proprie să se anuleze pe frontiera domeniului specificat anterior Σ_V (se vor nota cu indicele "0" toate mărimile dependente de această alegere a condițiilor limită spațiale):

$$u_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r} \in \Sigma_V} = 0 .$$

Atunci apar următoarele consecințe:

i. componentele vectorului de undă sunt multipli întregi și pozitivi ai mărimii π/L :

$$k_\gamma^0 = \frac{\pi}{L} l_\gamma , \quad l_\gamma = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (\gamma = x, y, z) ;$$

ii. valorile proprii ale energiei (obținute prin substituirea valorilor anterioare ale componentelor vectorului de undă în expresia generală) sunt:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} [(k_x^0)^2 + (k_y^0)^2 + (k_z^0)^2] = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2);$$

iii. funcția proprie spațială este

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r}) &= \sqrt{\frac{8}{V}} \sin(k_x^0 r_x) \sin(k_y^0 r_y) \sin(k_z^0 r_z) \\ &= \sqrt{\frac{8}{V}} \sin\left(\frac{\pi l_x}{L} r_x\right) \sin\left(\frac{\pi l_y}{L} r_y\right) \sin\left(\frac{\pi l_z}{L} r_z\right). \end{aligned}$$

Trebuie să se observe că soluția precedentă este destul de complicată din punct de vedere matematic, astfel încât este dificil de manipulat; în plus, această soluție are dezavantajul că funcțiile proprii ale energiei nu sunt în același timp funcții proprii ale impulsului (deși operatorii corespunzători comută când nu se specifică condițiile la limită).

2. Incintă cubică cu condiții periodice este o situație idealizată, convenabilă din punct de vedere matematic. Datorită faptului că sistemele macroscopice au dimensiuni extrem de mari la scară microscopică, condițiile la limită trebuie să aibă o influență neglijabilă asupra mărimilor obținute după efectuarea limitei termodinamice; ca urmare, se vor înlocui condițiile la limită fizice (adică cele care corespund la o incintă cu pereți reflectanți ideali, discutate anterior) cu alte condiții la limită care să producă rezultate mai simple și care să asigure că funcțiile proprii ale energiei sunt în același timp funcții proprii ale impulsului. Utilizând un cub fictiv cu latura L (care simulează incinta reală) și alegând axele de coordonate să fie paralele cu laturile cubului se impune condiția ca partea spațială a funcției proprii a energiei să aibă valori egale pe fețele opuse ale cubului¹⁶

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + L \boldsymbol{\epsilon}_\gamma) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

unde $\boldsymbol{\epsilon}_\gamma$ ($\gamma = x, y, z$) este unul dintre cei trei versori ai axelor de coordonate; condiția precedentă se poate exprima în mod explicit în coordonate cartesiene astfel:

$$\begin{cases} u_{k_x, k_y, k_z}(x + L, y, z) = u_{k_x, k_y, k_z}(x, y, z), \\ u_{k_x, k_y, k_z}(x, y + L, z) = u_{k_x, k_y, k_z}(x, y, z), \\ u_{k_x, k_y, k_z}(x, y, z + L) = u_{k_x, k_y, k_z}(x, y, z). \end{cases}$$

Pentru a determina funcțiile proprii ale energiei care satisfac condiția de periodicitate se utilizează (ca test) funcțiile proprii ale impulsului (fără condiții la limită)

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

adică soluții de tip *unde plane*¹⁷: trebuie să se remarce faptul că soluția corespunzătoare condiției de periodicitate $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ este esențial diferită de soluția corespunzătoare condițiilor la limită pentru pereți reflectanți ideali $u_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{r})$.

Dacă se impune condiția de periodicitate soluției de tip undă plană, se obține ecuația

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + L \boldsymbol{\epsilon}_\gamma)} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\gamma = x, y, z),$$

¹⁶Acest tip de condiții periodice au fost aplicate pentru prima dată de către Max Born și Theodor von Kármán pentru unde elastice dintr-un solid cristalin și au fost numite *condiții de ciclicitate*. Trebuie să se observe că, din motive de simplitate, în textul principal se utilizează o formă mai generală a condițiilor de ciclicitate, anume vectorul de poziție \mathbf{r} este considerat în interiorul cubului (nu neapărat pe frontieră) – ceea ce ar implica o repetare periodică a cubului inițial în spațiul înfinit.

¹⁷Aceste soluții se obțin din soluția generală prin alegerea constantelor $B_x = B_y = B_z = 0$, iar produsul constantelor A_x, A_y și A_z definește o singură constantă, care se determină prin condiția de normare; pe de altă parte, se observă că valorile proprii ale impulsului sunt $\mathbf{p}_{\mathbf{k}} = \hbar \mathbf{k}$.

care are soluția

$$\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_\gamma L \equiv k_\gamma L = 2\pi l_\gamma \quad \Rightarrow \quad k_\gamma = \frac{2\pi}{L} l_\gamma, \quad (l_\gamma = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm\infty; \gamma = x, y, z).$$

Rezultatul anterior arată că funcțiile proprii ale impulsului, de tip unde plane, satisfac ecuația cu valori proprii a energiei și condiția de periodicitate, astfel că soluția problemei cu valori proprii a energiei este în acest caz

$$\begin{cases} \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \\ \psi_{\mathbf{k}, \sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} \chi_\sigma(\mathbf{s}) \end{cases} \quad k_\gamma = \frac{2\pi}{L} l_\gamma, \quad (l_\gamma = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm\infty; \gamma = x, y, z).$$

3. Comparația între rezultatele corespunzătoare celor două condiții la limită arată următoarele caracteristici ale celor două tipuri de soluții ale ecuației cu valori proprii pentru energia uni-particulă:

spectrele valorilor proprii și expresiile funcțiilor proprii sunt diferite pentru cele două tipuri de soluții, dar ar trebui ca ambele tipuri de soluții să producă la limita termodinamică rezultate identice¹⁸;

soluția obținută utilizând condiția de periodicitate este mai simplă din punct de vedere matematic¹⁹ și mai convenabilă din punct de vedere fizic (pentru că stările proprii ale energiei sunt în același timp stări proprii ale impulsului).

Din comparația anterioară rezultă că pentru studiul gazelor cuantice ideale prin metodele mecanicii statistice este mai avantajos să se utilizeze soluția obținută cu ajutorul condiției de periodicitate (ceea ce se va face în continuare).

Relația de transformare a sumelor după stările uni-particulă în integrale se obține pe baza relațiilor de cuantificare ale componentelor vectorului de undă. Astfel, în cazul condiției de periodicitate, cele trei componente ale vectorului de undă se exprimă prin numere întregi

$$k_\gamma = \frac{2\pi}{L} l_\gamma, \quad (l_\gamma \in \mathbb{Z}),$$

de unde rezultă că variația elementară a unei componente (care corespunde la variația numărului întreg cu o unitate) devine infimă la limita termodinamică (când dimensiunile incintei cresc la infinit $L \rightarrow \infty$)

$$\Delta k_\gamma = \frac{2\pi}{L} \xrightarrow{LT} 0,$$

adică, la limita termodinamică, vectorul de undă are un spectru cuasi-continuu.

Atunci, variația 3-dimensională a vectorului de undă este

$$\Delta^3 \mathbf{k} \equiv \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V} \xrightarrow{LT} 0.$$

Dacă se consideră o funcție $F(\mathbf{k})$ finită, pe baza rezultatelor anterioare, se poate transforma suma după valorile componentelor vectorului de undă \mathbf{k} în integrală 3-dimensională

$$\sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \equiv \sum_{k_x, k_y, k_z} F(k_x, k_y, k_z) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{k}} \Delta^3 \mathbf{k} F(\mathbf{k}) \stackrel{LT}{=} \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{k} F(\mathbf{k}),$$

¹⁸Se va arăta ulterior, în această secțiune, că ambele tipuri de soluții conduc, în limită termodinamică, la ecuații de stare identice.

¹⁹În cazul soluției corespunzătoare incintei cu pereți ideali componentele vectorului de undă se exprimă numai prin numere întregi nenegative, iar în cazul soluției corespunzătoare condiției de periodicitate componentele vectorului de undă se exprimă prin numere întregi arbitrare (pozitive, negative sau nulă); ca urmare, a doua soluție este mai simetrică și mai facil de manipulat.

unde ultima egalitate se obține observând că suma precedentă, la limita termodinamică, devine o integrală Riemann (3-dimensională)²⁰.

Cu ajutorul rezultatelor anterioare se poate transforma suma după stările proprii uni-particulă ale unei funcții finite și dependente de energia proprie uni-particulă $\mathcal{F}(\varepsilon_\alpha) \equiv \mathcal{F}(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ într-o integrală 3-dimensională în raport cu vectorul de undă

$$\sum_{\alpha} \mathcal{F}(\varepsilon_{\alpha}) = \sum_{\sigma=-s}^s \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{F}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \stackrel{\text{LT}}{=} (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{k} \mathcal{F}(\varepsilon_{\mathbf{k}}),$$

unde sumarea după indicele de spin produce gradul de degenerare $g_s = (2s+1)$, datorită faptului că energiile proprii uni-particule sunt independente de spin. În continuare, observând că energiile proprii uni-particulă depind numai de modulul vectorului de undă [$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / (2m)$], se efectuează integrala în coordonate sferice [$\mathbf{k} = (k, \theta_{\mathbf{k}}, \varphi_{\mathbf{k}})$], astfel că integralele unghiulare sunt banale și rămâne numai integrala după modulul vectorului de undă:

$$\iiint_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{k} \mathcal{F}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \int_0^{\infty} dk k^2 \int_0^{\pi} d\theta_{\mathbf{k}} \int_0^{2\pi} d\varphi_{\mathbf{k}} \mathcal{F}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = 4\pi \int_0^{\infty} dk k^2 \mathcal{F}(\varepsilon_{\mathbf{k}}).$$

În ultima integrală se efectuează schimbarea de variabilă de la modulul vectorului de undă la energia uni-particulă

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \implies \begin{cases} k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \varepsilon^{1/2} \\ dk = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon \end{cases}$$

astfel că integrala precedentă devine

$$\iiint_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{k} \mathcal{F}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = 4\pi \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \mathcal{F}(\varepsilon).$$

Reunind rezultatele precedente se obține *relația de transformare a sumelor după stări proprii*

²⁰În cazul condiției pentru incinta cu pereți ideali, cele trei componente ale vectorului de undă se exprimă prin numere întregi pozitive

$$k_{\gamma}^0 = \frac{\pi}{L} l_{\gamma}, \quad (l_{\gamma} = 0, 1, 2, \dots, \infty),$$

de unde rezultă că variația elementară a unei componente (care corespunde la variația numărului întreg cu o unitate) devine infimă la limita termodinamică (când dimensiunile incintei cresc la infinit $L \rightarrow \infty$)

$$\Delta k_{\gamma}^0 = \frac{\pi}{L} \xrightarrow{\text{LT}} 0, \quad (\gamma = x, y, z),$$

adică, la limita termodinamică, vectorul de undă are un spectru cuasi-continuu (analog cazului când se utilizează condiții periodice).

Atunci, variația 3-dimensională a vectorului de de undă este

$$\Delta^3 \mathbf{k}^0 \equiv \Delta k_x^0 \Delta k_y^0 \Delta k_z^0 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^3 = \frac{\pi^3}{V} \xrightarrow{\text{LT}} 0.$$

Dacă se consideră o funcție $F(\mathbf{k})$ finită și pară (față de cele trei componente ale vectorului de undă), pe baza rezultatelor anterioare, se poate transforma suma după valorile componentelor vectorului de undă \mathbf{k}^0 în integrală 3-dimensională

$$\sum_{\mathbf{k}^0} F(\mathbf{k}^0) = \frac{V}{\pi^3} \sum_{\mathbf{k}^0} \Delta^3 \mathbf{k}^0 F(\mathbf{k}^0) \stackrel{\text{LT}}{=} \frac{V}{\pi^3} \iiint_{\mathbf{R}_+^3} d^3\mathbf{k}^0 F(\mathbf{k}^0) = \frac{V}{\pi^3} \frac{1}{2^3} \iiint_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{k}^0 F(\mathbf{k}^0),$$

unde ultima egalitate se obține observând că pentru o funcție pară integrala pe semiaxa reală pozitivă este egală cu jumătate din integrala pe întreaga axă reală.

Se observă că s-a obținut o relație de transformare identică cu cea corespunzătoare condiției de periodicitate (care este discutată în textul principal); astfel s-a arătat că cele două tipuri de soluții (bazate pe condiția incintei cu pereți ideali și pe condiția de periodicitate) produc relații identice de transformare a sumelor după stări uni-particulă în integrale după componentele vectorului de undă.

uni-particulă în integrale după energia uni-particulă²¹

$$\sum_{\alpha} \mathcal{F}(\varepsilon_{\alpha}) \stackrel{\text{LT}}{=} V \frac{2s+1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \mathcal{F}(\varepsilon) \equiv V \mathcal{A} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \mathcal{F}(\varepsilon), \quad (9.11)$$

unde $\mathcal{A} \equiv \frac{2s+1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ este o constantă dependentă numai de masa și spinul particulelor.

Ecuțiile de stare în forma integrală (la limita termodinamică) se obțin considerând că sistemul studiat este un gaz ideal fermionic sau un gaz ideal bosonic în absența fenomenului de condensare bosonică, astfel încât ecuațiile de stare au expresiile (9.6):

$$\mathcal{U} \stackrel{\text{LT}}{=} \sum_{\alpha} \frac{\varepsilon_{\alpha}}{e^{(\beta\varepsilon_{\alpha}-\beta\mu)} \pm 1} = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} f^{(\pm)}(\varepsilon; \beta, \beta\mu), \quad (9.12a)$$

$$\langle N \rangle \stackrel{\text{LT}}{=} \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_{\alpha}-\beta\mu)} \pm 1} = \sum_{\alpha} f^{(\pm)}(\varepsilon; \beta, \beta\mu), \quad (9.12b)$$

$$\beta\mathfrak{P} \stackrel{\text{LT}}{=} \frac{\pm 1}{V} \sum_{\alpha} \ln \left[1 \pm e^{(-\beta\varepsilon_{\alpha}+\beta\mu)} \right] = \frac{1}{V} \frac{\Upsilon}{k_B}. \quad (9.12c)$$

Utilizând formula de transformare (9.11) se vor rescrie ecuațiile de stare anterioare ca integrale după energii²².

Pentru exprimarea compactă a ecuațiilor de stare la limita termodinamică se introduc *integralele fermionice și bosonice*

$$J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) \equiv \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{\nu}}{e^{(\beta\varepsilon-\beta\mu)} \pm 1} = \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{\nu} f^{(\pm)}(\varepsilon; \beta, \beta\mu), \quad (9.13)$$

unde semnul superior "+" este pentru cazul fermionic, iar semnul inferior "-" este pentru cazul bosonic; de asemenea, $f^{(\pm)}(\varepsilon; \beta, \beta\mu)$ este funcția de distribuție uni-particulă Fermi - Dirac, respectiv Bose - Einstein. În Secțiunea A.10 din Anexa A sunt prezentate principalele proprietăți matematice ale integralelor fermionice și bosonice, astfel încât în acest capitol se vor utiliza în mod direct proprietățile necesare ale acestor integrale.

a. Energia internă se obține prin transformarea expresiei (9.12a) în integrală, utilizând formula (9.11), iar apoi exprimând rezultatul cu ajutorul integralei fermionice (respectiv bosonice) de indice 3/2 și cu constanta \mathcal{A} :

$$\begin{aligned} \mathcal{U} &= \sum_{\alpha} \frac{\varepsilon_{\alpha}}{e^{(\beta\varepsilon_{\alpha}-\beta\mu)} \pm 1} \stackrel{\text{LT}}{=} V \frac{2s+1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{(\beta\varepsilon-\beta\mu)} \pm 1} \\ &= V \mathcal{A} J_{3/2}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu). \end{aligned} \quad (9.14a)$$

b. Numărul mediu de particule se obține în mod similar, dar apare integrala fermionică (respectiv bosonică) de ordinul 1/2:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_{\alpha} \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_{\alpha}-\beta\mu)} \pm 1} \stackrel{\text{LT}}{=} V \frac{2s+1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{(\beta\varepsilon-\beta\mu)} \pm 1} \\ &= V \mathcal{A} J_{1/2}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu). \end{aligned} \quad (9.14b)$$

²¹ Rezultatul este valabil numai pentru cazul când gazul considerat este constituit din particule (fermioni sau bosoni) care au translații 3-dimensionale nerelativiste și energiile uni-particulă sunt independente de spin. Dacă spectrul de energii uni-particulă este modificat, sau dacă translațiile sunt uni-dimensionale, respectiv bi-dimensionale, atunci raționamentele sunt similare dar relația de transformare a sumelor în integrale este diferită.

²² Trebuie să se remarce că aceste rezultate sunt valabile numai pentru fermioni (în orice situație) și pentru bosoni necondensați, deoarece formula de transformare (9.11) este valabilă numai dacă sumandul este o funcție finită. În cazul condensării bosonice (care va fi prezentată ulterior în acest capitol) termenul corespunzător stării fundamentale uni-particulă este divergent, astfel încât formula de transformare se aplică numai pentru stările uni-particulă excitate, iar contribuția stării fundamentale la ecuațiile de stare trebuie dedusă prin metode speciale.

c. Presiunea se exprimă în mod direct [prin simpla aplicare a formulei de transformare (9.11) relației (9.12c)] în forma inițială printr-o integrală mai complicată:

$$\beta \mathfrak{P} = \frac{\pm 1}{V} \sum_{\alpha} \ln \left[1 \pm e^{(-\beta \epsilon_{\alpha} + \beta \mu)} \right] \stackrel{\text{LT}}{=} \frac{\pm 1}{V} V \frac{2s+1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln \left[1 \pm e^{(-\beta \epsilon_{\alpha} + \beta \mu)} \right].$$

Integrala se transformă convenabil prin utilizarea metodei de integrare prin părți

$$\begin{cases} u = \ln \left[1 \pm e^{(-\beta \epsilon_{\alpha} + \beta \mu)} \right] \\ dv = \epsilon^{1/2} d\epsilon \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} du = \frac{-\beta d\epsilon}{e^{(\beta \epsilon - \beta \mu)} \pm 1} \\ v = \frac{2}{3} \epsilon^{3/2} \end{cases}$$

astfel încât se obține

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{1/2} \ln \left[1 \pm e^{(-\beta \epsilon_{\alpha} + \beta \mu)} \right] &= \frac{2}{3} \epsilon^{3/2} \ln \left[1 \pm e^{(-\beta \epsilon_{\alpha} + \beta \mu)} \right] \Big|_{\epsilon=0}^{\epsilon=\infty} \pm \frac{2}{3} \beta \int_0^{\infty} d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{(\beta \epsilon - \beta \mu)} \pm 1} \\ &= \pm \frac{2}{3} \beta J_{3/2}^{(\pm)}(\beta, \beta \mu), \end{aligned}$$

deoarece primul termen este nul la ambele limite, iar a doilea termen este integrala fermionică (respectiv bosonică) de indice 3/2.

Atunci, reunind rezultatele precedente și utilizând constanta \mathcal{A} , pentru concizia exprimării, se obține:

$$\mathfrak{P} = \frac{2}{3} \frac{2s+1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} J_{3/2}^{(\pm)}(\beta, \beta \mu) = \frac{2}{3} \mathcal{A} J_{3/2}^{(\pm)}(\beta, \beta \mu). \quad (9.14c)$$

Concluzii asupra ecuațiilor termodinamice de stare ale gazelor cuantice ideale, obținute pe baza rezultatelor anterioare.

i. Aceste ecuații de stare sunt valabile în următoarele condiții:

particulele sistemului sunt nerelativiste și efectuează translații 3-dimensionale, spectrul energiilor uni-particulă este independent de spin,

particulele sistemului sunt fermioni sau bosoni, dar în cazul bosonic se exclude situația când gazul este condensat,

se consideră efectuată limita termodinamică.

ii. Pentru a obține comportarea termodinamică a sistemului (gaz cuantic ideal) sunt necesare ecuațiile de stare pentru densitatea volumică de particule $n \equiv \langle N \rangle / V$ și pentru presiune \mathfrak{P} , care în conformitate cu relațiile (9.14b) și (9.14c) au expresiile

$$n(\beta, \beta \mu) = \mathcal{A} J_{1/2}^{(\pm)}(\beta, \beta \mu), \quad (9.15a)$$

$$\mathfrak{P}(\beta, \beta \mu) = \frac{2}{3} \mathcal{A} J_{3/2}^{(\pm)}(\beta, \beta \mu); \quad (9.15b)$$

adică aceste ecuații se exprimă prin integrale fermionice (respectiv bosonice) de indici semi-întregi 1/2 și 3/2, iar constantele specifice particulelor sistemului (dependente de masă și spin)

se condensează în constanta globală $\mathcal{A} \equiv \frac{2s+1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$

iii. Celelalte ecuații de stare (grand-canonic) ale gazelor cuantice ideale (care satisfac condițiile de valabilitate specificate anterior) se deduc din primele două ecuații, conform următoarelor raționamente:

din compararea expresiilor energiei interne (9.14a) și ale presiunii (9.14c) rezultă relația

$$\mathcal{U} = \frac{3}{2} \mathfrak{P} V, \quad (9.15c)$$

care este valabilă independent de natura gazului (fermionic sau bosonic)²³;

– potențialul termodinamic grand-canonice entropic (adică funcția Krammers) se obține direct din relația generală termodinamică (9.6b) [care este o consecință directă a proprietății de omogenitate matematică a potențialului], adică

$$\frac{\Upsilon}{k_B} = \beta \mathfrak{P} V ; \quad (9.15d)$$

— entropia se obține din relația generală, care pe baza rezultatelor precedente, devine

$$S = k_B \left(\frac{\Upsilon}{k_B} + \beta U - \beta \mu \langle N \rangle \right) = k_B \left(\frac{5}{2} \mathfrak{P} - \mu n \right) \beta V . \quad (9.15e)$$

iv. Ecuațiile de stare anterioare corespund reprezentării termodinamice grand-canonice (variabilele utilizate sunt temperatura, potențialul chimic și volumul), dar această reprezentare este dezavantajoasă din punct de vedere fizic (condițiile fizice naturale implică cunoașterea temperaturii, a numărului de particule și a volumului, ceea ce corespunde la reprezentarea termodinamică canonică). De fapt, s-a utilizat formalismul grand-canonice numai din motive de ordin matematic (efectuarea sumei de stare prin sumarea peste toate seturile de numere de ocupare pe stări uni-particulă, fără restricții): de aceea este necesar să se transforme ecuațiile termodinamice de stare anterioare (grand-canonice) în formă canonică, prin eliminarea potențialului chimic. În mod explicit, transformarea ecuațiilor în formă canonică implică inversarea ecuației grand-canonice a densității de particule $n(\beta, \beta\mu)$ în raport cu potențialul chimic, obținându-se expresia potențialului chimic ca funcție de temperatură și de densitatea de particule $\mu(\beta, n)$.

Totuși, în Secțiunea A.10 din Anexa A, unde sunt prezentate principalele proprietăți ale integralelor fermionice și bosonice, se arată că integralele cu indice semi-întreg (în cazul studiat sunt importante numai primele două valori semi-întregi ale indicelui $\nu = 1/2, 3/2$) nu pot fi exprimate analitic cu ajutorul unui număr finit de funcții elementare decât la limita potențialului chimic nul $\mu = 0$, iar pe de altă parte, aceste integrale se pot exprima aproximativ în anumite cazuri asimptotice.

Ca urmare, în secțiunile următoare se vor obține ecuațiile canonice de stare, prin metode aproximative pentru următoarele cazuri asimptotice:

– cazul nedegenerat (limita cuasi-clasică), când potențialul chimic este foarte negativ, atât pentru gazul fermionic, cât și pentru gazul bosonic;

– cazul puternic degenerat (limita puternic cuantică), când gazul fermionic are potențial chimic pozitiv, iar gazul bosonic are potențial chimic nul.

9.2 Limita cuasi-clasică a gazelor cuantice ideale (cazul nedegenerat)

Definiție: limita cuasi-clasică (numită de asemenea “cazul nedegenerat”) se definește prin valori foarte mari și negative ale potențialului chimic entropic, adică valori foarte mici ale fugacității (deoarece, așa cum s-a arătat anterior, în aceste condiții funcțiile de distribuție uni-particulă Fermi - Dirac sau Bose - Einstein se aproximează prin funcția de distribuție uni-particulă clasică Maxwell - Boltzmann)

$$\beta\mu \ll -1 \quad \iff \quad \zeta \equiv e^{\beta\mu} \ll 1 .$$

²³Coeeficientul numeric 3/2 este dependent de dimensionalitatea gazului (în cazul de față gazul este 3-dimensional) și de tipul spectrului de energii uni-particulă (în cazul de față spectrul de energii uni-particulă este pătratic $\epsilon_k \sim k^2$); dacă se consideră un caz mai general, adică gazul este cu dimensiunea spațială d și are un spectru de energii uni-particulă de tip putere $\epsilon_k = ak^l$ (fiind în continuare independent de spin), atunci se obține $U = (d/l)\mathfrak{P}V$. În cazul mai general, când spectrul de energii uni-particulă este arbitrar (adică nu mai este de tip putere și energiile uni-particulă sunt dependente de spin) relația dintre energia internă și presiune poate fi complicată.

Exprimarea ecuațiilor de stare prin serii Dirichlet - Riemann. Funcția Dirichlet - Riemann de indice ν este prin definiție seria de puteri care are drept coeficienți termenii seriei Riemann, adică²⁴: $\psi_\nu(\zeta) \equiv \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\zeta^p}{p^\nu}$.

În Secțiunea A.10 din Anexa A se arată că pentru valori negative ale potențialului chimic ($\beta\mu < 0$) integralele fermionice și integralele bosonice se exprimă cu ajutorul funcțiilor Dirichlet - Riemann având ca argument fugacitatea²⁵

$$J_\nu^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = \frac{\mp \Gamma(\nu + 1)}{\beta^{\nu+1}} \psi_{\nu+1}(\mp e^{\beta\mu}) = \frac{\Gamma(\nu + 1)}{\beta^{\nu+1}} \sum_{l=1}^{\infty} (\mp 1)^{l+1} \frac{(e^{\beta\mu})^l}{l^{\nu+1}}. \quad (9.16)$$

Pe baza rezultatului precedent ecuațiile de stare grand-canonice principale ale gazului cuantic ideal, adică expresiile densității de particule și ale presiunii ca funcții de inversul temperaturii și de fugacitate, (9.15a) - (9.15b), se rescriu în forma

$$\begin{aligned} n(\beta, \zeta) &= \mathcal{A} J_{1/2}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = \mathcal{A} \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\beta^{3/2}} (\mp 1) \psi_{3/2}(\mp \zeta) = \mathcal{A} \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\beta^{3/2}} \sum_{l=1}^{\infty} (\mp 1)^{l+1} \frac{\zeta^l}{l^{3/2}}, \\ \mathfrak{P}(\beta, \zeta) &= \frac{2}{3} \mathcal{A} J_{3/2}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = \frac{2}{3} \mathcal{A} \frac{\Gamma(\frac{5}{2})}{\beta^{5/2}} (\mp 1) \psi_{5/2}(\mp \zeta) = \frac{2}{3} \mathcal{A} \frac{\Gamma(\frac{5}{2})}{\beta^{5/2}} \sum_{l=1}^{\infty} (\mp 1)^{l+1} \frac{\zeta^l}{l^{5/2}}. \end{aligned}$$

Pentru simplificarea operațiilor ulterioare, expresiile ecuațiilor de stare precedente se prelucrează în modul următor:

i. Se introduce *lungimea de undă termică* λ , definită prin formula $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m}} \beta$, se

explicitază constanta $\mathcal{A} = \frac{g_s}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$ și se utilizează proprietăți elementare ale funcțiilor

Gamma Euler $\Gamma(\frac{3}{2}) = \sqrt{\pi}/2$, $\Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3}{2} \Gamma(\frac{3}{2})$; atunci mărimile din fața seriilor ecuațiilor de stare anterioare devin

$$\begin{aligned} \mathcal{A} \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\beta^{3/2}} &= \frac{g_s}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}/2}{\beta^{3/2}} = g_s \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \equiv \frac{g_s}{\lambda^3}, \\ \frac{2}{3} \mathcal{A} \frac{\Gamma(\frac{5}{2})}{\beta^{5/2}} &= \frac{2}{3} \mathcal{A} \frac{\frac{3}{2} \Gamma(\frac{3}{2})}{\beta^{3/2} \cdot \beta} = \frac{g_s}{\lambda^3} \frac{1}{\beta}. \end{aligned}$$

ii. Se introduce mărimea $\gamma \equiv \frac{\lambda^3 n}{g_s}$ care este dependentă numai de temperatură și de densitate și care va fi numită *parametrul de clasicitate*²⁶.

Cu ajutorul notațiilor precedente ecuațiile de stare ale densității de particule și presiunii devin

$$\gamma(\zeta) = \sum_{l=1}^{\infty} (\mp 1)^{l+1} \frac{\zeta^l}{l^{3/2}}, \quad (9.17a)$$

$$\gamma \frac{\beta \mathfrak{P}}{n} = \sum_{l=1}^{\infty} (\mp 1)^{l+1} \frac{\zeta^l}{l^{5/2}}. \quad (9.17b)$$

Trebuie remarcat că seriile precedente sunt convergente dacă fugacitatea este subunitară $\zeta < 1$, ceea ce s-a presupus în mod explicit anterior. Din relația (9.17a) se observă că problema eliminării fugacității din ecuațiile de stare implică inversarea seriei de puteri $\gamma(\zeta)$.

²⁴În Secțiunea A.9 din Anexa A sunt prezentate principalele proprietăți matematice ale funcțiilor Dirichlet - Riemann.

²⁵A se vedea relația (A.42) din Anexa A.

²⁶Se va arăta ulterior în această secțiune că la valori mici ale mărimii γ sistemul se comportă aproape ca un gaz ideal clasic.

Inversarea seriei de puteri se face după metoda iterativă standard din analiza matematică; astfel, seria (9.17a) explicitată până în ordinul 3 este

$$\gamma(\zeta) = \zeta \mp \frac{\zeta^2}{2^{3/2}} + \frac{\zeta^3}{3^{3/2}} \mp \dots$$

și inversa acestei serii este de asemenea o serie de puteri a parametrului de clasicitate de forma

$$\zeta(\gamma) = \sum_{r=1}^{\infty} a_r \gamma^r .$$

Asupra seriei inverse trebuie evidențiate următoarele observații:

i. datorită faptului că seria inițială nu conține termenul de ordinul 0 [ceea ce implică $\gamma(\zeta = 0) = 0$], rezultă că seria inversă nu are termenul de ordinul 0 [astfel $\zeta(\gamma = 0) = 0$];

ii. setul coeficienților seriei inverse $\{a_r\}_{r=0,1,\dots}$ se determină astfel:

– se substituie seria inversă $\zeta(\gamma)$ în seria inițială $\gamma(\zeta)$,

– după regruparea termenilor, se egalează coeficienții termenilor care corespund la puteri egale ale fugacității ζ^n , obținându-se un sistem de ecuații algebrice pentru coeficienții seriei inverse,

– sistemul de ecuații algebrice se rezolvă în mod iterativ, adică din prima ecuație (pentru termenii de ordinul 1) se determină coeficientul a_1 , apoi din a doua ecuație (corespunzătoare termenilor de ordinul 2) se obține coeficientul a_2 , după utilizarea expresiei lui a_1 (determinate anterior), iar în continuare se repetă procedura pentru coeficienții de ordin superior (coeficientul a_n rezultă din ecuația de ordinul "n" în care se substituie expresiile coeficienților de ordine inferioare, care au fost determinate anterior);

iii. în cazul limitei clasice fugacitatea are valori foarte mici ($\zeta \ll 1$) și conform relației (9.17a) parametrul de clasicitate este de asemenea foarte mic ($\gamma \ll 1$); în consecință, seriile discutate sunt rapid convergente și este suficientă efectuarea aproximației de ordin inferior (adică de ordinul 2)²⁷.

Pe baza discuției anterioare, în aproximația de ordinul 2, seria inversă este

$$\zeta(\gamma) = a_1 \gamma + a_2 \gamma^2 + \mathcal{O}(\gamma^3) .$$

Prin substituirea seriei $\zeta(\gamma)$, aproximată în ordinul 2, în seria $\gamma(\zeta)$ (deasemenia exprimată în ordinul 2), urmată de regruparea termenilor²⁸, se obține

$$\begin{aligned} \gamma &= [a_1 \gamma + a_2 \gamma^2 + \mathcal{O}(\gamma^3)] \mp \frac{1}{2^{3/2}} [a_1 \gamma + a_2 \gamma^2 + \mathcal{O}(\gamma^3)]^2 + \mathcal{O}(\gamma^3) \\ &= a_1 \gamma + \left(a_2 \mp \frac{1}{2^{3/2}} a_1^2 \right) \gamma^2 + \mathcal{O}(\gamma^3) . \end{aligned}$$

Ca urmare, prin egalarea coeficienților care corespund la aceleași puteri ale lui γ (în aproximația de ordinul 2 sunt utilizați numai primii doi termeni din serie), rezultă

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 = 1 , \\ a_2 \mp \frac{1}{2^{3/2}} a_1^2 = 0 \end{array} \right. \implies a_2 = \pm \frac{1}{2^{3/2}} ,$$

iar seria fugacității (exprimată în termeni de puteri ale parametrului de clasicitate), în aproximația de ordinul 2, este

$$\zeta(\gamma) = \gamma \pm \frac{1}{2^{3/2}} \gamma^2 + \mathcal{O}(\gamma^3) . \quad (9.18)$$

²⁷Se pot determina soluțiile corespunzătoare oricărui ordin de aproximare, dar calculele pentru ordinele superioare ($n > 2$) sunt mult mai complexe și rezultatele nu aduc elemente calitative suplimentare; alegerea aproximației de ordinul 2 corespunde la determinarea corecției cuantice de ordin minim la rezultatele clasice.

²⁸Dacă se lucrează în mod sistematic în aproximația de ordinul 2, atunci sunt valabile următoarele rezultate:

i. $[a_1 \gamma + a_2 \gamma^2 + \mathcal{O}(\gamma^3)]^2 = a_1^2 \gamma^2 + \mathcal{O}(\gamma^3)$,

ii. $[a_1 \gamma + a_2 \gamma^2 + \mathcal{O}(\gamma^3)]^n = \mathcal{O}(\gamma^n)$, pentru $n \geq 3$.

Ecuția presiunii se obține prin substituirea fugacității din seria (9.17b) cu expresia (9.18); atunci, în aproximația de ordinul 2, se obține²⁹:

$$\begin{aligned}\frac{\beta \mathfrak{P}}{n} &= \frac{1}{\gamma} \left[\zeta \mp \frac{\zeta^2}{2^{5/2}} + \mathcal{O}(\zeta^3) \right] \\ &= \frac{1}{\gamma} \left\{ \left[\gamma \pm \frac{1}{2^{3/2}} \gamma^2 + \mathcal{O}(\gamma^3) \right] \mp \frac{1}{2^{5/2}} \left[\gamma \pm \frac{1}{2^{3/2}} \gamma^2 + \mathcal{O}(\gamma^3) \right]^2 + \mathcal{O}(\gamma^3) \right\} \\ &= 1 \pm \left(\frac{1}{2^{3/2}} - \frac{1}{2^{5/2}} \right) \gamma + \mathcal{O}(\gamma^2),\end{aligned}$$

adică ecuația presiunii, în aproximația de ordinul 2, este

$$\frac{\beta \mathfrak{P}}{n} = 1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \gamma + \mathcal{O}(\gamma^2). \quad (9.19)$$

Asupra ecuației precedente sunt importante următoarele observații:

i. În aproximația de ordinul 0 ecuația presiunii este $\frac{\beta \mathfrak{P}}{n} \underset{0}{\approx} 1$, adică se obține *presiunea clasică*, care satisface ecuația Clapeyron - Mendeleev $\mathfrak{P}_0 = \frac{n}{\beta} = \frac{N}{V} k_B T$.

ii. În aproximația de ordinul 1 presiunea este

$$\mathfrak{P} = \frac{n}{\beta} \pm \frac{1}{2^{5/2}} \gamma \frac{n}{\beta} \equiv \mathfrak{P}_0 + \delta \mathfrak{P}_q;$$

din punct de vedere fizic rezultatul anterior semnifică o presiune constituită din doi termeni: presiunea clasică \mathfrak{P}_0 împreună cu corecția cuantică de ordin minim la presiune $\delta \mathfrak{P}_q$. Se observă că termenul de corecție cuantică minimală a presiunii (care este corecția dominantă când parametrul de clasicitate este mic $\gamma \ll 1$) are următoarea formă explicită

$$\delta \mathfrak{P}_q = \pm \frac{1}{2^{3/2}} \gamma \frac{n}{\beta} = \pm \frac{1}{2^{3/2} g_s} \left(\frac{4\pi \hbar^2}{m} \right)^{3/2} n^2 \sqrt{\beta}; \quad (9.20)$$

este important să se evidențieze că această corecție minimală la presiune admite o interpretare fizică:

- pentru *fermioni* (este valabil semnul superior) corecția cuantică a presiunii este pozitivă $\delta \mathfrak{P}_q > 0$, ceea ce este echivalent cu existența unei interacții repulsive între particule;

- pentru *bosoni* (este valabil semnul inferior) corecția cuantică a presiunii este negativă $\delta \mathfrak{P}_q < 0$, ceea ce este echivalent cu existența unei interacții atractive între particule.

Totuși, trebuie să se remarce că particulele sistemului nu au interacții mutuale, fiind un gaz ideal, iar această corecție pozitivă la presiunea clasică este un efect al principiului de identitate cuantic.

Energia internă se obține direct din ecuația presiunii, conform relației (9.15c)

$$\mathcal{U} = \frac{3}{2} \mathfrak{P} V \approx \frac{3}{2} \mathfrak{P}_0 V + \frac{3}{2} \delta \mathfrak{P}_q V \equiv \mathcal{U}_0 + \delta \mathcal{U}_q,$$

unde \mathcal{U}_0 este energia internă a gazului ideal clasic

$$\mathcal{U}_0 = \frac{3}{2} \frac{N k_B T}{V} V = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (9.21a)$$

iar $\delta \mathcal{U}_q$ este corecția cuantică de ordin minim la energia internă

$$\delta \mathcal{U}_q = \frac{3}{2} \frac{\pm 1}{2^{5/2} g_s} \left(\frac{4\pi \hbar^2}{m} \right)^{3/2} \frac{N^2}{V^2} \frac{1}{\sqrt{k_B T}} = \pm \frac{3}{4 g_s} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{k_B T}} \frac{N^2}{V}; \quad (9.21b)$$

²⁹Se observă că în aproximația de ordinul 2 sunt valabile următoarele rezultate:

i. $\left[\gamma \pm \frac{\gamma^2}{2^{3/2}} + \mathcal{O}(\gamma^3) \right]^2 = \gamma^2 + \mathcal{O}(\gamma^3),$

ii. $\left[\gamma \pm \frac{\gamma^2}{2^{3/2}} + \mathcal{O}(\gamma^3) \right]^n = \mathcal{O}(\gamma^n),$ pentru $n \geq 3.$

trebuie să se observe că interpretarea termenului de corecție cuantică la energia internă este similară discuției efectuate pentru presiune:

- în cazul fermionilor corecția este pozitivă, ceea ce este echivalent cu o interacție mutuală fictivă repulsivă,
- în cazul bosonilor corecția este negativă, ceea ce este echivalent cu o interacție mutuală fictivă atractivă.

Potențialul chimic se obține direct din expresia fugacității (9.18)

$$e^{\beta\mu} \approx_1 \gamma \pm \frac{\gamma^2}{2^{3/2}} \approx_0 \gamma,$$

de unde rezultă că, în aproximația de ordinul zero, potențialul chimic este

$$\mu \approx_0 \frac{1}{\beta} \ln(\gamma) = \frac{-1}{\beta} \ln \left[g_s \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right],$$

care este potențialul chimic al gazului ideal clasic, dacă se consideră că particulele gazului au spinul nul ($s = 0 \Rightarrow g_s = 1$).

Condiția de clasicitate exprimată în variabilele canonice, este o condiție ca parametrul de clasicitate să aibă valori foarte mici

$$\gamma \equiv \frac{\lambda^3}{g_s} n = \frac{1}{g_s} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \frac{N}{V} \ll 1,$$

ceea ce implică temperaturi mari și densități mici.

Este convenabil să se introducă *temperatura de degenerare* T_D prin relația

$$\gamma(\beta_D, n) = 1, \quad \text{pentru } n \equiv \frac{N}{V} = \text{fixat},$$

adică, în mod explicit

$$k_B T_D \equiv \frac{1}{\beta_D} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \left(\frac{n}{g_s} \right)^{2/3} \quad (9.22)$$

Se menționează următoarele consecințe ale definiției temperaturii de degenerare:

i. Parametrul de clasicitate se poate scrie în forma

$$\gamma = \left(\frac{\beta}{\beta_D} \right)^{3/2} = \left(\frac{T_D}{T} \right)^{3/2}$$

ii. În funcție de valorile temperaturii de degenerare se definesc următoarele situații particulare:

- $T \gg T_D$ atunci gazul este cuasi-clasic,
- $T \lesssim T_D$ atunci gazul este degenerat (are o comportare cuantică), iar dacă $T \ll T_D$ atunci gazul este puternic degenerat.

iii. Ecuațiile de stare cuasi-clasice (în condiția $T \gg T_D$) pentru presiune, pentru energia internă și pentru capacitatea calorică au expresiile asimptotice următoare

$$\mathfrak{P} = n k_B T \left\{ 1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \left(\frac{T_D}{T} \right)^{3/2} \right\}, \quad (9.23a)$$

$$\mathcal{U} = \frac{3}{2} \mathfrak{P} V = \frac{3}{2} N k_B T \left\{ 1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \left(\frac{T_D}{T} \right)^{3/2} \right\}, \quad (9.23b)$$

$$C_{V,N} = \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k_B \left\{ 1 \mp \frac{1}{2^{7/2}} \left(\frac{T_D}{T} \right)^{3/2} \right\}. \quad (9.23c)$$

În concluzie, se observă că în condiții de clasicitate ($T \gg T_D$) ambele tipuri de gaze cuantice, atât cel bosonic cât și cel fermionic, se comportă ca gaze clasice.

9.3 Termodinamica statistică a gazului ideal fermionic degenerat

9.3.1 Observații preliminare

În această secțiune se va considera un gaz ideal fermionic care are este caracterizat prin următoarele atribute și condiții externe.

i. Sistemul este constituit din particule identice, iar fiecare dintre aceste particule au proprietățile:

- masa unei particule este m și particulele efectuează translații nerelativiste,
- spinul unei particule este s și particulele nu au structură internă (adică aceste particulele au numai grade de libertate de translație și de spin),
- energia proprie a unei particule este determinată numai de către mișcarea de translație,

fiind independentă de spin; atunci, expresia energiei proprii uniparticulă este $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ și are gradul de degenerare $g_s = 2s + 1$ (degenerare de spin).

ii. Sistemul se află în condiții canonice, având N particule, fiind plasat într-o incintă cu volumul V și fiind într-o stare de echilibru termodinamic corespunzătoare temperaturii T ; pentru simplitate, se vor considera volumul V și numărul de particule N fixate, iar temperatura T va fi variabilă.

iii. Se vor considera numai valori ale temperaturii corespunzătoare domeniului de degenerare a gazului ideal fermionic $T \lesssim T_D(N/V)$.

În prima secțiune a acestui capitol s-a arătat că, din motive de ordin matematic, este necesar să se considere inițial că sistemul (gazul ideal fermionic) se află în condiții grand-canonică (adică stările de echilibru termodinamic ale sistemului sunt caracterizate prin temperatură T , potențial chimic μ și volum V)³⁰, iar ecuațiile de stare fundamentale ale sistemului sunt ecuațiile grand-canonică ale densității de particule $n(\beta, \beta\mu)$ și presiunii $\mathfrak{P}(\beta, \beta\mu)$, date de relațiile (9.15) particularizate pentru cazul fermionic:

$$n(\beta, \beta\mu) = \mathcal{A} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu),$$

$$\mathfrak{P}(\beta, \beta\mu) = \frac{2}{3} \mathcal{A} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu),$$

unde $J_\nu^{(+)}(\beta, \beta\mu)$ este integrala fermionică de indice ν , definită prin relația (9.13)³¹, iar $\mathcal{A} \equiv \frac{g_s}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$ este o constantă dependentă de mărimi intrinseci ale particulelor.

În continuare se vor utiliza ecuațiile de stare fundamentale grand-canonică pentru a obține comportarea sistemului exprimată prin ecuațiile de stare canonice; deoarece integralele fermionice nu pot fi explicitate în mod exact ca o combinație finită de funcții elementare, se vor face calcule aproximative a căror valabilitate este asigurată numai în condiții de degenerare puternică.

9.3.2 Cazul degenerare totală (limita temperaturii nule $T = 0$)

a. Expresia integralelor fermionice. Dacă se consideră că gazul ideal fermionic este într-o stare de echilibru corespunzătoare temperaturii nule, atunci conform discuției făcute la prezentarea funcției de distribuție uniparticulă (Fermi - Dirac), sistemul se află în starea fundamentală cuantică (compatibilă cu Principiul de excluziune); când sistemul fermionic ideal se află în starea fundamentală, există o energie uni-particulă caracteristică, numită *energia Fermi* ε_F , astfel încât toate stările uni-particulă cu energii mai mici ca energia Fermi sunt ocupate și toate stările uni-particulă cu energii mai mari ca energia Fermi sunt neocupate, adică numerele medii grand-canonică de ocupare ale stărilor uni-particulă sunt

$$\langle n_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle = f^{(+)}(\varepsilon_{\mathbf{k}}; \beta, \beta\mu) \xrightarrow[\mu \rightarrow \varepsilon_F]{\beta \rightarrow \infty} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\mathbf{k}}).$$

³⁰De fapt, pentru formalismul natural al mecanicii statistice, este mai convenabilă utilizarea reprezentării grand-canonică entropice, când parametrii caracteristici stărilor de echilibru sunt $\beta, \beta\mu, V$.

³¹Principalele proprietăți ale integralelor fermionice sunt prezentate în Secțiunea A.10 din Anexa A.

Atunci, la limita degenerării totale, integralele fermionice se pot efectua în mod exact:

$$J_{\nu}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \Big|_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ \mu \rightarrow \epsilon_F}} = \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{\nu} f^{(+)}(\epsilon; \beta, \beta\mu) \Big|_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ \mu \rightarrow \epsilon_F}} = \int_0^{\infty} d\epsilon \epsilon^{\nu} \theta(\epsilon_F - \epsilon) = \frac{\epsilon_F^{\nu+1}}{\nu+1}. \quad (9.24)$$

b. Energia Fermi se obține din ecuația densității de particule, utilizând expresia integralei fermionice $J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu)$ la limita degenerării totale ($\beta \rightarrow \infty$, $\mu \rightarrow \epsilon_F$)

$$n = \mathcal{A} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \Big|_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ \mu \rightarrow \epsilon_F}} = \frac{g_s}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{\epsilon_F^{3/2}}{3/2};$$

pe de altă parte, se consideră că densitatea de particule este constantă (și este cunoscută) $n = N/V$, astfel că egalitatea precedentă trebuie să fie considerată o ecuație pentru energia Fermi ca funcție de densitatea de particule $\epsilon_F(N/V)$ și se obține

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{g_s} n \right)^{2/3} \quad (9.25)$$

Pe baza expresiei (9.25) a energiei Fermi rezultă următoarele consecințe:

– energia Fermi depinde numai de densitatea particulelor (și de caracteristici intrinseci ale particulelor, cum sunt masa și spinul);

– energia Fermi fiind o energie uni-particulă posibilă, rezultă că aceasta se poate exprima în forma $\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$, astfel că *vectorul de undă Fermi* este $k_F = \left(\frac{6\pi^2}{g_s} n \right)^{1/3}$

c. Presiunea și energia stării fundamentale. Prin înlocuirea expresiei asimptotice (pentru cazul degenerării totale) a integralei fermionice din ecuația presiunii se obține

$$\mathfrak{P}_0 = \frac{2}{3} \mathcal{A} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \Big|_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ \mu \rightarrow \epsilon_F}} = \frac{2}{3} \mathcal{A} \frac{\epsilon_F^{5/2}}{5/2};$$

dar pe baza rezultatului anterior se observă egalitatea $\mathcal{A} \frac{\epsilon_F^{3/2}}{3/2} = n$, astfel că presiunea gazului fermionic complet degenerat este dependentă numai de densitatea particulelor și poate fi exprimată în mod condensat cu ajutorul energiei Fermi

$$\mathfrak{P}_0 = \frac{2}{5} n \epsilon_F. \quad (9.26a)$$

Cu ajutorul expresiei anterioare a presiunii și utilizând relația generală (9.15c), se obține energia internă a gazului ideal fermionic complet degenerat:

$$\mathcal{U}_0 = \frac{3}{2} \mathfrak{P}_0 V = \frac{3}{2} \cdot \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F \cdot V = \frac{3}{5} \epsilon_F N. \quad (9.26b)$$

Din expresiile anterioare ale presiunii și energiei interne rezultă următoarele caracteristici ale gazului ideal fermionic complet degenerat (adică aflat într-o stare de echilibru termodinamic corespunzătoare temperaturii nule):

– presiunea este nenulă $\mathfrak{P}_0 \neq 0$, rezultat care este o consecință directă a Principiului de excluduție³²;

– starea sistemului la temperatura nulă este starea fundamentală (adică starea mixtă devine o stare pură), astfel că energia internă în acest caz este *energia stării fundamentale* $\mathcal{U}_0 = E_0$.

³²Rezultatul este contrar imaginii intuitive, în care particulele gazului sunt în repaus la temperatura nulă; de fapt, conform legilor mecanicii cuantice, în starea de repaus (cu impuls nul) $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ se pot afla numai 2 particule, iar restul particulelor au stări de translație nebanale în conformitate cu Principiul de excluduție.

9.3.3 Cazul degenerare puternică ($T \ll T_D$)

Conform discuției din secțiunea anterioară, condiția de degenerare puternică (pentru o densitate de particule fixată și o temperatură variabilă) implică valori mici ale temperaturii în comparație cu temperatura de degenerare: $T \ll T_D$. Temperatura de degenerare a fost definită prin relația (9.22), adică are expresia $k_B T_D = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \left(\frac{n}{g_s}\right)^{2/3}$; este util să se introducă *temperatura Fermi* T_F , care este asociată energiei Fermi, având conform relației (9.25) expresia $k_B T_F \equiv \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{g_s}\right)^{2/3}$. Din definițiile anterioare rezultă că temperatura de degenerare și temperatura Fermi au valori apropiate: $T_D/T_F = (16/(9\pi))^{1/3} \approx 0.83$, astfel încât se poate exprima condiția de degenerare puternică în forma: $\beta\epsilon_F \gg 1$.

În continuare se va utiliza formula de aproximare Sommerfeld (de ordin minim) a integralelor fermionice pentru cazul degenerării puternice³³

$$J_\nu^{(+)}(\beta, \beta\mu) \underset{\beta\mu \gg 1}{\approx} \frac{\mu^{\nu+1}}{\nu+1} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{\nu(\nu+1)}{(\beta\mu)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\mu)^4}\right) \right] \quad (9.27)$$

și se vor determina expresiile asimptotice ale potențialului chimic $\mu(T)$, presiunii $\mathfrak{P}(T)$, energiei interne $\mathcal{U}(T)$, capacității calorice isocore $C_{V,N}(T)$ și entropiei $S(T)$ ca funcții de temperatură când densitatea de particule a gazului n este constantă.

a. Potențialul chimic se determină din ecuația densității de particule (9.15a) și aproximând integrala fermionică prin formula Sommerfeld de ordin minim

$$n = \mathcal{A} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \approx \mathcal{A} \frac{\mu^{3/2}}{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{\frac{1}{2} \frac{3}{2}}{(\beta\mu)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\mu)^4}\right) \right];$$

pe de altă parte, densitatea de particule este considerată constantă, astfel încât se poate utiliza expresia de la temperatură nulă $n = \mathcal{A} \frac{\epsilon_F^{3/2}}{3/2}$. Atunci, prin egalarea celor două expresii ale densității de particule se obține ecuația potențialului chimic

$$\mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\beta\mu)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\mu)^4}\right) \right] \approx \epsilon_F^{3/2}.$$

Datorită faptului că s-a utilizat aproximarea integralei fermionice în ordinul 2 [față de puteri ale parametrului mic $1/(\beta\mu)$], este necesar să se rezolve ecuația precedentă a potențialului chimic menținând *același ordin de aproximare*, ceea ce implică următoarele operații:

– în ordinul zero (când parametrul de dezvoltare este neglijabil) potențialul chimic este egal cu energia Fermi $\mu \underset{0}{\approx} \epsilon_F$,

– în termenii de corecție (apare în final numai corecția de ordinul 2) se utilizează aproximația de ordinul zero, adică $\beta\mu \approx \beta\epsilon_F$,

– se efectuează dezvoltările în serie binomiale cu aproximația de ordinul 2; atunci, se obțin egalitățile aproximative următoare

$$\mu \approx \epsilon_F \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\beta\epsilon_F)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\epsilon_F)^4}\right) \right]^{-2/3} \approx \epsilon_F \left[1 + \frac{-2}{3} \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\beta\epsilon_F)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\epsilon_F)^4}\right) \right],$$

astfel încât potențialul chimic al gazului fermionic puternic degenerat are expresia

$$\mu(T) \approx \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^4\right) \right]. \quad (9.28)$$

Se vor prezenta în continuare cele mai importante observații asupra expresiei potențialului chimic, dedusă anterior.

i. La limita temperaturii nule potențialul chimic devine egal cu energia Fermi (care este pozitivă): $\mu(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \epsilon_F > 0$.

³³În Secțiunea A.10 din Anexa A sunt discutate din punct de vedere matematic integralele fermionice și este dedusă formula Sommerfeld (A.43) pentru aproximarea integralelor fermionice la valori foarte mari ale parametrului $\beta\mu$.

ii. Dacă se consideră numai aproximația de ordinul 2, atunci potențialul chimic este o funcție parabolică descrescătoare de temperatură

$$\mu(T) \approx \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right].$$

iii. La limita temperaturilor mari ($T \gg T_D$) gazul are o comportare cuasi-clasică, iar potențialul chimic este negativ $\mu(T) \underset{T \gg T_D}{\approx} \mu_{cl}(T) < 0$.

iv. Datorită faptului că potențialul chimic $\mu(T)$ trebuie să fie o funcție continuă de temperatură, iar acesta este pozitiv la temperaturi mici și negativ la temperaturi mari, trebuie să existe o anumită valoare a temperaturii, numită *temperatura de inversie* T_i la care potențialul chimic este nul:

$$\mu(T_i; n) = 0.$$

a) Temperatura de inversie a potențialului chimic se poate determina utilizând proprietatea integralelor fermionice, care sunt calculabile exact când parametrul secund este nul³⁴

$$J_\nu^{(+)}(\beta, 0) = \frac{\Gamma(\nu + 1) \mathfrak{Z}(\nu + 1)}{\beta^{\nu+1}} \left(1 - \frac{1}{2^\nu} \right), \quad \text{dacă } \nu > 0,$$

unde $\mathfrak{Z}(\nu)$ este funcția Zeta Riemann de ordinul ν . Atunci, densitatea de particule la limita potențialului chimic nul este

$$n = \mathcal{A} J_{1/2}^{(+)}(\beta_i, 0) = \mathcal{A} \frac{\Gamma(\frac{3}{2}) \mathfrak{Z}(\frac{3}{2})}{\beta_i^{3/2}} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right);$$

pe de altă parte, densitatea de particule fiind constantă, se poate utiliza expresia acesteia pentru temperatura nulă (dedusă anterior, la studiul gazului fermionic complet degenerat) $n = \mathcal{A} \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2}$, iar prin egalarea celor două expresii ale densității de particule rezultă temperatura de inversie

$$k_B T_i = \frac{\epsilon_F}{\left[\frac{3}{2} \Gamma(\frac{3}{2}) \mathfrak{Z}(\frac{3}{2}) \left(1 - 1/\sqrt{2} \right) \right]^{2/3}}.$$

Efectuând calculele numerice în expresia anterioară se obține $T_i \approx 0,989 T_F$, adică temperatura de inversie are o valoare foarte apropiată de temperatura Fermi.

b) Dacă se extrapolează expresia asimptotică parabolică a potențialului chimic (care este valabilă în mod riguros numai la temperaturi foarte mici, când potențialul chimic are valori apropiate de energia Fermi), se obține anularea potențialului chimic la temperatura T^*

$$\mu(T^*) \equiv \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T^*}{\epsilon_F} \right)^2 \right] = 0 \quad \Rightarrow \quad T^* = \frac{\sqrt{12}}{\pi} T_F \approx 1,1 T_F.$$

Prin compararea rezultatelor precedente, se observă că temperatura de inversie a potențialului chimic T_i (care a fost determinată în mod exact) are o valoare apropiată (dar mai mică) de valoarea temperaturii T^* (care a fost obținută prin extrapolarea expresiei asimptotice a potențialului chimic); acest rezultat arată că aproximația Sommerfeld, care ar trebui să fie justificată numai la temperaturi foarte joase ($T \ll T_D$), este destul de bună la temperaturi mai mari ($T \leq T_D$).

În figura 9.4 sunt reprezentate grafic, în mod calitativ și ca funcții de temperatură, potențialul chimic exact - cu linie plină - și extrapolarea formei asimptotice parabolice (valabilă pentru degenerare puternică) a potențialului chimic - cu linie întreruptă; cele două curbe coincid la temperaturi foarte mici, iar curba exactă este sub curba extrapolată, dar în domeniul de inversare a semnului potențialului chimic diferențele dintre cele două curbe nu sunt mari.

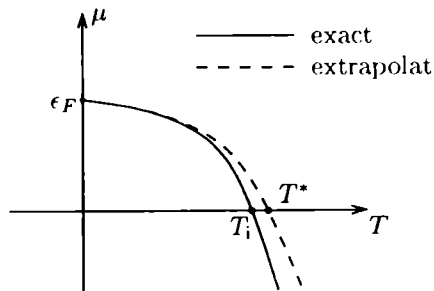


Figura 9.4: Dependenta de temperatură a potențialului chimic.

³⁴În Secțiunea A.10 din Anexa C sunt prezentate principalele proprietăți ale integralelor fermionice și este dedusă această formulă, care este (A.39).

b. Presiunea se obține în mod similar cu deducerea expresiei potențialului chimic:

– se utilizează ecuația generală (9.15b) și se aproximează integrala fermionică cu formula Sommerfeld;

– se substituie potențialul chimic prin expresia canonică de ordin minimal (9.28);

– se efectuează calculele făcând în mod consecvent aproximația de ordinul minim [adică de ordinul 2 în inversul potențialului chimic entropic $1/(\beta\mu)$], ceea ce implică utilizarea dezvoltărilor binomiale în ordinul 2 și substituirea $\beta\mu \approx \beta\epsilon_F$ în termenii corectivi.

Efectuând operațiile precizate anterior se obțin în mod succesiv egalitățile:

$$\begin{aligned} \mathfrak{P} &= \frac{2}{3} \mathcal{A} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \approx \frac{2}{3} \mathcal{A} \frac{\mu^{5/2}}{5/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{\frac{3}{2} \frac{5}{2}}{(\beta\mu)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\mu)^4}\right) \right] \\ &\approx \frac{2}{5} \mathcal{A} \frac{\epsilon^{5/2}}{3/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta\epsilon_F)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\epsilon_F)^4}\right) \right]^{5/2} \cdot \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{(\beta\epsilon_F)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\epsilon_F)^4}\right) \right] \\ &\approx \frac{2}{5} n \epsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{24} \frac{1}{(\beta\epsilon_F)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\epsilon_F)^4}\right) \right] \cdot \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{(\beta\epsilon_F)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\epsilon_F)^4}\right) \right] \\ &\approx \frac{2}{5} n \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta\epsilon_F)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\epsilon_F)^4}\right) \right]; \end{aligned}$$

atunci ecuația canonică a presiunii (ca funcție de temperatură și de densitatea de particule³⁵) în condiții de degenerare puternică este

$$\mathfrak{P}(T) \approx \frac{2}{5} n \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^4 \right) \right]. \quad (9.29)$$

Se observă că la limita temperaturii nule se obține rezultatul determinat anterior pentru degenerarea totală (9.26a): $\mathfrak{P}(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} (2/5) n \epsilon_F = \mathfrak{P}_0$.

c. Energia internă rezultă direct din expresia anterioară a presiunii, datorită relației generale (9.15c):

$$U = \frac{3}{2} \mathfrak{P} V \approx \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^4 \right) \right]. \quad (9.30)$$

d. Capacitatea calorică isocoră se obține din expresia energiei interne, pe baza relației termodinamice, prin derivare în raport cu temperatura

$$\begin{aligned} C_{V,N} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \approx \frac{3}{5} N \epsilon_F \cdot \frac{5\pi^2}{12} \frac{2 k_B^2 T}{\epsilon_F^2} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^3 \right) \\ &\approx N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\epsilon_F} \left[1 + \mathcal{O}\left(\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (9.31)$$

Se observă că în condiții de degenerare puternică $T \ll T_D$ se obține o dependență liniară de temperatură a capacității calorice isocore

$$\frac{C_{V,N}}{N k_B} \approx \frac{\pi^2 k_B}{2 \epsilon_F} T \equiv \alpha T,$$

care este numită *formula Sommerfeld*, iar $\alpha \equiv (\pi^2 k_B)/(2\epsilon_F) = 4/T_D$ este *constantă Sommerfeld pentru căldura specifică*.

e. Entropia rezultă din expresiile deduse anterior, prin utilizarea relației generale (9.15e):

$$\begin{aligned} S &= k_B \beta \left(\frac{5}{2} \mathfrak{P} - \mu n \right) V \\ &\approx k_B \beta \left\{ n \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta\mu)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\mu)^4} \right) \right] - n \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta\mu)^2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\mu)^4} \right) \right] \right\} V \\ &\approx N k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{1}{\beta \epsilon_F} \left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{(\beta\mu)^2} \right) \right], \end{aligned}$$

³⁵Energia Fermi ϵ_F este dependentă de densitatea particulelor, conform relației de definiție (9.25).

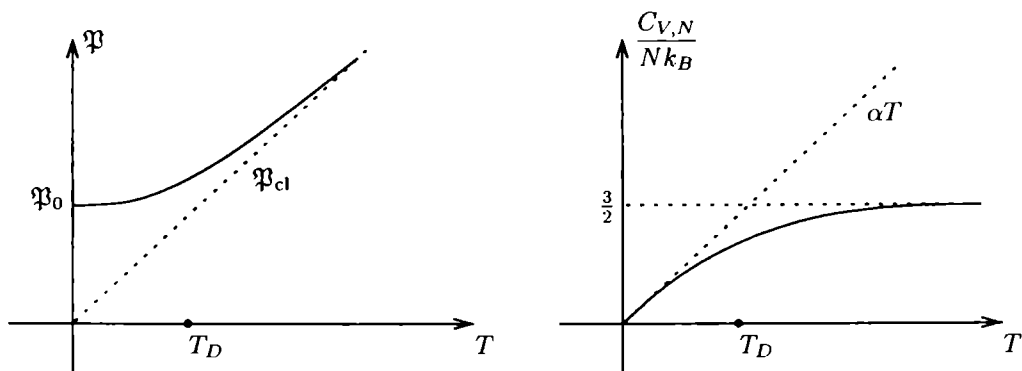


Figura 9.5: Graficele presiunii și capacității calorice isocore ca funcții de temperatură.

adică expresia canonică a entropiei în condiții de degenerare puternică este

$$S(T; N, V) \underset{T \ll T_D}{\approx} Nk_B \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\epsilon_F} \left[1 + O\left(\frac{k_B T}{\epsilon_F}\right)^2 \right], \quad (9.32)$$

rezultat care arată că entropia gazului ideal fermionic satisface Principiul 3 al termodinamicii

$$S(T; N, V) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0.$$

f. Expresiile asimptotice pentru ecuațiile de stare ale gazului ideal fermionic (cazurile cuasi-clasic și degenerat). Pe baza rezultatelor anterioare se vor prezenta expresiile asimptotice ale unor mărimi termodinamice semnificative (presiunea și capacitatea calorică isocoră) pentru un gaz ideal fermionic în cazurile cuasi-clasic ($T \gg T_D$) și respectiv puternic degenerat ($T \ll T_D$):

i. expresiile presiunii în cazul cuasi-clasic (9.23a) și respectiv în cazul puternic degenerat (9.29) sunt

$$P \approx \begin{cases} \frac{2}{5} n \epsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right], & \text{dacă } T \ll T_D, \\ n k_B T \left[1 + \frac{1}{2^{5/2}} \left(\frac{T_D}{T}\right)^{3/2} \right], & \text{dacă } T \gg T_D. \end{cases}$$

ii. expresiile capacității calorice isocore în cazul cuasi-clasic (9.23c) și respectiv în cazul puternic degenerat (9.31) sunt

$$C_{V,N} \approx \begin{cases} Nk_B \alpha T \left[1 + \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \right], & \text{dacă } T \ll T_D, \\ \frac{3}{2} Nk_B \left[1 - \frac{1}{2^{7/2}} \left(\frac{T_D}{T}\right)^{3/2} \right], & \text{dacă } T \gg T_D. \end{cases}$$

În figura 9.5 sunt ilustrate graficele presiunii și capacității calorice isocore ca funcții de temperatură.

9.4 Termodinamica statistică a gazului ideal bosonic degenerat (condensarea bosonică)

9.4.1 Observații preliminare

În această secțiune se va considera un gaz ideal bosonic care este constituit din particule identice, având următoarele caracteristici:

translații nerelativiste, masa unei particule fiind m ,

- particulele nu au structură internă, singurul grad de libertate intern fiind gradul de spin, iar numărul cuantic de spin al unei particule fiind s ,
- energiile proprii uni-particulă sunt dependente numai de starea de translație, având expresia $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / (2m)$, cu o degenerare de spin de ordinul $g_s = 2s + 1$.

Sistemul este definit din punct de vedere fizic în condiții *canonice*: conține N particule, este plasat într-o incintă cu volumul V și se află într-o stare de echilibru termodinamic corespunzătoare temperaturii T ; pentru simplitate, se va considera că numărul de particule și volumul sunt constante (astfel că densitatea de particule $n \equiv N/V$ este constantă), iar temperatura este variabilă, dar cu valori în domeniul de degenerare: $T \lesssim T_D(n)$.

Deși condițiile canonice sunt cele mai naturale din punct de vedere fizic, totuși din motive de ordin matematic este necesar să se considere inițial sistemul în condiții grand-canonic (la temperatura T , potențialul chimic μ și volumul V), iar apoi pe baza echivalenței ecuațiilor de stare canonice și grand-canonic la *limita termodinamică*, să se elimine potențialul chimic și să se obțină descrierea sistemului în variabilele canonice; pentru a putea efectua echivalența menționată este necesar să se considere gazul bosonic ca *sistem termodinamic*.

Anterior s-a discutat funcția de distribuție uni-particulă Bose - Einstein

$$\langle n_{\alpha} \rangle \equiv f^{(-)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu) = \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_{\alpha} - \beta\mu)} - 1},$$

care semnifică din punct de vedere fizic media grand-canonică a numărului de ocupare a unei stări uni-particulă $(\mathbf{k}, \sigma) \equiv \alpha$; trebuie să se remarce că în cazul prezent spectrul energiilor uni-particulă este nenegativ $\varepsilon_{\mathbf{k}} \equiv \varepsilon_{\alpha} \geq 0$, astfel încât potențialul chimic al gazului poate avea numai valori *negative* sau *valoarea nulă*: $\mu \leq 0$.

Dacă potențialul chimic al gazului este *strict negativ* $\mu < 0$, atunci funcția de distribuție uni-particulă $f^{(+)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu)$ este *finită* pentru toate valorile energiei uni-particulă (pozitive sau nule); în aceste condiții fiecare stare uni-particulă are un număr de ocupare grand-canonic finit (când sistemul este în contact cu un rezervor de particule), ceea ce corespunde din punct de vedere canonic (când numărul total de particule este constant) la ocupări microscopice ale tuturor stărilor uni-particulă. Pentru această situație gazul, ca sistem termodinamic, se află în stări numite *normale* și este valabilă relația de transformare a sumelor după stările uni-particulă în integrale după energiile uni-particulă (9.11).

Dacă potențialul chimic al gazului tinde la valoarea nulă ($\mu \nearrow 0$), atunci funcția de distribuție uni-particulă Bose - Einstein are următoarea comportare: aceasta rămâne finită pentru toate energiile pozitive (care corespund la stări uni-particulă excitate și implică o mișcare de translație), dar această funcție de distribuție devine *infinită* pentru starea uni-particulă cu *energia nulă* α_0 (care este starea uni-particulă fundamentală și implică absența mișcării de translație, adică repaus):

$$f^{(-)}(\varepsilon_{\alpha}; \beta, \beta\mu) = \begin{cases} \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \xrightarrow{\mu \nearrow 0} +\infty, & \text{pentru } \alpha = \alpha_0, \\ \frac{1}{e^{(\beta\varepsilon_{\alpha} - \beta\mu)} - 1} \xrightarrow{\mu \nearrow 0} \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_{\alpha}} - 1} = \text{finit}, & \text{pentru } \alpha \neq \alpha_0. \end{cases}$$

Se poate observa că pentru valoarea nulă a potențialului chimic *nu se poate calcula în mod direct* suma de stare grand-canonică corespunzătoare stării fundamentale uni-particulă, deoarece progresia geometrică este divergentă.

Pe baza observațiilor anterioare, comportarea funcției de distribuție Bose - Einstein la limita potențialului chimic nul are următoarea interpretare fizică:

- în condiții grand-canonic starea fundamentală uni-particulă (care are energia nulă $\varepsilon_0 = 0$) conține un număr infinit de particule $\langle n_0 \rangle = +\infty$, adică această stare *are o ocupare macroscopică*, iar toate stările uni-particulă excitate (care au energii pozitive $\varepsilon_{\alpha} > 0$) conțin fiecare numere finite de particule, ceea ce implică *ocupări microscopice*;

- în condiții canonice sistemul are un număr total de particule N fixat [atunci potențialul chimic este funcție de temperatură și de densitatea de particule $\mu(T, N/V)$] și pentru echivalența cu situația grand-canonică este necesar ca numărul mediu de particule aflate în starea fundamentală să fie o fracție finită (macroscopică) din numărul total de particule ($\langle n_0 \rangle \lesssim N$), iar fiecare număr mediu de particule aflate în stări excitate este o fracție infimezimală din numărul total de particule ($\langle n_{\alpha} \rangle \ll N$).

Fenomenul descris anterior, în care starea fundamentală uni-particulă a gazului ideal bosonic are o ocupare macroscopică este numit *condensare bosonică*.

Este important să se observe că în cazul existenței condensării bosonice trebuie modificată formula de transformare a sumei după stările uni-particulă în integrală după energii uni-particulă la limita termodinamică:

- i. formula (9.11) este valabilă numai dacă sumandul este o funcție finită;
 - ii. dacă sumandul este proporțional cu funcția de distribuție Bose - Einstein, iar potențialul chimic este nul, atunci termenul corespunzător stării fundamentale uni-particulă este infinit și trebuie să se efectueze următoarele operații (înainte de trecerea la limita termodinamică);
 - se separă contribuția termenului corespunzător stării fundamentale (care ar produce divergența);
 - se aplică relația de transformare (9.11) numai pentru suma termenilor corespunzători stărilor excitate (care sunt finiți);
- atunci formula (9.11) se înlocuiește prin relația

$$\sum_{\alpha} \mathcal{F}(\varepsilon_{\alpha}) = (2s + 1) \mathcal{F}(0) + (2s + 1) \sum_{\mathbf{k}(\neq 0)} \mathcal{F}(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \stackrel{\text{LT}}{=} g_s \mathcal{F}(0) + V \mathcal{A} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \mathcal{F}(\varepsilon).$$

Pe baza relației de transformare a sumelor în integrale se pot rescrie ecuațiile termodinamice de stare grand-canonică ale gazului ideal bosonic [adică ecuațiile (9.6) și ecuațiile (9.15) modificate], prin includerea eventuală a condensării bosonice³⁶

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle &= \frac{g_s \langle n_0 \rangle}{V} + \mathcal{A} J_{1/2}^{(-)}(\beta, \beta\mu), \\ \frac{U}{V} &= \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \langle n_{\alpha} \rangle \varepsilon_{\alpha} &= \frac{g_s \langle n_0 \rangle \varepsilon_0}{V} + \mathcal{A} J_{3/2}^{(-)}(\beta, \beta\mu), \\ \mathfrak{P} &= \frac{-1}{\beta V} \sum_{\alpha} \ln [1 - e^{(-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu)}] &= \frac{-g_s}{\beta V} \ln [1 - e^{(-\beta\varepsilon_0 + \beta\mu)}] + \frac{2}{3} \mathcal{A} J_{3/2}^{(-)}(\beta, \beta\mu). \end{aligned}$$

În ecuațiile de stare anterioare se poate face o discuție preliminară a termenilor corespunzători stării fundamentale uni-particulă, considerând că sistemul se află din punct de vedere fizic în condiții canonice :

i. Termenul din prima ecuație (a densității de particule) reprezintă densitatea de particule aflate în starea fundamentală (adică în repaus) și este o mărime finită (mărginită superior de către densitatea totală a particulelor)

$$n_0 \equiv \frac{g_s \langle n_0 \rangle}{V} \xrightarrow{\mu \rightarrow 0} \text{finit} \leq \frac{N}{V}.$$

Trebuie să se remarce faptul că densitatea de particule aflate în starea fundamentală uni-particulă (având energie nulă) nu poate fi dedusă în mod direct deoarece la potențial chimic nul nu se poate calcula suma de stare grand-canonică a stării fundamentale uni-particulă, aceasta fiind o progresie geometrică divergentă.

Totuși, considerând că inițial potențialul chimic este negativ și sistemul este *anterior trecerii la limita termodinamică* (ulterior se va efectua limita $\mu \rightarrow 0$), se poate exprima numărul mediu de particule în starea fundamentală uni-particulă prin funcția de distribuție Bose - Einstein de energie nulă

$$\langle n_0 \rangle = \frac{g_s}{e^{-\beta\varepsilon} - 1} \leq N,$$

de unde rezultă o inegalitate satisfăcută de fugacitatea gazului ideal bosonic

$$e^{\beta\mu} \leq \frac{N}{N + g_s}.$$

³⁶ Pentru a face expresiile mai clare s-a considerat că potențialul chimic este μ și energia stării fundamentale uni-particulă este ε_0 , urmând apoi să se treacă la limitele $\mu = 0$ și respectiv $\varepsilon_0 = 0$.

ii. Termenul din a doua ecuație (a energiei interne) este *nul* (rezultat valabil încă înainte de trecerea la limită termodinamică, fiind în consecință valabil și după efectuarea limitei termodinamice), deoarece este produsul dintre o mărime finită (densitatea de particule aflate în starea fundamentală uni-particulă $g_s \langle n_0 \rangle / V$) și o mărime nulă (energia stării fundamentale uni-particulă $\varepsilon_0 = 0$)

$$\frac{U}{V} = \frac{g_s \langle n_0 \rangle}{V} \varepsilon_0 = 0.$$

În consecință, starea fundamentală uni-particulă nu aduce contribuție la energia internă³⁷.

iii. Termenul din a treia ecuație (a presiunii) se poate estima considerând inițial sistemul finit, înainte de efectuarea limitei termodinamice; dacă se utilizează inegalitatea anterioară a fugacității, se obține o majorare a acestui termen, care la limita termodinamică este nulă

$$\mathfrak{P}_0 \equiv \frac{-g_s}{\beta V} \ln \left[1 - e^{\beta \mu} \right] \leq \frac{-g_s}{\beta V} \ln \left[1 - \frac{N}{N + g_s} \right] \underset{\text{LT}}{\approx} \frac{g_s}{\beta} \frac{\ln N}{V} \underset{\text{LT}}{=} 0.$$

În consecință, termenul corespunzător stării fundamentale uni-particulă nu are contribuție la presiune³⁸.

Din discuția anterioară rezultă că ecuațiile de stare grand-canonic fundamentale care sunt compatibile cu eventuala condensare bosonică au expresiile³⁹

$$n = n_0 + \mathcal{A} J_{1/2}^{(-)}(\beta, \beta \mu), \quad (9.33a)$$

$$\mathfrak{P} = \frac{2}{3} \mathcal{A} J_{3/2}^{(-)}(\beta, \beta \mu), \quad (9.33b)$$

unde constanta \mathcal{A} are aceeași expresie ca în cazul când se exclude fenomenul de condensare

bosonică, adică aceasta are expresia $\mathcal{A} \equiv \frac{g_s}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2}$, iar celelalte ecuații de stare (ecuația energiei interne, ecuația entropiei și ecuația potențialului termodinamic grand-canonic entropic) sunt determinate de cele două ecuații de stare precedente⁴⁰

$$U = \frac{3}{2} \mathfrak{P} V, \quad (9.33c)$$

$$S = k_B \left(\frac{5}{2} \beta \mathfrak{P} - \beta \mu n \right) V, \quad (9.33d)$$

$$\frac{\Upsilon}{k_B} = \beta \mathfrak{P} V. \quad (9.33e)$$

Trebuie să se observe că în această secțiune s-au discutat unele consecințe corespunzătoare posibilității anulării potențialului chimic în cazul unui gaz ideal bosonic; totuși, nu s-a arătat că un gaz bosonic poate avea o valoare nulă a potențialului chimic.

9.4.2 Discuția fenomenului de condensare bosonică

Pentru a arăta că fenomenul de condensare bosonică (adică de anulare a potențialului chimic) se produce în realitate când gazul bosonic devine degenerat, se va considera că sistemul studiat este un gaz ideal bosonic care are densitatea de particule constantă n și temperatura variabilă (adică, din punct de vedere fizic sistemul se află în condiții canonice). Inițial sistemul este în condiții de nedegenerare, când potențialul chimic este strict negativ $\mu < 0$; atunci, starea fundamentală uni-particulă nu este macroscopic ocupată ($n_0 = 0$),

³⁷ Rezultatul precedent este valabil numai dacă se consideră cazul când starea fundamentală uni-particulă are energia nulă (chiar dacă există o degenerare de spin).

³⁸ Din punct de vedere fizic, absența contribuțiilor de la particulele aflate în starea fundamentală uni-particulă la energia internă și la presiune este evidentă, pentru că aceste particule sunt în repaus.

³⁹ Ecuațiile de stare ale unui gaz ideal bosonic care includ eventuala condensare bosonică sunt formal identice cu ecuațiile de stare a gazului necondensat, cu singura excepție că ecuația densității de particule are un termen suplimentar.

⁴⁰ Ecuațiile de stare ale energiei interne, ale entropiei și ale potențialului termodinamic grand-canonic entropic (Krammers) sunt identice cu ecuațiile similare (9.15c) – (9.15e) corespunzătoare cazului când gazul nu prezintă condensarea bosonică.

adică densitatea de particule aflate în repaus este nulă și ecuația de stare (9.33a) devine ecuația gazului nedegenerat (9.15a):

$$n = \mathcal{A} J_{1/2}^{(-)}(\beta, \beta\mu).$$

Deoarece sistemul se află, din punct de vedere fizic, în condiții canonice, ecuația precedentă $n(\beta, \beta\mu)$ trebuie să fie considerată o ecuație pentru determinarea potențialului chimic $\mu(T, n)$. Pentru manipularea acestei ecuații se utilizează exprimarea integralelor bosonice prin funcția Dirichlet - Riemann⁴¹

$$J_{\nu}^{(-)}(\beta, \beta\mu) = \frac{\Gamma(\nu + 1)}{\beta^{\nu+1}} \psi_{\nu+1}(e^{\beta\mu}), \quad \mu < 0.$$

Atunci, ecuația potențialului chimic (respectiv, ecuația fugacității) se poate scrie în forma

$$\psi_{3/2}(\zeta) = \frac{n}{\mathcal{A} \Gamma(\frac{3}{2})} \beta^{3/2}.$$

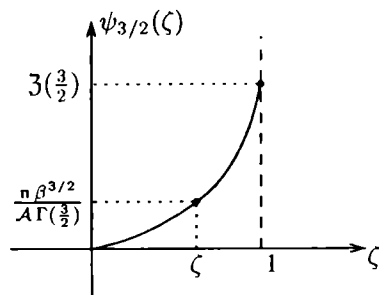


Figura 9.6: Soluția grafică pentru ecuația fugacității.

Este necesar să se evidențieze următoarele proprietăți ale ecuației anterioare:

funcția Dirichlet - Riemann $\psi_{3/2}(\zeta)$ este definită numai pentru valori subunitare și pozitive ale fugacității $0 \leq \zeta \leq 1$, fiind o funcție monoton crescătoare și mărginită:

$$\psi_{3/2}(\zeta) \leq 3\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612 \dots;$$

în figura 9.6 este ilustrat graficul calitativ al funcției $\psi_{3/2}(\zeta)$;

din figura 9.6 se observă că ecuația are o soluție ζ pentru valori ale temperaturii și densității de particule care satisfac condiția $\frac{n \beta^{3/2}}{\mathcal{A} \Gamma(\frac{3}{2})} \leq 3\left(\frac{3}{2}\right)$;

se observă de asemenea, că pentru o densitate de particule n constantă, la scăderea temperaturii (în acest caz β crește) soluția ζ crește către valoarea maximă $\zeta_{\max} = 1$ (ceea ce implică valoare nulă a potențialului chimic $\mu_{\max} = 0$); pentru cazul limită (corespunzător valorii maxime a soluției) temperatura respectivă este numită *temperatura critică a gazului bosonic* T_c și se obține din condiția

$$\frac{n \beta^{3/2}}{\mathcal{A} \Gamma(\frac{3}{2})} = 3\left(\frac{3}{2}\right) \quad \Rightarrow \quad \beta_c = \left[\frac{1}{n} \mathcal{A} \Gamma(\frac{3}{2}) 3\left(\frac{3}{2}\right) \right]^{2/3},$$

sau, explicitând constanta \mathcal{A} , se obține expresia temperaturii critice în forma

$$k_B T_c = \frac{1}{\beta_c} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{4\pi^2}{\Gamma(\frac{3}{2}) 3\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{n}{g_s} \right]^{2/3}; \quad (9.34)$$

din rezultatul precedent, împreună cu relația (9.22), rezultă că temperatura critică⁴² are același ordin de mărime cu temperatura de degenerare

$$\frac{T_c}{T_D} = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{4\pi^2}{\Gamma(\frac{3}{2}) 3\left(\frac{3}{2}\right)} \right]^{3/2} = \frac{1}{\left[3\left(\frac{3}{2}\right) \right]^{2/3}} \approx 0,53.$$

⁴¹În Secțiunea A.10 din Anexa A se deduce exprimarea integralei bosonice $J_{\nu}^{(-)}(\beta, \beta\mu)$ prin funcția Dirichlet - Riemann $\psi_{\nu+1}(e^{\beta\mu})$, care este valabilă numai când potențialul chimic este negativ $\mu < 0$, conform relațiilor (A.36) și (A.41b). Funcția Dirichlet - Riemann

$$\psi_{\nu}(\zeta) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\zeta^l}{l^{\nu}}$$

este prezentată în Secțiunea A.9 din Anexa A și satisface relația $\psi_{\nu}(1) = 3(\nu)$, unde $3(\nu)$ este funcția (seria) Zeta Riemann.

⁴²Se observa că temperatura critică a unui gaz ideal bosonic depinde numai de densitatea de particule a gazului.

Dacă se consideră temperaturi mai mici decât valoarea critică (adică $\beta > \beta_c$), atunci ecuația anterioară a fugacității (care a fost scrisă în ipoteza absenței fenomenului de condensare bosonică $n_0 = 0$) nu mai are soluție, ceea ce arată că la temperaturi inferioare temperaturii critice se produce fenomenul condensării bosonice. În concluzie, s-a arătat că un gaz ideal bosonic realizează fizic stări de echilibru corespunzătoare valorii nule a potențialului chimic, ceea ce implică în mod automat o ocupare macroscopică a stării fundamentale uniparticulă: $n_0 \stackrel{\text{LT}}{=} \text{finit} > 0$.

Trebuie să se observe că în cazul condensării bosonice potențialul chimic are o valoare cunoscută ($\mu = 0$), astfel încât ecuația de stare grand-canonică a densității de particule (9.33a) devine o ecuație pentru densitatea de particule condensate $n_0(\beta)$:

$$n = n_0(\beta) + \mathcal{A} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\beta^{3/2}} \psi_{3/2}(1);$$

pe de altă parte, $\psi_{3/2}(1) = \mathfrak{Z}\left(\frac{3}{2}\right)$ și din ecuația temperaturii critice (9.34), se poate exprima constanta \mathcal{A} prin β_c : $\mathcal{A} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \psi_{3/2}(1) = \mathcal{A} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \mathfrak{Z}\left(\frac{3}{2}\right) = n \beta_c^{3/2}$. Atunci, densitatea de particule condensate are expresia

$$n_0(\beta) = n \left[1 - \left(\frac{\beta_c}{\beta} \right)^{3/2} \right] = n \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]. \quad (9.35)$$

Concluzie: în această secțiune s-a arătat că un gaz ideal bosonic admite stări cu potențial chimic nul, adică fenomenul de condensare bosonică se realizează fizic la temperaturi joase (când gazul este degenerat).

Asupra fenomenului de condensare bosonică sunt necesare următoarele precizări:

i. Trecerea sistemului de la stări cu potențial chimic negativ (numite *stări normale*) la stări cu potențial chimic nul (numite *stări condensate*) este o tranziție de fază, care se realizează la *condiția critică*: $n \beta^{3/2} = \mathcal{A} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \mathfrak{Z}\left(\frac{3}{2}\right)$.

ii. Tranziția de fază de la stări normale la stări condensate se poate realiza în două feluri: fie se consideră densitatea de particule constantă și temperatura variabilă, caz în care rezultă temperatura critică $\beta_c(n)$; fie se consideră temperatura constantă și densitatea de particule variabilă (adică se modifică volumul incintei V , rămânând numărul de particule N constant), caz în care rezultă densitatea de particule critică $n_c(\beta)$.

iii. Dacă se consideră prima variantă, adică sistemul are o densitate de particule constantă, atunci gazul ideal bosonic are următoarele caracteristici principale ale celor două faze:

- pentru temperaturi mari ($T > T_c$ sau $\beta < \beta_c$) sistemul se află în *starea normală* (supracritică), caracterizată prin potențial chimic strict negativ $\mu < 0$ și densitate a particulelor condensate (aflate în repaus) nulă $n_0 = 0$;

- pentru temperaturi mici ($T < T_c$ sau $\beta > \beta_c$) sistemul se află în *starea condensată* (subcritică), caracterizată prin potențial chimic nul $\mu = 0$ și densitate a particulelor condensate (aflate în repaus) finită $n_0 \neq 0$.

În figura 9.7 se ilustrează, în mod calitativ, dependența numărului de particule condensate $N_0(T)$ (în graficul din stânga) și respectiv dependența potențialului chimic $\mu(T)$ (în graficul din dreapta) ca funcții de temperatură.

iv. Tranziția de fază stări normale – stări condensate are loc *numai la limita termodinamică*; dacă se consideră un gaz ideal bosonic înainte de efectuarea limitei termodinamice (adică sistemul are un număr finit de particule N și se află într-o incintă cu volum finit V , atunci se obțin numai valori strict negative ale potențialului chimic pentru toate valorile temperaturii sistemului⁴³.

v. Din discuția anterioară se observă că producerea condensării bosonice este datorată, din punct de vedere strict matematic, de faptul că integrala bosonică care apare în ecuația de stare a densității de particule $J_\nu^{(-)}(\beta, \beta\mu) = \Gamma(\nu + 1) \psi_{\nu+1}(\zeta) / \beta^{\nu+1}$, este exprimată printr-o

⁴³De fapt, dacă se studiază sistemul înainte de efectuarea limitei termodinamice, atunci nu se poate face echivalența între ecuațiile de stare canonice și ecuațiile de stare grand-canonică ale sistemului, astfel că întreaga discuție anterioară nu mai este valabilă.

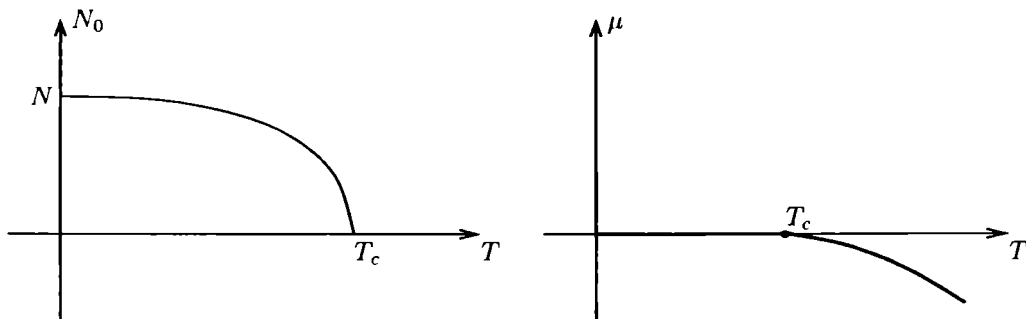


Figura 9.7: Graficele calitative pentru numărul de particule condensate (stânga) și pentru potențialul chimic (dreapta) ca funcții de temperatură.

funcție Dirichlet - Riemann mărginită superior; această proprietate este valabilă numai dacă indicele funcției Dirichlet - Riemann este supra-unitar⁴⁴. În cazul discutat în această secțiune gazul este 3-dimensional și spectrul energiilor uni-particulă este pătratic (cazul translațiilor nerelativiste); ca urmare densitatea de particule se exprimă prin integrala bosonică de indice $\nu = 1/2$ și astfel apare funcția Dirichlet - Riemann de indice $3/2$. Totuși, dacă se consideră gaze ideale bosonice uni- sau bi-dimensionale și spectrul energiilor uni-particulă este de tip putere (dar nu neapărat pătratic), atunci este posibil ca densitatea de particule să se exprime printr-o funcție Dirichlet - Riemann cu indice $\nu + 1 \leq 1$, care tinde spre infinit când variabila ζ tinde către valoarea unitate; în acest caz *nu se mai obține condensarea bosonică*⁴⁵.

9.4.3 Studiul tranziției de fază

Pentru studiul tranziției de fază între stările normală și condensată este convenabil să se exprime în mod direct energia internă ca funcție de temperatură și de fugacitate, cu ajutorul funcției Dirichlet - Riemann; atunci se obține

$$\begin{aligned} U &= V \mathcal{A} J_{3/2}^{(-)}(\beta, \beta\mu) = V \mathcal{A} \frac{\Gamma(\frac{5}{2})}{\beta^{5/2}} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) \\ &= \frac{3}{2} V \mathcal{A} \Gamma(\frac{3}{2}) \frac{1}{\beta^{5/2}} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}), \end{aligned}$$

unde ultima egalitate s-a obținut pe baza relației de recurență a funcțiilor Gamma Euler $\Gamma(\frac{5}{2}) = \frac{3}{2} \Gamma(\frac{3}{2})$. În continuare se utilizează ecuația temperaturii critice (9.34) pentru eliminarea constantei \mathcal{A} și ecuația energiei interne devine

$$U = \frac{3}{2} \frac{N \beta_c^{3/2}}{3(\frac{3}{2}) \beta^{5/2}} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}), \quad (9.36)$$

rezultat care este valabil atât pentru valori negative ale potențialului chimic (cazul stărilor normale), cât și pentru valoarea nulă a potențialului chimic (cazul stărilor condensate).

Pe baza expresiei anterioare a energiei interne se obține presiunea și entropia sistemului

$$\begin{aligned} \mathfrak{P} &= \frac{2}{3} \frac{U}{V}, \\ \mathcal{S} &= \frac{1}{T} \left(\frac{5}{3} U - \mu N \right). \end{aligned}$$

a) Starea condensată

În cazul stării condensate (sub-critice) sistemul se află la temperaturi mici ($T < T_c$) și are potențialul chimic nul ($\mu = 0 \Rightarrow \zeta \equiv e^{\beta\mu} = 1$).

⁴⁴În Secțiunea A.9 din Anexa A sunt prezentate principalele proprietăți ale funcțiilor Dirichlet - Riemann.

⁴⁵Gazul ideal bosonic nerelativist și bi-dimensional nu are stări condensate, deoarece ecuația densității de particule se exprimă prin funcția Dirichlet - Riemann de indice unitate.

Ecuțiile de stare globale. Pentru aceste condiții se obțin următoarele ecuații de stare ale energiei interne, presiunii și entropiei.

1. Energia internă are expresia

$$U = \frac{3}{2} \frac{N \beta_c^{3/2}}{3(\frac{3}{2}) \beta^{5/2}} \psi_{5/2}(1) = \frac{3(\frac{5}{2})}{3(\frac{3}{2})} \frac{3}{2} N k_B \frac{T^{5/2}}{T_c^{3/2}}, \quad (9.37a)$$

de unde rezultă valoarea limită la temperatura critică (adică valoarea energiei interne a stării condensate la tranziția de fază)

$$U \xrightarrow{T \nearrow T_c} \frac{3(\frac{5}{2})}{3(\frac{3}{2})} \cdot \frac{3}{2} N k_B T. \quad (9.37b)$$

Din expresia energiei interne, prin derivare în raport cu temperatura, rezultă expresia capacității calorice isocore (precum și valoarea limită a acestei mărimi la tranziția de fază):

$$C_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3(\frac{5}{2})}{3(\frac{3}{2})} \frac{15}{4} N k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \xrightarrow{T \nearrow T_c} \frac{3(\frac{5}{2})}{3(\frac{3}{2})} \cdot \frac{15}{4} N k_B. \quad (9.38)$$

De asemenea, este importantă derivata în raport cu temperatura a capacității calorice isocore (împreună cu valoarea sa limită la tranziția de fază)

$$\frac{\partial C_{V,N}}{\partial T} = \frac{3(\frac{5}{2})}{3(\frac{3}{2})} \frac{45}{8} N k_B \frac{T^{1/2}}{T_c^{3/2}} \xrightarrow{T \nearrow T_c} \frac{3(\frac{5}{2})}{3(\frac{3}{2})} \cdot \frac{45}{8} \frac{N k_B}{T_c}. \quad (9.39)$$

2. Presiunea gazului are expresia

$$\mathfrak{P} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{3(\frac{5}{2})}{3(\frac{3}{2})} \frac{n \beta_c^{3/2}}{\beta^{5/2}}, \quad (9.40a)$$

din care rezultă următoarele consecințe:

– datorită ecuației temperaturii critice $n \beta_c^{3/2} = \mathcal{A} \Gamma(\frac{3}{2}) 3(\frac{3}{2})$ expresia presiunii se poate exprima în forma

$$\mathfrak{P} = 3(\frac{5}{2}) \Gamma(\frac{3}{2}) \mathcal{A} (k_B T)^{5/2}, \quad (9.40b)$$

adică presiunea gazului ideal bosonic condensat este dependentă numai de temperatură (este proporțională cu $T^{5/2}$), dar *este independentă de volum*:

– derivata presiunii în raport cu volumul are expresia

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dT} = \frac{5}{2} \frac{3(\frac{5}{2})}{3(\frac{3}{2})} \frac{N}{V} k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (9.40c)$$

3. Entropia gazului bosonic ideal aflat în stare condensată are expresia ($\mu = 0$)

$$S = \frac{1}{T} \left(\frac{5}{3} U - \mu N \right) = \frac{5}{3} \frac{U}{T} = \frac{5}{2} \frac{3(\frac{5}{2})}{3(\frac{3}{2})} N k_B \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (9.41)$$

Din relația precedentă rezultă următoarele consecințe:

– valoarea limită în starea condensată la care tinde entropia la tranziția de fază este

$$S \xrightarrow{T \nearrow T_c} \frac{5}{2} \frac{3(\frac{5}{2})}{3(\frac{3}{2})} N k_B;$$

– entropia gazului ideal bosonic satisface Principiul 3 al termodinamicii

$$S \sim T^{3/2} \xrightarrow{T \searrow 0} 0.$$

Subsistemele gazului aflat în stare condensată. Se consideră că într-o stare condensată gazul (sistemul total) \mathfrak{S} este constituit din 2 subsisteme:

- \mathfrak{S}_0 subsistemul particulelor aflate în starea fundamentală uni-particulă, numite *particule condensate*,
- \mathfrak{S}' subsistemul particulelor aflate în stări excitate uni-particulă, numite *particule necondensate*.

Subsistemul particulelor condensate \mathfrak{S}_0 are următoarele caracteristici:

- i. numărul total de particule condensate, conform relației (9.35), este

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right];$$

- ii. particulele condensate se află în starea uni-particulă fundamentală, având astfel energia nulă $\varepsilon_0 = 0$, adică sunt în repaus;
- iii. volumul specific al particulelor condensate este nul $v_0 = 0$, deoarece particulele sunt punctuale și aflate în repaus, astfel încât le revine un volum nul;
- iv. entropia specifică a particulelor condensate este nulă $s_0 = 0$, deoarece la temperatura nulă ($T = 0$) sistemul conține numai particule condensate ($N_0 = N$) și are entropia nulă $S = 0$ (conform Principiului 3 al termodinamicii).

Subsistemul particulelor necondensate \mathfrak{S}' are caracteristicile:

- i. numărul total de particule necondensate este $N' = N - N_0 = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$;
- ii. particulele necondensate se află în stări uni-particulă excitate, având energii nenule $\varepsilon_\alpha > 0$, adică au mișcări de translație;
- iii. volumul specific al particulelor condensate este $v' = \frac{V}{N'(T)} = \frac{V}{N} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2}$;
- iv. entropia specifică a particulelor necondensate se obține considerând că întreaga entropie a sistemului este datorată numai acestor particule necondensate

$$s' = \frac{S}{N'(T)} = \frac{5}{2} k_B \frac{3\left(\frac{5}{2}\right)}{3\left(\frac{3}{2}\right)},$$

rezultând că entropia specifică a particulelor necondensate este constantă.

Pe baza proprietăților evidențiate anterior se observă că cele două subsisteme pot fi considerate faze distincte ale sistemului total, iar tranziția de fază corespunzătoare are următoarele salturi de mărimi specifice:

- i. Saltul volumului specific este $\Delta v \equiv v' - v_0 = \frac{V}{N} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2}$
- ii. Saltul entropiei specifice este $\Delta s \equiv s' - s_0 = \frac{5}{2} k_B \frac{3\left(\frac{5}{2}\right)}{3\left(\frac{3}{2}\right)}$.
- iii. Raportul salturilor specifice de entropie și de volum este

$$\frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{5}{2} k_B \frac{3\left(\frac{5}{2}\right)}{3\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{N}{V} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2};$$

dar, prin comparație cu expresia (9.40c) a derivatei presiunii în raport cu temperatura $d\mathfrak{P}/dT$, rezultă relația

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad (9.42)$$

care este identică cu ecuația Clapeyron - Clausius de la tranzițiile de fază de specia 1 ale fluidelor neutre.

iv. Pe baza rezultatului precedent se observă că tranziția de fază între subsistemul particulelor condensate și subsistemul particulelor necondensate poate fi considerată o *tranziție de fază de ordinul 1*, în care subsistemul \mathfrak{S}_0 este analogul “fazei condensate” (lichidă / solidă), iar \mathfrak{S}' este analogul “fazei gazoase”.

v. Căldura latentă specifică a tranziției de fază este proporțională cu temperatura, deoarece saltul de entropie specifică este o constantă: $\lambda = T \Delta s \sim T$.

Conform considerării sistemului total ca fiind constituit din două subsisteme, care se află în stări de coexistență a fazelor, este important să se observe că energia internă [care are ecuația (9.37)], presiunea [care are ecuația (9.40a)] și entropia [care are ecuația (9.41)] se pot interpreta că au contribuții numai de la subsistemul particulelor necondensate, astfel că ecuațiile anterioare se pot rescrie în forma

$$\mathcal{U} = \frac{3}{2} \frac{\mathfrak{Z}(\frac{5}{2})}{\mathfrak{Z}(\frac{3}{2})} N'(T) k_B T, \quad (9.43a)$$

$$\mathfrak{P} = \frac{\mathfrak{Z}(\frac{5}{2})}{\mathfrak{Z}(\frac{3}{2})} \frac{N'(T) k_B T}{V}, \quad (9.43b)$$

$$\mathcal{S} = \frac{5}{2} \frac{\mathfrak{Z}(\frac{5}{2})}{\mathfrak{Z}(\frac{3}{2})} N'(T) k_B. \quad (9.43c)$$

b) Starea necondensată

În cazul stării necondensate (supra-critice) sistemul se află la temperaturi mari ($T > T_c$) și are potențialul chimic strict negativ ($\mu < 0$). Pentru caracterizarea tranziției de fază se va studia numai comportarea asimptotică a sistemului (gazul ideal bosonic) în vecinătatea temperaturii critice⁴⁶: $T \gtrsim T_c$.

Expresia potențialului chimic în vecinătatea temperaturii critice rezultă prin inversarea ecuației grand-canonică a densității de particule (9.33a) în condiții asimptotice, când temperatura este în vecinătatea temperaturii critice $T \gtrsim T_c$. În cazul când sistemul se află în stări supra-critice densitatea de particule condensate este nulă (la limita termodinamică) $n_0 = 0$ și este convenabil să se adimensionalizeze integralele bosonice, conform relației⁴⁷ $J_\nu^{(-)}(\beta, \beta\mu) = \beta^{-(\nu+1)} I_\nu^{(-)}(\beta\mu)$, unde $I_\nu^{(-)}(\alpha)$ este integrala bosonică adimensională, care este dependentă numai de parametrul intensiv chimic entropic $\alpha \equiv \beta\mu$ (aceasta este o mărime adimensională). Atunci, ecuația densității de particule se scrie în forma

$$n = \mathcal{A} J_{1/2}^{(-)}(\beta, \beta\mu) = \mathcal{A} \frac{1}{\beta^{3/2}} I_{1/2}^{(-)}(\beta\mu).$$

Dacă parametrul α este foarte mic (fiind însă negativ) integrala bosonică adimensionalizată care intervine în relația anterioară se poate aproxima prin expresia

$$I_{1/2}^{(-)}(\alpha) \underset{\alpha \lesssim 0}{\approx} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \mathfrak{Z}\left(\frac{3}{2}\right) - \pi \sqrt{-\alpha},$$

care este justificată în Anexa A, când se demonstrează relația (A.45)⁴⁸.

În aceste condiții se substituie în ecuația densității de particule expresia aproximativă a integralei bosonice adimensionalizate și se elimină constanta \mathcal{A} cu ajutorul ecuației temperaturii critice (9.34): $n \beta_c^{3/2} = \mathcal{A} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \mathfrak{Z}\left(\frac{3}{2}\right)$. Efectuând operațiile specificate anterior, se obține relația

$$\frac{\mathcal{A} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \mathfrak{Z}\left(\frac{3}{2}\right)}{\beta_c^{3/2}} \approx \frac{\mathcal{A}}{\beta^{3/2}} \left[\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \mathfrak{Z}\left(\frac{3}{2}\right) - \pi \sqrt{-\beta\mu} \right],$$

⁴⁶Comportarea gazului ideal bosonic în cealaltă limită asimptotică $T \gg T_c$ (adică $T \gg T_D$) a fost studiată anterior și corespunde limitei cuasi-clasică; pentru domeniul temperaturilor intermediare nu se pot obține expresii aproximative ale integralelor bosonice, astfel încât studiul analitic al comportării sistemului descris prin variabile canonice este imposibil.

⁴⁷În Secțiunea A.10 din Anexa A sunt discutate principalele proprietăți matematice ale integralelor bosonice; adimensionalizarea acestor integrale este realizată prin relația (A.36).

⁴⁸Pe baza aproximației anterioare integrala bosonică propriu zisă de indice 1/2 are la valori negative foarte mici ale potențialului chimic următoarea expresie asimptotică

$$J_{1/2}^{(-)}(\beta, \beta\mu) \underset{\mu \lesssim 0}{\approx} \frac{1}{\beta^{3/2}} \left[\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \mathfrak{Z}\left(\frac{3}{2}\right) - \pi \sqrt{-\beta\mu} \right].$$

care trebuie să fie considerată ecuația aproximativă a potențialului chimic; atunci, după operații algebrice evidente, rezultă expresia canonică a potențialului chimic al gazului bosonic în vecinătatea temperaturii critice

$$\beta\mu \approx -\frac{[3(\frac{3}{2})]^2}{4\pi} \left[1 - \left(\frac{\beta}{\beta_c}\right)^{3/2} \right]^2, \quad \text{dacă } \beta \lesssim \beta_c. \quad (9.44a)$$

[În relația precedentă trebuie să se observe că parametrul β_c (inversul temperaturii critice) este dependent de densitatea particulelor n].

Pentru discuția tranziției de fază la temperatura critică sunt importante următoarele consecințe directe ale expresiei asimptotice a potențialului chimic, care a fost dedusă anterior:

i. potențialul chimic tinde către valoarea nulă când temperatura scade spre valoarea critică $\beta\mu \xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} 0$, ceea ce implică continuitatea potențialului chimic în punctul critic (deoarece potențialul chimic este nul la temperaturi inferioare temperaturii critice);

ii. derivata parametrului intensiv chimic entropic $\beta\mu$ în raport cu inversul temperaturii β are expresia

$$\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial\beta} \Big|_{\beta \lesssim \beta_c} \approx \frac{3}{4\pi} [3(\frac{3}{2})]^2 \frac{\beta^{1/2}}{\beta_c^{3/2}} \left[1 - \left(\frac{\beta}{\beta_c}\right)^{3/2} \right], \quad (9.44b)$$

de unde rezultă anularea acestei mărimi la limita temperaturii critice $\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial\beta} \xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} 0$, adică, prima derivată a parametrului $\beta\mu$ este continuă în punctul critic;

iii. derivata secundă a parametrului intensiv chimic entropic $\beta\mu$ în raport cu inversul temperaturii β are expresia

$$\frac{\partial^2(\beta\mu)}{\partial\beta^2} \Big|_{\beta \lesssim \beta_c} \approx \frac{3}{8\pi} [3(\frac{3}{2})]^2 \frac{1}{\beta_c^{3/2} \beta^{1/2}} \left[1 - 4 \left(\frac{\beta}{\beta_c}\right)^{3/2} \right], \quad (9.44c)$$

de unde rezultă că la limita temperaturii critice această derivată secundă tinde către o valoare nemulă

$$\frac{\partial^2(\beta\mu)}{\partial\beta^2} \xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} -\frac{9}{8\pi} [3(\frac{3}{2})]^2 \frac{1}{\beta_c^2},$$

adică, a doua derivată a parametrului $\beta\mu$ este *discontinuuă* în punctul critic;

iv. derivatele de ordine superioare ($n \geq 3$) ale parametrului $\beta\mu$ în raport cu mărimea β sunt finite și nenule la limita temperaturii critice.

Comportarea funcțiilor Dirichlet - Riemann în vecinătatea temperaturii critice.

Funcția Dirichlet - Riemann de indice $5/2$ este necesară pentru obținerea expresiei asimptotice a ecuației de stare a energiei interne (9.36) și a ecuațiilor de stare derivate din aceasta (presiunea, entropia și capacitatea calorică isocoră).

Conform definiției [a se vedea nota de subsol de la pagina 300], funcția Dirichlet - Riemann satisface următoarele proprietăți⁴⁹:

i. Funcția Dirichlet - Riemann de indice ν este definită prin seria de puteri care are coeficienți egali cu termenii seriei Zeta Riemann, astfel încât aceasta devine egală cu seria funcția) Zeta Riemann când argumentul devine unitatea

$$\psi_\nu(\zeta) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\zeta^l}{l^\nu} \xrightarrow{\zeta \nearrow 1} \zeta(\nu), \quad \text{condiție: } \nu > 1;$$

ii. Derivata funcției Dirichlet - Riemann se poate exprima prin funcția Dirichlet - Riemann de indice inferior (relația de recurență)

$$\psi'_\nu(\zeta) = \frac{1}{\zeta} \psi_{\nu-1}(\zeta).$$

⁴⁹Aceste proprietăți sunt justificate în Secțiunea A.9 din Anexa A; a se vedea relațiile (A.34a) și (A.34b).

Cu ajutorul proprietăților evidențiate anterior se poate deduce dependența de temperatură și densitate a funcțiilor Dirichlet - Riemann de indici $3/2$ și $5/2$, care au drept argument fugacitatea gazului ideal bosonic.

a. Din ecuația grand-canonică a densității de particule în stări supra-critice (când $n_0 = 0$)

$$n = \mathcal{A} J_{1/2}^{(-)}(\beta, \beta\mu) = \mathcal{A} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \beta^{-3/2} \psi_{3/2}(e^{\beta\mu}),$$

împreună cu ecuația temperaturii critice $n\beta_c^{3/2} = \mathcal{A} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) 3\left(\frac{3}{2}\right)$, (care permite eliminarea constantei \mathcal{A} prin parametrul β_c) se obține funcția Dirichlet - Riemann de indice $3/2$ și având ca argument fugacitatea, exprimată prin variabile canonice (temperatura și densitatea de particule):

$$\psi_{3/2}(e^{\beta\mu}) = \frac{n\beta^{3/2}}{\mathcal{A}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} = 3\left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{\beta}{\beta_c}\right)^{3/2} \xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} 3\left(\frac{3}{2}\right). \quad (9.45a)$$

Cu ajutorul relației precedente se obține pentru derivata în raport cu temperatura a funcției Dirichlet - Riemann cu indice $3/2$ expresia

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \psi_{3/2}(e^{\beta\mu}) = \frac{3}{2} 3\left(\frac{3}{2}\right) \frac{\beta^{1/2}}{\beta_c^{3/2}} \xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} \frac{3}{2} \frac{3\left(\frac{3}{2}\right)}{\beta_c}. \quad (9.45b)$$

Trebuie să se observe că expresiile precedente ale funcției Dirichlet - Riemann de indice $3/2$ și respectiv ale derivatei sale în raport cu temperatura sunt exprimări canonice, care implică, în mod tacit, că potențialul chimic (sau, în mod echivalent, fugacitatea) este o funcție de variabilele canonice.

b. Funcția Dirichlet - Riemann de indice $5/2$ și având drept argument fugacitatea gazului ideal bosonic se poate exprima aproximativ cu ajutorul *variabilelor canonice* în vecinătatea punctului critic astfel⁵⁰.

Se calculează funcția, împreună cu derivatele de ordine inferioare ale funcției $\psi_{5/2}(e^{\beta\mu})$, calculate în punctul critic prin variabile canonice (prin utilizarea valorii limită și a relației de recurență pentru derivată)

i. funcția însăși tinde către seria Riemann corespondentă

$$\psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) \xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} 3\left(\frac{5}{2}\right); \quad (9.46a)$$

ii. prima derivată se obține cu ajutorul formulei de recurență și a relației asimptotice (9.44b)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) &= \frac{d\psi_{5/2}(\zeta)}{d\zeta} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial \beta} \Big|_{\zeta=e^{\beta\mu}} = \frac{1}{\zeta} \psi_{3/2}(\zeta) \Big|_{\zeta=e^{\beta\mu}} \cdot \frac{\partial e^{\beta\mu}}{\partial \beta} \\ &= \psi_{3/2}(e^{\beta\mu}) \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \beta} \xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} 0. \end{aligned} \quad (9.46b)$$

iii. derivata secundă se calculează în mod analog cu prima derivată, utilizând relațiile asimptotice (9.44b) și (9.44c)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\psi_{3/2}(e^{\beta\mu}) \cdot \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \beta} \right] \\ &= \frac{\partial \psi_{3/2}(e^{\beta\mu})}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \beta} + \psi_{3/2}(e^{\beta\mu}) \cdot \frac{\partial^2(\beta\mu)}{\partial \beta^2} \\ &= \psi_{3/2}(e^{\beta\mu}) \left[\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \beta} + \frac{\partial^2(\beta\mu)}{\partial \beta^2} \right] \xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} \frac{-9}{8\pi} \left[3\left(\frac{3}{2}\right) \right]^3 \frac{1}{\beta_c^3}. \end{aligned} \quad (9.46c)$$

⁵⁰Trebuie să se remarce că o funcție Dirichlet - Riemann $\psi_\nu(\zeta)$, chiar dacă are indicele supra-unitar $\nu > 1$ (astfel încât are o valoare finită la marginea superioară a intervalului de definiție $\zeta = 1$), totuși această funcție nu este înfinit derivabilă în punctul $\zeta = 1$ (deoarece prin derivare se obține o funcție Dirichlet - Riemann cu indice micșorat, astfel încât după un anumit ordin de derivare se ajunge la o funcție Dirichlet - Riemann cu indice sub-unitar, care nu este definită în punctul considerat); ca urmare, funcțiile Dirichlet - Riemann nu sunt dezvoltabile prin serii Taylor la marginea superioară a domeniului de definiție $\zeta = 1$. De aceea, se vor considera expresiile *canonice* ale funcțiilor Dirichlet - Riemann, în care ζ este o funcție de temperatură și densitate, dar nu este variabila fundamentală.

iv. derivatele de ordin superior ($n \geq 3$), exprimate prin variabile canonice, au valori finite și nule la temperatura critică; ca urmare, $\psi_{5/2}(e^{\beta\mu})$ considerată o funcție de variabile canonice (temperatura și densitatea de particule) este dezvoltabilă în serie Taylor în vecinătatea temperaturii critice.

Utilizând rezultatele anterioare (pentru derivatele funcției Dirichlet - Riemann la temperatura critică) se poate scrie dezvoltarea în serie Taylor în raport cu temperatura față de valoarea critică

$$\begin{aligned} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) &= \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) \Big|_{\beta_c} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n}{\partial \beta^n} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) \Big|_{\beta_c} (\beta - \beta_c)^n \\ &= 3\left(\frac{5}{2}\right) + \frac{1}{2} \frac{-9}{8\pi} \left[3\left(\frac{3}{2}\right)\right]^3 \frac{1}{\beta_c^2} (\beta - \beta_c)^2 + \mathcal{O}\left((\beta - \beta_c)^3\right). \end{aligned} \quad (9.46d)$$

Comportarea mărimilor termodinamice la $T \gtrsim T_c$ se obține utilizând relațiile generale împreună cu expresiile asimptotice ale funcțiilor Dirichlet - Riemann care intervin în ecuațiile de stare.

a) Conform relației (9.36) și a rezultatelor precedente, energia internă are expresia asimptotică următoare (pentru valori ale temperaturii în vecinătatea temperaturii critice $T \gtrsim T_c$)

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} \frac{N \beta_c^{3/2}}{3\left(\frac{3}{2}\right) \beta^{5/2}} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) \approx N \frac{3}{2} \frac{1}{3\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{\beta_c^{3/2}}{\beta^{5/2}} \left[3\left(\frac{5}{2}\right) - \frac{9}{16\pi} \left[3\left(\frac{3}{2}\right)\right]^3 \left(1 - \frac{\beta}{\beta_c}\right)^2\right] \\ &\xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} \frac{3\left(\frac{3}{2}\right)}{3\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{3}{2} N k_B T_c. \end{aligned} \quad (9.47)$$

Se remarcă următoarele consecințe, importante pentru tranziția de fază, ale ecuației (9.47):

i. prin comparație cu expresia asimptotică sub-critică (9.37), rezultă că energia internă are *salt nul la temperatura critică*

$$\Delta U \equiv \lim_{T \searrow T_c} U - \lim_{T \nearrow T_c} U = 0;$$

ii. presiunea are expresia asimptotică

$$\mathfrak{P} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \approx \frac{N}{V} \frac{1}{3\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{\beta_c^{3/2}}{\beta^{5/2}} \left[3\left(\frac{5}{2}\right) - \frac{9}{16\pi} \left[3\left(\frac{3}{2}\right)\right]^3 \left(1 - \frac{\beta}{\beta_c}\right)^2\right] \xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} \frac{3\left(\frac{3}{2}\right)}{3\left(\frac{3}{2}\right)} \frac{N}{V} k_B T_c,$$

astfel încât saltul de presiune la temperatura critică este nul

$$\Delta \mathfrak{P} \equiv \lim_{T \searrow T_c} \mathfrak{P} - \lim_{T \nearrow T_c} \mathfrak{P} = 0;$$

iii. entropia se obține cu ajutorul expresiilor energiei interne și a potențialului chimic, conform relației

$$S = \frac{1}{T} \left(\frac{5}{3} U - \mu N \right),$$

din care rezultă că entropia are *un salt nul* la temperatura critică

$$\Delta S \equiv \lim_{T \searrow T_c} S - \lim_{T \nearrow T_c} S = 0.$$

Relațiile de salt nule (la temperatura critică) ale energiei interne, presiunii, entropiei și potențialului chimic, care sunt mărimi termodinamice egale cu derivate de primul ordin al potențialului termodinamic canonic (energetic sau entropic), arată că la trecerea prin starea critică gazul bosonic ideal *nu efectuează o tranziție de fază de primul ordin* (în sensul clasificării Ehrenfest).

b) Capacitatea calorică isocoră se obține prin derivarea energiei interne [ca ecuație calorică de stare, care are expresia asimptotică (9.47)], în raport cu temperatura și are

următoarea expresie asimptotică în vecinătatea temperaturii critice

$$\begin{aligned}
 C_{V,N} &= \frac{\partial U}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} \\
 &= -k_B \beta^2 \frac{3}{2} \frac{N \beta_c^{3/2}}{3(\frac{3}{2})} \left[-\frac{5}{2} \beta^{-7/2} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) + \beta^{-5/2} \frac{\partial}{\partial \beta} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) \right] \\
 &\approx N k_B \left\{ \frac{15}{4} \frac{1}{3(\frac{3}{2})} \left(\frac{\beta_c}{\beta} \right)^{3/2} \left[3(\frac{5}{2}) - \frac{9}{16\pi} 3^3(\frac{3}{2}) \left(1 - \frac{\beta}{\beta_c} \right)^2 \right] \right. \\
 &\quad \left. - \frac{9}{8\pi} 3^2(\frac{3}{2}) \left(\frac{\beta}{\beta_c} \right)^{3/2} \left[1 - \left(\frac{\beta}{\beta_c} \right)^{3/2} \right] \right\}, \quad (9.48a)
 \end{aligned}$$

unde ultima egalitate (aproximativă) a fost obținută cu ajutorul relațiilor (9.46).

Din expresia asimptotică a capacității calorice isocore în domeniul supra-critic rezultă următoarele consecințe:

- valoarea limită la temperatura critică este

$$C_{V,N} \xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} \frac{3(\frac{3}{2})}{3(\frac{3}{2})} \frac{15}{4} N k_B; \quad (9.48b)$$

- prin comparație cu expresia asimptotică sub-critică (9.38), rezultă: capacitatea calorică isocoră are *salt nul la temperatura critică*

$$\Delta C_{V,N} \equiv \lim_{T \searrow T_c} C_{V,N} - \lim_{T \nearrow T_c} C_{V,N} = 0. \quad (9.48c)$$

Relația de salt nulă (la temperatura critică) a capacității calorice isocore, care este o mărime termodinamică egală cu o derivată de ordinul secund a potențialului termodinamic canonic (energetic sau entropic), arată că la trecerea prin starea critică gazul bosonic ideal *nu efectuează o tranziție de fază de ordinul doi* (în sensul clasificării Ehrenfest).

c) Pentru a determina ordinul tranziției de fază se va evalua asimptotic derivata capacității calorice isocore în raport cu temperatura, utilizând expresia (9.48a): astfel se obține relația exactă (exprimată prin funcția Dirichlet - Riemann de indice 5/2)

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial T} C_{V,N} &= -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} C_{V,N} \\
 &= N k_B^2 \frac{\beta_c^{3/2}}{3(\frac{3}{2})} \left\{ \frac{45}{8} \frac{1}{\beta^{1/2}} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) - \frac{9}{2} \beta^{1/2} \frac{\partial}{\partial \beta} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) + \frac{3}{2} \beta^{3/2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \psi_{5/2}(e^{\beta\mu}) \right\}. \quad (9.49a)
 \end{aligned}$$

Deși se poate scrie expresia asimptotică (la $T \gtrsim T_c$) utilizând expresiile asimptotice explicite ale funcției Dirichlet - Riemann de indice 5/2, împreună cu derivatele sale de ordinul 1 și 2, conform relațiilor (9.46), totuși expresia rezultantă este foarte lungă și fără relevanță; deoarece derivata capacității calorice isocore în raport cu temperatura este necesară numai pentru a determina ordinul tranziției de fază, se va scrie numai valoarea limită a acestei mărimi la temperatura critică. Atunci au contribuții nenule numai primul și al treilea termen, rezultând expresia limită următoare

$$\frac{\partial}{\partial T} C_{V,N} \xrightarrow{\beta \nearrow \beta_c} \frac{3(\frac{3}{2})}{3(\frac{3}{2})} \frac{45}{8} \frac{N k_B}{T_c} - \frac{27}{16\pi} 3^2(\frac{3}{2}) \frac{N k_B}{T_c}. \quad (9.49b)$$

Prin compararea expresiei precedente cu rezultatul sub-critic corespondent, care este dat de relația (9.39), se obține *un salt nenul al derivatei capacității calorice isocore în raport cu temperatura*

$$\Delta \frac{\partial}{\partial T} C_{V,N} \equiv \lim_{T \searrow T_c} \frac{\partial}{\partial T} C_{V,N} - \lim_{T \nearrow T_c} \frac{\partial}{\partial T} C_{V,N} = -\frac{27}{16\pi} 3^2(\frac{3}{2}) \frac{N k_B}{T_c}, \quad (9.49c)$$

ceea ce arată că *tranziția de fază a gazului ideal bosonic la temperatura critică este de specie a treia*⁵¹.

⁵¹Se poate arăta că toate celelalte derivate de ordinul 3 ale potențialului termodinamic au, de asemenea, salturi nenule în starea critică.

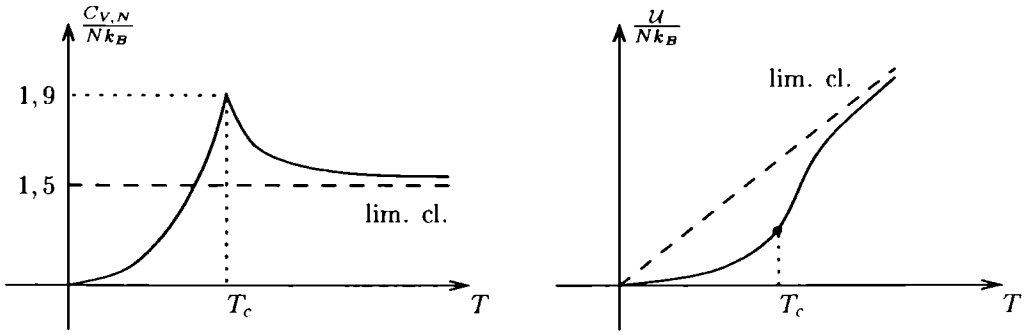


Figura 9.8: Graficele capacității calorice isocore și energiei interne ca funcții de temperatură.

c) Concluzie

Pe baza rezultatelor anterioare se observă că gazele ideale bosonice în condiții de degenerare au o comportare foarte diferită de comportarea gazelor ideale fermionice degenerate; astfel, dacă se consideră densitatea de particule constantă, există o temperatură critică T_c la care sistemul efectuează o tranziție de fază de ordinul 3, iar la temperaturi sub-critice gazul ideal bosonic este constituit din două subsisteme care se comportă ca faze coexistente corespunzătoare unei tranziții de fază de ordinul 1.

În figura 9.8 sunt ilustrate în mod calitativ graficele capacității calorice isocore (în stânga) și energiei interne (în dreapta) ca funcții de temperatură. Din cele două grafice se observă următoarele caracteristici:

- i. în domeniul temperaturilor sub-critice ($T < T_c$) capacitatea calorică isocoră este o funcție crescătoare $C_{V,N} \sim T^{3/2}$, având valoarea minimă nulă la temperatura nulă, adică satisface Principiul 3 al termodinamicii;
- ii. la temperatura critică T_c capacitatea calorică isocoră are valoarea maximă

$$\left(\frac{C_{V,N}}{Nk_B} \right)_{\max} = \frac{15}{4} \frac{3(\frac{5}{2})}{3(\frac{3}{2})} \approx 1,9$$

și este o funcție continuă, dar derivata la stânga (în domeniul sub-critic) este diferită de derivata la dreapta (în domeniul supra-critic):

iii. în domeniul temperaturilor supra-critice ($T > T_c$) capacitatea calorică isocoră este o funcție descrescătoare, iar la temperaturi mari tinde asimptotic către valoarea clasică (care este o constantă);

iv. energia internă este o funcție monoton crescătoare de temperatură, fiind convexă în domeniul temperaturilor sub-critice și concavă în domeniul temperaturilor supra-critice.

Trebuie să se remarce, pe de altă parte, că gazul ideal fermionic nu efectuează nici o tranziție de fază, iar graficele capacității calorice isocore și ale energiei interne (respectiv

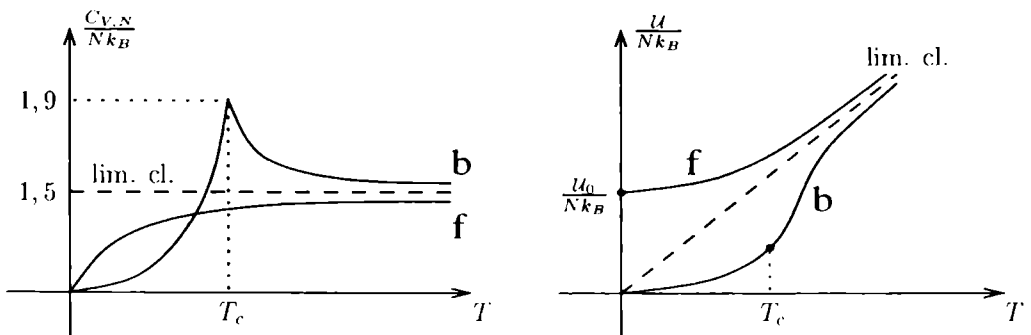


Figura 9.9: Graficele comparative ale capacității calorice isocore și ale energiei interne ca funcții de temperatură pentru cazul fermionic (notat "f") și bosonic (notat "b").

graficul presiunii, care este similar cu cel al energiei interne) sunt esențial diferite de graficele bosonice corespondente în domeniul de degenerare. Pentru a ilustra în mod direct deosebirile dintre comportările gazelor ideale fermionice și bosonice, în figura 9.9 sunt reprezentate în mod simultan capacitățile calorice și energiile interne ca funcții de temperatură pentru ambele cazuri.

Din aceste grafice se observă că, deși la limita temperaturilor mari ambele tipuri de gaze tind către comportarea clasică, totuși cele două tipuri de grafice sunt situate de o parte și de cealaltă a asimptotelor.

9.5 Termodinamica statistică a sistemelor formate din cuasi-particule bosonice

9.5.1 Radiația termică

A. Descrierea cuantică a radiației termice

Definiția termodinamică. *Radiația termică* este radiația electromagnetică aflată într-o incintă cu pereți termostatați (având o temperatură bine determinată și fixată) și care se află într-o stare de echilibru termodinamic cu pereții incintei.

Din punct de vedere termodinamic sunt importante următoarele observații:

- i. Sistemul studiat este câmpul electromagnetic din incinta considerată, notat \mathfrak{S} .
- ii. Pentru simplitate se va considera că incinta are un volum fixat V și este vidată⁵².

iii. Pereții incintei constituie un rezervor termic, având temperatura T , dar în plus, deoarece există procese de emisie și absorbție a radiației electromagnetice din interiorul incintei de către atomii care constituie pereții incintei, rezultă că pereții incintei sunt în același timp un rezervor chimic (de particule). Pentru a determina valoarea potențialului chimic pe care pereții incintei o impun radiației termice, trebuie să se remarce că la nivel termodinamic nu se poate observa o mărime extensivă care să caracterizeze cantitatea de substanță a radiației termice (adică un parametru extensiv chimic N de tipul “număr de particule”), iar în această situație mărimile termodinamice corespunzătoare radiației termice *nu trebuie să depindă de parametrul extensiv chimic*; dar atunci, independența ecuației termodinamice fundamentale a radiației termice $\mathcal{U}(\mathcal{S}, V, N)$ în raport cu extensivul chimic implică o valoare nulă a potențialului chimic în toate stările posibile:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial N} \right)_{\mathcal{S}, V} = 0.$$

Pe baza observațiilor anterioare rezultă că radiația termică este un sistem termodinamic aflat în contact cu un rezervor termic și chimic, care impune temperatura T și potențialul chimic nul $\mu = 0$, adică: $\mathfrak{S} \cup \mathfrak{R}_{T, \mu=0}$.

Descrierea clasică a câmpului electromagnetic din cavitate se face în conformitate cu electrodinamica clasică, pe baza ecuațiilor Maxwell. Atunci, câmpul electromagnetic este caracterizat prin doi vectori de câmp \mathcal{E} (vectorul intensitate a câmpului electric) și \mathcal{B} (vectorul intensitate a inducției magnetice); totuși, când se consideră câmpul electromagnetic în vid, ecuațiile Maxwell se simplifică astfel încât cei doi vectori de câmp *nu sunt independenți*, fiind suficient numai vectorul intensitate a câmpului electric $\mathcal{E}(\mathbf{r}, t)$; în plus, ecuațiile Maxwell în vid sunt un sistem de ecuații diferențiale liniare, astfel că este posibilă

⁵² Este posibil să se discute radiația termică dintr-o incintă cu pereți mobili și care să conțină în interior un mediu transparent, dar această situație complică raționamentele fără să aducă rezultate suplimentare din punct de vedere calitativ.

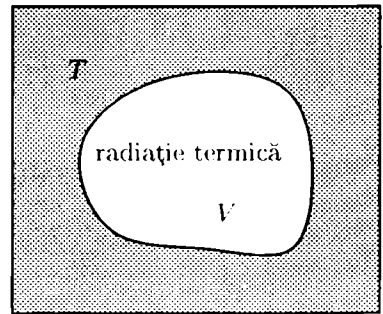


Figura 9.10: Figurarea schematică a radiației termice și a incintei.

descompunerea spectrală a câmpului electromagnetic în componente monocromatice și liniar polarizate independente (adică nu există interacții între aceste componente).

Fiecare componentă spectrală reprezintă o undă *plană* (având direcția de propagare dată de vectorul de undă \mathbf{k}), *monocromatică* (având pulsația $\omega_{\mathbf{k}}$) și *liniar polarizată* (având versorul de polarizare $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}$); atunci, vectorul electric al componentei spectrale (\mathbf{k}, σ) are expresia $\mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}^0 \epsilon_{\mathbf{k}\sigma} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t + \varphi_{\mathbf{k}})$.

Mărimile caracteristice ale unei componente spectrale, care este numită uzual *mod elementar de vibrație* a câmpului electromagnetic, au următoarele proprietăți importante:

- valorile vectorului de undă \mathbf{k} sunt determinate de condițiile limită spațiale (pe frontiera incintei), obținându-se în general un set discret și infinit de valori;

- pulsația $\omega_{\mathbf{k}}$ este legată de modulul vectorului de undă $|\mathbf{k}|$, prin *relația de dispersie* $\omega_{\mathbf{k}} = c |\mathbf{k}|$, unde c este viteza luminii în vid;

- versorii de polarizare $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}$ sunt perpendiculari pe direcția de propagare (conform *condiției de transversalitate a câmpului electromagnetic care se propagă în vid*), astfel că pentru o direcție de propagare aleasă \mathbf{k} există 2 versori de polarizare independenți (adică sunt numai 2 stări de polarizare fundamentale), specificate prin indicele de polarizare $\sigma = \pm 1$:

- un mod elementar de vibrație implică o evoluție temporală armonică a vectorilor de câmp, fiind astfel echivalent (din punct de vedere matematic) cu un oscilator liniar armonic.

În figura 9.11 este ilustrată geometria celor doi versori de polarizare fundamentali, în raport cu vectorul de undă.

Conform descompunerii spectrale, discutate anterior, câmpul electromagnetic total din incintă (care reprezintă radiația termică) este o superpoziție de unde plane, monocromatice, liniar polarizate (adică de moduri elementare de vibrație)

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma=\pm 1} \mathcal{E}_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}, t),$$

ceea ce este formal echivalent (din punct de vedere matematic) cu un set de oscilatori liniari armonici independenți.

Descrierea cuantică a câmpului electromagnetic se face în mod riguros numai prin utilizarea electrodinamicii cuantice și a teoriei cuantice relativiste: deoarece această abordare riguroasă implică dificultăți de ordin matematic și fizic considerabile, iar pe de altă parte rezultatele esențiale de ordin fizic se pot obține utilizând o versiune simplificată a teoriei cuantice pentru radiația electromagnetică⁵³, în această secțiune se va utiliza această versiune simplificată a teoriei cuantice.

Conform teoriei cuantice simple se procedează astfel:

- se consideră inițial radiația electromagnetică la limita clasică și se reține analogia formală mecanică a acestui sistem cu un set de oscilatori liniari armonici;

se trece de la descrierea clasică la descrierea cuantică a sistemului (radiația electromagnetică din incintă) prin cuantificarea setului de oscilatori armonici asociați; astfel, se consideră câmpul electromagnetic cuantificat ca fiind echivalent cu un set de *oscilatori liniari armonici cuantici*, corespunzători fiecărui mod elementar de vibrație (determinat anterior în cadrul teoriei clasice).

a) Starea unui oscilator cuantic asociat unui mod elementar de vibrație a câmpului de radiație din incintă, are următoarele caracteristici (care sunt importante pentru studiul radiației termice):

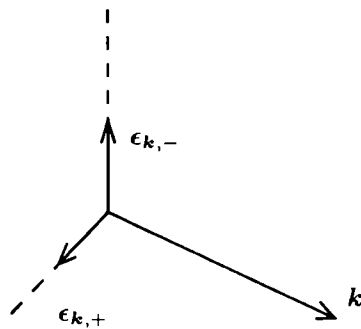


Figura 9.11: Vectorul de undă și versorii de polarizare pentru o componentă spectrală.

⁵³Din punct de vedere istoric, metoda simplificată, care va fi utilizată în această secțiune, a fost prima tratare a câmpului electromagnetic cu care s-au obținut rezultate calitativ corecte asupra fenomenelor electromagnetice care implică în mod esențial procese de emisie și absorbție a radiației electromagnetice, fiind numită *teoria cuantică veche* sau *teoria semi-cuantică* a radiației electromagnetice.

i. starea oscilatorului liniar armonic asociat modului elementar de vibrație (\mathbf{k}, σ) este determinată de numărul cuantic de excitație $n_{\mathbf{k}\sigma}$, care este un număr natural pozitiv sau nul ($n_{\mathbf{k}\sigma} = 0, 1, 2, \dots$);

ii. energia oscilatorului cuantic într-o stare proprie (determinată de numărul de excitație) este $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}(n_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2})$;

iii. datorită faptului că starea cu numărul de excitație nul ($n_{\mathbf{k}\sigma} = 0$) este starea fundamentală a oscilatorului cuantic, care are energia $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}^0 = \frac{1}{2} \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ (numită *energia de zero* și care este independentă de numărul de excitație), energia stării proprii cu numărul de excitație $n_{\mathbf{k}\sigma}$ se scrie în forma $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \epsilon_{\mathbf{k}\sigma}^0$, de unde se poate obține următoarea interpretare cuantală pentru stările proprii ale oscilatorului⁵⁴:

oscilatorul liniar armonic aflat în starea corespunzătoare numărului de excitație $n_{\mathbf{k}\sigma}$ este echivalent cu un sistem constituit din $n_{\mathbf{k}\sigma}$ particule bosonice identice și independente, care au energia $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ și sunt numite fotoni⁵⁵.

b) Starea cuantică a câmpului din incintă se obține pe baza stărilor cuantice ale oscilatorilor liniari armonici asociați modurilor elementare de vibrație ale câmpului de radiație din incintă.

i. Se consideră că starea radiației electromagnetice din incintă este caracterizată de setul numerelor cuantice ale oscilatorilor asociați modurilor elementare de vibrație $\{n_{\mathbf{k}\sigma}\}_{\mathbf{k},\sigma}$.

ii. Conform interpretării cuantale (care a fost introdusă anterior pentru un mod elementar de vibrație) se poate considera câmpul electromagnetic din incintă că este echivalent, din punct de vedere matematic, cu un set de oscilatori liniari armonici, iar starea fiecărui oscilator liniar armonic este interpretabilă ca fiind a unui set de bosoni identici; atunci, câmpul electromagnetic din incintă este interpretat ca fiind un gaz bosonic ideal, numit *gazul fonic*, iar numerele cuantice de excitație ale oscilatorilor asociați modurilor elementare de vibrație $\{n_{\mathbf{k}\sigma}\}_{\mathbf{k},\sigma}$ vor fi reinterpretate ca numere de bosoni (numere de ocupare pe moduri elementare de vibrație, care sunt considerate ca fiind moduri bosonice).

iii. Pentru studiul ulterior al radiației termice sunt importante următoarele proprietăți ale fotonilor:

în cadrul teoriei cuantice atât sistemele atomice, cât și câmpul electromagnetic sunt cuantificate, iar fotonul este cuanta câmpului electromagnetic;

pentru fiecare mod elementar de vibrație a câmpului electromagnetic din incintă (\mathbf{k}, σ) există un tip de foton cu energia $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}$, (care este degenerată față de polarizare și de orientarea vectorului de undă), impulsul $\mathbf{p}_{\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k}$ și spinul (asociat polarizării) $s = 1$, ceea ce implică pentru numărul cuantic al proiecției spinului pe o anumită direcție valorile $\sigma = \pm 1$ (valoarea $\sigma = 0$ ar fi asociată cu polarizarea longitudinală și este interzisă datorită condiției de transversalitate a câmpului electromagnetic);

- fotonii sunt particule ultra-relativiste (pot exista numai când au viteza luminii), astfel încât *nu există starea fonică cu energie nulă*;

- sistemul fotonilor corespunzători câmpului electromagnetic din incintă este un sistem de particule cuantice identice (indiscernabile), bosonice și care au translații, adică se comportă ca un gaz bosonic ideal;

- fiecare mod elementar de vibrație constituie în teoria clasică un grad de libertate al câmpului electromagnetic, dar acest sistem fiind un mediu continuu are un număr infinit de grade de libertate, deci gazul fonic are o infinitate de tipuri de fotoni (\mathbf{k}, σ) .

iv. Energia câmpului electromagnetic care este în starea cuantică definită prin setul numerelor de excitație a modurilor elementare de vibrație (sau altfel spus setul numerelor de ocupare fonice) $\{n_{\mathbf{k}\sigma}\}_{\mathbf{k},\sigma}$ este

$$E\{n\} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}\sigma}^0,$$

⁵⁴Interpretarea stărilor oscilatorului liniar armonic cuantic ca fiind echivalente cu un set de particule bosonice identice și independente a fost făcută de P. A. M. Dirac la începuturile fundamentării teoriei cuantice.

⁵⁵Relația între pulsația unui mod de vibrație a radiației electromagnetice și energia unei particule corespundente (numită *foton*, termen provenit din limba elină, unde $\varphi\omega\varsigma = \text{phôs}$ semnifică *lumină*) $\epsilon = \hbar\omega$ a fost introdusă de către A. Einstein, la începuturile elaborării teoriei cuantice.

primul termen $E'\{n\} \equiv \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma}$ fiind interpretabil ca energie a sistemului de fotoni, iar al doilea termen $E_0 \equiv \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}\sigma}^0 = 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}}$, fiind interpretabil ca energia vidului (corespunzătoare oscilațiilor de zero). Trebuie să se observe că energia vidului este o mărime independentă de starea câmpului electromagnetic (adică este independentă de numerele de ocupare fotonice) și este fără relevanță fizică pentru comportarea sistemului studiat (radiația electromagnetică din incintă); pe de altă parte, datorită faptului că sistemul studiat (câmpul electromagnetic din incintă) are un număr infinit de grade de libertate, energia vidului este o mărime infinită (suma tuturor pulsațiilor de vibrație este o serie infinită). Ca urmare, în toate calculele ulterioare se va elimina în mod sistematic energia vidului (considerată ca o mărime nefizică)⁵⁶ și se va redefini energia radiației electromagnetice din incintă ca fiind numai energia sistemului de fotoni:

$$E\{n\} \longrightarrow E'\{n\} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (9.50)$$

B. Statistica radiației termice

Formularea problemei. În secțiunea precedentă s-au discutat numai stări pure ale câmpului electromagnetic din incintă, stări care sunt complet determinate de setul numerelor cuantice de excitație (sau altfel spus, setul numerelor de ocupare fotonice) $\{n_{\mathbf{k}\sigma}\}_{\mathbf{k},\sigma}$; trebuie să se observe că radiația termică, fiind câmpul electromagnetic dintr-o incintă (cu pereții aflați la o temperatură fixată T) care este la echilibru termodinamic cu incinta specificată, rezultă că există permanent procese microscopice de emisie și de absorbție care modifică numerele de fotoni (respectiv stările de excitație) pe fiecare mod elementar de vibrație a câmpului electromagnetic. În aceste condiții radiația termică se află într-o stare mixtă, coresponzătoare condițiilor macroscopice: ocupă volumul incintei V și are temperatura T .

Trebuie să se evidențieze că sunt două moduri de tratare a sistemului, care vor conduce la rezultate termodinamice echivalente:

1. **Metoda sistemului de oscilatori** se consideră că radiația este reprezentată prin setul de oscilatori liniari armonici cuantici și independenți care sunt asociați fiecărui mod elementar de vibrație a câmpului din incintă (se utilizează numai energiile renormate ale sistemului de oscilatori); atunci, starea mixtă a sistemului este canonică, coresponzătoare temperaturii pereților incintei, care se comportă ca un rezervor termic. Se observă că în acest caz numărul de micro-sisteme (setul de oscilatori) este infinit în mod intrinsec, adică nu prin trecere la limita termodinamică (limita termodinamică va implica mărirea volumului incintei $V \rightarrow \infty$).
2. **Metoda fonică** se consideră că radiația este un gaz ideal bosonic constituit din fotonii asociați modurilor elementare de vibrație ale câmpului electromagnetic din incintă, conform interpretării cuantale; în acest caz starea mixtă a sistemului este grand-canonică, coresponzătoare temperaturii T și valorii nule a potențialului chimic $\mu = 0$, pereții incintei fiind un rezervor termic și chimic. Se observă că numărul de particule ale sistemului (numărul de fotoni) nu este constant, datorită proceselor de emisie și absorbție; numărul de fotoni într-o stare pură este evident suma numerelor de ocupare pe toate modurile bosonice (modurile elementare de vibrație ale câmpului electromagnetic din incintă): $N\{n\} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma}$, dar are sens, din punct de vedere termodinamic, numai media grand-canonică a numărului de fotoni $\langle N \rangle_{T,\mu=0}$.

Trebuie să se remarce că deși potențialul chimic al gazului fonic este nul, totuși nu se produce condensarea bosonică, deoarece fotonii nu pot avea energie nulă, fiind particule ultra-relativiste⁵⁷.

⁵⁶În teoria cuantică riguroasă (electrodinamica cuantică) apar în mod frecvent mărimi infinite, care aparent produc dificultăți de ordin matematic și fizic; totuși, există o metodă sistematică de eliminare a acestor mărimi infinite și de interpretare corectă a rezultatelor fizice, numită *teoria renormării*. Deoarece utilizarea riguroasă a teoriei renormării implică cunoștințe aprofundate de electrodinamica cuantică, în manualele de fizică statistică se utilizează varianta elementară, prin care se elimină energia vidului cu ajutorul unor argumente fizice (pentru studiul proprietăților radiației termice energia vidului este singura mărime infinită).

⁵⁷Într-o tratare riguroasă fotonii trebuie să fie considerați un tip special de particule, fiind numiți *quasi-*

În continuare se va utiliza prima metodă, deoarece este mai directă, nu utilizează particule anormale și nu necesită raționamente termodinamice preliminare.

Suma de stare a sistemului de oscilatori liniari, armonici, independenți și renormați se calculează prin metoda canonică efectuând sumarea peste toate stările pure posibile ale sistemului (adică sumarea peste toate seturile de numere de excitație)

$$Z(\beta) = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E'(\{n\})};$$

în continuare se procedează în mod similar cu metoda utilizată pentru deducerea expresiei generale a sumei de stare grand-canonică a gazelor cuantice ideale (9.2): se scrie energia sistemului ca sumă de energii pe modurile elementare de vibrație, conform relației (9.50), și se observă că sumarea peste toate seturile de numere de excitație (fără restricții) implică sumări independente pentru toate valorile fiecărui număr de excitație; atunci, suma de stare canonică a sistemului de oscilatori se factorizează într-un produs de sume de stare corespunzătoare fiecărui mod elementar de vibrație:

$$Z(\beta) = \left\{ \prod_{\mathbf{k}, \sigma} \sum_{n_{\mathbf{k}\sigma}=0}^{\infty} \right\} \left\{ e^{-\beta \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma}} \right\} = \prod_{\mathbf{k}, \sigma} \left\{ \sum_{n_{\mathbf{k}\sigma}=0}^{\infty} \left(e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right)^{n_{\mathbf{k}\sigma}} \right\}.$$

Deoarece fiecare număr de excitație poate avea orice valoare întreagă, suma de stare canonică corespunzătoare unui mod elementar de vibrație este o progresie geometrică cu rație subunitară $r = e^{-\beta \varepsilon}$ și se obține următoarea expresie pentru suma de stare canonică a sistemului de oscilatori

$$Z(\beta) = \prod_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}}}. \quad (9.51)$$

Din expresia precedentă a sumei de stare rezultă următoarele consecințe importante.

i. Potențialul termodinamic canonic (funcția Massieu) este

$$\frac{\Psi}{k_B} = \ln Z = - \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \ln \left(1 - e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right). \quad (9.52)$$

ii. Energia internă rezultă din forma diferențială a potențialului termodinamic

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1}. \quad (9.53)$$

iii. Prin compararea expresiei precedente a energiei interne (9.53) cu expresia obținută prin medierea energiei renormate (9.50), adică $U = \langle E' \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle$, se obține valoarea medie a numărului de excitație

$$\langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1}. \quad (9.54)$$

Pentru o mai bună înțelegere, se vor compara rezultatele canonice anterioare (obținute cu ajutorul metodei “sistemului de oscilatori”) cu rezultatele care s-ar obține prin “metoda fonică”.

i. Dacă radiația termică este considerată un gaz ideal fonic aflat în condiții grand-canonică corespunzătoare unui potențial chimic nul, atunci sunt valabile prin particularizare rezultatele generale deduse anterior pentru gazele ideale bosonice; în acest caz suma de stare grand-canonică este dată de relațiile (9.2) și (9.4) în care se trece la limita $\mu = 0$ și se obține o expresie identică cu suma de stare canonică a sistemului de oscilatori (9.51); coincidența sumei de stare canonică (pe modelul de oscilatori) cu suma de stare grand-canonică (pe modelul fonic) este datorată următorilor factori:

particule de câmp (cuante de câmp electromagneticic); se observă că pentru sistemul fonic gradul de libertate chimic (care definește cantitatea de materie) și gradul de libertate energetic nu sunt independente, aceasta fiind o comportare anormală, față de gazele bosonice constituite din particule cu masă de repaus nenulă.

– în cazul când potențialul chimic nul exponential grand-canonic devine egal cu exponentialul canonic,

– în cazul sistemului de oscilatori sumarea pe seturile de numere cuantice de excitație se face fără restricții, pentru că acestea nu sunt corelate cu numărul de micro-sisteme.

ii. Potențialul grand-canonic (funcția Krammers) a radiației termice se obține prin particularizarea expresiei bosonice generale (9.5) la limita $\mu = 0$ și se obține o expresie identică cu expresia potențialului canonic (funcția Massieu) a sistemului de oscilatori; rezultatul este consecința directă a faptului că cele două potențiale sunt egale în general dacă se alege o valoare nulă a potențialului chimic:

$$\Upsilon \Big|_{\mu=0} = S - \frac{1}{T} U + \frac{\mu}{T} N \Big|_{\mu=0} = S - \frac{1}{T} U = \Psi .$$

iii. Energia internă a gazului fonic este dată de relația generală (9.6a) la limita $\mu = 0$ și coincide cu relația corespondentă a modelului de oscilatori (9.53).

iv. Numărul mediu grand-canonic de fotoni pe un mod elementar de vibrație a câmpului electromagnetic din incintă ($n_{k\sigma}$) se obține prin comparația dintre expresia energiei interne (care este media grand-canonică a energiei sistemului) cu expresia obținută prin medierea formală a expresiei energiei renormate (9.50); atunci rezultă relația (9.54), care este numită *funcția de distribuție Planck*. Pe de altă parte, se observă că relația (9.54) este egală cu relația care definește funcția de distribuție uni-particulă Bose - Einstein (9.7) pentru $\mu = 0$.

Din rezultatele anterioare se vede în mod direct că cele două modele ale radiației termice (“sistemul de oscilatori” și “gazul fonic”) produc rezultate echivalente.

Ecuatiile termodinamice de stare se obțin din expresia generală a potențialului termodinamic, prin efectuarea limitei termodinamice, ceea ce implică considerarea unei incinte cu volumul crescător către valoarea infinită $V \rightarrow \infty$.

Metoda este similară cu cea utilizată pentru deducerea relației de transformare a sumelor după stări uni-particulă în integrale (9.11). Astfel, se consideră o incintă cubică cu latura L (volumul incinte va fi $V = L^3$) și se exprimă vectorul intensitate a câmpului electric în formă complexă: $\mathcal{E}_{k\sigma}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E}_{k\sigma}^0 \epsilon_{k\sigma} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)}$.

Condițiile limită fizice pe pereții incinte se exprimă prin anularea câmpului electric, dar dacă se consideră o incintă macroscopică (adică extrem de mare la scară microscopică), atunci se poate considera că forma concretă a condițiilor la limită este fără importanță pentru mărimile termodinamice; ca urmare, se pot utiliza condiții la limită *periodice* (ale câmpului electric pe frontiera incinte):

$$\mathcal{E}_{k\sigma}(\mathbf{r} + L \mathbf{e}_\gamma, t) = \mathcal{E}_{k\sigma}(\mathbf{r}, t) , \quad (\gamma = x, y, z) .$$

Din aceste condiții de periodicitate rezultă că vectorul de undă are componente cartesiene egale cu multipli întregi (pozitivi sau negativi) ai mărimii $2\pi/L$, adică:

$$k_\gamma = \frac{2\pi}{L} l_\gamma , \quad (l_\gamma = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty) .$$

Atunci suma după modurile elementare de vibrație a unei funcții de energia cuantei de vibrație corespunzătoare se transformă într-o integrală după componentele vectorului de undă, iar apoi efectuând integralele unghiulare, datorită degenerării energiei în raport cu orientarea vectorului de undă și în final pe baza relației de dispersie se obține o integrală după pulsațiile de vibrație

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \sum_{\sigma=\pm 1} \sum_{k_x, k_y, k_z} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z f(\epsilon_{\mathbf{k}}) \\ &\stackrel{\text{LT}}{=} 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{k} f(\epsilon_{\mathbf{k}}) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 f(\epsilon_{\mathbf{k}}) \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega^2 \omega^2 f(\hbar\omega) , \end{aligned} \quad (9.55)$$

care este *relația de transformare a sumelor după modurile elementare de vibrație în integrale după pulsațiile de vibrație*⁵⁸.

Prin utilizarea relației precedente, expresia potențialului termodinamic (funcția Massieu, dacă se utilizează modelul de oscilatori) are următoarea formă integrală

$$\frac{\Psi}{k_B} = - \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \ln \left(1 - e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) = - \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega^2 \omega^2 \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right);$$

ultima integrală se adimensionalizează cu schimbarea de variabile $\omega \rightarrow x = \beta \hbar \omega$, iar apoi se efectuează o integrare prin părți cu alegerea $u = \ln(1 - e^{-x}) \rightarrow du = dx/(e^x - 1)$ și $dv = x^2 dx \rightarrow v = x^3/3$, astfel că se obțin egalitățile succesive următoare:

$$\begin{aligned} \frac{\Psi}{k_B} &= - \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left(1 - e^{-x} \right) \\ &= - \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \left\{ \frac{x^3}{3} \ln \left(1 - e^{-x} \right) \Big|_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \right\}, \end{aligned}$$

dar primul termen $(x^3/3) \ln(1 - e^{-x})$ este nul la ambele limite, iar al doilea termen este o integrală bosonică de argument nul, care se exprimă exact printr-o funcție Zeta Riemann⁵⁹

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = I_3^{(-)}(0) = \Gamma(4) \zeta(4) = 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Atunci expresia termodinamică a funcției Massieu este

$$\frac{\Psi}{k_B} = \frac{\pi^2}{45 \hbar^3 c^3} \beta^{-3} V. \quad (9.56)$$

Se vor prezenta principalele consecințe deduse din expresia precedentă a potențialului termodinamic⁶⁰:

i. energia internă a radiației termice are expresia

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi}{k_B} = \frac{\pi^2}{15 \hbar^3 c^3} \beta^{-4} V = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 V, \quad (9.57a)$$

de unde rezultă capacitatea calorică isocoră

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{4\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^3 V; \quad (9.57b)$$

ii. presiunea radiației termice are expresia

$$\beta \mathfrak{P} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\Psi}{k_B} = \frac{\pi^2}{15 \hbar^3 c^3} \beta^{-4},$$

de unde rezultă relația dintre presiune și densitatea volumică de energie $u \equiv U/V$

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} u; \quad (9.57c)$$

iii. entropia radiației termice se obține prin inversarea transformării Legendre care definește potențialul termodinamic canonic (funcția Massieu): $\Psi = S - T^{-1} U$ și are expresia

$$S = k_B \left(\frac{\Psi}{k_B} + \beta U \right) = k_B \frac{4\pi^2}{14 \hbar^3 c^3} (k_B T)^3 V, \quad (9.57d)$$

care satisface Principiul 3 al termodinamicii.

⁵⁸Anterior s-a utilizat modelul de oscilatori pentru radiația termică, dar același rezultat se obține dacă se utilizează modelul fonic.

⁵⁹În Secțiunea A.10 din Anexa A se justifică această proprietate, care este enunțată prin relația (A.39).

⁶⁰Forma diferențială a funcției Massieu adimensionalizate (potențialul canonic) este

$$d \frac{\Psi}{k_B} = -U d\beta + \beta \mathfrak{P} dV.$$

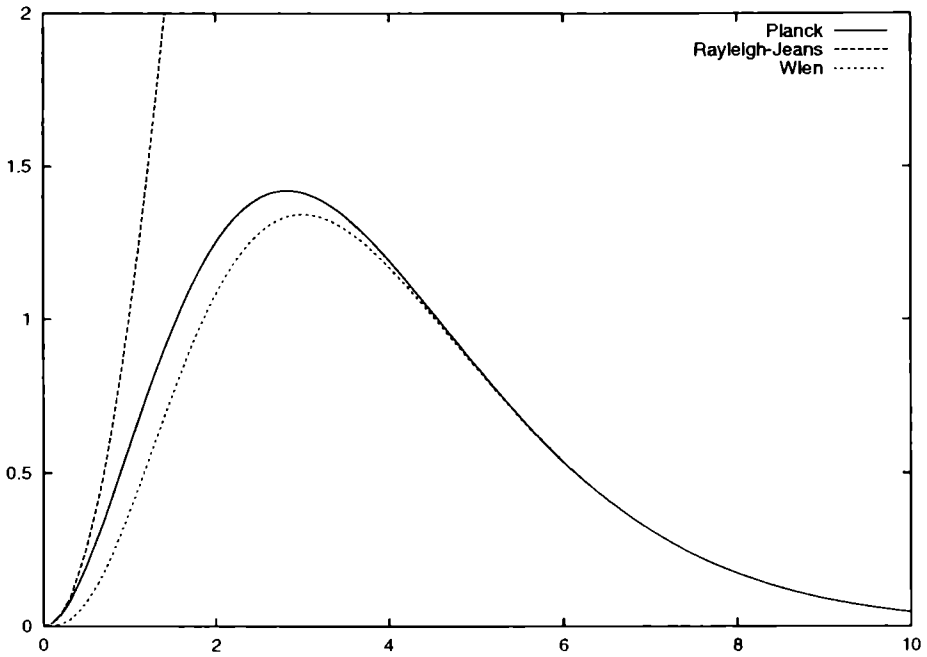


Figura 9.12: Graficele densității spectrale de energie radiantă, în conformitate cu legea Planck, legea Rayleigh - Jeans și legea Wien.

Distribuția spectrală de energie radiantă se obține transformând expresia energiei interne (9.53) la limita termodinamică în integrală după pulsații de vibrație, conform relației (9.55); atunci densitatea volumică de energie radiantă se exprimă în forma

$$u \equiv \frac{\mathcal{U}}{V} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{e^{\varepsilon_{\mathbf{k}}} - 1} \stackrel{\text{LT}}{=} \frac{1}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} d\omega \omega^2 \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}.$$

Datorită faptului că densitatea de energie se exprima printr-o integrală după pulsații se definește *densitatea spectrală de energie radiantă (în scara pulsațiilor)* u_{ω} , conform relației

$$u = \int_0^{\infty} d\omega u_{\omega}; \quad (9.58)$$

atunci, prin compararea definiției cu expresia anterioară a densității volumice de energie, se obține expresia densității spectrale de energie (în scara pulsațiilor) pentru radiația termică

$$u_{\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \quad (9.59)$$

care este numită *formula Planck*.

Se vor prezenta în continuare principalele consecințe ale formulei Planck.

i. Densitatea spectrală de energie radiantă se poate scrie în forma următoare

$$u_{\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \frac{(\beta \hbar \omega)^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = \frac{k_B^3 T^3}{\pi^2 c^3 \hbar^2} \frac{[h\nu/(k_B T)]^3}{e^{h\nu/(k_B T)} - 1} \equiv T^3 f(\nu/T),$$

unde $f(\nu/T)$ este o funcție de raportul dintre frecvență ($\omega = 2\pi\nu$, $h = 2\pi\hbar$) și temperatură, fiind numită *formula Wien*⁶¹.

ii. La limita frecvențelor mici ($\beta \hbar \omega \ll 1$) formula Planck se aproximează prin expresia

$$u_{\omega} \approx \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{1 + \beta \hbar \omega + \dots - 1} \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\beta}, \quad (9.60a)$$

⁶¹W. C. W. Wien a dedus cu ajutorul unor raționamente pur termodinamice formula generală a densității spectrale de energie radiantă ca funcție de temperatură și de frecvență.

care este numită *formula Reyleigh - Jeans*⁶².

iii. La limita frecvențelor mari ($\beta \hbar \omega \gg 1$) formula Planck se aproximează prin expresia

$$u_\omega \approx \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\beta \hbar \omega}, \quad (9.60b)$$

care este numită *legea de distribuție spectrală Wien*.

iv. Din motive de ordin istoric și pentru corelația cu rezultatele experimentale se utilizează *densitatea spectrală de energie radiantă în scara lungimilor de undă* \bar{u}_λ , definită prin relația

$$u = \int_0^\infty d\lambda \bar{u}_\lambda.$$

Pe baza relației dintre pulsație și lungimea de undă (în cazul radiației electromagnetice din vid) $\omega = (2\pi c)/\lambda$, rezultă diferențiala $d\omega = -(2\pi c d\lambda)/\lambda^2$, astfel că expresia integrală (9.58) devine

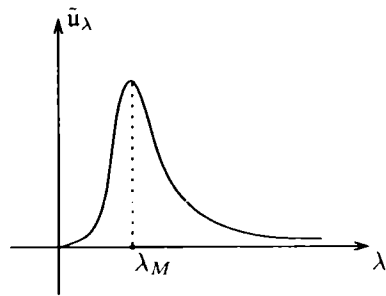
$$u = \int_0^\infty d\omega u_\omega(\omega) = - \int_\infty^0 \frac{2\pi c}{\lambda^2} d\lambda u_\omega \left(\frac{2\pi c}{\lambda} \right) = \int_0^\infty d\lambda \frac{2\pi c}{\lambda^2} u_\omega \left(\frac{2\pi c}{\lambda} \right).$$

Atunci rezultă relația dintre densitățile spectrale de energie radiantă în scara pulsațiilor și respectiv în scara lungimilor de undă

$$\bar{u}_\lambda(\lambda) = \frac{2\pi c}{\lambda^2} u_\omega \left(\frac{2\pi c}{\lambda} \right),$$

adică, utilizând formula Planck (9.59) și constanta Planck neredusă $h = 2\pi\hbar$, se obține

$$\bar{u}_\lambda = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1}, \quad (9.61)$$



care este numită, de asemenea, *legea lui Planck*⁶³.

Densitatea spectrală de energie radiantă (în scara lungimilor de undă) ca funcție de lungimea de undă și la o temperatură fixată, după cum rezultă din formula (9.61), este o mărime pozitivă, tinde către valori nule la ambele limite ale variabilei (lungimea de undă) [$\lambda \rightarrow 0$ și $\lambda \rightarrow \infty$] și a un maxim la valoarea $\lambda_M(T)$, așa cum este ilustrat în figura 9.13.

Figura 9.13: Densitatea spectrală de energie în scara lungimilor de undă.

Maximul densității spectrale de energie radiantă în scara lungimilor de undă se determină din condiția de anulare a derivatei acestei mărimi

$$\left. \frac{d\bar{u}_\lambda}{d\lambda} \right|_{\lambda_M} = \frac{8\pi hc}{\lambda_M} \frac{1}{\left(e^{\beta hc/\lambda_M} - 1 \right)^2} \left\{ -5 \left(e^{\beta hc/\lambda_M} - 1 \right) + \frac{\beta hc}{\lambda_M} e^{\beta hc/\lambda_M} \right\} = 0;$$

se observă că ecuația anterioară implică anularea cantității din paranteză și notând, pentru simplificarea scrierii, $x = \beta hc/\lambda$ se obține ecuația transcendentă

$$-5(e^x - 1) + x e^x = 0 \implies e^{-x} = 1 - \frac{x}{5}.$$

Ecuația precedentă are soluția $x_M \approx 4.965$ (rezultatul se obține prin aproximări numerice), așa cum este ilustrat în figura 9.14; atunci, lungimea de undă corespunzătoare maximului densității de energie radiantă, devine

$$\frac{hc}{\lambda_M k_B T} = x_M \implies \lambda_M \cdot T = \frac{hc}{x_M k_B} \equiv b, \quad (9.62)$$

⁶²Formula Reyleigh - Jeans este expresia densității spectrale de energie radiantă (în scara pulsațiilor) dată de fizica clasică. Conform electrodinamicii clasice densitatea volumică spectrală de moduri de vibrație este $g(\omega) = \omega^2/(\pi^2 c^3)$, iar fiecare mod de vibrație fiind un grad de libertate mecanic al câmpului, conform teoremei echipartiției energiei (valabilă numai în cadrul mecanicii statistice clasice) energia medie a unui grad de libertate vibrațional este $\langle \epsilon \rangle = k_B T = 1/\beta$; deoarece densitatea spectrală de energie este $u_\omega = g(\omega) \langle \epsilon \rangle$, prin înlocuirea rezultatelor precedente se obține formula Reyleigh - Jeans.

⁶³Trebuie să se remarce faptul că, din punct de vedere istoric relația dedusă de Planck a fost formula (9.61), iar ulterior s-a utilizat relația (9.59).

care este numită *legea de deplasare Wien*, iar mărimea $b \approx 2,9 \times 10^{-3} K/m$ este constanta Wien.

v. Densitatea totală de energie u se obține prin substituirea formulei Planck (9.59) în relația de definiție a densității spectrale de energie radiantă (9.59)

$$u = \int_0^\infty d\omega u_\omega = \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1};$$

integrala precedentă se adimensionalizează cu ajutorul schimbării de variabilă $\omega \rightarrow x = \beta \hbar \omega$ și se obține

$$u = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}.$$

Integrala adimensionalizată este identică cu integrala bosonică adimensională de indice 3 și argument nul, care se exprimă prin funcțiile Gamma Euler și Zeta Riemann⁶⁴ (de asemenea, funcțiile Zeta Riemann de argument întreg și par se pot calcula exact⁶⁵)

$$\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = I_3^{(-)}(0) = \Gamma(4) \zeta(4) = 6 \cdot \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15},$$

astfel că densitatea de energie a radiației termice este

$$u = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^4} \frac{\pi^4}{15},$$

adică este proporțională puterea a IV-a a temperaturii, iar constanta de proporționalitate este exprimată numai prin constante universale

$$u = a T^4, \quad (9.63)$$

rezultat numit *legea Stefan - Boltzmann*⁶⁶, iar constanta de proporționalitate este legată de constanta Stefan σ prin relația $a = 4\sigma/c$.

Numărul mediu de fotoni se obține prin utilizarea funcției de distribuție Planck (9.54) și a relației de transformare a sumelor în integrale la limita termodinamică (9.55):

$$\langle N \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{1}{e^{\beta \epsilon_{\mathbf{k}}} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}.$$

Integrala precedentă de evaluează în mod similar cu integrala întâlnită la deducerea legii Stefan - Boltzmann, adică se adimensionalizează prin schimbarea de variabilă $\omega \rightarrow x = \beta \hbar \omega$ și integrala rezultată este o integrală bosonică de argument nul, fiind astfel exprimabilă printr-o funcție Zeta Riemann:

$$\int_0^\infty d\omega \frac{\omega^2}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = \frac{1}{(\beta \hbar)^3} \int_0^\infty dx \frac{x^2}{e^x - 1} = I_2^{(-)}(0) = \Gamma(3) \zeta(3),$$

astfel că numărul mediu de fotoni este

$$\langle N \rangle = \frac{2 \zeta(3)}{\pi^2 c^3 \hbar^3} (k_B T)^3 V, \quad (9.64)$$

fiind deci proporțional cu puterea a III-a a temperaturii și cu volumul.

⁶⁴În Secțiunea A.10 din Anexa A se studiază integralele bosonice; exprimarea integralelor bosonice de argument nul prin funcții Zeta Riemann este dată de relația (A.41b).

⁶⁵Principalele proprietăți ale funcțiilor Zeta Riemann sunt prezentate în Secțiunea A.9 din Anexa A.

⁶⁶Josef Stefan a stabilit prin măsurători experimentale relația de proporționalitate dintre emitanța totală a radiației corpului negru M și puterea a IV-a a temperaturii: $M = \sigma T^4$, unde σ este numită constanta Stefan; ulterior, utilizând raționamente pur termodinamice, Ludwig Boltzmann a dedus relația (9.63) și a arătat că densitatea de energie a radiației termice u este proporțională cu emitanța totală a radiației corpului negru: $u = (4/c)M$, c fiind viteza luminii în vid.

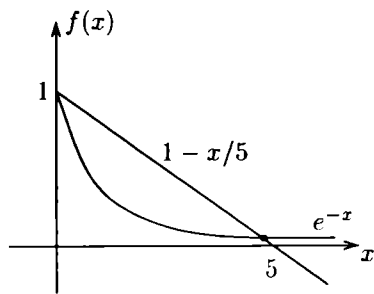


Figura 9.14: Soluția grafică calitativă pentru ecuația maximului densității spectrale de energie radiantă.

Concluzie: în această secțiune, pe baza unui model cuantic simplificat al radiației termice, s-au dedus toate proprietățile termodinamice importante ale acestui sistem. Trebuie să se remarce că dacă s-ar fi utilizat un model clasic al câmpului electromagnetic, atunci în locul legii Planck s-ar fi obținut legea Rayleigh - Jeans, care este aproximativ corectă numai la frecvențe mici (sau altfel spus, la lungimi de undă mari), dar expresia clasică a densității de energie radiantă este principial incorectă, conducând la rezultate inacceptabile din punct de vedere fizic: această mărime crește către infinit la frecvențe mari, conducând astfel la o valoare infinită a densității totale de energie radiantă.

9.5.2 Vibrațiile rețelei cristaline

A. Descrierea mecanică a vibrațiilor rețelei cristaline

Descrierea clasică. Se va considera modelul cel mai simplu de solid cristalin, în care sistemul este constituit din atomi aranjați regulat spațial (când sunt în poziții de echilibru), realizând o *rețea cristalină*⁶⁷. În acest caz rețeaua cristalină este caracterizată de 3 versori necoplanari ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) – numiți *vectori fundamentali ai rețelei* – astfel încât orice nod de rețea are vectorul de poziție de forma

$$\mathbf{r}_{n_1, n_2, n_3}^0 = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{r}_{\mathbf{n}}^0,$$

unde $\mathbf{n} \stackrel{\text{def}}{=} \{n_1, n_2, n_3\}$ este un set de 3 numere întregi.

Dacă fiecare nod al rețelei cristaline este poziția de echilibru a unui atom și se consideră că există interacții mutuale între acești atomi, atunci fiecare atom efectuează mișcări de vibrație în jurul poziției sale de echilibru, iar aceste mișcări sunt cuplate prin intermediul interacțiilor dintre atomi. Pentru simplitate se va considera rețeaua cristalină în repaus macroscopic (deci fără mișcare de translație sau rotație), astfel că sistemul are numai grade de libertate de vibrație; dacă se consideră că rețeaua conține N_a atomi, atunci sistemul are din punct de vedere mecanic $f = 3N_a$ *grade de libertate de vibrație*.

Hamiltonianul sistemului format din cei N_a atomi, care efectuează mișcări de vibrație cuplate în jurul pozițiilor de echilibru (nodurile rețelei cristaline) se exprimă cel mai convenabil utilizând vectorii de impuls și de poziție ai atomilor $\{\mathbf{p}_{\mathbf{n}}, \mathbf{r}_{\mathbf{n}}\}_{\mathbf{n}=1, \dots, N_a}$:

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{n}}^{(1, N_a)} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{n}}^2}{2M} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_a}).$$

Considerând că vibrațiile sunt de mică amplitudine, se poate face aproximația armonică, care revine la a efectua dezvoltarea în serie Taylor a energiei potențiale de interacție în jurul pozițiilor de echilibru (nodurile rețelei cristaline) numai până în ordinul 2; deoarece termenul de ordinul zero este o constantă U_0 (care este fără relevanță fizică și se poate alege cu valoarea nulă), iar termenii de primul ordin sunt nuli (este condiția necesară ca energia potențială să fie minimă când atomii se află în pozițiile de echilibru), rezultă că în aproximația de ordinul 2 energia potențială se reduce la termenii de ordin secund din dezvoltarea Taylor, astfel că hamiltonianul devine (în exprimare vectorială formală – subînțelegându-se produse scalare):

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{n}}^{(1, N_a)} \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{n}}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'}^{(1, N_a)} (\mathbf{r}_{\mathbf{n}} - \mathbf{r}_{\mathbf{n}}^0) \cdot \left. \frac{\partial^2 U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_a})}{\partial \mathbf{r}_{\mathbf{n}} \partial \mathbf{r}_{\mathbf{n}'}} \right|_{(\mathbf{r}_{\mathbf{n}} = \mathbf{r}_{\mathbf{n}}^0, \mathbf{n}=1, \dots, N_a)} \cdot (\mathbf{r}_{\mathbf{n}'} - \mathbf{r}_{\mathbf{n}'}^0).$$

Se observă că aproximația Taylor de ordinul 2 produce un hamiltonian care este o *formă pătratică în impulsurile și elongațiile atomilor* (iar acestea pot fi considerate drept coordonatele canonice ale sistemului mecanic); în mecanica analitică se arată că, dacă sistemul

⁶⁷ Trebuie să se remarce că în general solidele cristaline au o structură complexă, rețeaua cristalină fiind constituită din celule care conțin mai mulți atomi și în plus, sistemul putând avea subsisteme suplimentare (de exemplu, în cazul metalelor există subsistemul electronilor de conducție, alături de rețeaua cristalină ionică). Deoarece studiul sistemelor solide cristaline este un subiect extrem de vast și care definește un alt capitol de fizică teoretică, anume *teoria solidului*, în lucrarea prezentă (care este un manual elementar de mecanică statistică) se va utiliza cel mai simplu model de solid cristalin.

studiat are hamiltonianul o formă pătratică de coordonatele canonice, atunci există o transformare canonică prin care noul hamiltonian este adus la forma diagonală (adică este o sumă de termeni pătratici în impulsuri și coordonate generalizate). Utilizând rezultatul general, enunțat anterior, al mecanicii analitice noul hamiltonian al rețelei cristaline are forma

$$\tilde{\mathcal{H}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{j=1}^{3N_a} \left\{ \frac{1}{2m_j} p_j^2 + \frac{m_j \omega_j}{2} q_j^2 \right\},$$

unde $\{p_j, q_j\}_{j=1, \dots, 3N_a}$ sunt noile impulsuri și coordonate de poziție, rezultate din transformarea canonică⁶⁸; de asemenea, $\{m_j, \omega_j\}_{j=1, \dots, 3N_a}$ sunt mărimi dependente de forma explicită a hamiltonianului (se va vedea ulterior că este necesar să se cunoască numai mărimile ω_j , care au semnificație de *pulsații ale modurilor normale de vibrație*). Din forma hamiltonianului diagonalizat se observă că acesta poate fi considerat o sumă de hamiltonieni independenți, care reprezintă fiecare un oscilator liniar armonic; astfel, micile oscilații ale rețelei cristaline (în aproximația armonică) se decuplează (după efectuarea transformării canonice diagonalizante) în vibrații armonice independente, numite *oscilații normale* (sau *moduri normale de vibrație*), numărul oscilațiilor normale fiind egal cu numărul de grade de libertate de vibrație, adică $f = 3N_a$.

Din punct de vedere fizic, un mod normal de vibrație este o undă elastică plană, monocromatică și liniar polarizată; conform mecanicii mediilor continue undele elastice corespunzătoare modurilor normale de vibrație a următoarele caracteristici:

- vectorul de undă \mathbf{k} (care determină direcția de propagare a undei) are valori discrete, determinate de condițiile limită spațiale (pe frontiera domeniului în care se află rețeaua);

pentru fiecare vector de undă \mathbf{k} există 3 polarizări fundamentale $\{\epsilon_{\mathbf{k}\sigma}\}_{\sigma=0,+1}$, unde valorile indicelui de polarizare $\sigma = \pm 1$ corespund la polarizări transversale, iar valoarea $\sigma = 0$ corespunde polarizării longitudinale; în figura 9.15 sunt ilustrate, în mod calitativ, cele 3 polarizări ale modurilor normale de vibrație pentru un vector de undă fixat;

conform proprietăților precedente, indicele unui mod normal de vibrație este setul constituit din vectorul de undă și de indicele de polarizare: $j = (\mathbf{k}, \sigma)$; datorită faptului că numărul total al modurilor normale de vibrație este $f = 3N_a$, rezultă că vectorul de undă \mathbf{k} poate avea N_a valori discrete (iar pentru fiecare valoare a vectorului de undă sunt 3 polarizări independente);

pulsația unui mod normal de vibrație este dependentă de vectorul de undă, conform *relației de dispersie*: $\omega_j \equiv \omega_{\mathbf{k}\sigma} = \omega_{\sigma}(\mathbf{k})$ (formele concrete ale relațiilor de dispersie sunt dependente de caracteristicile concrete ale rețelei cristaline).

Descrierea cuantică este necesară pentru că, în solide cristaline, comportarea atomilor este esențial cuantică. Considerând că rețeaua cristalină în vibrație este echivalentă cu un ansamblu de $f_v = 3N_a$ oscilatori liniari armonici independenți (care reprezintă modurile normale de vibrație) și utilizând metoda elementară de cuantificare, cu ajutorul principiului de corespondență, se asociază fiecărui mod normal de vibrație (\mathbf{k}, σ) un oscilator liniar armonic cuantic (care are aceeași relație de dispersie ca și oscilatorul clasic corespondent). Conform mecanicii cuantice, starea cuantică (starea proprie a energiei) a oscilatorului asociat modului normal de vibrație (\mathbf{k}, σ) este caracterizată prin numărul întreg (pozitiv sau nul) $n_{\mathbf{k}\sigma} = 0, 1, 2, \dots$, numit *număr cuantic de excitație*, iar energia corespunzătoare a acestui oscilator este $\epsilon_{n_{\mathbf{k}\sigma}} = \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma} (n_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2})$.

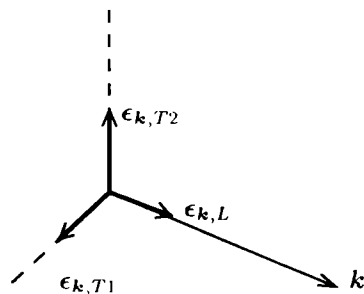


Figura 9.15: Vectorul de undă și versorii de polarizare pentru o un mod normal de vibrație.

⁶⁸Dacă se consideră un model explicit de rețea cristalină (adică este cunoscută expresia energiei potențiale corespunzătoare interacției dintre atomii sistemului), atunci se poate determina explicit transformarea canonică diagonalizantă și noile coordonate canonice; totuși, pentru studiul termodinamic al rețelei cristaline este suficientă existența acestei transformări canonice, fără să fie necesară determinarea formei explicite.

Starea de vibrație a rețelei (ca stare cuantică pură) este caracterizată de setul numerelor cuantice ale oscilatorilor $\{n_{\mathbf{k}\sigma}\}_{\mathbf{k}\sigma} \equiv \{n\}$, iar energia corespunzătoare vibrațiilor rețelei este suma energiilor oscilatorilor asociați tuturor modurilor normale de vibrație:

$$E\{n\} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{n_{\mathbf{k}\sigma}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma} \left(n_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \right).$$

Rezultatele anterioare admit următoarea interpretare cantală:

i. Starea proprie a unui mod de vibrație, caracterizată prin numărul cuantic de excitație $n_{\mathbf{k}\sigma}$, este echivalentă cu un set de $n_{\mathbf{k}\sigma}$ particule bosonice identice și independente; aceste particule sunt numite *fononi*⁶⁹ dar în mod riguros, fononii trebuie să fie considerați drept cuasi-particulele corespunzătoare cuantelor de vibrație ale rețelei cristaline (reprezintă excitații de tip mișcări colective ale sistemului).

ii. Fononul asociat modului normal de vibrație (\mathbf{k}, σ) are următoarele proprietăți intrinseci:

– energia este egală cu cuanta de vibrație $\epsilon_{\mathbf{k}\sigma} = \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}$;

– momentul cinetic de spin are orientarea versorului de polarizare (direcția de vibrație); deoarece unele corespunzătoare modurilor normale de vibrație au 3 polarizări elementare (una longitudinală și două transversale), rezultă că numărul cuantic al proiecției spinului are valorile $\sigma = 0, \pm 1$, ceea ce implică că numărul cuantic al spinului fononic este $s = 1$;

– impulsul este determinat de vectorul de undă prin relația de Broglie (la fel ca în cazul fonic) $\mathbf{p}_{\mathbf{k}\sigma} = \hbar \mathbf{k}$; dar în teoria stării solide se arată că impulsul fononului nu este univoc, astfel că termenul corect este *cuasi-impuls*, în locul termenului impuls⁷⁰, ceea ce arată că fononul este o particulă anomală și justifică utilizarea termenului *cuasi-particulă*.

iii. Fiecare mod normal de vibrație al rețelei (\mathbf{k}, σ) definește un tip de fononi, astfel că setul numerelor de excitație $\{n_{\mathbf{k}\sigma}\}_{\mathbf{k},\sigma}$ se interpretează ca *set al numerelor de ocupare* pe stările fononice; conform acestei interpretări, rețeaua aflată în vibrație este echivalentă cu *gazul fononic ideal* (care este un gaz ideal de tip bosonic).

iv. Energia rețelei cristaline aflată într-o stare proprie se poate rescrie în forma

$$E\{n\} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma} \equiv E_f\{n\} + E_0, \quad (9.65)$$

unde $E_f = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma}$ este energia sistemului de fononi, iar $E_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}$ este energia vibrațiilor de zero (energia stării de vid fononic).

B. Statistica a vibrațiilor rețelei cristaline

Observații preliminare. În secțiunea precedentă s-a discutat descrierea mecanică a vibrațiilor rețelei cristaline, considerând numai stări pure (stări proprii ale energiei) care sunt caracterizate prin setul numerelor de excitație ale modurilor normale de vibrație $\{n\}$ (sau altfel spus, setul numerelor de ocupare pentru tipurile de stări fononice). Dacă se consideră că starea rețelei este determinată numai prin condițiile macroscopice (rețeaua este constituită din N_a atomi, ocupă volumul V și se află la echilibru termodinamic corespunzător temperaturii T), atunci sistemul studiat se află într-o stare mixtă.

Pentru studiul stărilor termodinamice ale rețelei cristaline care efectuează vibrații armonice, având o temperatură specificată, există două metode echivalente:

1. **Metoda sistemului de oscilatori** în care se consideră că dinamica rețelei aflate în vibrație este descrisă prin setul de $f_v = 3N_a$ oscilatori liniari armonici (cuantici) independenți, asociați modurilor normale de vibrație; atunci, starea mixtă este *canonică*, corespunzătoare temperaturii mediului T și numărului de oscilatori $3N_a$, iar stările pure posibile sunt caracterizate prin seturile de numere cuantice de excitație $\{n_{\mathbf{k}\sigma}\}_{\mathbf{k},\sigma}$.

⁶⁹Termenul *fonon* provine din limba elină, unde $\varphi\omega\nu\eta$ (= $\phi\delta\eta\eta$) semnifică sunetul vocii, strigăt.

⁷⁰Pentru o rețea cristalină, având pozițiile nodurilor definite prin setul celor 3 versori de bază, se poate introduce un sistem suplimentar de poziții care definesc *rețeaua reciprocă* (modul explicit de definire este expus în lucrări de teoria stării solide și nu va fi prezentat în această lucrare); atunci se poate arăta că doi vectori de undă care diferă printr-un vector al rețelei reciproce \mathbf{k} și $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ (unde \mathbf{G} este un vector al rețelei reciproce) sunt echivalenți din punct de vedere fizic.

2. Metoda fononică în care se consideră că vibrațiile rețelei sunt reprezentate de un gaz ideal bosonic constituit din fononii asociați modurilor normale de vibrație ale rețelei; în acest caz $\{n_{\mathbf{k}\sigma}\}_{\mathbf{k},\sigma}$ sunt interpretați ca numere de ocupare ale stărilor fononice. Pe de altă parte, starea gazului fononic este o stare *grand-canonică*, deoarece interacția rețelei cu mediul extern (care este obligatorie dacă se consideră stări cu o temperatură specificată) implică procese de excitație și de dezexcitație a diferitelor moduri normale de vibrație, ceea ce corespunde la crearea de fononi, respectiv la anihilarea de fononi (adică variație a numerelor de ocupare fononice $\{n_{\mathbf{k}\sigma}\}_{\mathbf{k},\sigma}$); atunci, mediul extern este nu numai un rezervor termic, dar și un rezervor de particule (fononi), iar numărul total de fononi $N_f = \sum_{\mathbf{k},\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma}$ este o mărime variabilă intrinsec.

Pentru a deduce valoarea potențialului chimic impusă de mediul extern (rezervorul de fononi) se procedează în mod similar cu raționamentul analog efectuat pentru gazul fononic: fononii nu sunt observați în mod direct la nivel termodinamic⁷¹, astfel că mărimile termodinamice sunt independente de numărul de fononi N_f ; în particular, ecuația termodinamică fundamentală a gazului fononic $U(S, V, N_f)$ nu depinde de N_f , ceea ce implică că potențialul chimic al gazului fononic este nul $\mu_f = (\partial U / \partial N_f)_{S, V} = 0$, pentru toate stările de echilibru termodinamic.

Din prezentarea anterioară se observă că “metoda sistemului de oscilatori” este mai simplă din punct de vedere logic, deoarece nu necesită raționamente termodinamice apriorice (pentru determinarea potențialului chimic fononic); ca urmare, în continuare se va utiliza această metodă.

Ecuațiile termodinamice de stare (forma generală). Considerând că rețeaua este reprezentată de setul oscilatorilor asociați celor $f_v = 3N_a$ moduri normale de vibrație, care se află la temperatura T , atunci suma de stare canonică a sistemului de oscilatori este

$$Z(\beta, V, N_a) = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E\{n\}},$$

unde sumarea pe stările proprii ale energiei sistemului implică sumarea peste toate seturile posibile de numere de excitație ale oscilatorilor cuantificați $\{n\}$. În expresia sumei de stare canonice se substituie expresia energiei (9.65), se utilizează faptul că sumarea peste toate seturile de numere de excitație implică sumări independente peste valorile posibile (întregi nenegative) ale numerelor de excitație corespunzătoare fiecărui mod normal de vibrație, ceea ce conduce la factorizarea sumei de stare în termeni corespunzători modurilor normale de vibrație și se extrage ca factor comun termenul corespunzător energiei oscilațiilor de zero:

$$Z(\beta, V, N_a) = \prod_{\mathbf{k},\sigma} \left\{ \sum_{n_{\mathbf{k}\sigma}=0}^{\infty} \right\} e^{-\beta [\sum_{\mathbf{k},\sigma} (\hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}) n_{\mathbf{k}\sigma} + E_0]} = e^{-\beta E_0} \prod_{\mathbf{k},\sigma} \left\{ \sum_{n_{\mathbf{k}\sigma}=0}^{\infty} e^{-\beta (\hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}) n_{\mathbf{k}\sigma}} \right\},$$

termenii corespunzători modurilor normale de vibrație sunt progresii geometrice cu rații subunitare ($r = e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}}$), care se sumează exact⁷², astfel că suma de stare a sistemului are expresia

$$Z(\beta, V, N_a) = e^{-\beta E_0} \prod_{\mathbf{k},\sigma} \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}} \right)^{-1} \quad (9.66)$$

Pe baza sumei de stare se obțin expresiile generale ale următoarelor mărimi termodinamice:

- potențialul termodinamic canonic (funcția Massieu adimensionalizată)

$$\frac{\Psi}{k_B} = \ln Z = -\beta F_0 - \sum_{\mathbf{k},\sigma} \ln \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}} \right), \quad (9.67a)$$

⁷¹De fapt, în cazul fononilor, care sunt cuasi-particule, există argumente mai puternice în favoarea considerării inobservabilității directe a fononilor, decât în cazul fotonilor.

⁷²Progresia geometrică infinită $\sum_{n=0}^{\infty} r^n$ cu rația subunitară $r < 1$ este convergentă și are suma $1/(1-r)$.

ii. energia internă

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = E_0 + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}} - 1}, \quad (9.67b)$$

$$E_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma},$$

iii. capacitatea calorică isocoră

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{(\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma})^2}{(e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}} - 1)^2} e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}}, \quad (9.67c)$$

iv. entropia

$$S = k_B \left(\frac{\Psi}{k_B} + \beta U \right) = k_B \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left\{ -\ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}}) + \frac{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}} - 1} \right\}. \quad (9.67d)$$

Datorită faptului că energia internă este media canonică a energiei, din expresia (9.65) se obține

$$U = \langle E \rangle = E_0 + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma} \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle;$$

atunci, prin compararea acestui rezultat cu expresia termodinamică (9.67b) se observă că numărul cuantic de excitare pe un mod normal de vibrație are media (corespunzător unei stări mixte canonice)

$$\langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}} - 1}, \quad (9.68)$$

care coincide cu funcția de distribuție uni-particulă Bose - Einstein la potențial chimic nul (se observă că $\hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma} = \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}$).

Trebuie să se remarce că toate rezultatele anterioare se puteau obține, în mod alternativ, utilizând modelul fononic; în acest ultim caz, expresiile mărimilor termodinamice se deduc direct din expresiile corespondente ale gazului ideal bosonic la limita *potențialului chimic nul*, pentru că sistemul de fononi este un gaz ideal bosonic care are potențialul chimic nul pentru toate stările de echilibru termodinamic⁷³. Se observă de asemenea că expresia (9.68), în cazul modelului fononic, definește *numărul mediu de fononi* (corespunzător unui mod normal de vibrație).

Pe baza rezultatelor anterioare se poate face o paralelă între gazul fononic (care reprezintă radiația termică) și gazul fononic (care reprezintă vibrațiile rețelei cristaline).

i. Ambele sisteme reprezintă gaze ideale bosonice cu potențial chimic nul; ca urmare, expresiile generale (în formă de sume după stări proprii uni-particulă) ale mărimilor termodinamice și numerele medii de ocupare (pe stări uni-particulă) sunt formal identice.

ii. Particulele constituente ale ambelor sisteme sunt cuasi-particule corespunzătoare unor cuante de câmp:

- fotonii sunt cuante ale câmpului electromagnetic,
- fononii sunt cuante ale câmpului corespunzător undelor elastice (sonore);

ca urmare, în ambele cazuri energia și pulsația sunt corelate printr-o relație de tip Einstein: $\varepsilon = \hbar \omega$, dar relațiile de dispersie $\omega(\mathbf{k})$ sunt diferite.

iii. Datorită faptului că fotonii și fononii sunt particule diferite (din punct de vedere fizic) rezultă următoarele deosebiri formale între caracteristicile intrinseci ale acestor particule:

- *polarizarea* pentru fotoni este numai transversală, dar pentru fononi există atât polarizarea transversală, cât și cea longitudinală;

- *numărul gradelor de libertate* este infinit pentru fotoni ($f = \infty$), dar este finit pentru fononi ($f = 3N_a$); ca rezultat energia vidului fonic este $E_0 = \infty$ (și trebuie eliminată

⁷³Deși expresiile ecuațiilor termodinamice de stare obținute prin cele două metode (metoda sistemului de oscilatori și metoda fononică) sunt formal identice, totuși acestea corespund unor situații a priori distincte: prima unui ansamblu statistic canonic, iar cea de-a doua unui ansamblu statistic grand-canonic; egalitatea expresiilor este datorată numai faptului că potențialul chimic este nul.

printr-o metodă de renormare), pe când energia vidului fononic este $E_0 = \text{finit}$ (și nu este necesar să fie eliminată);

– *impulsul* pentru ambele tipuri de particule este definit prin vectorul de undă, conform relației de Broglie $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, totuși fotonul are un impuls veritabil pe când fononul are un cuasi-impuls.

Este necesar să se observe că ecuațiile termodinamice de stare (9.67) sunt exprimate prin sume după stări corespunzătoare modurilor normale de vibrație (care sunt caracterizate prin vectorul de undă \mathbf{k} și polarizarea σ); atunci, pentru a obține formele compacte (din punct de vedere analitic) ale acestor ecuații, este necesar să se determine relația de dispersie $\omega_{\mathbf{k}\sigma} = \omega_\sigma(\mathbf{k})$ și apoi efectueze în mod explicit aceste sume. În cazurile reale problema determinării relației de dispersie și a efectuării sumărilor anterioare implică calcule extrem de complexe și situațiile tipice sunt analizate în lucrări consacrate teoriei stării solide; de aceea, în continuare se vor considera numai două metode de aproximare care sunt relativ simple și care au importanță specială atât din punct de vedere istoric, cât și pentru comparația cu rezultatele experimentale:

1. *modelul Einstein*,
2. *modelul Debye*.

Este util să se remarce că pentru solidele reale și care conțin mai mulți atomi în celula elementară (a rețelei cristaline) ambele aproximații sunt aplicabile unor moduri particulare de vibrație: modelul Einstein este o aproximație acceptabilă pentru modurile optice de vibrație, iar modelul Debye este o aproximație acceptabilă pentru modurile acustice de vibrație. Totuși, în această lucrare se vor omite detalii asupra diferitelor tipuri de moduri de vibrație și se vor prezenta cele două metode de aproximație specificate în maniera cea mai simplă posibilă.

Modelul Einstein este cel mai simplu model posibil (și este primul model din punct de vedere istoric) și presupune o relație de dispersie în care pulsațiile tuturor modurilor de vibrație au aceeași valoare⁷⁴:

$$\omega_{\mathbf{k}\sigma} = \omega_0, \quad \forall (\mathbf{k}, \sigma).$$

În aceste condiții, ținând cont de faptul că există $3N_a$ moduri normale de vibrație, se obține următoarea regulă de sumare (după modurile normale de vibrație):

$$\sum_{\mathbf{k}, \sigma} f(\omega_{\mathbf{k}\sigma}) = 3N_a f(\omega_0). \quad (9.69)$$

Cu ajutorul regulii de sumare anterioare ecuațiile de stare (9.67) se aduc la formele următoare:

$$U = 3N_a \frac{1}{2} \hbar \omega_0 + 3N_a \frac{\hbar \omega_0}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1}, \quad (9.70a)$$

$$C_V = k_B 3N_a \frac{(\beta \hbar \omega_0)^2}{(e^{\beta \hbar \omega_0} - 1)^2} e^{\beta \hbar \omega_0}, \quad (9.70b)$$

$$S = k_B 3N_a \left\{ -\ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}) + \frac{\hbar \omega_0}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1} \right\}. \quad (9.70c)$$

Se observă că în ecuațiile de stare ale modelului Einstein temperatura apare numai în combinația adimensională $\beta \hbar \omega_0$, astfel că se definește *temperatura Einstein* (temperatura caracteristică vibrațiilor) T_0 :

$$k_B T_0 = \hbar \omega_0 \quad \implies \quad \beta \hbar \omega_0 = \frac{T_0}{T}.$$

Cu ajutorul temperaturii Einstein se pot defini domeniile asimptotice de temperaturi (mari sau mici), când expresiile ecuațiilor de stare pot fi approximate în forme mai simple.

⁷⁴Pentru anumite moduri de vibrație, numite modurile optice, pulsațiile depind puțin de valorile vectorului de undă, astfel încât modelul Einstein este o aproximație grosieră pentru a descrie contribuția acestor moduri de vibrație.

a. Aproximația temperaturilor mici ($T \ll T_0$) este valabilă când este realizată condiția $\beta \hbar \omega_0 \gg 1$; atunci ecuațiile de stare se pot aproxima astfel:

i. expresia energiei interne se simplifică datorită aproximației $e^{\beta \hbar \omega_0} - 1 \approx e^{\beta \hbar \omega_0}$, ceea ce conduce la expresia

$$\mathcal{U} \approx 3N_a \hbar \omega_0 (e^{-\beta \hbar \omega_0} + \frac{1}{2}) = 3N_a \hbar \omega_0 (e^{-T_0/T} + \frac{1}{2}), \quad (9.71a)$$

din care rezultă că la limita temperaturii nule energia internă tinde către valoarea energiei oscilațiilor de zero (ceea ce arată că sistemul se află în starea fundamentală a vibrațiilor)

$$\mathcal{U} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 3N_a \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = E_0;$$

ii. expresia capacității calorice isocore devine

$$C_V \approx k_B 3N_a (\beta \hbar \omega_0)^2 e^{-\beta \hbar \omega_0} = k_B 3N_a \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 e^{-T_0/T}, \quad (9.71b)$$

iar la limita temperaturii nule capacitatea caporică tinde către zero $C_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$;

iii. entropia se simplifică conform aproximațiilor următoare ale celor doi termeni din paranteză: $-\ln(1 - e^{-x}) \approx e^{-x}$ și respectiv $x/(e^x - 1) \approx x e^{-x}$, astfel că se obține

$$S \approx k_B 3N_a (e^{-\beta \hbar \omega_0} + \beta \hbar \omega_0 e^{-\beta \hbar \omega_0}) \approx k_B 3N_a \beta \hbar \omega_0 e^{-\beta \hbar \omega_0}, \quad (9.71c)$$

iar această ultimă expresie asimptotică arată că entropia sistemului tinde la valoarea nulă în limita temperaturii nule $S \approx 3N_a k_B (T_0/T) e^{-T_0/T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$, în concordanță cu Principiul 3 al termodinamicii.

b. Aproximația temperaturilor mari ($T \gg T_0$) este valabilă când este realizată condiția $\beta \hbar \omega_0 \ll 1$; atunci ecuațiile de stare se pot aproxima astfel:

i. expresia energiei interne se simplifică datorită aproximației $e^{\beta \hbar \omega_0} - 1 \approx \beta \hbar \omega_0$, ceea ce conduce la expresia

$$\mathcal{U} \approx 3N_a \left(\frac{1}{2} \hbar \omega_0 + \frac{1}{\beta}\right) \approx 3N_a \frac{1}{\beta} = 3N_a k_B T, \quad (9.72a)$$

care este expresia clasică a energiei interne pentru un sistem constituit din $3N_a$ oscilatori liniari armonici independenți;

ii. expresia capacității calorice isocore devine

$$C_V \approx k_B 3N_a, \quad (9.72b)$$

care este expresia clasică (legea Dulong - Petit);

iii. entropia se simplifică conform aproximațiilor următoare ale celor doi termeni din paranteză: $-\ln(1 - e^{-x}) \approx -\ln(x)$ și respectiv $x/(e^x - 1) \approx 1$, astfel că se obține

$$S \approx k_B 3N_a [-\ln(\beta \hbar \omega_0) + 1] \approx k_B 3N_a \ln\left(\frac{e}{\hbar \omega_0} k_B T\right), \quad (9.72c)$$

care este expresia clasică a entropiei unui sistem de oscilatori liniari oarmonici și independenți.

Modelul Debye este bazat pe următoarele ipoteze:

1. relația de dispersie este de forma

$$\omega_{\mathbf{k}\sigma} = v_\sigma |\mathbf{k}|,$$

unde v_σ este viteza de propagare a undelor elastice (unde sonore) cu polarizarea σ :

2. există o limită superioară a frecvențelor posibile, numită frecvență Debye ω_D , care se determină din condiția ca numărul total al modurilor normale de vibrație să aibă valoarea fizică (adică $f_v = 3N_a$).

Prima ipoteză (proporționalitatea pulsațiilor de vibrație cu modulul vectorului de undă) este o relație de dispersie de tip acustic aproximată la limita valorilor mici ale vectorului de undă (sau altfel spus, la limita lungimilor de undă mari), când dezvoltarea în serie Taylor a pulsației față de vectorul de undă se poate aproxima prin termenul de primul ordin; a doua ipoteză este necesară, deoarece în limita termodinamică sumarea după valorile discrete ale componentelor vectorului de undă se transformă în integrare și datorită faptului că numărul de termeni din suma inițială este finit, rezultă că integrarea trebuie efectuată pe un domeniu finit.

Pe baza celor două ipoteze Debye se poate obține o regulă de sumare pe modurile normale de vibrație în modul următor.

i. Se consideră (pentru simplitate) că rețeaua se află în domeniul spațial cubic cu latura L (atunci volumul ocupat de rețea este $V = L^3$). La limita termodinamică volumul rețelei crește către infinit ($L \rightarrow \infty$) astfel încât condițiile la limită (pe frontiera spațială a rețelei) pentru câmpul de elongații normale $u_{k\sigma}(\mathbf{r}, t)$ sunt fără importanță (adică aceste condiții dau contribuții care se anulează la limita termodinamică); atunci, se pot utiliza condiții la limită periodice (numite *condiții de ciclicitate Born - von Kármán*⁷⁵) care implică periodicitatea (pe fețele opuse ale cubului corespunzător rețelei) a elongațiilor modurilor normale de vibrație. Deoarece modurile normale de vibrație reprezintă unde plane monocromatice și liniar polarizate, expresia generală a elongației unui mod normal de vibrație (înainte de aplicarea condițiilor la limită) se poate scrie în forma exponențială complexă $u_{k\sigma}(\mathbf{r}, t) = u_{k\sigma}^0 \epsilon_{k\sigma} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_{k\sigma}t)}$, unde $u_{k\sigma}^0$ este amplitudinea de oscilație, iar $\epsilon_{k\sigma}$ este versorul direcției de oscilație (versorul polarizării). Atunci, procedând în mod similar cu operațiile efectuate pentru deducerea relației (9.11), din condițiile de ciclicitate aplicate elongațiilor se obține setul valorilor posibile pentru componentele cartesiene ale vectorului de undă:

$$k_\gamma = \frac{2\pi}{L} l_\gamma, \quad (l_\gamma = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; \quad \gamma = x, y, z),$$

ceea ce implică variații elementare ale acestor componente care se anulează la limita termodinamică $\Delta k_\gamma = 2\pi/L \xrightarrow{LT} 0$ (adică, la limita termodinamică vectorul de undă variază cuasi-continuu). Pe baza rezultatului anterior o sumă după valorile componentelor vectorului de undă se transformă la limita termodinamică în integrală (triplă):

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \stackrel{V}{\underset{LT}{\equiv}} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} f(\mathbf{k}).$$

ii. Se aplică formula precedentă pentru o sumă pe modurile normale de vibrație (numărul de termeni ai sumei este $f = 3N_a$ ceea ce implică N_a valori pentru vectorul de undă):

$$\sum_{\mathbf{k}, \sigma} f(\omega_{k\sigma}) = \sum_{\sigma=0, \pm 1}^{(N_a)} \sum_{\mathbf{k}} f(\omega_{k\sigma}) \stackrel{V}{\underset{LT}{\equiv}} \sum_{\sigma=0, \pm 1} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{(k \leq k_M^{(\sigma)})} d^3\mathbf{k} f(\omega_{k\sigma}),$$

unde integrala se efectuează pentru valori $0 \leq |\mathbf{k}| \leq k_M^{(\sigma)}$.

Integrala după componentele vectorului de undă se efectuează în coordonate sferice (deoarece atât domeniul de integrare, cât și integrandul depind numai de modulul vectorului de undă, fiind însă independente de coordonatele unghiulare); utilizând prima ipoteză Debye se efectuează schimbarea de variabile $\mathbf{k} \rightarrow \omega = v_\sigma k$, iar în continuare, pe baza ipotezei secunde Debye, se exprimă limita superioară de integrare ca o pulsație caracteristică numită *pulsația Debye* ω_D :

$$\sum_{\mathbf{k}, \sigma} f(\omega_{k\sigma}) \stackrel{V}{\underset{LT}{\equiv}} \sum_{\sigma=0, \pm 1} \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_M^{(\sigma)}} dk k^2 f(\omega_{k\sigma}) = \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\sigma=0, \pm 1} \frac{1}{v_\sigma^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 f(\omega).$$

În continuare se observă că integrala după pulsații este independentă de polarizare, astfel că sumarea după indicele de polarizare implică numai vitezele de propagare a diferitelor unde

⁷⁵Deși în manualele de fizică statistică se discută condițiile de ciclicitate Born - von Kármán în contextul gazelor cuantice fermionice sau bosonice, totuși din punct de vedere istoric aceste condiții au fost aplicate pentru prima dată pentru descrierea vibrațiilor rețelelor cristaline, înainte de elaborarea teoriei cuantice.

elastice; dacă se consideră că cele două moduri transversale au viteze de propagare identice, atunci se poate defini o viteză medie efectivă sonoră, prin relația

$$\frac{3}{v_s} \equiv \sum_{\sigma=0,\pm 1} \frac{1}{v_\sigma^3} = \frac{2}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3}$$

(v_T este viteza de propagare a undelor transversale și v_L este viteza de propagare a undelor longitudinale).

Prin utilizarea vitezei de propagare medie se exprimă în mod condensat relația de sumare în următoarea formă

$$\sum_{\mathbf{k},\sigma} f(\omega_{\mathbf{k}\sigma}) \equiv \frac{3V}{LT} \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 f(\omega). \quad (9.73)$$

iii. Pulsația Debye se determină din condiția ca numărul total al modurilor de vibrație, calculat cu relația integrală, să fie egal cu valoarea fizică; astfel se obțin simultan relațiile

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k},\sigma} 1 &= 3N_a, \\ \sum_{\mathbf{k},\sigma} 1 &\equiv \frac{3V}{LT} \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 = \frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} \frac{\omega_D^3}{3}, \end{aligned}$$

de unde rezultă expresia pulsației Debye

$$\omega_D = v_s \left(6\pi^2 \frac{N_a}{V} \right)^{1/3}, \quad (9.74)$$

care depinde numai de viteza efectivă a sunetului și de densitatea volumică a atomilor.

iv. Este convenabil să se definească o temperatură caracteristică T_D , numită *temperatura Debye*, cu ajutorul pulsației Debye:

$$k_B T_D \equiv \hbar \omega_D \quad \Rightarrow \quad \beta \hbar \omega_D = \frac{T_D}{T}.$$

Atunci rezultă următoarele consecințe:

în relația de transformare (9.73), constanta din fața integralei se poate exprima prin pulsația Debye (în locul vitezei efective a sunetului) $\frac{3V}{2\pi^2 v_s^3} = \frac{9N_a}{\omega_D^3}$;

- dacă se consideră funcții dependente de pulsație numai prin intermediul combinației adimensionale $\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}$ (este cazul ecuațiilor termodinamice de stare), atunci relația de transformare a sumelor în integrale (9.73) se exprimă mai convenabil prin adimensionalizarea integralei (se utilizează variabila $x = \beta \hbar \omega$) și înlocuirea pulsației Debye prin temperatura Debye:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k},\sigma} F(\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}) &= \frac{9N_a}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 F(\beta \hbar \omega) \\ &= 9N_a \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} dx x^2 F(x), \end{aligned} \quad (9.75)$$

care este varianta relației de sumare utilizată pentru ecuațiile termodinamice de stare.

Pentru exprimarea condensată a ecuațiilor de stare se vor utiliza așa numitele funcții Debye; astfel, *funcția Debye* de indice n și parametru z este, prin definiție, integrala

$$D_n(z) \equiv \frac{n}{z^n} \int_0^z dx \frac{x^n}{e^x - 1}, \quad (9.76)$$

iar acest tip de integrale are următoarele proprietăți importante⁷⁶

⁷⁶În Secțiunea A.11 din Anexa A sunt discutate principalele proprietăți ale funcțiilor Debye și sunt deduse relațiile utilizate în acest capitol.

i. derivata în raport cu parametrul satisface relația de recurență

$$\frac{\partial}{\partial z} D_n(z) = -\frac{n}{z} D_n(z) + \frac{n}{e^z - 1}; \quad (9.77a)$$

ii. pentru valori mari ale parametrului se obține expresia asimptotică

$$D_n(z) \underset{z \gg 1}{\approx} \frac{n}{z^n} \Gamma(n+1) \mathfrak{Z}(n+1) - n \left[1 + \frac{n}{z} + \frac{n(n-1)}{z^2} + \dots + \frac{n!}{z^n} \right] e^{-z} - \frac{n}{2} \left[1 + \frac{n}{2z} + \frac{n(n-1)}{(2z)^2} + \dots + \frac{n!}{(2z)^n} \right] e^{-2z} + \mathcal{O}(e^{-3z}), \quad (9.77b)$$

iii. pentru valori mici ale parametrului se obține expresia asimptotică

$$D_n(z) \underset{z \ll 1}{\approx} 1 - \frac{n}{2(n+1)} z - \frac{n}{24(n+2)} z^2 + \mathcal{O}(z^3). \quad (9.77c)$$

Pe baza relațiilor de transformare a sumelor peste modurile normale de vibrație în integrale [adică (9.73) și respectiv (9.75)] se obțin ecuațiile de stare corespunzătoare vibrațiilor rețelei cristaline în cadrul modelului Debye.

a. Astfel, cei doi termeni ai energiei interne, energia oscilațiilor de zero E_0 și energia vibrațiilor termice E_T , care au expresiile generale (9.67b) în forma de sume pe modurile normale de vibrație, se transformă în integrale (care apoi se pot exprima eventual prin funcții Debye) astfel:

$$E_0 \equiv \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{9N_a}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 \frac{\hbar \omega}{2} = \frac{9N_a}{\omega_D^3} \frac{\hbar}{2} \frac{\omega_D^4}{4} = \frac{9}{8} N_a \hbar \omega_D = \frac{9}{8} N_a k_B T_D,$$

$$E_T \equiv \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}} - 1} = 9N_a \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \frac{1}{\beta} \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = 3N_a k_B T D_3(T_D/T),$$

de unde se obține expresia condensată a energiei interne pentru modelul Debye

$$\mathcal{U} = 3N_a k_B T D_3(T_D/T) + \frac{9}{8} N_a k_B T_D. \quad (9.78)$$

b. Pe baza expresiei precedente a energiei interne se obține capacitatea calorică isocoră prin derivare în raport cu temperatura⁷⁷ și apoi utilizând relația de recurență (9.77a):

$$C_V = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} = 3N_a k_B \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T D_3(T/T_D) \right\} = 3N_a k_B \left\{ 4D_3(T_D/T) - \frac{3T_D/T}{e^{T_D/T} - 1} \right\}. \quad (9.79)$$

c. Numărul mediu de fononi se poate calcula prin sumarea expresiilor numerelor medii de fononi pe modurile normale de vibrație (9.68), urmată de transformarea sumei în integrală, conform relației (9.75) și în final prin exprimarea integralei cu o funcție Debye

$$\begin{aligned} \langle N_f \rangle &= \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \langle n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}\sigma}} - 1} = 9N_a \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^2}{e^x - 1} \\ &= \frac{9}{2} N_a \frac{T}{T_D} D_2(T_D/T). \end{aligned} \quad (9.80)$$

Ecuațiile de stare ale energiei interne, capacității calorice isocore și numărului mediu de fononi se simplifică în cele două cazuri asimptotice extreme când se consideră temperaturi mici $T \ll T_D$ sau temperaturi mari $T \gg T_D$.

⁷⁷ Evident capacitatea calorică isocoră se poate obține prin transformarea expresiei (9.67b) printr-o integrală, conform relației (9.75), dar în acest caz nu se rezultă în mod direct o exprimare în termeni de funcții Debye.

a. În cazul temperaturilor joase ($T \ll T_D$), considerând aproximația de ordin minim pentru funcțiile Debye [$D_n(z) \approx (n/z^n) \Gamma(n+1) \zeta(n+1)$] se obțin următoarele expresii asimptotice ale ecuațiilor de stare menționate anterior:

i. energia internă devine

$$\begin{aligned} U &\approx 3N_a k_B T \frac{3}{(T_D/T)^3} \Gamma(4) \zeta(4) + E_0 = 9N_a \frac{k_B T^4}{T_D^3} 6 \frac{\pi^4}{90} + E_0 \\ &= \frac{3\pi^4}{5} N_a k_B \frac{T^4}{T_D^3} + \frac{9}{8} N_a k_B T_D; \end{aligned} \quad (9.81a)$$

ii. expresia asimptotică a capacității calorice se obține direct din expresia precedentă a energiei interne, prin derivare în raport cu temperatura

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \approx \frac{12\pi^4}{5} N_a k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3, \quad (9.81b)$$

adică este proporțională cu T^3 ;

iii. numărul mediu de fononi se obține (la limita asimptotică) prin aproximarea funcției Debye de indice 2

$$\langle N_f \rangle \approx \frac{9}{2} N_a \frac{T}{T_D} \Gamma(3) \zeta(3) = 18 \zeta(3) N_a \left(\frac{T}{T_D}\right)^3. \quad (9.81c)$$

b. La limita opusă când se consideră temperaturi înalte $T \gg T_D$, aproximația minimală a funcțiilor Debye este $D_n(z) \approx 1 - nz/[2(n+1)]$, astfel că rezultă următoarele expresii asimptotice

i. energia internă, rezultată prin aproximarea relației (9.78), are expresia

$$U \approx 3 N_a k_B T \left[1 + \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T}\right)^2 + \dots \right]; \quad (9.82a)$$

ii. capacitatea calorică are expresia asimptotică rezultată prin derivarea în raport cu temperatura a expresiei asimptotice precedente a energiei interne

$$C_V \approx 3 N_a k_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T}\right)^2 + \dots \right]; \quad (9.82b)$$

iii. numărul mediu de fononi se obține prin aproximarea expresiei (9.80), astfel că rezultă

$$\langle N_f \rangle \approx \frac{9}{2} N_a \frac{T}{T_D}. \quad (9.82c)$$

Concluzie: din prezentarea anterioară a rezultatelor pentru modelele Einstein și Debye trebuie menționate următoarele caracteristici:

i. Ambele modele conduc la temperaturi înalte la o comportare clasică a mărimilor termodinamice (în particular, capacitatea calorică a sistemului satisface legea Dulong - Petit).

ii. Ambele modele produc mărimi termodinamice care, la limita temperaturilor nule, satisfac Principiul 3 al termodinamicii.

iii. La temperaturi joase, capacitatea calorică isocoră dată de modelul Einstein depinde de temperatură după o lege exponențială $C_V \propto e^{-T_0/T}$, dar conform modelului Debye, capacitatea calorică isocoră depinde de temperatură după o lege cubică $C_V \propto T^3$; ca urmare, valorile capacității calorice isocore date de modelul Einstein sunt mult mai mici

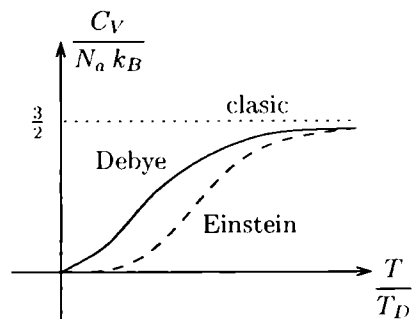


Figura 9.16: Graficele calitative ale capacității calorice isocore C_V pentru modelele Einstein și Debye.

decât valorile corespondente date de modelul Debye. Rezultatele experimentale sunt în concordanță bună cu rezultatele modelului Debye, dar capacitatea calorică la temperaturi foarte joase este mai mare decât prevede modelul Einstein. Deoarece modelul Einstein este o aproximație satisfăcătoare pentru modurile optice de vibrație, în timp ce modelul Debye este aplicabil pentru modurile acustice de vibrație, rezultă că la temperaturi joase modurile optice sunt slab excitate (energiile de excitație ale modurilor optice de vibrație sunt mari în comparație cu energiile de excitație ale modurilor acustice de vibrație), astfel încât aceste moduri optice au o contribuție neglijabilă la capacitatea calorică a sistemului, care este determinată în acest domeniu de temperaturi în primul rând de contribuția modurilor acustice.

Capitolul 10

Sisteme magnetice ideale

10.1 Probleme generale

În acest capitol se vor considera cele mai importante modele de sisteme ideale (care sunt constituite din micro-sisteme fără interacții mutuale), adică sisteme de tip para-magnetic și dia-magnetic; ca urmare, se vor exclude sisteme care implică interacții mutuale între micro-sisteme, cum sunt sistemele care au diverse forme de magnetism ordonat (fero-magnetice, anti-fero-magnetice, feri-magnetice). Deși se poate utiliza ansamblul statistic magnetic¹, totuși acest formalism este artificial și nu produce rezultate corecte decât pentru sisteme de tip para-magnetic.

Datorită motivelor specificate se va utiliza ansamblul statistic canonic (sau ansamblul statistic grand-canonic) în care se include contribuția magnetică la energie, considerând că sistemul magnetizabil studiat se află în prezența unui câmp magnetostatic care are inducția în vid $\mathcal{B}_0 = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$ (unde $\bar{\mu}_0$ este permeabilitatea magnetică a vidului, care este o constantă dependentă numai de sistemul de unități, iar \mathcal{H} este intensitatea câmpului magnetic); atunci hamiltonianul sistemului (clasic sau cuantic) este dependent parametric de intensitatea inducției magnetice $H(\mathcal{B}_0)$.

Conform electro-dinamicii, sistemul are proprietăți magnetice caracterizate de *momentul dipolar magnetic*² \mathcal{M} ; pe de altă parte, proiecția momentului dipolar magnetic al unui sistem magnetizabil pe direcția câmpului magnetic extern se poate defini (ca observabilă dinamică) prin relația³

$$\mathcal{M}_{\parallel} = - \frac{\partial H(\mathcal{B}_0)}{\partial \mathcal{B}_0}, \quad (10.1)$$

care are o valabilitate generală.

Pe baza definiției momentului dipolar magnetic se obține ecuația magnetică de stare canonică, sau grand-canonică, care este expresia momentului dipolar magnetic mediu (în cadrul distribuției statistice respective), rezultatul fiind valabil atât pentru sisteme clasice, cât și pentru sisteme cuantice.

i. Dacă se consideră ansamblul statistic canonic, atunci suma de stare este

$$Z(\beta, N, \dots; \mathcal{B}_0) = \text{Tr} \{ e^{-\beta H(\mathcal{B}_0)} \},$$

fiind dependentă parametric de intensitatea inducției magnetice a câmpului magnetic extern (această dependență apare prin intermediul hamiltonianului).

¹ Ansamblul statistic magnetic este prezentat succint, dar în mod critic în Secțiunea 3.5.5 din Capitolul 3.

² Considerând electro-dinamica clasică, momentul dipolar magnetic al unui sistem este definit în funcție de distribuția de curenți din sistemul considerat.

³ În cadrul electrodinamicii clasice se justifică relația prin care momentul dipolar magnetic se obține ca derivata hamiltonianului în raport cu intensitatea inducției magnetice. În cazul sistemelor para-magnetice clasice se poate justifica prin metode elementare rezultatul anterior; astfel, energia totală a sistemului este suma dintre energia nemagnetică E_0 (care nu depinde de câmpul magnetic) și energia magnetică dipolară: $E = E_0 + E_{\text{mag}}$, unde $E_{\text{mag}} = -\mathcal{M} \cdot \mathcal{B} \approx -\mathcal{M}_{\parallel} \mathcal{B}_0$ și s-a considerat că sistemul este slab magnetizabil, astfel că $\mathcal{B} \approx \mathcal{B}_0$. Atunci rezultă relația cerută.

Ca urmare, media canonică a proiecției momentului dipolar magnetic pe direcția câmpului extern este

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle &= \left\langle -\frac{\partial H}{\partial B_0} \right\rangle = \frac{1}{Z} \operatorname{Tr} \left\{ e^{-\beta H} \left(-\frac{\partial H}{\partial B_0} \right) \right\} = \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B_0} \operatorname{Tr} \{ e^{-\beta H} \} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B_0} \ln Z, \end{aligned}$$

adică ecuația magnetică de stare se obține prin derivarea logaritmului sumei de stare în raport cu inducția magnetică

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_0}. \quad (10.2a)$$

ii. Dacă se consideră ansamblul statistic grand-canonic, atunci suma de stare este

$$Z(\beta, \mu, \dots; B_0) = \sum_{N=0}^{N_M} \operatorname{Tr}_N \{ e^{-\beta H_N(B_0) + \beta \mu N} \},$$

fiind, de asemenea, dependentă parametric de intensitatea inducției magnetice a câmpului magnetic extern (această dependență apare prin intermediul hamiltonianului).

Ca urmare, media grand-canonică a proiecției momentului dipolar magnetic pe direcția câmpului extern este

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle &= \left\langle -\frac{\partial H}{\partial B_0} \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{N_M} \operatorname{Tr}_N \left\{ e^{-\beta H + \beta \mu N} \left(-\frac{\partial H}{\partial B_0} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B_0} \sum_{N=0}^{N_M} \operatorname{Tr} \{ e^{-\beta H + \beta \mu N} \} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B_0} \ln Z, \end{aligned}$$

adică ecuația magnetică de stare se obține prin derivarea logaritmului sumei de stare în raport cu inducția magnetică (analog cazului canonic):

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_0}. \quad (10.2b)$$

În continuare se consideră că sistemul este descris prin variabilele canonice, adică temperatura T , eventual volumul V (dacă sistemul este de tip gaz) și numărul de micro-sisteme N , iar dacă s-au utilizat inițial condiții grand-canonic, atunci pe baza echivalenței rezultatelor termodinamice, se transformă ecuațiile de stare în formă canonică, astfel că ecuația magnetică de stare este de forma $\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle(\beta, (V), N; B_0)$. În aceste condiții se definește *magnetizarea* ca densitate volumică de moment magnetic dipolar

$$M_{\parallel} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle}{V}. \quad (10.3)$$

Dacă se consideră că sistemul nu are magnetizare spontană (adică se exclud formele de magnetism ordonat, cum este fero-magnetismul), atunci la câmpuri magnetice slabe, magnetizarea este proporțională cu intensitatea câmpului, iar constanta de proporționalitate este *susceptibilitatea magnetică* χ_m :

$$M_{\parallel} \underset{\mathcal{H} \rightarrow 0}{\approx} \chi_m \mathcal{H} \quad \implies \quad \chi_m = \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \frac{M_{\parallel}}{\mathcal{H}}. \quad (10.4)$$

Trebuie să se observe că prin utilizarea formalismului canonic suma de stare are variabilele temperatura, numărul de micro-sisteme și eventual volumul, iar intensitatea câmpului magnetic este un parametru $Z(\beta, (V), N; \mathcal{H})$; ca urmare logaritmul sumei de stare este egal (la limita termodinamică) cu potențialul termodinamic entropic canonic (funcția Massieu)

$$\frac{\Psi}{k_B \text{LT}} \stackrel{\text{def}}{=} \ln Z,$$

iar ecuațiile termodinamice de stare (nemagnetice) se obțin prin derivări ale potențialului termodinamic (adică ale logaritmului sumei de stare):

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi}{k_B} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \\ \beta \mathfrak{P} &= \frac{\partial}{\partial V} \frac{\Psi}{k_B} = \frac{\partial}{\partial V} \ln Z, \\ -\beta \mu &= \frac{\partial}{\partial N} \frac{\Psi}{k_B} = \frac{\partial}{\partial N} \ln Z, \\ S &= k_B \left(\frac{\Psi}{k_B} + \beta U \right) = k_B (\ln Z + \beta U). \end{aligned}$$

10.2 Magnetismul sistemelor clasice

Se consideră un sistem constituit din particule complet clasice și care este plasat într-un câmp magneto-static având intensitatea inducției magnetice $\mathbf{B} \approx \mathbf{B}_0$.

Trebuie să se remarce că o particulă clasică are drept caracteristici intrinseci *masa* m și *sarcina electrică* q , dar nu există un moment dipolar magnetic intrinsec (numai în cadrul mecanicii cuantice particulele au un moment dipolar magnetic intrinsec, care este un efect de spin). În cadrul teoriei complet clasice momentul dipolar magnetic este o caracteristică a unei distribuții de curenți, care sunt produși de mișcările particulelor electrizate (adică este un efect orbital).

Conform modelului specificat anterior, hamiltonianul sistemului este

$$\mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_j} [\mathbf{p}_j - q_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} v(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l), \quad (10.5)$$

unde $(\mathbf{p}_j, \mathbf{r}_j)$ sunt vectorul impuls și vectorul de poziție ale unei particule (considerate coordonate canonice), $v(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)$ este energia potențială de interacție (electro-statică) dintre două particule, iar $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ este potențialul vector magnetostatic, astfel încât intensitatea inducției magnetice este $\mathbf{B}_0 = \text{rot } \mathbf{A}$; pentru a nu complica notația s-a omis scrierea energiilor de interacție ale particulelor cu pereții incintei (de tip groapă infinită de potențial), astfel că se va considera că fiecare vector de poziție a unei particule este definit numai în domeniul corespunzător incintei \mathcal{D}_V , care are volumul V .

Se observă că în cadrul modelului clasic, sistemul de particule electrizate și aflate în mișcare are un moment dipolar magnetic produs de curenții electrici asociați mișcărilor orbitale ale particulelor, acest moment dipolar magnetic fiind bine definit pentru o stare dinamică a sistemului (stare pură, în sensul mecanicii statistice).

Utilizând modelul complet clasic de sistem magnetizabil se poate arăta următorul rezultat general, cunoscut sub numele **Teorema Bohr - van Leeuwen**:

Un sistem clasic aflat la echilibru termodinamic într-un câmp magneto-static, nu are proprietăți magnetice macroscopice.

Demonstrație:

Pe baza modelului anterior, suma de stare canonică a sistemului de particule este

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N; \mathbf{B}_0) &= \int_{\mathcal{X}_N} d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \\ &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p}_1 \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p}_N \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{r}_N \\ &\quad \times \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_j} [\mathbf{p}_j - q_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} v(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l) \right] \right\}; \end{aligned}$$

deoarece hamiltonianul este o formă pătratică în impulsurile canonice $\{\mathbf{p}_j\}_{j=1,\dots,N}$, este convenabil ca să se efectueze inițial integralele după impulsuri (care se factorizează într-un produs de integrale independente), astfel că suma de stare se scrie în forma

$$Z(\beta, V, N; \mathbf{B}_0) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{r}_N e^{-(\beta/2) \sum_{j,i}^1 \cdot N v(\mathbf{r}_j, -\mathbf{r}_i)} \\ \times \left\{ \prod_{j=1}^N \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p}_j e^{-(\beta/(2m_j)) |\mathbf{p}_j - q_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)|^2} \right\},$$

apoi se observă că în fiecare integrală după impulsuri, deoarece vectorul de poziție \mathbf{r}_j este fixat, se poate efectua schimbarea de variabilă $\mathbf{p}_j \rightarrow \boldsymbol{\pi}_j = \mathbf{p}_j - q_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$ [$\boldsymbol{\pi}_j$ este numit *impulsul cinetic*], în urma căreia integrala se efectuează exact

$$\int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p}_j e^{-(\beta/(2m_j)) |\mathbf{p}_j - q_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)|^2} = \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \boldsymbol{\pi}_j e^{-(\beta/(2m_j)) \boldsymbol{\pi}_j^2} = \left(\frac{2\pi m_j}{\beta} \right)^{3/2},$$

fiind identică (din punct de vedere matematic) cu o integrală după impulsul unei particule în absența câmpului magnetic.

Atunci, observând că integralele după impulsuri sunt independente de vectorii de poziție, suma de stare devine

$$Z(\beta, V, N; \mathbf{B}_0) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int_{\mathcal{D}_V} d^3 \mathbf{r}_N e^{-(\beta/2) \sum_{j,i}^1 \cdot N v(\mathbf{r}_j, -\mathbf{r}_i)} \prod_{j=1}^N \left(\frac{2\pi m_j}{\beta} \right)^{3/2} \\ = \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left(\frac{2\pi m_j}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \cdot V^N Q(\beta, V, N),$$

unde $Q(\beta, V, N)$ este numită uzual suma de stare configurațională.

Rezultatul anterior arată că suma de stare canonică a sistemului *nu depinde de câmpul magnetic*⁴ \mathbf{B}_0 ; ca urmare, momentul dipolar magnetic mediu al sistemului este, conform relației (10.2a), nul

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathbf{B}_0} = 0,$$

adică sistemul nu are proprietăți magnetice macroscopice⁵. □

Consecința importantă a teoremei Bohr - van Leeuwen constă în faptul că pentru a formula modele care să conducă la ecuații magnetice de stare (în limita termodinamică) este necesar să se utilizeze (măcar parțial) concepte cuantice, adică să se includă în model momente magnetice intrinseci (de spin), sau să se trateze cuantic mișcările orbitale ale particulelor electrizate.

Trebuie să se remarce că, deși există multe similitudini formale între proprietățile sistemelor magnetizabile și proprietățile sistemelor electrizabile, totuși nu există o teoremă de tip Bohr - van Leeuwen în cazul electric.

10.3 Magnetismul sistemelor ideale semi-clasice

În această secțiune se vor discuta cele mai simple modele semi-clasice de sisteme ideale (gaze sau rețele); caracterul semi-clasic apare astfel: micro-sistemele au grade de libertate clasice (translații, rotații sau vibrații) și în plus posedă momente magnetice intrinseci (care sunt de natură cuantică). Prin considerarea efectelor cuantice numai prin introducerea momentelor magnetice intrinseci, dar fără o tratate cuantică a mișcărilor orbitale se vor obține numai modele de tip para-magnetic.

⁴Se observă că dependența sumei de stare în raport cu câmpul magnetic este conținută numai în impulsul cinetic, prin intermediul potențialului vector, iar schimbarea de variabile are ca rezultat dispariția potențialului vector din suma de stare.

⁵Într-o tratare mai riguroasă trebuie să se observe că modelul prezentat este o aproximație, deoarece s-a considerat că potențialul vector este o funcție numai de vectorul de poziție, ceea ce corespunde numai la contribuția câmpului extern; în realitate, particulele electrizate aflate în mișcare constituie curenți electrici care produc un câmp magnetic suplimentar (dar acest câmp este mult mai mic decât câmpul extern), ceea ce implică o dependență a potențialului vector și de vitezele (adică de impulsurile) particulelor. Dacă se include în model această mică contribuție, calculele sunt mult mai complicate, dar rezultatul rămâne la fel ca cel corespunzător modelului simplificat.

A. Modelul Langevin

Se consideră un gaz ideal aflat în condiții canonice (la temperatura T , situat într-o incintă de volum V , conținând N micro-sisteme) care este în prezența unui câmp magnetic cu intensitatea inducției⁶ $\mathbf{B} = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$. Micro-sistemele au următoarele caracteristici:

– sunt de tipul “molecule 2-atomice rigide clasice”, având masa M și momentul de inerție I (fiecare micro-sistem are 3 grade de libertate translaționale și 2 grade de libertate rotaționale);

– există un moment dipolar magnetic intrinsec \mathbf{m} , orientat de-a lungul axei moleculei; se observă că momentul dipolar magnetic al unui micro-sistem are origine neclasică (este un efect de spin cuantic), dar este tratat clasic, fiind cuplat cu gradele de libertate rotaționale uni-particulă.

Deoarece translațiile sunt decuplate de gradele de libertate interne și toate mișcările sunt clasicizate, hamiltonianul uni-particulă este

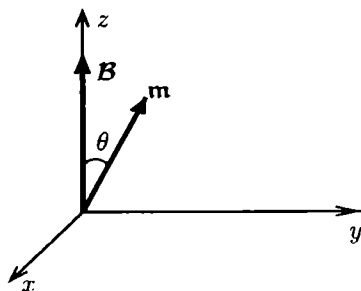


Figura 10.1: Figurarea schematică a micro-sistemului.

$$\mathcal{H}_1(p, q; \mathbf{B}) = \left[\frac{1}{2M} \mathbf{P}^2 + w_e(\mathbf{R}) \right] + \left[\frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) - m \mathbf{B} \cos \theta \right] \quad (10.6)$$

$$\equiv \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + \mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \mathbf{B}),$$

unde $\mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})$ este hamiltonianul uni-particulă de translație, $\mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \mathbf{B})$ este hamiltonianul uni-particulă intern (de rotație - magnetic) și s-a ales axa polară pe direcția câmpului magnetic extern, situația fiind ilustrată în figura 10.1.

Sistemul total fiind un gaz ideal, are hamiltonianul de forma unei sume de termeni uni-particulă

$$\mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}; \mathbf{B}) = \sum_{j=1}^N \mathcal{H}_1(p_j, q_j; \mathbf{B})$$

și conform teoremelor de factorizare (7.2) – (7.3), suma de stare este

$$Z(\beta, V, N; \mathbf{B}) = \frac{1}{N!} [z_1(\beta, V; \mathbf{B})]^N = \frac{1}{N!} [z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta, \mathbf{B})]^N$$

Suma de stare uni-particulă de translație se calculează ca și cum nu ar exista câmpul magnetic

$$z_1^{\text{tr}}(\beta, V) = \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R})} = \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

fiind independentă de câmpul magnetic.

În cazul sumei de stare internă (de rotație – magnetică), se efectuează întâi integralele după impulsuri, care se factorizează, iar integralele respective sunt de tip Poisson

$$\begin{aligned} z_1^{\text{int}}(\beta, \mathbf{B}) &= \frac{1}{h^2} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-\beta \left[(p_\theta^2 + p_\varphi^2 / \sin^2 \theta) / (2I) - m \mathbf{B} \cos \theta \right]} \\ &= \frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\theta e^{\beta m \mathbf{B} \cos \theta} \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta e^{-\beta p_\theta^2 / (2I)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi e^{-\beta p_\varphi^2 / (2I \sin^2 \theta)} \right\} \\ &= \frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\theta e^{\beta m \mathbf{B} \cos \theta} \int_0^{2\pi} d\varphi \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi I}{\beta} \sin^2 \theta}; \end{aligned}$$

după efectuarea integralelor în raport cu impulsurile, se extrag termenii constanți, se efectuează integrala în raport cu unghiul azimutal (care este o integrală banală), iar în final

⁶În această secțiune, deoarece sistemele studiate vor crea câmpuri magnetice mici (în raport cu câmpul magnetic extern), se va aproxima inducția magnetică reală cu inducția magnetică în vid: $\mathbf{B} \approx \mathbf{B}_0$.

integrala rămasă (în raport cu unghiul polar) se efectuează cu ajutorul schimbării de variabilă $\theta \rightarrow x = \cos \theta$, astfel că se obține

$$\begin{aligned} z_1^{\text{int}}(\beta, B) &= \frac{2\pi I}{h^2 \beta} \int_0^\pi d\theta \sin \theta e^{\beta m B \cos \theta} \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{2\pi I}{h^2 \beta} \cdot \frac{1}{\beta m B} (e^{\beta m B} - e^{-\beta m B}) \cdot 2\pi; \end{aligned}$$

în final, după regrupări, se exprimă suma de stare uni-particulă internă în forma

$$z_1^{\text{int}}(\beta, B) = \frac{8\pi^2 I}{h^2 \beta} \cdot \frac{\sinh(\beta m B)}{\beta m B} = z_1^{\text{rot}}(\beta) \cdot z_1^{\text{mag}}(\beta, B), \quad (10.7)$$

unde $z_1^{\text{rot}}(\beta)$ este suma de stare uni-particulă rotațională, conform expresiei (7.23), iar $z_1^{\text{mag}}(\beta, B)$ este suma de stare uni-particulă magnetică

$$z_1^{\text{mag}}(\beta, B) = \frac{\sinh(\beta m B)}{\beta m B}. \quad (10.8)$$

Pe baza rezultatelor precedente se factorizează logaritmul sumei de stare (care este egal cu funcția Massieu adimensională) în partea nemagnetică (care este singurul termen când se elimină câmpul magnetic) și partea magnetică:

$$\begin{aligned} \ln Z(\beta, V, N; B) &= N \ln \left[\frac{e}{N} z_1(\beta, V, N; B) \right] \\ &= N \ln \left[\frac{e}{N} z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{rot}}(\beta) \cdot z_1^{\text{mag}}(\beta, B) \right] \\ &= N \ln \left[\frac{e}{N} z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{rot}}(\beta) \right] + N \ln \left[z_1^{\text{mag}}(\beta, B) \right]. \end{aligned}$$

Pentru exprimarea succintă a ecuației magnetice de stare (și a părții magnetice a ecuației calorice de stare) este convenabil să se introducă *funcția Langevin*

$$\mathcal{L}(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x}, \quad (10.9)$$

care are următoarele expresii asimptotice

$$\mathcal{L}(x) \approx \begin{cases} x/3 & , \text{ pentru } x \gg 1 \\ 1 & , \text{ pentru } x \ll 1 \end{cases} \quad (10.10)$$

și are graficul ilustrat în figura 10.2.

Pe baza rezultatelor anterioare se obțin următoarele ecuații de stare:

– ecuația calorică de stare

$$\mathcal{U} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \mathcal{U}_0(\beta, N) + \mathcal{U}_{\text{mag}}(\beta, N; B),$$

unde \mathcal{U}_0 este partea nemagnetică a energiei interne

$$\mathcal{U}_0(\beta, N) = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\frac{e}{N} z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{rot}}(\beta) \right] = N \left(\frac{3}{2\beta} + \frac{1}{\beta} \right) = N \frac{5}{2\beta},$$

iar \mathcal{U}_{mag} este parte magnetică a energiei interne

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{mag}}(\beta, N; B) &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[z_1^{\text{mag}}(\beta, B) \right] = -N m B \left[\coth(\beta m B) - \frac{1}{\beta m B} \right] \\ &= -N m B \mathcal{L}(\beta m B); \end{aligned}$$

– ecuația presiunii

$$\beta \mathfrak{P} = \frac{\partial}{\partial V} \ln Z = N \frac{\partial}{\partial V} \ln \left[\frac{e}{N} z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \right] = N \frac{1}{V},$$

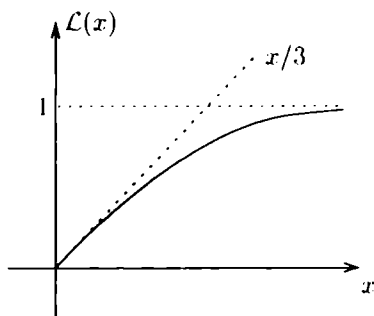


Figura 10.2: Reprezentarea grafică calitativă a funcției Langevin.

este ecuația Clapeyron - Mendeleev, independent de prezența câmpului magnetic;
 – ecuația potențialului chimic este

$$-\beta\mu = \frac{\partial}{\partial N} \ln Z = \ln \left[\frac{z_1(\beta, V; \mathcal{B})}{N} \right],$$

având atât contribuție nemagnetică, cât și contribuție magnetică.

Ecuația magnetică de stare (expresia mediei canonice a momentului dipolar magnetic) se obține prin derivare, conform relației (10.2a), astfel încât există contribuție numai de la partea magnetică a sumei de stare:

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{B}} = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{B}} \ln z_1^{\text{mag}}(\beta; \mathcal{B}).$$

Se observă următoarele caracteristici ale ecuației de stare magnetice.

i. Momentul dipolar magnetic mediu este independent de translația micro-sistemelor, astfel că se obține aceeași ecuație magnetică de stare în cazul absenței gradelor de libertate translaționale, adică pentru sistemul de tip rețea.

ii. Pe baza expresiei sumei de stare uni-particulă magnetică (10.8), ecuația magnetică de stare are următoarea expresie explicită:

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{B}} \left\{ \ln \left[\sinh(\beta m \mathcal{B}) \right] - \ln(\beta m \mathcal{B}) \right\} = N m \left[\coth(\beta m \mathcal{B}) - \frac{1}{\beta m \mathcal{B}} \right],$$

dar utilizând definiția funcției Langevin (10.10) expresia anterioară se scrie în mod condensat

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle = N m \mathcal{L}(\beta m \mathcal{B}). \quad (10.11)$$

Expresia ecuației magnetice de stare (10.11) se particularizează în următoarele cazuri asimptotice:

câmpuri puternice (adică în condiția $\beta m \mathcal{B} \gg 1$) când se obține forma asimptotică

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle \approx N m,$$

adică se obține saturația;

câmpuri slabe (adică în condiția $\beta m \mathcal{B} \ll 1$) când se obține forma asimptotică

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle \approx N m \frac{\beta m \mathcal{B}}{3} = N \frac{\bar{\mu}_0 m^2 \beta}{3} \mathcal{H} \sim \mathcal{H},$$

de unde rezultă că magnetizarea este proporțională cu câmpul magnetic

$$M_{\parallel} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle}{V} \approx \frac{N}{V} \frac{\bar{\mu}_0 m^2}{3 k_B T} \mathcal{H},$$

astfel încât, conform definiției susceptibilității magnetice $M_{\parallel} \approx \chi_m \cdot \mathcal{H}$, se obține

$$\chi_m = n \frac{\bar{\mu}_0 m^2}{3 k_B T} \equiv n \frac{K}{T}, \quad (10.12)$$

adică susceptibilitatea magnetică a modelului Langevin satisface o lege de tip Curie.

În concluzie, modelul Langevin este un model aproape clasic, în sensul că momentul dipolar magnetic al unui micro-sistem are o origine neclasică, dar se comportă clasic.

B. Modele semi-cuantice

Se consideră un gaz ideal magnetizabil aflat în condiții canonice (adică la temperatura T , situat în incinta de volum V , având N micro-sisteme) și plasat în câmpul magnetic de inducție $\mathcal{B} = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$. Micro-sistemele au următoarele caracteristici:

– există translații clasice, nerelativiste (3-dimensionale), care nu sunt cuplate cu gradele de libertate interne:

– gradele de libertate interne sunt pe de o parte rotații și vibrații (clasice sau cuantice), iar pe de altă parte există un grad de libertate cuantic, de spin (fără analog clasic) care este cuplat cu câmpul magnetic, dar nu este cuplat cu celelalte grade de libertate interne.

Energia magnetică uni-particulă, pentru gradul de libertate uni-particulă intern care este cuplat cu câmpul magnetic, este $\varepsilon_n = -(\mathbf{m}_{\parallel})_n \mathbf{B}$, unde n este numărul cuantic al proiecției momentului de spin pe direcția câmpului magnetic extern, iar această energie are ordinul de degenerare g_n .

Deoarece gradele de libertate uni-particulă de translație, de rotație-vibrație și de spin-magnetic sunt decuplate dinamic, hamiltonianul uni-particulă (clasic-cuantic) se scrie în forma:

$$\mathcal{H}_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}, n; \mathbf{B}) = \mathcal{H}_1^{\text{tr}}(\mathbf{P}, \mathbf{R}) + \mathcal{H}_1^{\text{r-v}}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \varepsilon_n,$$

(pentru simplitate s-a considerat că gradele de libertate interne rotaționale și vibraționale, dacă există, sunt clasice), iar hamiltonianul sistemului total, conform ipotezei de gaz ideal, este egal cu suma hamiltonienilor micro-sistemelor componente:

$$\mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \{n\}; \mathbf{B}) = \sum_{j=1}^N \mathcal{H}_1(p_j, q_j, n_j; \mathbf{B}).$$

Deoarece s-a considerat că sistemul este un gaz ideal, conform cu **Teorema 2** (de factorizare) din Capitolul 7 [a se vedea relația (7.2a)], suma de stare canonică a sistemului este de forma

$$Z(\beta, V, N; \mathbf{B}) = \frac{1}{N!} [z_1(\beta, V; \mathbf{B})]^N,$$

unde suma de stare uni-particulă este decompozabilă în parte de translație și parte internă [conform relației (7.3a)], iar apoi partea internă se descompune în parte de rotație-vibrație și parte de spin-magnetică [conform relației (7.5a)]

$$z_1(\beta, V; \mathbf{B}) = z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{int}}(\beta, \mathbf{B}) = z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{r-v}}(\beta) \cdot z_1^{\text{mag}}(\beta, \mathbf{B});$$

conform relației (7.5b), partea de spin-magnetică are expresia generală

$$z_1^{\text{mag}}(\beta, \mathbf{B}) = \sum_n g_n e^{-\beta \varepsilon_n}.$$

Pentru a obține comportarea macroscopică a sistemului se evaluează, la limita termodinamică, logaritmul sumei de stare (care este egal cu funcția Massieu adimensionalizată) conform relației generale (7.6), iar apoi este convenabil să se facă separarea în parte nemagnetică (de translație, rotație, vibrație) $\ln Z_0$ și parte magnetică $\ln Z_{\text{mag}}$:

$$\begin{aligned} \ln Z(\beta, V, N; \mathbf{B}) &= N \ln \left[\frac{e}{N} z_1(\beta, V; \mathbf{B}) \right] = N \ln \left[\frac{e}{N} z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{r-v}}(\beta) \cdot z_1^{\text{mag}}(\beta, \mathbf{B}) \right] \\ &= N \ln \left[\frac{e}{N} z_1^{\text{tr}}(\beta, V) \cdot z_1^{\text{r-v}}(\beta) \right] + N \ln \left[z_1^{\text{mag}}(\beta, \mathbf{B}) \right] \\ &\equiv \ln Z_0(\beta, V, N) + \ln Z_{\text{mag}}(\beta, N; \mathbf{B}). \end{aligned}$$

Atunci ecuația magnetică de stare (expresia canonică a momentului magnetic dipolar mediu) este

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathbf{B}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \ln Z_{\text{mag}}(\beta, N; \mathbf{B}) = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \ln \left[z_1^{\text{mag}}(\beta, \mathbf{B}) \right], \quad (10.13)$$

ceea ce arată că ecuația magnetică de stare este determinată numai de partea cuantică (de spin-magnetică) a sumei de stare, dar este independentă de restul gradelor de libertate uni-particulă (translații, rotații, vibrații): ca urmare, se obține aceeași comportare magnetică dacă se consideră că micro-sistemele nu au translații, adică sistemul total este o rețea.

1. Modelul magnetism electronic de spin este cazul cel mai simplu, când gradul cuantic, care este cuplat cu câmpul magnetic, este reprezentat de spinul electronic (este cazul unui atom cu un singur electron de valență); atunci, numărul cuantic este cel corespunzător proiecției spinului electronic ($s = 1/2$): $n \equiv \sigma$, $\sigma = \pm 1$, iar momentul dipolar magnetic uni-particulă pe direcția câmpului magnetic extern este $(m_{\parallel})_{\sigma} = -\mu_B \sigma$, unde $\mu_B \equiv e\hbar/(2m)$ este magnetonul Bohr (semnul negativ este datorat sarcinii electronice). Atunci energiile magnetice proprii au numai 2 valori nedegenerate:

$$\varepsilon_{\sigma} = \mu_B B \sigma, \quad g_{\sigma} = 1, \quad (\sigma = \pm 1),$$

iar suma de stare este de tipul sistemului cu 2-nivele [a se vedea relația (7.44)]:

$$z_1^{\text{mag}}(\beta; B) = \sum_{\sigma=\pm 1} e^{-\beta \varepsilon_{\sigma}} = e^{\beta \mu_B B} + e^{-\beta \mu_B B} = 2 \cosh(\beta \mu_B B).$$

Momentul dipolar magnetic mediu se obține pe baza relației (10.13)

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln [2 \cosh(\beta \mu_B B)] = \frac{N}{\beta} \cdot \beta \mu_B \frac{\sinh(\beta \mu_B B)}{\cosh(\beta \mu_B B)},$$

adică ecuația magnetică de stare este

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle = N \mu_B \tanh(\beta \mu_B B). \quad (10.14)$$

Funcția tangentă hiperbolică $\tanh(x)$ are graficul calitativ prezentat în figura 10.3 și are următoarele expresii asimptotice (la valori mici și respectiv mari ale argumentului)

$$\tanh(x) \approx \begin{cases} x, & \text{pentru } x \ll 1, \\ 1, & \text{pentru } x \gg 1. \end{cases}$$

Expresia ecuației magnetice de stare (10.14) se particularizează în următoarele cazuri asimptotice:

- câmpuri puternice (adică este valabilă condiția $\beta \mu_B B \gg 1$) când rezultă

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle \approx N \mu_B,$$

adică se obține saturația;

câmpuri slabe (adică în condiția $\beta \mu_B B \ll 1$) când se obține forma asimptotică

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle \approx N \mu_B \cdot \beta \mu_B B = N \bar{\mu}_0 \mu_B^2 \beta \mathcal{H} \sim \mathcal{H},$$

de unde rezultă că magnetizarea este proporțională cu câmpul magnetic

$$M_{\parallel} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle}{V} \approx \frac{N}{V} \frac{\bar{\mu}_0 \mu_B^2}{k_B T} \mathcal{H},$$

astfel încât, conform definiției susceptibilității magnetice $M_{\parallel} \approx \chi_m \cdot \mathcal{H}$, se obține

$$\chi_m = n \frac{\bar{\mu}_0 \mu_B^2}{k_B T} \equiv n \frac{K}{T}, \quad (10.15)$$

adică susceptibilitatea magnetică a modelului de spin electronic satisface o lege de tip Curie.

Se observă că rezultatul este asemănător celui obținut cu modelul momentului magnetic clasicizat (modelul Langevin), dar constanta Curie diferă printr-un factor numeric (egal cu valoarea 3), deoarece în cazul clasic momentul magnetic intrinsec uni-particulă poate avea orice orientare, pe când în modelul cuantificat sunt posibile numai 2 orientări (în raport cu direcția câmpului magnetic).

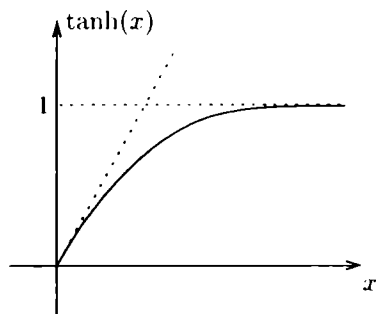


Figura 10.3: Reprezentarea grafică calitativă a funcției $\tanh(x)$.

2. Modelul magnetism atomic (Brillouin) este cazul când micro-sistemele sunt atomi care au momente dipolare magnetice cuantificate corespunzătoare unui moment cinetic total (de spin și orbital) care are un număr cuantic⁷ S ; atunci numărul cuantic al proiecției momentului magnetic pe direcția de cuantificare⁸ n poate avea una dintre cele $2S + 1$ valori din setul $\{-S, -S + 1, \dots, S - 1, S\}$; în consecință, momentul dipolar magnetic uni-particulă pe direcția câmpului magnetic extern este $(m_{\parallel})_n = g \mu_B n$, unde $\mu_B \equiv e\hbar/(2m)$ este magnetonul Bohr, iar g este factorul giro-magnetic (care este o mărime numerică adimensională). În aceste condiții energiile magnetice proprii au expresia

$$\varepsilon_n = -g \mu_B B n \equiv -\frac{m_S}{S} B n,$$

unde $m_S \equiv g \mu_B S$ este valoarea maximă a proiecției momentului dipolar magnetic uni-particulă, iar aceste energii sunt nedegenerate: $g_n = 1$.

Partea magnetică a sumei de stare uni-particulă este

$$z_1^{\text{mag}}(\beta; B) = \sum_{n=-S}^S e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_{n=-S}^S e^{\beta(m_S/S) B n};$$

Pentru a efectua suma de stare se extrage în mod forțat termenul minim, iar apoi se obține o progresie geometrică (finită), astfel că rezultă următoarele egalități (pentru simplificarea scrierii, se notează $x \equiv \beta m_S B/S$):

$$\begin{aligned} \sum_{n=-S}^S e^{x n} &= e^{-x S} \sum_{n'=0}^{2S} e^{x n'} = e^{-x S} \frac{1 - e^{x(2S+1)}}{1 - e^x} = \frac{e^{-x(2S+1)/2} - e^{x(2S+1)/2}}{e^{-x/2} - e^{x/2}} \\ &= \frac{\sinh\left(\frac{2S+1}{2} x\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2} x\right)}, \end{aligned}$$

astfel că suma de stare are expresia

$$z_1^{\text{mag}}(\beta; B) = \frac{\sinh\left(\frac{2S+1}{2S} \beta m_S B\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2S} \beta m_S B\right)}. \quad (10.16)$$

Momentul dipolar magnetic mediu se obține pe baza relației (10.13)

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln \left[\frac{\sinh\left(\frac{2S+1}{2S} \beta m_S B\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2S} \beta m_S B\right)} \right];$$

deoarece este valabilă identitatea

$$\frac{\partial}{\partial B} \ln [\sinh(a B)] = a \frac{\cosh(a B)}{\sinh(a B)} = a \coth(a B),$$

astfel încât ecuația magnetică de stare devine

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle &= \frac{N}{\beta} \left\{ \frac{2S+1}{2S} \beta m_S \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \beta m_S B\right) - \frac{1}{2S} \beta m_S \coth\left(\frac{1}{2S} \beta m_S B\right) \right\} \\ &= N m_S \left\{ \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \beta m_S B\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} \beta m_S B\right) \right\}. \end{aligned}$$

⁷În fizica atomică se utilizează în mod frecvent notația J pentru numărul cuantic al momentului cinetic total; totuși, în lucrările de teoria stării solide și de fizică statistică este preferată notația S , deoarece modelul Brillouin este utilizat pentru a construi modele de sisteme magnetice cu interacții (tratate prin aproximații de tip câmp molecular, a se vedea Capitolul 11), iar atunci J are semnificația consacrată de integrală de schimb.

⁸Notația uzuală din fizica atomică pentru numărul cuantic al proiecției momentului cinetic total pe o direcție specificată este M , dar în această lucrare notația respectivă este rezervată pentru masa totală a unui micro-sistem.

Pentru a exprima în mod condensat expresia momentului magnetic dipolar mediu se introduce *funcția Brillouin*

$$B_S(x) \equiv \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}x\right); \quad (10.17)$$

În continuare se prezintă principalele proprietăți matematice ale funcției Brillouin.

i. Funcția Brillouin $B_S(x)$ are graficul calitativ prezentat în figura 10.4.

ii. Datorită faptului că funcția $\coth(x)$ are expresiile asimptotice

$$\coth(x) \approx \begin{cases} \frac{1}{x} + \frac{x}{3}, & \text{pentru } x \ll 1, \\ 1 & \text{pentru } x \gg 1, \end{cases}$$

pentru valori mari ale argumentului funcția Brillouin devine

$$B_S(x) \underset{x \gg 1}{\approx} \frac{2S+1}{2S} - \frac{1}{2S} = 1, \quad (10.18a)$$

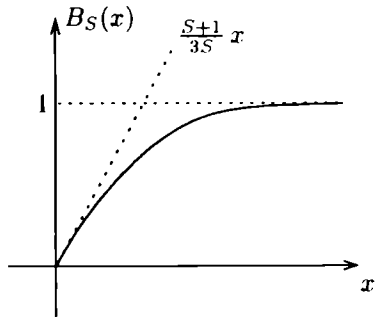


Figura 10.4: Reprezentarea grafică calitativă a funcției Brillouin.

iar pentru valori mici ale argumentului funcția Brillouin are expresia aproximativă

$$\begin{aligned} B_S(x) \underset{x \ll 1}{\approx} & \frac{2S+1}{2S} \left[\frac{2S}{2S+1} \frac{1}{x} + \frac{1}{3} \frac{2S+1}{2S} x + \dots \right] - \frac{1}{2S} \left[\frac{2S}{x} + \frac{1}{3} \frac{x}{2S} + \dots \right] \\ & \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3} \frac{(2S+1)^2}{(2S)^2} x + \dots - \frac{1}{x} - \frac{1}{3} \frac{1}{(2S)^2} x - \dots \\ & \approx \frac{1}{3} \frac{(2S+1)^2 - 1}{(2S)^2} x = \frac{S+1}{3S} x. \end{aligned} \quad (10.18b)$$

iii. Pentru valoarea $S = 1/2$ funcția Brillouin este egală cu tangenta hiperbolică

$$B_{\frac{1}{2}}(x) = 2 \coth(2x) - \coth(x) = 2 \frac{1 + \tanh^2(x)}{2 \tanh(x)} - \frac{1}{\tanh(x)} = \tanh(x). \quad (10.18c)$$

iv. La limita $S \rightarrow \infty$ funcția Brillouin devine funcția Langevin

$$\begin{aligned} B_\infty(x) &= \lim_{S \rightarrow \infty} \left\{ \left(1 + \frac{1}{2S}\right) \coth\left[\left(1 + \frac{1}{2S}\right)x\right] - \frac{1}{2S} \coth\frac{x}{2S} \right\} \\ &= \coth(x) - \frac{1}{x} = \mathcal{L}(x). \end{aligned} \quad (10.18d)$$

Atunci, utilizând definiția funcției Brillouin, ecuația magnetică de stare se exprimă în forma

$$\langle \mathcal{M}_\parallel \rangle = N m_S B_S(\beta m_S B). \quad (10.19)$$

Expresia ecuației magnetice de stare (10.14) se particularizează în următoarele cazuri asimptotice:

– câmpuri puternice (adică este valabilă condiția $\beta m_S B \gg 1$) când rezultă

$$\langle \mathcal{M}_\parallel \rangle \approx N m_S,$$

adică se obține saturația;

– câmpuri slabe (adică în condiția $\beta m_S B \ll 1$) când se obține forma asimptotică

$$\langle \mathcal{M}_\parallel \rangle \approx N m_S \cdot \frac{S+1}{3S} \beta m_S B = N \frac{S+1}{3S} \mu_0 m_S^2 \beta \mathcal{H} \sim \mathcal{H},$$

de unde rezultă că magnetizarea este proporțională cu câmpul magnetic

$$M_{\parallel} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle}{V} \approx \frac{N}{V} \frac{S+1}{3S} \frac{\bar{\mu}_0 m_S^2}{k_B T} \mathcal{H},$$

astfel încât, conform definiției susceptibilității magnetice $M_{\parallel} \approx \chi_m \cdot \mathcal{H}$, se obține

$$\chi_m = n \frac{\bar{\mu}_0 (S+1) m_S^2}{3S k_B T} \equiv n \frac{K}{T}, \quad (10.20a)$$

adică susceptibilitatea magnetică a modelului Brillouin satisface o lege de tip Curie, unde constanta K este

$$K = \frac{\bar{\mu}_0 (S+1) m_S^2}{3S k_B} = \frac{\bar{\mu}_0 S(S+1) g^2 \mu_B^2}{3 k_B T}, \quad (10.20b)$$

deoarece $m_S = g \mu_B S$.

Se observă că expresia susceptibilității magnetice a modelului Brillouin are drept cazuri particulare rezultatele prezentate anterior:

i. pentru modelul uni-electronic numărul cuantic de spin este $S = 1/2$ și factorul giro-magnetic este $s = 1$; pe de altă parte, conform proprietății (10.18c) funcția Brillouin se reduce la tangenta hiperbolică, astfel că ecuația de stare magnetică (10.19) devine identică cu ecuația (10.14);

ii. pentru modelul semi-clasic Langevin numărul de orientări ale momentului dipolar uni-particulă este infinit, deoarece acest moment dipolar magnetic se rotește clasic, ceea ce corespunde la un număr cuantic $S = \infty$; pe de altă parte, momentul magnetic uni-particulă maxim al modelului Brillouin corespunde la momentul magnetic uni-particulă intrinsec al modelului Langevin: $m_S = g \mu_B S = m$ (care este constant); atunci, conform proprietății (10.18d) funcția Brillouin se reduce la funcția Langevin, astfel că ecuația de stare magnetică (10.19) devine identică cu ecuația (10.11).

10.4 Magnetismul gazelor cuantice ideale

10.4.1 Paramagnetismul sistemului de fermioni liberi (Pauli)

Sistemul studiat este un gaz fermionic ideal aflat în condiții canonice (la temperatura T , într-o incintă cu volumul V , conținând N particule) și plasat într-un câmp magnetic cu inducția $B \approx \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$.

Particulele au următoarele caracteristici:

– efectuează translații cuantice nerelativiste, având masa m ;

există un grad intern de spin, numărul cuantic de spin fiind $s = 1/2$ și particula posedă un moment dipolar magnetic (de spin) a cărui proiecție pe o direcție specificată este $(\mathbf{m}_{\parallel})_{\sigma} = -\mu_B \sigma$, unde μ_B este magnetonul Bohr, iar σ este numărul cuantic al proiecției spinului care are 2 valori: $\sigma = \pm 1$.

Conform modelului precizat, stările sistemului total (gazul ideal fermionic) sunt decompozabile în stări uni-particule, iar o stare uni-particulă este o stare de translație și de spin, fiind indicată (\mathbf{k}, σ) , unde \mathbf{k} este vectorul de undă care indiciază starea de translație.

Relativ la stările uni-particulă trebuie remarcate următoarele caracteristici:

i. se consideră că translațiile *nu sunt influențate de către câmpul magnetic*, ceea ce se numește aproximația para-magnetică⁹; atunci spectrul energiei de translație uni-particulă este pătratic $\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = \hbar^2 k^2 / (2m)$ (fiind identic cu cel existent în absența câmpului magnetic), iar componentele vectorului de undă sunt cuantificate conform condițiilor la limită pe frontiera incintei (se vor utiliza condiții de periodicitate);

ii. există un cuplaj magnetic de spin, astfel încât fiecare particulă are o energie magnetică dipolară $\varepsilon_{\sigma}^m = -(\mathbf{m}_{\parallel})_{\sigma} B = \mu_B B \sigma$.

⁹Conform unei tratări cuantice consecvente, particulele elektrizate aflate în mișcare liberă (3-dimensională) în cuplaj cu un câmp magnetic au stări de translație cuantificate (stări orbitale Landau); în secțiunea următoare se va prezenta efectul cuantificării orbitale produse de câmpul magnetic, ceea ce va produce o comportare dia-magnetică a sistemului.

Conform modelului, energiile proprii uni-particulă au expresia

$$\varepsilon_{\mathbf{k},\sigma} = \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \varepsilon_{\sigma}^m = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \mu_B B \sigma, \quad (10.21)$$

fiind astfel dependente atât de vectorul de undă, cât și de indicele de spin.

După cum s-a arătat în Capitolul 9, pentru un gaz ideal fermionic este necesar să se utilizeze formalismul grand-canonic, iar suma de stare are expresia generală (9.2) – (9.3) [în cazul prezent există o dependență parametrică de câmpul magnetic]

$$\mathcal{Z}(\beta, \beta\mu, V; B) = \prod_{\alpha} [1 + e^{-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu}] = \prod_{\mathbf{k},\sigma} [1 + e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k},\sigma} + \beta\mu}],$$

iar logaritmul sumei de stare, care la limita termodinamică este egal cu potențialul termodinamic grand-canonic (funcția Krammers adimensională), are expresia (9.5):

$$\ln \mathcal{Z}(\beta, \beta\mu, V; B) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \ln [1 + e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k},\sigma} + \beta\mu}] = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \mu_B B \sigma - \mu)}];$$

datorită faptului că indicele de spin are numai 2 valori ($\sigma = \pm 1$), este convenabil să se separe logaritmul sumei de stare în doi termeni, corespunzători celor două valori ale indicelui de spin, iar apoi să se includă energiile magnetice în potențiale chimice translate:

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z}(\beta, \beta\mu, V; B) &= \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \mu_B B - \mu)}] + \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 - \mu_B B - \mu)}] \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \beta(\mu - \mu_B B)}] + \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \beta(\mu + \mu_B B)}]. \end{aligned}$$

Trebuie să se remarce că cele două sume, după vectorul de undă, nu pot fi efectuate exact la limita termodinamică (când aceste sume se transformă în integrale) și vor fi necesare aproximații. În vederea aplicării ulterioare a aproximațiilor fizic interesante este convenabil să se exprime logaritmul sumei de stare grand-canonic a gazului ideal fermionic aflat în câmp magnetic în termeni de sumă de stare a aceluiași gaz ideal fermionic fără câmp magnetic. Conform relației (9.5) potențialul grand-canonic al unui gaz ideal fermionic fără câmp magnetic (pentru a distinge cazurile când există câmpul magnetic, față de cazurile corespondente în absența câmpului magnetic, se introduce indicele "0" pentru sistemul fără câmp magnetic) este

$$\frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) = \ln \mathcal{Z}_0(\beta, \beta\mu, V) = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \ln [1 + e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \beta\mu}] = 2 \sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \beta\mu}],$$

astfel că se poate scrie egalitatea formală

$$\sum_{\mathbf{k}} \ln [1 + e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{k}}^0 + \beta\mu}] = \frac{1}{2} \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V).$$

Atunci, expresia anterioară a logaritmului sumei de stare pentru gazul ideal fermionic aflat în câmp magnetic se scrie în mod formal cu ajutorul funcției Krammers a gazului fermionic fără câmp magnetic și cu potențialul chimic traslatat:

$$\ln \mathcal{Z}(\beta, \beta\mu, V; B) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta(\mu - \mu_B B), V) + \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta(\mu + \mu_B B), V) \right\}. \quad (10.22)$$

Trebuie să se observe că explicitarea canonică a funcției Krammers cu potențialul chimic traslatat ($\mu \pm \mu_B B$) este posibilă numai dacă variația magnetică este mică în raport cu potențialul chimic, adică numai dacă este satisfăcută condiția $\mu_B B \ll |\mu|$. Această condiție implică câmpuri magnetice slabe și în plus gazul fermionic să fie în una dintre cele două situații asimptotice:

– *nedegenerare* (cazul cuasi-clasic), când este realizată condiția $\beta\mu \ll -1$ (adică potențialul chimic are valori negative foarte mari), astfel încât condiția de câmp magnetic slab este automat satisfăcută:

- degenerare puternică, atunci potențialul chimic este aproape egal cu energia Fermi ($\mu \lesssim \epsilon_F$), astfel încât condiția de câmp magnetic slab devine $\mu_B B \ll \epsilon_F$.

În condițiile de câmp magnetic slab, specificate anterior, se poate efectua o dezvoltare în serie Taylor a funcției Krammers considerând sistemul fără câmp magnetic, dar având potențialul chimic traslatat, dezvoltarea tayloriană fiind efectuată față de valoarea fizică a potențialului chimic și se rețin numai termenii de ordin inferior (adică până în ordinul 2):

$$\begin{aligned} \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta(\mu \pm \mu_B B), V) &= \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) \pm \left(\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \frac{\Upsilon_0}{k_B} \right)_{\beta, V} \Big|_{\beta\mu} \cdot \beta \mu_B B \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} \frac{\Upsilon_0}{k_B} \right)_{\beta, V} \Big|_{\beta\mu} \cdot (\beta \mu_B B)^2 + \dots \end{aligned}$$

Dar, conform relației (9.6b), derivata funcției Krammers în raport cu potențialul chimic entropic este egală cu numărul mediu de particule ale gazului fermionic ideal (în absența câmpului magnetic)

$$\left(\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \frac{\Upsilon_0}{k_B} \right)_{\beta, V} \Big|_{\beta\mu} = \langle N \rangle_0(\beta, \beta\mu, V),$$

astfel încât dezvoltarea Taylor anterioară se scrie în forma

$$\begin{aligned} \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta(\mu \pm \mu_B B), V) &= \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) \pm \beta \mu_B B \cdot \langle N \rangle_0(\beta, \beta\mu, V) \\ &+ \frac{1}{2} (\beta \mu_B B)^2 \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \langle N \rangle_0(\beta, \beta\mu, V) + \dots \end{aligned}$$

În expresia precedentă numărul mediu de particule și funcția Krammers se exprimă prin integrale fermionice, conform relațiilor (9.14b), (9.15b) și (9.15d):

$$\begin{aligned} \langle N \rangle_0(\beta, \beta\mu, V) &= V \mathcal{A} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu), \\ \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) &= \frac{2}{3} \beta V \mathcal{A} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu), \end{aligned}$$

unde \mathcal{A} este o constantă dependentă de caracteristici intrinseci ale particulelor (masa și spinul) $\mathcal{A} \equiv \frac{g_s}{4\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$. Pe de altă parte, integralele fermionice se pot transforma în expresii canonice numai în cazurile asimptotice: nedegenerat (cuasi-clasic) și puternic degenerat.

Utilizând rezultatul precedent (dezvoltarea Taylor în ordinul 2), expresia funcției Massieu a gazului fermionic în prezența câmpului magnetic (10.22) devine

$$\ln \mathcal{Z}(\beta, \beta\mu, V; B) \approx \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) + \frac{1}{2} (\beta \mu_B B)^2 \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \langle N \rangle_0(\beta, \beta\mu, V), \quad (10.23)$$

[se observă că termenii de ordin par se însumează, iar termenii de ordin impar se anihilează, astfel că în aproximația de ordin inferior rămân numai contribuțiile de la termenii de ordinul 0 și de ordinul 2].

Ecuția magnetică de stare se obține prin derivarea logaritmului sumei de stare grand-canonică, conform relației (10.2b)

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle(\beta, \beta\mu, V; B) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln \mathcal{Z}(\beta, \beta\mu, V; B);$$

atunci, utilizând aproximația de câmpuri magnetice slabe (10.23) rezultă o contribuție liniară în intensitatea câmpului magnetic, care provine de la termenul Taylor de ordinul 2:

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle(\beta, \beta\mu, V; B) = \frac{1}{\beta} \beta^2 \mu_B^2 B \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \langle N \rangle_0(\beta, \beta\mu, V) = V \beta \bar{\mu}_0 \mu_B^2 \frac{\partial n_0(\beta, \beta\mu)}{\partial(\beta\mu)} \mathcal{H},$$

astfel că ecuația magnetizării este liniară față de intensitatea câmpului magnetic

$$M_{\parallel}(\beta, \beta\mu, V, \mathcal{H}) = \beta \bar{\mu}_0 \mu_B^2 \frac{\partial n_0}{\partial(\beta\mu)} \mathcal{H}, \quad (10.24a)$$

de unde rezultă susceptibilitatea magnetică

$$\chi_m = \beta \bar{\mu}_0 \mu_B^2 \frac{\partial n_0}{\partial(\beta\mu)}. \quad (10.24b)$$

Rezultatul anterior prezintă următoarele particularități:

– este necesar ca să se determine în mod explicit mărimea $\partial n_0 / \partial(\beta\mu)$ ca funcție de variabilele canonice β și n_0 (adică să se transforme expresiile grand-canonice în expresii canonice), iar această operație nu este posibilă decât la cele două limite asimptotice: cazul nedegenerat și cazul puternic degenerat;

– conform unei condiții de stabilitate termodinamică, mărimea $\partial n_0 / \partial(\beta\mu)$ trebuie să fie pozitivă, ceea ce implică o susceptibilitate magnetică pozitivă $\chi_m > 0$, adică sistemul este *para-magnetic*.

a. Cazul clasic ($T \gg T_D(n)$) se obține utilizând aproximația (9.16) pentru integralele fermionice în ordinul minim (adică ordinul 0); atunci ecuația grand-canonice a densității de particule este

$$n_0 = \mathcal{A} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) = \mathcal{A} \frac{-\Gamma(\frac{3}{2})}{\beta^{3/2}} \psi_{3/2}(-e^{\beta\mu}) \approx \mathcal{A} \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\beta^{3/2}} e^{\beta\mu} + \mathcal{O}(e^{2\beta\mu}),$$

iar derivata sa în limita clasică (adică aproximația de ordinul 0) este

$$\frac{\partial n_0}{\partial(\beta\mu)} \approx \mathcal{A} \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\beta^{3/2}} e^{\beta\mu} \approx n_0.$$

Deoarece câmpul magnetic nu modifică densitatea canonică de particule $n_0 = n$, se obține pentru susceptibilitatea magnetică, la limita clasică, expresia

$$\chi_m \underset{\text{cl}}{\approx} \beta \bar{\mu}_0 \mu_B^2 n = n \frac{\bar{\mu}_0 \mu_B^2}{k_B T}, \quad (10.25)$$

adică s-a obținut rezultatul modelului anterior (10.14) [gazul ideal constituit din electroni cu translații clasice și cu un moment dipolar magnetic de spin corespunzător unui număr cuantic de spin $s = 1/2$].

b. Cazul puternic degenerat ($T \ll T_D(n)$) implică utilizarea aproximației Sommerfeld (9.27) pentru integralele fermionice; atunci densitatea de particule are expresia aproximativă

$$\begin{aligned} n &= \mathcal{A} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \approx \mathcal{A} \frac{\mu^{3/2}}{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{\frac{1}{2} \frac{3}{2}}{(\beta\mu)^2} + \dots \right] \\ &= \mathcal{A} \frac{1}{\frac{3}{2} \beta^{3/2}} \left[(\beta\mu)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\beta\mu)^{-1/2} + \dots \right], \end{aligned}$$

astfel încât derivata are expresia aproximativă

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial(\beta\mu)} &\approx \mathcal{A} \frac{1}{\frac{3}{2} \beta^{3/2}} \left[\frac{3}{2} (\beta\mu)^{1/2} + \frac{\pi^2}{8} \frac{-1}{2} (\beta\mu)^{-3/2} + \dots \right] \\ &\approx \mathcal{A} \frac{\mu^{1/2}}{\beta} \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \frac{1}{(\beta\mu)^2} + \dots \right]. \end{aligned}$$

Pe de altă parte, conform rezultatelor generale asupra gazului ideal fermionic degenerat în absența câmpului magnetic, obținute în Secțiunea 9.3 din Capitolul 9, densitatea de particule se exprimă în funcție de energia Fermi prin expresia (9.25)

$$n = \mathcal{A} \frac{\epsilon_F^{3/2}}{3/2},$$

iar ecuația potențialului chimic ca funcție de temperatură este relația (9.28)

$$\mu \approx \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta \epsilon_F)^2} + \dots \right],$$

astfel încât expresia precedentă a derivatei densității de particule în raport cu potențialul chimic entropic se rescrie în formă canonică, iar apoi se efectuează aproximații succesive pentru a reține în mod consecvent numai termeni până la prima corecție nenulă (adică în ordinul 2):

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial(\beta\mu)} &\approx \frac{A}{\beta} \epsilon_F^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta \epsilon_F)^2} + \dots \right]^{1/2} \cdot \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \frac{1}{(\beta \epsilon_F)^2} + \dots \right] \\ &\approx \frac{3}{2} \frac{n}{\beta \epsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \frac{1}{(\beta \epsilon_F)^2} + \dots \right] \cdot \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \frac{1}{(\beta \epsilon_F)^2} + \dots \right] \\ &\approx \frac{3}{2} \frac{n}{\beta \epsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta \epsilon_F)^2} + \dots \right]. \end{aligned}$$

Atunci, susceptibilitatea magnetică, conform relației (10.24b), este

$$\begin{aligned} \chi_m &\approx \beta \bar{\mu}_0 \mu_B^2 \frac{3}{2} \frac{n}{\beta \epsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta \epsilon_F)^2} + \dots \right] \\ &\approx n \frac{3}{2} \frac{\bar{\mu}_0 \mu_B^2}{\epsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right], \end{aligned} \quad (10.26)$$

rezultat numit *susceptibilitatea magnetică Pauli*.

Se menționează următoarele observații asupra rezultatului anterior:

expresia susceptibilității magnetice Pauli este în concordanță cu cerințele termodinamice (adică cu consecințele Principiului 3);

rezultatul este valabil numai în condiții de degenerare puternică, când $T \ll T_D \approx T_F$, astfel că susceptibilitatea Pauli este pozitivă $\chi_m > 0$, adică sistemul fermionic (în cadrul modelului considerat) are o comportare *para-magnetică*.

10.4.2 Diamagnetismul sistemului de fermioni liberi (Landau)

A. Problema valorilor proprii ale energiei pentru particulă în câmp magnetic

Se consideră problema cuantică exactă în care gazul ideal fermionic, aflat în câmp magnetic este tratat exact din punctul de vedere al mecanicii cuantice, adică se ia în considerare modificarea mișcării orbitale a particulelor datorită câmpului magnetic (cuantificarea orbitală Landau).

Deoarece sistemul studiat este un gaz ideal, se pot studia stările proprii uni-particulă, astfel încât în continuare se va prezenta succint problema cu valori proprii a energiei pentru o particulă electricizată și aflată în mișcare liberă 3-dimensională în prezența unui câmp magnetostatic.

Astfel, se va considera următoarea situație (definirea condițiilor problemei uni-particulă):

sistemul studiat este o particulă nerelativistă cu masa m , sarcina $q = -e$ (unde e este sarcina elementară) și spinul având numărul cuantic $s = 1/2$; datorită spinului particula are un moment magnetic intrinsec (de spin) a cărui proiecție pe o direcție (de exemplu axa Oz) este $m_z = \mu_B \sigma$, unde $\mu_B = e\hbar/(2m)$ este magnetronul Bohr, iar $\sigma = \pm 1$ este numărul cuantic al proiecției spinului;

particula se află în interiorul unei incinte cubice cu latura L (care este mare în raport cu dimensiunile caracteristice ale situației fizice);

- în interiorul incintei este prezent un câmp magnetostatic omogen spațial, orientat pe direcția axei de cuantificare a momentului magnetic de spin (adică este paralel cu axa Oz) și care are intensitatea $\mathcal{B} = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$ (astfel $\mathbf{B} = \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \epsilon_z$); pentru caracterizarea câmpului magnetic este convenabilă (în situația prezentă) *etalonarea Landau* pentru potențialul vector, adică $\mathbf{A} = \mathcal{B} x \epsilon_y$, unde $(\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z)$ sunt versorii cartesieni ai axelor de coordonate.

Conform specificărilor anterioare, hamiltonianul uni-particulă este suma dintre partea orbitală și partea de spin

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{p}} + q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})]^2 - \hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{2m} [\hat{p}_x^2 + (\hat{p}_y - eB\hat{x})^2 + \hat{p}_z^2] + \mu_B B \hat{\sigma}_z,$$

unde $(\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$ sunt componentele cartesiene ale operatorului vector impuls, $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ sunt componentele cartesiene ale operatorului vector de poziție, iar $\hat{\sigma}_z$ este componenta pe direcția câmpului magnetic a operatorului de spin adimensional (adică $\hat{\sigma}_z$ are valorile proprii $\sigma = \pm 1$). Relativ la hamiltonianul uni-particulă sunt importante următoarele observații:

i. operatorii \hat{p}_y , \hat{p}_z și $\hat{\sigma}_z$ sunt reciproc comutabili și comută cu hamiltonianul;

ii. spațiul Hilbert al stărilor uni-particulă \mathfrak{H} este spațiul funcțiilor dependente de coordonatele de poziție și de numărul cuantic de spin (considerat ca o variabilă discretă) $\psi(x, y, z; \mathfrak{s})$; ca urmare, spațiul Hilbert \mathfrak{H} este decompozabil în subspații Hilbert corespunzătoare fiecărei variabile: $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_x \otimes \mathfrak{H}_y \otimes \mathfrak{H}_z \otimes \mathfrak{H}_\sigma$;

iii. în subspațiile Hilbert corespunzătoare funcțiilor de variabilele y, z și \mathfrak{s} (adică $\mathfrak{H}_y, \mathfrak{H}_z$ și \mathfrak{H}_σ) operatorii \hat{p}_y, \hat{p}_z și $\hat{\sigma}_z$ au următoarele ecuații cu valori proprii

$$\begin{cases} \hat{p}_y u_{k_y}(y) = \hbar k_y u_{k_y}(y), \\ \hat{p}_z u_{k_z}(z) = \hbar k_z u_{k_z}(z), \\ \hat{\sigma}_z \chi_\sigma(\mathfrak{s}) = \hbar \sigma \chi_\sigma(\mathfrak{s}). \end{cases}$$

Datorită proprietăților evidențiate anterior, ecuația cu valori proprii a energiei uni-particulă (cu condiții la limită nespecificate) este

$$\hat{H}_1 \psi(x, y, z; \mathfrak{s}) = \varepsilon \psi(x, y, z; \mathfrak{s}),$$

iar funcția proprie se factorizează într-un produs de funcții definite fiecare în unul dintre subspații:

$$\psi(x, y, z; \mathfrak{s}) = \gamma(x) \cdot u_{k_y}(y) \cdot u_{k_z}(z) \cdot \chi_\sigma(\mathfrak{s}).$$

Acțiunea hamiltonianului uni-particulă \hat{H}_1 asupra formei factorizate a funcției proprii a energiei uni-particulă, utilizând ecuațiile cu valori proprii ale operatorilor \hat{p}_y, \hat{p}_z și $\hat{\sigma}_z$, este

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 \psi(x, y, z; \mathfrak{s}) &= \left\{ \frac{1}{2m} [\hat{p}_x^2 + (\hat{p}_y - eB\hat{x})^2 + \hat{p}_z^2] + \mu_B B \hat{\sigma}_z \right\} \gamma(x) \cdot u_{k_y}(y) \cdot u_{k_z}(z) \cdot \chi_\sigma(\mathfrak{s}) \\ &= \left\{ \frac{1}{2m} [\hat{p}_x^2 + (\hbar k_y - eB\hat{x})^2 + \hbar^2 k_z^2] + \mu_B B \sigma \right\} \gamma(x) \cdot u_{k_y}(y) \cdot u_{k_z}(z) \cdot \chi_\sigma(\mathfrak{s}); \end{aligned}$$

atunci, prin substituire în ecuația cu valori proprii a energiei uni-particulă, iar apoi utilizarea proprietății de orto-normare a funcțiilor proprii parțiale $u_{k_y}(y)$, $u_{k_z}(z)$ și $\chi_\sigma(\mathfrak{s})$ (se efectuează produsul scalar al ambilor membri ai ecuației cu valori proprii cu aceste funcții și astfel se elimină respectivele funcții din ecuație) se transformă ecuația cu valori proprii a energiei într-o ecuație definită în subspațiul Hilbert al funcțiilor dependente de coordonata x :

$$\left\{ \frac{1}{2m} [\hat{p}_x^2 + (\hbar k_y - eB\hat{x})^2 + \hbar^2 k_z^2] + \mu_B B \sigma \right\} \gamma(x) = \varepsilon \gamma(x).$$

Această ultimă ecuație se transformă prin efectuarea unor operații algebrice elementare în ecuația

$$\left\{ \frac{1}{2m} \hat{p}_x^2 + \frac{e^2 B^2}{2m} \left(\hat{x} - \frac{\hbar k_y}{eB} \hat{1} \right)^2 \right\} \gamma(x) = \left(\varepsilon - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu_B B \sigma \right) \gamma(x),$$

care este ecuația cu valori proprii pentru un oscilator liniar armonic care următoarele caracteristici: mișcarea este pe axa Ox , masa este m , pulsația de vibrație este $\omega_c = eB/m$ (numită pulsație ciclotronică), centrul de oscilație este $x_0 = \hbar k_y / (eB)$; în consecință, soluția acestei ecuații depinde de numărul cuantic $n = 0, 1, 2, \dots$, funcția proprie $\gamma_n(x) = v_n(x - x_0)$ este funcția proprie a energiei oscilatorului liniar armonic traslatat, iar constanta din membrul drept este una dintre energiile proprii $\varepsilon_n = \hbar \omega_c (n + 1/2)$.

Pe baza rezultatelor anterioare, împreună cu observația $\hbar \omega_c = \hbar eB/m = \mu_B B$, se obține soluția problemei cu valori proprii a energiei uni-particulă:

- funcțiile proprii sunt de forma (nu este necesară forma explicită)

$$\psi_{nk_y k_z \sigma}(x, y, z; \mathfrak{s}) = v_n(x - x_0) \cdot u_{k_y}(y) \cdot u_{k_z}(z) \cdot \chi_\sigma(\mathfrak{s}),$$

- energiile proprii au expresia explicită

$$\varepsilon_{nk_z \sigma} = 2\mu_B B \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \mu_B B \sigma. \quad (10.27)$$

Se observă că energiile proprii sunt degenerate, deoarece nu depind de numărul cuantic k_y ; ordinul de degenerare a valorii proprii $\varepsilon_{nk_z \sigma}$ se poate determina pe baza următorului raționament, care implică ipoteza că la aplicarea câmpului magnetic stările proprii ale energiei se conservă (adică nu se pot crea sau distruge stări proprii) iar efectul câmpului magnetic este de a modifica energiile proprii și expresiile funcțiilor proprii corespondente.

a. Se consideră inițial particula în absența câmpului magnetic ($B = 0$). Atunci, stările proprii ale energiei sunt de asemenea stări proprii ale impulsului, existând degenerare în raport cu spinul; astfel o stare proprie este indicată de numerele cuantice pentru componentele cartesiene ale impulsului (componentele vectorului de undă) și pentru proiecția spinului ($k_x, k_y, k_z; \sigma$), iar energiile proprii au expresia $\varepsilon_{k_x k_y k_z}^0 = \hbar^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/(2m)$.

b. Dacă se introduce câmpul magnetic (cu intensitatea B și orientat de-a lungul axei Oz), atunci stările proprii sunt indicate de setul $(n, k_y, k_z; \sigma)$, iar energiile proprii corespunzătoare au expresia (10.27). Separând partea de spin a energiei, rezultă că partea orbitală a energiei proprii uni-particulă are expresia $\varepsilon_{nk_z}^{0\perp} = \hbar\omega_c(n + 1/2) + \hbar^2 k_z^2/(2m)$, care poate fi considerată ca sumă dintre partea transversală a energiei orbitale $\varepsilon_n^\perp = \hbar\omega_c(n + 1/2)$ și partea longitudinală a energiei orbitale $\varepsilon_{k_z}^\parallel = \hbar^2 k_z^2/(2m)$.

Din compararea părților orbitale ale energiilor, în absența și în prezența câmpului magnetic, rezultă următoarele concluzii¹⁰:

introducerea câmpului magnetic nu influențează mișcarea longitudinală, deoarece energia rămâne nemodificată $\varepsilon_{k_z}^\parallel = \hbar^2 k_z^2/(2m)$;

mișcarea transversală este modificată în mod esențial de către câmpul magnetic, pentru că stările de impuls transversal (k_x, k_y) devin stări de oscilator liniar armonic (indicate de un singur număr cuantic n)

$$\varepsilon_{k_x k_y}^{0\perp} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \quad \longrightarrow \quad \varepsilon_n^\perp = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right);$$

astfel toate stările, în absența câmpului, cu energia orbitală transversală aflate în intervalul $\varepsilon_{k_x k_y}^{0\perp} \in (\hbar\omega_c n, \hbar\omega_c(n + 1))$ colapsează în starea cu energia $\varepsilon_n^\perp = \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2})$, ca urmare apare degenerarea orbitală (care este datorată numai mișcării transversale). Suprapunerea nivelelor energetice corespunzătoare mișcării orbitale transversale în prezența câmpului magnetic este ilustrată în figura 10.5.

Conform discuției anterioare, gradul de degenerare al nivelului energetic caracterizat de numărul cuantic de oscilator n (celelalte două numere cuantice nu au importanță pentru problema degenerării) este egal cu numărul de stări orbitale transversale în absența câmpului magnetic, care au energiile în intervalul $\varepsilon_{k_x k_y}^{0\perp} \in (\hbar\omega_c n, \hbar\omega_c(n + 1))$

$$g_n = \sum_{\substack{k_x, k_y \\ \hbar\omega_c n < \varepsilon_{k_x k_y}^{0\perp} < \hbar\omega_c(n+1)}} 1.$$

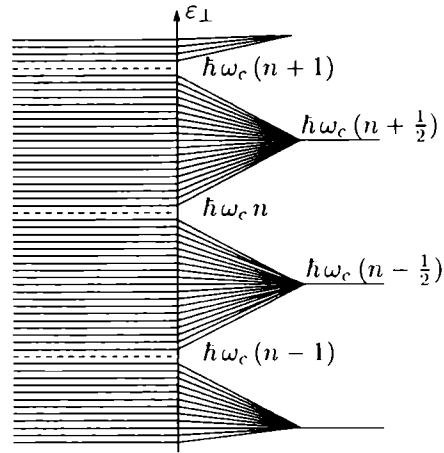


Figura 10.5: Modificarea energiilor proprii transversale uni-particulă în prezența câmpului magnetic.

¹⁰Trebuie să se observe că în absența câmpului magnetic întreaga energie este orbitală (deoarece există degenerarea de spin), iar pe de altă parte energia magnetică de spin are ca singur efect despicierea nivelelor de energie.

La limita termodinamică se pot utiliza condiții de ciclicitate, astfel că sumele după componentele transversale ale vectorului de undă se transformă într-o integrală dublă; apoi, utilizând coordonatele polare (în locul coordonatelor cartesiene) $\mathbf{k}_\perp = (k_x, k_y) = (k_\perp, \varphi_k)$, integrala azimutală este banală (produce rezultatul 2π) și integrala după modulul vectorului de undă transversal se transformă într-o integrală după energia transversală datorită relației $\varepsilon^{0\perp} = \hbar^2 k_\perp^2 / (2m) \rightarrow k_\perp dk_\perp = (m/\hbar^2) d\varepsilon^{0\perp}$,

$$\begin{aligned} g_n &= \frac{L^2}{(2\pi)^2} \iint_{\hbar\omega_c n < \hbar^2(k_x^2 + k_y^2)/(2m) < \hbar\omega_c (n+1)} dk_x dk_y \\ &= \frac{L^2}{(2\pi)^2} \iint_{\hbar\omega_c n < \hbar^2 k_\perp^2 / (2m) < \hbar\omega_c (n+1)} k_\perp dk_\perp d\varphi_k \\ &= \frac{L^2}{(2\pi)^2} 2\pi \int_{\hbar\omega_c n}^{\hbar\omega_c (n+1)} \frac{m}{\hbar^2} d\varepsilon^{0\perp} = \frac{L^2}{2\pi} \frac{m}{\hbar^2} [\hbar\omega_c (n+1) - \hbar\omega_c n]; \end{aligned}$$

în final, efectuând simplificări banale și înlocuind expresia pulsației $\omega_c = eB/m$, se obține expresia ordinului de degenerare orbitală:

$$g_n = \frac{eL^2}{2\pi\hbar} B \equiv g_0, \quad (10.28)$$

care este *constantă* (are aceeași valoare pentru toate nivelele de energie).

B. Formula de sumare peste stările proprii uni-particulă

Pe baza rezultatele precedente asupra ecuației cu valori proprii uni-particulă în prezența câmpului magnetic se poate transforma suma după stările proprii ale energiei uni-particulă într-o formă care să permită calculul aproximativ al ecuațiilor de stare; astfel stările proprii sunt caracterizate de indicii $\alpha = (n, k_y, k_z, \sigma)$, iar energiile proprii uni-particulă $\varepsilon_{n k_z \sigma}$ au expresia (10.27) și au degenerarea g_0 (în raport cu indicele k_y). Atunci, suma peste stările proprii ale energiei uni-particulă a unei funcții de energiile corespunzătoare este

$$\sum_\alpha f(\varepsilon_\alpha) = \sum_{n, k_y, k_z, \sigma} f(\varepsilon_{n k_z \sigma}) = g_0 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k_z} \sum_{\sigma=\pm 1} f(\varepsilon_{n k_z \sigma});$$

dacă se utilizează condiții la limită periodice (pe frontiera incintei) se obține cuantificarea valorilor componentelor k_y și k_z ale vectorului de undă¹¹: $k_z = (2\pi/L) l_z$ (unde $l_z = 0, \pm 1, \dots$) și suma respectivă se transformă în integrală (la limita termodinamică)

$$\sum_\alpha f(\varepsilon_\alpha) = g_0 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z f(\varepsilon_{n k_z \sigma}) = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{2m}{\hbar^2} \mu_B B \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z f(\varepsilon_{n k_z \sigma}).$$

unde în ultima egalitate s-a utilizat expresia ordinului de degenerare (10.28) și s-au făcut simplificările algebrice (evident $V = L^3$ este volumul incintei).

Este convenabil să se transforme integrala după componenta vectorului de undă longitudinal într-o integrală după energia orbitală longitudinală uni-particulă; astfel se separă energia proprie uni-particulă, dată de relația (10.27) în parte magnetică $\varepsilon_{n\sigma}^m$ (datorată energiei transversale de tip oscilator liniar armonic împreună cu energia magnetică de spin) și parte longitudinală $\varepsilon_{k_z}^\parallel$ (datorată mișcării orbitale pe direcția câmpului magnetic):

$$\varepsilon_{n k_z \sigma} = 2\mu_B B \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} - \mu_B B \sigma \equiv \varepsilon_{n\sigma}^m + \varepsilon_{k_z}^\parallel, \quad \begin{cases} \varepsilon_{n\sigma}^m = \mu_B B (2n + 1 + \sigma) \\ \varepsilon_{k_z}^\parallel = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \end{cases}$$

¹¹ Datorită degenerării energiilor în raport cu componenta k_y , nu sunt necesare decât valorile componentei longitudinale k_z (față de orientarea câmpului magnetic).

atunci, prin schimbarea de variabilă $k_z \rightarrow \varepsilon_{\mathbf{k}_z}^{\parallel} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}$ se obține $dk_z = \frac{1}{2} \sqrt{2m/\hbar^2} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon$; deoarece energia depinde numai de modulul componentei longitudinale a vectorului de undă, integrala longitudinală se transformă astfel:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk_z F(\varepsilon_{\mathbf{k}_z}^{\parallel}) = 2 \int_0^{\infty} dk_z F(\varepsilon_{\mathbf{k}_z}^{\parallel}) = 2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{-1/2} F(\varepsilon).$$

Cu ajutorul transformărilor precedente formula anterioară de sumare devine

$$\sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha}) = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_B B \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{-1/2} f(\varepsilon_{n\sigma}^m + \varepsilon). \quad (10.29)$$

În continuare se vor studia proprietățile magnetice ale gazului ideal fermionic definit anterior, în cazul degenerării puternice (adică în condiția $\beta\epsilon_F \gg 1$) și când există un câmp magnetic slab (condiția de câmp magnetic slab este $\beta\mu_B B \ll 1$)¹². Trebuie să se observe că expresia energiilor proprii uni-particulă (10.28) arată că există 2 contribuții magnetice independente:

i. *contribuția dia-magnetică* care este datorată cuantificării mișcării orbitale, exprimate prin comportarea de tip oscilator liniar armonic pentru mișcarea transversală, iar rezultatele termodinamice corespunzătoare acestei situații implică o comportare de tip dia-magnetic a sistemului și este numită *dia-magnetismul Landau*;

ii. *contribuția para-magnetică* este datorată momentului magnetic de spin (fără să se includă efectele orbitale ale câmpului magnetic), iar rezultatele termodinamice corespunzătoare acestei situații implică o comportare de tip para-magnetic a sistemului și este numită *para-magnetismul Pauli*.

Deoarece expresia energiilor proprii (10.28) arată că sunt prezente simultan ambele tipuri de magnetism, pentru a evidenția fiecare dintre cele două comportări elementare ale sistemului trebuie să se considere în mod separat aproximația în care există numai una dintre cele două părți magnetice ale energiilor uni-particulă.

Astfel, pentru a separa numai contribuția para-magnetică, trebuie să se neglijeze modificarea mișcării orbitale a particulei datorată câmpului magnetic, adică să se considere ca energiile proprii uni-particulă sunt de forma $\varepsilon_{k\sigma} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mu_B B \sigma$; în secțiunea anterioară s-a discutat această aproximație și s-a obținut expresia (10.26) pentru susceptibilitatea magnetică.

În mod analog, pentru a evidenția numai efectele dia-magnetice (datorate în mod exclusiv modificării mișcării orbitale) trebuie să se facă aproximația contrară: se neglijează momentul magnetic de spin; în secțiunea următoare se va deduce comportarea magnetică a sistemului utilizând aproximația dia-magnetică.

C. Dia-magnetismul Landau

Conform comentariilor anterioare, se va considera un gaz ideal fermionic care este caracterizat prin următoarele proprietăți:

- este în condiții de degenerare puternică $\beta\mu \gg 1$ sau de nedegenerare $\beta\mu \ll -1$;
- este în prezența unui câmp magnetic slab $\beta\mu_B B \ll 1$;
- particulele nu au moment magnetic de spin (se neglijează cuplajul dintre momentul magnetic de spin și câmpul magnetostatic extern), adică se tratează sistemul în condițiile *aproximației dia-magnetice*.

În aceste condiții stările proprii ale energiei uni-particulă sunt caracterizate prin setul de indici $\alpha \equiv (n, k_y, k_z; \sigma)$, iar valorile energiilor corespunzătoare (obținute din expresia (10.27)

¹²Comportarea gazului ideal fermionic în condiții când există un câmp magnetic de intensitate foarte mare se poate studia utilizând tehnici de aproximare diferite (față de formalismul pentru câmpuri magnetice slabe); deoarece formalismul necesar deducerii comportării magnetice a sistemului în prezența unui câmp magnetic foarte intens este complex, sistemul prezentând oscilații ale magnetizării la variația monotonă a câmpului magnetic, se va omite acest studiu.

în care se neglijează termenul de spin $\varepsilon_\sigma^s = \mu_B \mathcal{B} \sigma$) au expresia

$$\varepsilon_{nk_z}^d = 2 \mu_B \mathcal{B} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} .$$

Formula de transformare a sumelor după stări uni-particulă (10.29) se simplifică datorită faptului că energia proprie uni-particulă nu depinde de indicele de spin, ceea ce produce factorul 2:

$$\sum_\alpha f(\varepsilon_\alpha) = \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_B \mathcal{B} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{-1/2} f(\varepsilon_n^m + \varepsilon) ,$$

unde $\varepsilon_n^m = 2 \mu_B \mathcal{B} (n + \frac{1}{2})$ este energia dia-magnetică uni-particulă.

Logaritmul sumei de stare (funcția Krammers adimensională) se obține prin particularizarea expresiei generale (9.5) la situația prezentă, ceea ce implică transformarea sumei după stările proprii, conform relației precedente:

$$\begin{aligned} \frac{\Upsilon_{\text{dia}}}{k_B}(\beta, \beta\mu, V; \mathcal{B}) &= \ln \mathcal{Z}_{\text{dia}}(\beta, \beta\mu, V; \mathcal{B}) = \sum_\alpha \ln \left[1 + e^{-\beta \varepsilon_\alpha^d + \beta\mu} \right] \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu_B \mathcal{B} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{-1/2} \ln \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon_n^m + \varepsilon) + \beta\mu} \right] ; \end{aligned}$$

integrala după energia longitudinală se transformă utilizând metoda de integrare prin părți, cu alegerea

$$\begin{aligned} u &= \ln \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon_n^m + \varepsilon) + \beta\mu} \right] \quad \Rightarrow \quad du = \frac{-\beta d\varepsilon}{e^{\beta \varepsilon - \beta(\mu - \varepsilon_n^m)} + 1} \\ dv &= \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon \quad \Rightarrow \quad v = \frac{\varepsilon^{1/2}}{1/2} \end{aligned}$$

astfel că, după reducerea primului termen, se obține o integrală fermionică

$$\begin{aligned} &\int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{-1/2} \ln \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon_n^m + \varepsilon) + \beta\mu} \right] \\ &= 2 \sqrt{\varepsilon} \ln \left[1 + e^{-\beta (\varepsilon_n^m + \varepsilon) + \beta\mu} \right] \Big|_0^{\infty} + 2\beta \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta \varepsilon - \beta(\mu - \varepsilon_n^m)} + 1} \\ &= 2\beta J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta(\mu - \varepsilon_n^m)) . \end{aligned}$$

Pe baza integrării prin părți precedente, potențialul termodinamic se exprimă ca o sumă de integrale fermionice

$$\frac{\Upsilon_{\text{dia}}}{k_B}(\beta, \beta\mu, V; \mathcal{B}) = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \beta \mu_B \mathcal{B} \sum_{n=0}^{\infty} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta(\mu - \varepsilon_n^m)) , \quad (10.30)$$

unde $\varepsilon_n^m = 2 \mu_B \mathcal{B} (n + \frac{1}{2})$.

Suma după valorile numărului cuantic de oscilator armonic liniar n se poate efectua aproximativ în condiția câmpului magnetic slab, când funcția care este sumată (integrala fermionică) este *lent variabilă*, astfel că se poate utiliza formula Euler - MacLaurin în forma (A.31b) din Anexa A:

$$\sum_{n=0}^{\infty} F\left(n + \frac{1}{2}\right) \approx \int_0^{\infty} dx F(x) + \frac{1}{24} F'(0) + \dots ;$$

astfel suma care trebuie evaluată (prin aproximare) este

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - \varepsilon_n^m]) = \sum_{n=0}^{\infty} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2 \mu_B \mathcal{B} (n + \frac{1}{2})]) ,$$

deci funcția utilizată este $F(x) = J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x])$ și formula de sumare aproximativă devine

$$\sum_{n=0}^{\infty} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - \varepsilon_n^m]) \approx \int_0^{\infty} dx J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x]) + \frac{1}{24} \frac{d}{dx} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x]) \Big|_{x=0}.$$

Pentru a evalua integrala și derivata funcției $J^{(+)}(\beta, \beta\mu)$ se utilizează rezultate prezentate în Anexa A:

a) conform definiției (A.35a) integrala fermionică este dependentă de un indice și doi parametri:

$$J_{\nu}^{(+)}(\beta, \beta\mu) = \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{\nu}}{e^{\beta\varepsilon - \beta\mu} - 1},$$

astfel încât verifică următoarea condiție asimptotică (pentru valori foarte negative ale celui de-al doilea parametru):

$$\lim_{\beta\mu \rightarrow -\infty} J_{\nu}^{(+)}(\beta, \beta\mu) = 0;$$

b) conform relației (A.37b) derivata integralei fermionice în raport cu al doilea parametru satisface relația de recurență următoare:

$$\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} J_{\nu}^{(+)}(\beta, \beta\mu) = \frac{\nu}{\beta} J_{\nu-1}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \implies J_{\nu}^{(+)}(\beta, \alpha) = \frac{\beta}{\nu+1} \frac{\partial}{\partial\alpha} J_{\nu+1}^{(+)}(\beta, \alpha).$$

Cu ajutorul proprietăților anterioare (ale integralelor fermionice) se obțin cei doi termeni din aproximația Euler - MacLaurin de ordin inferior a sumei:

i. primul termen (care este integrala) se exprimă mai simplu prin schimbarea de variabilă $y = \beta(\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x) \rightarrow dx = -dy/(2\beta\mu_B \mathcal{B})$, apoi se utilizează formula de recurență pentru derivata în raport cu al doilea parametru și formula asimptotică, obținându-se următoarele egalități succesive:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x]) &= \frac{-1}{2\beta\mu_B \mathcal{B}} \int_{\beta\mu}^{-\infty} dy J_{1/2}^{(+)}(\beta, y) \\ &= \frac{-1}{3\mu_B \mathcal{B}} \int_{\beta\mu}^{-\infty} dy \frac{\partial}{\partial y} J_{3/2}^{(+)}(\beta, y) = \frac{-1}{3\mu_B \mathcal{B}} \left\{ J_{3/2}^{(+)}(\beta, -\infty) - J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \right\} \\ &= \frac{1}{3\mu_B \mathcal{B}} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu); \end{aligned}$$

ii. al doilea termen (adică derivata) se evaluează cu aceeași schimbare de variabilă, urmată de transformarea derivatei prime în derivata secundă, prin utilizarea formulei de recurență:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x]) \Big|_{x=0} &= \frac{\partial J_{1/2}^{(+)}(\beta, y)}{\partial y} \Big|_{y=\beta\mu} \frac{d}{dx} \beta(\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x) \Big|_{x=0} \\ &= -2\beta\mu_B \mathcal{B} \frac{\partial}{\partial y} \frac{\beta}{3/2} \frac{\partial J_{3/2}^{(+)}(\beta, y)}{\partial y} \Big|_{y=\beta\mu} = -\frac{4}{3} \beta^2 \mu_B \mathcal{B} \frac{\partial^2 J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu)}{\partial(\beta\mu)^2}. \end{aligned}$$

Atunci, se substituie rezultatele anterioare în aproximația Euler - MacLaurin a sumei după numărul cuantic de oscilator, astfel că expresia (10.30) a potențialului termodinamic (funcția Krammers adimensionalizată) devine

$$\begin{aligned} \frac{\Upsilon^{\text{dia}}}{k_B}(\beta, \beta\mu, V; \mathcal{B}) &= \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \beta\mu_B \mathcal{B} \sum_{n=0}^{\infty} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}(n + \frac{1}{2})]) \\ &= \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \beta\mu_B \mathcal{B} \left\{ \frac{1}{3\mu_B \mathcal{B}} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) - \frac{1}{24} \frac{4}{3} \beta^2 \mu_B \mathcal{B} \frac{\partial^2 J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu)}{\partial(\beta\mu)^2} \right\} \\ &= \frac{\beta V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) - \frac{(\beta\mu_B \mathcal{B})^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} \left\{ \frac{\beta V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \right\}; \end{aligned}$$

dar expresia anterioară se poate scrie în funcție de mărimi ale gazului fermionic în absența câmpului magnetic, deoarece conform relațiilor (9.15), funcția Krammers a unui gaz ideal fermionic cu spinul $s = 1/2$ și fără câmp magnetic este

$$\frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) = \beta \cdot \frac{2}{3} \frac{2}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \cdot V = \frac{\beta V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu).$$

Se obține astfel expresia funcției Krammers în aproximația dia-magnetică în termeni de mărimi ale sistemului în absența câmpului magnetic

$$\begin{aligned} \frac{\Upsilon_{\text{dia}}}{k_B}(\beta, \beta\mu, V; \mathcal{B}) &= \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) - \frac{(\beta \mu_B \mathcal{B})^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) \\ &= \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) - \frac{(\beta \mu_B \mathcal{B})^2}{6} \frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial(\beta\mu)}, \end{aligned} \quad (10.31)$$

unde pentru ultima egalitate s-a utilizat ecuația de stare a numărului mediu de particule (în absența câmpului magnetic)

$$\langle N \rangle_0 = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V).$$

Ecuația magnetică de stare (adică ecuația momentului dipolar magnetic mediu) se obține din relația generală grand-canonică (10.2b) adaptată la cazul prezent

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle^{\text{dia}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{\text{dia}}}{\partial \mathcal{B}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{B}} \frac{\Upsilon_{\text{dia}}}{k_B},$$

iar magnetizarea, conform relației de definiție (10.3) este densitatea volumică de moment magnetic dipolar, rezultă prin derivarea expresiei funcției Krammers (10.31)

$$M_{\parallel}^{\text{dia}} \equiv \frac{\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle^{\text{dia}}}{V} = - \frac{\beta \bar{\mu}_0^2 \mathcal{B}}{3V} \frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial(\beta\mu)} = - \frac{\beta \bar{\mu}_0 \mu_B^2}{3} \frac{\partial \langle n \rangle_0}{\partial(\beta\mu)} \mathcal{H}.$$

Deoarece magnetizarea este proporțională cu intensitatea câmpului magnetic (la limita câmpurilor slabe), susceptibilitatea magnetică a modelului Landau este

$$\chi_m^{\text{Landau}} = \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \frac{M_{\parallel}^{\text{dia}}}{\mathcal{H}} = - \frac{\beta \bar{\mu}_0 \mu_B^2}{3} \frac{\partial \langle n \rangle_0}{\partial(\beta\mu)}. \quad (10.32)$$

Se vor evidenția următoarele consecințe ale expresiei (10.32) pentru susceptibilitatea Landau:

i. prin compararea cu expresia generală a susceptibilității magnetice Pauli (10.24b), rezultă că susceptibilitatea magnetică Landau este *cu semn opus* – ceea ce implică o comportare *dia-magnetică a modelului Landau* și mai mică de 3 ori (în modul)

$$\chi_m^{\text{Landau}} = - \frac{1}{3} \chi_m^{\text{Pauli}}; \quad (10.33)$$

ii. explicitarea canonică, adică exprimarea mărimii $\partial \langle n \rangle_0 / \partial(\beta\mu)$ în funcție de variabilele canonice β și \mathbf{n} , este posibilă numai în cazurile asimptotice (nedegenerat sau puternic degenerat), la fel ca în cazul modelului Pauli; atunci, procedând la fel ca la deducerea rezultatelor (10.25) și (10.26) se obține:

în cazul nedegenerat (la limita clasică) susceptibilitatea este

$$\chi_m^{\text{Landau}} \approx_{\text{cl}} - \frac{1}{3} \beta \bar{\mu}_0 \mu_B^2 \mathbf{n} = - \mathbf{n} \frac{\bar{\mu}_0 \mu_B^2}{3 k_B T},$$

în cazul puternic nedegenerat (în aproximația Sommerfeld) susceptibilitatea este

$$\begin{aligned} \chi_m^{\text{Landau}} &\approx - \frac{1}{3} \beta \bar{\mu}_0 \mu_B^2 \frac{3}{2} \frac{\mathbf{n}}{\beta \epsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{(\beta \epsilon_F)^2} + \dots \right] \\ &\approx - \mathbf{n} \frac{1}{2} \frac{\bar{\mu}_0 \mu_B^2}{\epsilon_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \end{aligned}$$

D. Tratarea globală (para și dia) la câmpuri slabe

În mod similar cazului diamagnetismului Landau (discutat în secțiunea precedentă), se va considera un gaz ideal fermionic care este caracterizat prin următoarele proprietăți:

- este în condiții de degenerare puternică (adică $\beta\mu \gg 1$) sau de nedegenerare (ceea ce impune condiția $\beta\mu \ll -1$);
- este în prezența unui câmp magnetic slab $\beta\mu_B \mathcal{B} \ll 1$;
- particulele au moment magnetic de spin, iar mișcarea orbitală este cuantificată datorită acțiunii câmpului magnetic (adică se consideră simultan efectele para-magnetice și efectele dia-magnetice).

În aceste condiții stările proprii ale energiei uni-particulă sunt tratate exact (din punctul de vedere cuanto-mecanic), fiind caracterizate prin setul de indici $\alpha \equiv (n, k_y, k_z; \sigma)$, iar valorile energiilor corespunzătoare sunt date de expresia (10.27), în care este convenabil să se separe partea magnetică (orbitală și de spin) de partea nemagnetică (aceasta fiind datorată mișcării longitudinale):

$$\varepsilon_{nk_z, \sigma} = 2\mu_B \mathcal{B} \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \mu_B \mathcal{B} \sigma \equiv \varepsilon_{n\sigma}^m + \varepsilon_{k_z}^{\parallel}.$$

Formula de transformare a sumelor după stări uni-particulă este relația (10.29) în care nu apar simplificări:

$$\sum_{\alpha} f(\varepsilon_{\alpha}) = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_B \mathcal{B} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{-1/2} f(\varepsilon_{n\sigma}^m + \varepsilon).$$

unde $\varepsilon_{n\sigma}^m = 2\mu_B \mathcal{B} \left(n + \frac{1}{2}\right) + \mu_B \mathcal{B} \sigma$ este energia magnetică uni-particulă.

Logaritmul sumei de stare (funcția Krammers adimensională) se obține prin particularizarea expresiei generale (9.5) la situația prezentă (la fel ca în modelul Landau), ceea ce implică transformarea sumei după stările proprii, conform relației precedente:

$$\begin{aligned} \frac{\Upsilon}{k_B}(\beta, \beta\mu, V; \mathcal{B}) &= \ln Z(\beta, \beta\mu, V; \mathcal{B}) = \sum_{\alpha} \ln \left[1 + e^{-\beta\varepsilon_{\alpha} + \beta\mu} \right] \\ &= \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu_B \mathcal{B} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} \int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{-1/2} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{n\sigma}^m + \varepsilon) + \beta\mu} \right]; \end{aligned}$$

integrala după energia longitudinală se transformă utilizând metoda de integrare prin părți (adică similar metodei utilizate în cazul modelului Landau), cu alegerea

$$\begin{aligned} u &= \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{n\sigma}^m + \varepsilon) + \beta\mu} \right] \quad \Rightarrow \quad du = \frac{-\beta d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon - \beta(\mu - \varepsilon_{n\sigma}^m)} + 1} \\ dv &= \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon \quad \Rightarrow \quad v = \frac{\varepsilon^{1/2}}{1/2} \end{aligned}$$

astfel că, după reducerea primului termen, se obține o integrală fermionică

$$\begin{aligned} &\int_0^{\infty} d\varepsilon \varepsilon^{-1/2} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{n\sigma}^m + \varepsilon) + \beta\mu} \right] \\ &= 2\sqrt{\varepsilon} \ln \left[1 + e^{-\beta(\varepsilon_{n\sigma}^m + \varepsilon) + \beta\mu} \right] \Big|_0^{\infty} + 2\beta \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta\varepsilon - \beta(\mu - \varepsilon_{n\sigma}^m)} + 1} \\ &= 2\beta J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta(\mu - \varepsilon_{n\sigma}^m)). \end{aligned}$$

Pe baza integrării prin părți precedente, potențialul termodinamic se exprimă ca o sumă de integrale fermionice

$$\frac{\Upsilon}{k_B}(\beta, \beta\mu, V; \mathcal{B}) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \beta \mu_B \mathcal{B} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta(\mu - \varepsilon_{n\sigma}^m)). \quad (10.34a)$$

Se observă că pentru cele două valori ale numărului cuantic de spin ($\sigma = \pm 1$) partea magnetică a energiei uni-particulă are expresiile

$$\varepsilon_{n\sigma}^m = 2\mu_B \mathcal{B}(n + \frac{1}{2}) + \mu_B \mathcal{B}\sigma = \mu_B \mathcal{B}(2n + 1 + \sigma) = \begin{cases} 2\mu_B \mathcal{B}(n + 1), & \sigma = +1, \\ 2\mu_B \mathcal{B}n, & \sigma = -1, \end{cases}$$

atunci, suma dublă din expresia funcției Krammers se poate reduce la o singură sumare (după numărul cuantic n):

$$\begin{aligned} S &\equiv \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - \varepsilon_{n\sigma}^m]) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - \varepsilon_{n+1}^m]) + \sum_{n=0}^{\infty} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - \varepsilon_n^m]) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}(n + 1)]) + \sum_{n=0}^{\infty} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}n]) \\ &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}n]) - J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu). \end{aligned}$$

Suma după valorile numărului cuantic n se poate efectua aproximativ în condiția câmpului magnetic slab, când funcția care este sumată (integrala fermionică) este *lent variabilă*, astfel că se poate utiliza formula Euler - MacLaurin în forma (A.31a) din Anexa A:

$$\sum_{n=0}^{\infty} F(n) \approx \int_0^{\infty} dx F(x) + \frac{1}{2} F(0) - \frac{1}{12} F'(0) + \dots;$$

atunci, observând că în cazul prezent funcția sumată este $F(x) = J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x])$ și formula de sumare aproximativă devine

$$2 \sum_{n=0}^{\infty} F(n) - F(0) \approx 2 \int_0^{\infty} dx F(x) - \frac{1}{6} F'(0),$$

se obține pentru suma discutată următoarea expresie aproximativă:

$$\begin{aligned} S &\equiv \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - \varepsilon_{n\sigma}^m]) \\ &\approx 2 \int_0^{\infty} dx J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x]) - \frac{1}{6} \frac{d}{dx} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x]) \Big|_{x=0}. \end{aligned}$$

Trebuie să se observe că cei doi termeni ai formulei de aproximare precedente implică integrala și derivata funcției fermionice, care au fost evaluate anterior, la discuția modelului Landau; de aceea se vor prezenta rezultatele (fără să se mai repete argumentele de deducere):

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x]) &= \frac{1}{3\mu_B \mathcal{B}} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \\ \frac{d}{dx} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - 2\mu_B \mathcal{B}x]) \Big|_{x=0} &= -\frac{4}{3} \beta^2 \mu_B \mathcal{B} \frac{\partial^2 J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu)}{\partial(\beta\mu)^2}. \end{aligned}$$

Atunci, se substituie rezultatele anterioare în aproximația Euler - MacLaurin a sumei după numărul cuantic de oscilator, astfel că expresia (10.34) a potențialului termodinamic (funcția Krammers adimensionalizată) devine

$$\begin{aligned} \frac{\Upsilon}{k_B}(\beta, \beta\mu, V; \mathcal{B}) &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \beta \mu_B \mathcal{B} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=\pm 1} J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta[\mu - \varepsilon_{n\sigma}^m]) \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \beta \mu_B \mathcal{B} \left\{ \frac{2}{3\mu_B \mathcal{B}} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) + \frac{1}{6} \cdot \frac{4}{3} \beta^2 \mu_B \mathcal{B} \frac{\partial^2 J_{1/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu)}{\partial(\beta\mu)^2} \right\} \\ &= \frac{\beta V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) + \frac{(\beta \mu_B \mathcal{B})^2}{3} \frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} \left\{ \frac{\beta V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu) \right\}. \end{aligned}$$

Expresia anterioară se poate scrie în funcție de mărimi ale gazului fermionic în absența câmpului magnetic (la fel cum s-a procedat pentru modelul Landau), deoarece conform relațiilor (9.15), funcția Krammers a unui gaz ideal fermionic cu spinul $s = 1/2$ și fără câmp magnetic este

$$\frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) = \frac{\beta V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} J_{3/2}^{(+)}(\beta, \beta\mu).$$

Se obține astfel expresia funcției Krammers, în aproximația câmpului magnetic slab, în termeni de mărimi ale sistemului în absența câmpului magnetic

$$\begin{aligned} \frac{\Upsilon^{\text{dia}}}{k_B}(\beta, \beta\mu, V; \mathcal{B}) &= \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) + \frac{(\beta \mu_B \mathcal{B})^2}{3} \frac{\partial^2}{\partial(\beta\mu)^2} \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) \\ &= \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V) + \frac{(\beta \mu_B \mathcal{B})^2}{3} \frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial(\beta\mu)}, \end{aligned} \quad (10.35)$$

unde pentru ultima egalitate s-a utilizat ecuația de stare a numărului mediu de particule (în absența câmpului magnetic)

$$\langle N \rangle_0 = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \frac{\Upsilon_0}{k_B}(\beta, \beta\mu, V).$$

Ecuația magnetică de stare (adică ecuația momentului dipolar magnetic mediu) se obține din relația generală grand-canonice (10.2b) adaptată la cazul prezent

$$\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mathcal{B}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{B}} \frac{\Upsilon}{k_B},$$

iar magnetizarea, conform relației de definiție (10.3) este densitatea volumică de moment magnetic dipolar, rezultă prin derivarea expresiei funcției Krammers (10.35)

$$M_{\parallel} \equiv \frac{\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle}{V} = \frac{2\beta \mu_B^2 \mathcal{B}}{3V} \frac{\partial \langle N \rangle_0}{\partial(\beta\mu)} = \frac{2\beta \bar{\mu}_0 \mu_B^2}{3} \frac{\partial \langle n \rangle_0}{\partial(\beta\mu)} \mathcal{H}.$$

Deoarece magnetizarea este proporțională cu intensitatea câmpului magnetic (la limita câmpurilor slabe), susceptibilitatea magnetică a sistemului este

$$\chi_m = \lim_{\mathcal{H} \rightarrow 0} \frac{M_{\parallel}}{\mathcal{H}} = \frac{2\beta \bar{\mu}_0 \mu_B^2}{3} \frac{\partial \langle n \rangle_0}{\partial(\beta\mu)}. \quad (10.36)$$

Prin compararea expresiei susceptibilității magnetice a modelului complet (care a fost discutat în această secțiune) cu expresiile (10.24b) pentru modelul Pauli și respectiv (10.32) pentru modelul Landau se observă că aceste 3 susceptibilități au expresii similare, existând diferențe numai prin factori numerici; mai exact, între cele 3 susceptibilități magnetice există următoarele relații:

$$\chi_m^{\text{Pauli}} = -3 \chi_m^{\text{Landau}} = \frac{3}{2} \chi_m,$$

astfel că suma celor două susceptibilități ale modelelor simplificate (Pauli și Landau) este egală cu susceptibilitatea modelului complet

$$\chi_m^{\text{Landau}} + \chi_m^{\text{Pauli}} = \chi_m,$$

ceea ce arată că efectele para-magnetic și dia-magnetic se cumulează, iar sistemul are o comportare netă de tip *para-magnetic*, deoarece efectul para-magnetic este dominant.

Capitolul 11

Metode de aproximație

Evaluarea analitic exactă a sumei de stare (micro-canonică, canonică sau grand-canonică) este posibilă numai în foarte puține cazuri interesante din punct de vedere fizic; de fapt, cu excepția unor modele artificiale (cum este modelul Ising), toate sistemele interesante fizic care implică interacții mutuale între micro-sistemele componente nu admit soluții exacte, astfel încât este necesar să se elaboreze metode de aproximație. Trebuie să se remarce că există o mare varietate a metodelor de aproximație, iar valabilitatea unei metode de aproximare particulară este condiționată de specificitatea modelului mecanic al sistemului considerat.

În acest capitol se vor prezenta cele mai simple metode de aproximare utilizate în mecanica statistică:

i. Metode de aproximare pentru gaze clasice slab neideale, bazate pe utilizarea funcțiilor Ursell, atât varianta de ordin minimal (metoda Ursell), cât și varianta perturbativă de dezvoltare în termeni corespunzători diagramelor legate (metoda Mayer).

ii. Teoria perturbațiilor termodinamice (atât varianta clasică, cât și varianta cuantică).

iii. Metode de aproximație de tip câmp mediu, aplicabile pentru sisteme care efectuează tranziții de fază.

11.1 Gaze clasice slab neideale

A. Rezultate generale

În acest capitol se vor considera numai gaze clasice slab neideale (gaze imperfecte) constituite din micro-sisteme identice (particule) care au următoarele caracteristici:

aceste particule efectuează translații clasice, necuplate cu gradele de libertate interne (în total fiecare micro-sistem are s grade de libertate, dintre care 3 sunt translaționale și g sunt interne),

- între particule există interacții mutuale binare slabe (criteriul de mărime a interacțiilor va fi stabilit ulterior, în funcție de metoda de aproximație utilizată).

În plus, sistemul total (gazul clasic) este în condiții canonice: se află într-o stare de echilibru corespunzătoare temperaturii T , ocupă o incintă de volum V și conține N micro-sisteme (particule); de asemenea, nu există câmpuri externe.

Conform modelului specificat, hamiltonianul sistemului are următoarea expresie generală:

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{2M} \mathbf{P}_j^2 + w_p(\mathbf{R}_j) + \mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j) \right\} + \sum_{\substack{j,l \\ (j < l)}}^{(1,N)} v(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|), \quad (11.1)$$

unde \mathbf{P}_j este vectorul impuls și \mathbf{R}_j este vectorul de poziție al Centrului de Masă pentru particula "j", M este masa totală a unei particule, $w_p(\mathbf{R}_j)$ este energia de interacție a unei particule cu pereții incintei (care este aproximată printr-o groapă de potențial infinită). $v(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|)$ este energia de interacție mutuală dintre două particule, $\mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j)$ este hamiltonianul corespunzător gradelor de libertate interne ale unei particule, \mathbf{p}_j este setul impulsurilor interne și \mathbf{q}_j este setul coordonatelor de poziție interne ale unei particule.

Conform modelului specificat, suma de stare canonică a sistemului este

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \int_{\mathcal{X}} \frac{d^{sN} \mathbf{p} \, d^{sN} \mathbf{q}}{N! \, h^{sN}} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \\ &= \frac{1}{N!} \int_{\mathbf{R}^3} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{d^3 \mathbf{P}_1 \, d^3 \mathbf{R}_1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^g} \int_{\mathcal{D}_1} \frac{d^g \mathbf{p}_1 \, d^g \mathbf{q}_1}{h^g} \cdots \int_{\mathbf{R}^3} \int_{\mathbf{R}^3} \frac{d^3 \mathbf{P}_N \, d^3 \mathbf{R}_N}{h^3} \int_{\mathbf{R}^g} \int_{\mathcal{D}_N} \frac{d^g \mathbf{p}_N \, d^g \mathbf{q}_N}{h^g} \\ &\quad \times \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{2M} \mathbf{P}_j^2 + w_p(\mathbf{R}_j) + \mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j) \right\} + \sum_{\substack{j,l \\ (j<l)}}^{(1,N)} v(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \right] \right\}. \end{aligned}$$

În integrala multiplă a sumei de stare se observă că se factorizează termenii corespunzători integralelor după impulsurile Centrelor de Masă și termenii corespunzători integralelor după coordonatele canonice interne, rămânând corelate numai integralele după vectorii de poziție ai Centrelor de Masă:

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \frac{1}{N!} \left[\prod_{j=1}^N \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P}_j e^{-(\beta/2M) \mathbf{P}_j^2} \right] \left[\prod_{j=1}^N \int_{\mathbf{R}^g} \int_{\mathcal{D}_j} \frac{d^g \mathbf{p}_j \, d^g \mathbf{q}_j}{h^g} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j)} \right] \\ &\quad \times \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R}_N \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=1}^N w_p(\mathbf{R}_j) + \sum_{\substack{j,l \\ (j<l)}}^{(1,N)} v(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \right] \right\}. \end{aligned}$$

În expresia precedentă se pot efectua următoarele operații:

i. fiecare dintre integralele după impulsurile Centrelor de Masă este o integrală gaussiană 3-dimensională (3 integrale Poisson independente), care se pot calcula exact și produc aceeași expresie pentru toate particulele (deoarece s-a considerat că particulele sunt identice)

$$\frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P}_j e^{-(\beta/2M) \mathbf{P}_j^2} = \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} \equiv \frac{1}{\lambda_T^3},$$

unde λ_T este *lungimea de undă termică*, definită prin relația $\lambda_T \equiv \sqrt{h^2 \beta / (2\pi M)}$; ca urmare, setul celor N integrale produce rezultatul

$$\prod_{j=1}^N \frac{1}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P}_j e^{-(\beta/2M) \mathbf{P}_j^2} = \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} = \frac{1}{\lambda_T^{3N}};$$

ii. fiecare dintre integralele după coordonatele interne ale unui micro-sistem este o integrală $2g$ -dimensională și are aceeași expresie pentru toate micro-sistemele, fiind prin definiție *partea internă a sumei de stare uni-particulă*

$$\int_{\mathbf{R}^g} \int_{\mathcal{D}_j} \frac{d^g \mathbf{p}_j \, d^g \mathbf{q}_j}{h^g} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j)} = z_1^{\text{int}}(\beta),$$

astfel încât setul celor N integrale produc rezultatul

$$\prod_{j=1}^N \int_{\mathbf{R}^g} \int_{\mathcal{D}_j} \frac{d^g \mathbf{p}_j \, d^g \mathbf{q}_j}{h^g} e^{-\beta \mathcal{H}_1^{\text{int}}(\mathbf{p}_j, \mathbf{q}_j)} = \left[z_1^{\text{int}}(\beta) \right]^N;$$

iii. integrala $3N$ -dimensională după vectorii de poziție ai micro-sistemelor se simplifică datorită potențialelor asociate pereților incintei $\{w_p(\mathbf{R}_j)\}_{j=1, \dots, N}$ (care sunt nule în interiorul incintei și infinite în exteriorul incintei), rămânând astfel numai integralele din interiorul domeniului incintei, care nu se factorizează (datorită potențialelor bi-particulă)

$$\begin{aligned} &\int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R}_N \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=1}^N w_p(\mathbf{R}_j) + \sum_{\substack{j,l \\ (j<l)}}^{(1,N)} v(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \right] \right\} \\ &= \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_V d^3 \mathbf{R}_N \exp \left\{ -\beta \sum_{\substack{j,l \\ (j<l)}}^{(1,N)} v(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \right\}, \end{aligned}$$

iar integrala rezultantă este numită *suma de stare configurațională*, fiind notată $Q(\beta, V, N)$:

$$Q(\beta, V, N) \equiv \frac{1}{V^N} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_V d^3 \mathbf{R}_N \exp \left\{ -\beta \sum_{\substack{j,l \\ (j < l)}}^{(1,N)} v(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \right\}. \quad (11.2)$$

Utilizând rezultatele anterioare, suma de stare a gazului neideal clasic se exprimă în forma

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} [z_1^{\text{int}}(\beta)]^N V^N Q(\beta, V, N) \equiv Z_0(\beta, V, N) \cdot Q(\beta, V, N), \quad (11.3)$$

unde $Z_0(\beta, V, N)$ este suma de stare canonică a gazului ideal. Trebuie să se remarce că suma de stare de configurație $Q(\beta, V, N)$ nu poate fi calculată analitic exact și sunt necesare metode de aproximație, care implică interacții slabe între micro-sisteme.

B. Metoda Ursell - Mayer pentru evaluarea sumei de stare de configurație

În continuare se vor face unele precizări asupra potențialului de interacție dintre o pereche de microsisteme (numit *potențialul de interacție 2-particulă*). Pentru o situație tipică interacția dintre două molecule din starea gazoasă are următoarele caracteristici:

- este o interacție scalară, adică intensitatea interacției este dependentă numai de distanța relativă dintre Centrele de Masă ale moleculelor;
- este o interacție cu rază scurtă de acțiune, adică există o distanță caracteristică numită *raza de acțiune moleculară* r_0 astfel încât pentru molecule aflate la distanțe mai mari ($r > r_0$) interacția mutuală dintre aceste molecule este neglijabilă, potențialul de interacție fiind foarte mic;

la distanțe foarte mici ($s < d$) interacția este puternic repulsivă (ceea ce s-ar interpreta în sensul că moleculele sunt impenetrabile), astfel încât potențialul de interacție este pozitiv și cu valori foarte mari;

- la distanțe intermediare ($d < r < r_0$), interacția este slab atractivă, ceea ce implică valori negative ale potențialului de interacție.

Pe baza caracteristicilor specificate anterior, potențialul de interacție 2-particulă are următoarea comportare analitică:

$$v(r) = \begin{cases} \approx \infty & , \quad r < d, \\ = \text{finit} < 0 & , \quad d < r < r_0, \\ \approx 0 & , \quad r > r_0. \end{cases}$$

În figura 11.1 este ilustrat graficul calitativ al unui potențial de interacție tipic (în partea stângă), iar în partea dreaptă este reprezentat potențialul idealizat, când la distanțe mici ($r < d$) moleculele se comportă ca sfere rigide (potențial infinit pozitiv).

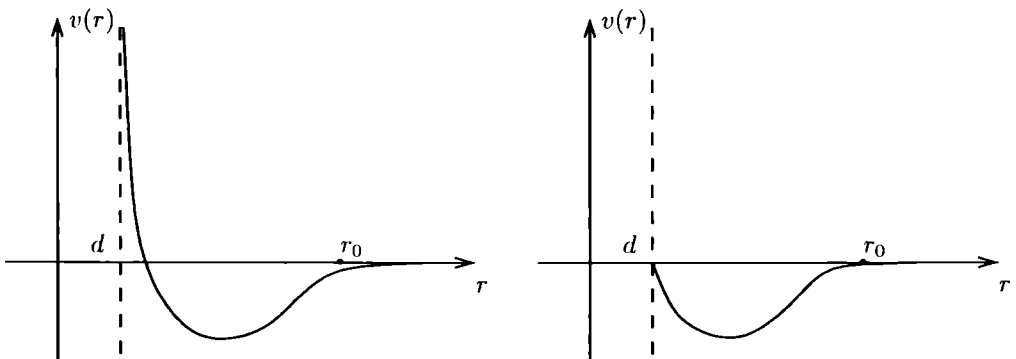


Figura 11.1: Graficele potențialului de interacție 2-particulă tipic (stânga) și a potențialului idealizat prin aproximarea particulelor ca sfere rigide (dreapta).

Din rezultatele anterioare se obțin următoarele consecințe:

- pentru situația de slabă neidealitate este realizată condiția $\beta|v(r)| \ll 1$, pentru $r > d$;
- în cazul când gazul este ideal [atunci se neglijează complet interacțiile mutuale dintre particule, ceea ce implică o valoare nulă a potențialului 2-particulă: $v(r) = 0$] suma de stare de configurație devine

$$Q_0(\beta, V, N) = \frac{1}{V^N} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_V d^3 \mathbf{R}_N = 1.$$

Pentru evaluarea aproximativă a sumei de stare de configurație, când gazul satisface condiția de slabă neidealitate, este convenabil să se utilizeze funcția Ursell $f(r)$, definită prin formula

$$f(r) \equiv e^{-\beta v(r)} - 1. \quad (11.4)$$

Conform definiției, precum și a proprietăților potențialului 2-particulă menționate anterior, funcția Ursell are următoarele caracteristici interesante pentru problema statistică studiată:

- expresia analitică calitativă este

$$f(r) = \begin{cases} \approx -1 & , \quad r < d, \\ = \text{finit} > 0 & , \quad d < r < r_0, \\ \approx 0 & , \quad r > r_0; \end{cases}$$

- în domeniul interacțiilor atractive ($r > d$), conform condiției de slabă neidealitate, funcția Ursell se aproximează în forma

$$f(r) \approx [1 - \beta v(r) + \cdots] - 1 \approx -\beta v(r) \ll 1;$$

în cazul gazului ideal funcția Ursell este nulă: $f_0(r) = 0$;

- exponențiala canonică a potențialului 2-particulă se exprimă cu ajutorul funcției Ursell

$$e^{-\beta v(r)} = 1 + f(r).$$

În figura 11.2 este ilustrat graficul calitativ al unei funcții Ursell tipice (în partea stângă), iar în partea dreaptă este reprezentată funcția Ursell idealizată, când la distanțe mici ($r < d$) moleculele se comportă ca sfere rigide (potențial infinit pozitiv).

Prin utilizarea funcției Ursell, se poate transforma expresia sumei de stare de configurație, astfel încât să se poată efectua ulterior aproximații corespunzătoare condiției ca interacțiile mutuale dintre particule să fie slabe; astfel, cu notația simplificată $r_{ij} \equiv |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$ și respectiv $f_{ij} \equiv f(r_{ij})$, exponențiala canonică care este integrandul sumei de stare de configurație se

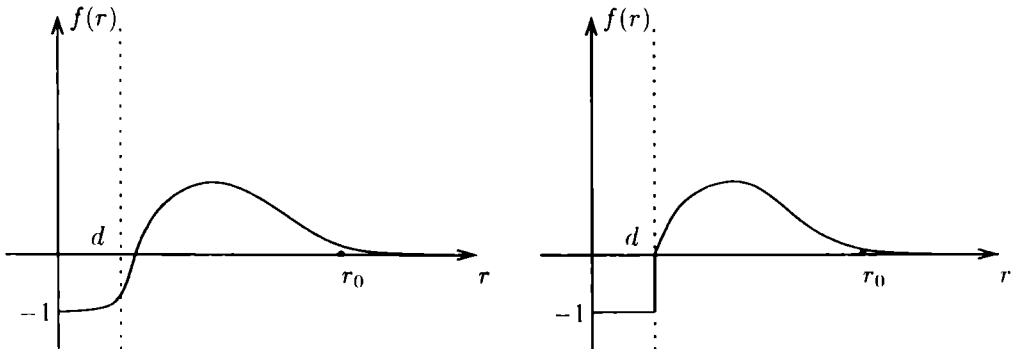


Figura 11.2: Graficele funcției Ursell tipice (stânga) și a funcției idealizate prin aproximarea particulelor ca sfere rigide (dreapta).

exprimă ca o serie de puteri ale funcției Ursell având diferite distanțe inter-particule:

$$\begin{aligned} \exp \left\{ -\beta \sum_{j<l}^{1,N} v(r_{jl}) \right\} &= \prod_{j<l}^{1,N} e^{-\beta v(r_{jl})} = \prod_{j<l}^{1,N} [1 + f_{jl}] \\ &= (1 + f_{12}) (1 + f_{13}) \cdots (1 + f_{1N}) (1 + f_{23}) \cdots (1 + f_{N-1,N}) \\ &= 1 + (f_{12} + f_{13} + \cdots + f_{1N} + \cdots + f_{N-1,N}) + (f_{12} f_{13} + f_{12} f_{14} + \cdots) + \cdots \\ &= 1 + \sum_{j<l} f_{jl} + \sum_{j<l} \sum_{k<n} f_{jl} f_{kn} + \cdots \end{aligned}$$

Atunci, prin înlocuirea rezultatului anterior în expresia de definiție a sumei de stare de configurație (11.2) se obține dezvoltarea în puteri de funcții Ursell:

$$\begin{aligned} Q(\beta, V, N) &= \frac{1}{V^N} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_V d^3 \mathbf{R}_N \\ &\quad \times \left[1 + \sum_{j<l} f(r_{jl}) + \sum_{j<l} \sum_{k<n} f(r_{jl}) f(r_{kn}) + \cdots \right]. \end{aligned} \quad (11.5)$$

Asupra dezvoltării Ursell a sumei de stare de configurație sunt necesare unele observații:

- i. dezvoltarea Ursell, fiind o dezvoltare în serie de puteri ale funcțiilor Ursell, este justificată numai dacă aceste funcții au valori mici în domeniul de integrare, ceea ce implică interacții mutuale slabe;
- ii. în varianta cea mai simplă, numită *metoda Ursell*, se utilizează aproximația de ordin minim (adică aproximația de primul ordin) din seria anterioară;
- iii. în metoda sistematică, numită *metoda Mayer*, se utilizează întreaga serie și se manipulează diferiții termeni cu ajutorul unor imagini grafice, numite diagrame (metoda este numită *dezvoltare cluster*¹).

C. Calculul sumei de stare de configurație în aproximația Ursell

Pentru gaze cu interacții foarte slabe între particule, condiția de slabă neidealitate implică valori mici ale funcțiilor Ursell în domeniul interesant: $f(r_{jl}) \ll 1$, dacă $r_{jl} < d$. Atunci este justificată aproximația de ordinul 1 pentru seria Ursell a sumei de stare de configurație (11.5), adică

$$Q(\beta, V, N) \approx \frac{1}{V^N} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_V d^3 \mathbf{R}_N \left[1 + \sum_{j<l} f(r_{jl}) \right].$$

Se observă că aproximația de primul ordin conduce la două integrale:

$$Q(\beta, V, N) \approx \frac{1}{V^N} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_V d^3 \mathbf{R}_N + \frac{1}{V^N} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_V d^3 \mathbf{R}_N \sum_{j<l}^{(1,N)} f(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|),$$

care se prelucrează astfel.

- i. Prima integrală N -dimensională este banală, fiind decompozabilă în N integrale, care produc fiecare volumul V , astfel că se obține

$$\frac{1}{V^N} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_V d^3 \mathbf{R}_N = \frac{1}{V^N} V^N = 1,$$

adică rezultatul aproximației de ordinul zero (absența interacțiilor mutuale).

- ii. A doua integrală (care este contribuția de primul ordin din seria Ursell) este constituită din $\mathcal{N} = N(N-1)/2$ termeni, corespunzători tuturor perechilor distincte de particule ale sistemului cu N particule, iar în fiecare dintre cei \mathcal{N} termeni ai sumei se factorizează integralele după vectorii de poziție ai particulelor care nu aparțin perechii considerate (aceste

¹În limba engleză termenul *cluster* semnifică *grămadă* sau *ciorchine*; explicația utilizării acestui termen provine de la aspectul diagramelor.

integrale sunt banale și produc fiecare volumul V), rămânând cuplate numai integralele corespunzătoare vectorilor de poziție ai perechii

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V^N} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_V d^3 \mathbf{R}_N \sum_{j < l}^{(1, N)} f(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \\ &= \frac{1}{V^N} \sum_{j < l}^{(1, N)} \left[\prod_{k(\neq j, l)}^{(1, N)} \int_V d^3 \mathbf{R}_k \right] \int_V d^3 \mathbf{R}_j \int_V d^3 \mathbf{R}_l f(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \\ &= \frac{1}{V^N} \sum_{j < l}^{(1, N)} V^{N-2} \int_V d^3 \mathbf{R}_j \int_V d^3 \mathbf{R}_l f(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) . \end{aligned}$$

În continuare, se efectuează următoarele operații:

– se observă că suma după perechile de particule conține termeni egali, astfel că numărul de termeni la limita termodinamică este $\mathcal{N} = N(N-1)/2 \approx N^2/2$;

– integrala dublă se factorizează prin schimbarea de variabile $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l$, $\mathbf{R} = \mathbf{R}_j$, astfel că rezultă două integrale din care prima este banală (producând volumul V), iar în a doua se poate extinde domeniul de integrare datorită anulării integrandului $f(\mathbf{r})$ la distanțe mari:

$$\int_V d^3 \mathbf{R}_j \int_V d^3 \mathbf{R}_l f(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) = \int_V d^3 \mathbf{R} \int_V d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) = V \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) ;$$

în final, după efectuarea simplificărilor evidente, se obține următoarea expresie pentru aproximația de ordinul 1 (în funcții Ursell) a sumei de stare de configurație:

$$Q(\beta, V, N) \approx_1 1 + \frac{1}{V^N} \frac{N^2}{2} V^{N-2} \cdot V \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) = 1 + \frac{N^2}{V} \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) . \quad (11.6)$$

Integrala funcției Ursell se poate efectua în mod explicit numai dacă se cunoaște expresia analitică a potențialului de interacție 2-particulă $v(r)$; totuși se pot obține anumite consecințe termodinamice generale lucrând în aproximația de slabă neidealitate, fără să se explicitizeze funcția $v(r)$. În aproximația de slabă neidealitate, funcția Ursell are expresia generală

$$f(r) \approx \begin{cases} -1 , & r < d , \\ -\beta v(r) = \beta |v(r)| , & r > d , \end{cases}$$

deoarece, integrandul este dependent numai de modulul vectorului de poziție, integrala se efectuează în coordonate sferice:

$$\frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 f(r) = -2\pi \int_0^d dr r^2 + \beta \cdot 2\pi \int_d^\infty dr r^2 |v(r)| .$$

Cele două integrale se exprimă în mod condensat prin constantele a și b , numite *parametrii van der Waals* ai gazului²:

$$\begin{aligned} a &\equiv 2\pi \int_d^\infty dr r^2 |v(r)| , \\ b &\equiv 2\pi \int_0^d dr r^2 = \frac{2\pi}{3} d^3 ; \end{aligned}$$

ca urmare integrala funcției Ursell devine

$$\frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) = -b + \beta a , \quad (11.7)$$

iar suma de stare de configurație are expresia

$$Q(\beta, V, N) \approx_1 1 - \frac{N^2}{V} (b - a\beta) . \quad (11.8)$$

²Conform definițiilor, constantele a și b sunt dependente de modelul concret al interacției; se observă că a este o caracteristică globală a părții atractive a interacției, iar b este legat direct de volumul propriu al particulelor (adică partea repulsivă a interacției).

Se observă că aproximația Ursell este o aproximație de ordinul 1 în raport cu produse de funcții $f(r)$; dar funcția Ursell $f(r)$ are o valoare mică numai pentru valori ale distanței inter-particulă corespunzătoare domeniului de atracție $r > d$, însă în domeniul repulsiv $r < d$ are valori care *nu se pot considera mici*: $f(r) \approx -1$. Ca urmare, este necesar să se dea o justificare suplimentară pentru valabilitatea aproximației Ursell (de ordinul 1). Trebuie să se remarce că, justificarea riguroasă a aproximației de ordinul 1 implică modele destul de complexe (se utilizează o descompunere a interacției bi-particulă în două părți: partea de tip sferă rigidă și partea slab atractivă cu rază finită de acțiune) și raționamente matematice sofisticate, astfel încât se va omite prezentarea modelelor riguroase³. Pentru a nu complica în mod excesiv problema estimării aproximative a sumei de stare configurațională, se va utiliza în continuare un model de maximă simplitate, care va conduce la rezultatul (11.8).

- Dacă se utilizează aproximația de sfere rigide pentru interacția bi-particulă la distanțe foarte mici, atunci energia potențială este

$$v(r) \approx \begin{cases} +\infty & , \quad r < d, \\ \text{finit} < 0 & , \quad r > d; \end{cases}$$

atunci fiecare micro-sistem are un volum propriu efectiv (care este un efect al impenetrabilității), notat b , iar pentru N micro-sisteme aflate în incinta de volum V , volumul efectiv accesibil pentru fiecare micro-sistem este $V' = V - Nb$; ca urmare, fiecare vector de poziție \mathbf{R}_j va avea ca domeniu efectiv de integrare volumul V' (în loc de V). Conform raționamentului anterior se va rescrie suma de stare configurațională (11.2) în forma

$$\mathcal{Q}(\beta, V, N) \equiv \frac{1}{V^N} \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_N \exp \left\{ -\beta \sum_{\substack{j < l \\ (j,l)}}^{(1,N)} v(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \right\},$$

astfel încât distanța inter-particulă este $r > d$ și astfel se asigură că funcțiile Ursell au valori foarte mici: $f(r) \ll 1$, (pentru $r > d$).

- Prin redefinirea domeniului de integrare, dezvoltarea sumei de stare configurațională de tipul (11.5) se aproximează în mod natural la contribuția de ordinul 1, adică

$$\mathcal{Q}(\beta, V, N) \approx \frac{1}{V^N} \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_N \left[1 + \sum_{j < l} f(r_{jl}) \right].$$

Apoi se procedează în mod similar cu metoda folosită anterior (când s-a integrat pe întregul volum V), adică se descompune expresia în sumă de două integrale care se evaluează în mod independent:

$$\mathcal{Q}(\beta, V, N) \approx \frac{1}{V^N} \left\{ \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_N + \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_N \sum_{j < l}^{(1,N)} f(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \right\}.$$

- Prima integrală N -dimensională este banală, fiind decompozabilă în N integrale, care produc fiecare volumul V' , astfel că se obține

$$\int_{V'} d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_N = (V')^N;$$

- A doua integrală este constituită din $\mathcal{N} = N(N-1)/2 \approx N^2/2$ termeni, corespunzători tuturor perechilor distincte de particule ale sistemului cu N particule, iar în fiecare dintre cei \mathcal{N} termeni ai sumei se factorizează integralele după vectorii de poziție ai particulelor care nu aparțin perechii considerate (aceste integrale sunt banale și produc fiecare volumul V'), rămânând cuplate numai integralele corespunzătoare vectorilor de poziție ai perechii

$$\begin{aligned} & \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_N \sum_{j < l}^{(1,N)} f(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \\ &= \sum_{j < l}^{(1,N)} \left[\prod_{k(\neq j,l)}^{(1,N)} \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_k \right] \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_j \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_l f(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \\ &= \sum_{j < l}^{(1,N)} (V')^{N-2} \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_j \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_l f(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|). \end{aligned}$$

³Există mai multe modele care justifică relativ convingător și aproape riguros aproximația Ursell.

Integrala dublă se factorizează, prin utilizarea schimbării de variabile $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$, $\mathbf{R} = \mathbf{R}_j$, astfel că rezultă două integrale din care prima este banală (producând volumul V'), iar în a doua se poate extinde domeniul de integrare datorită anulării integrandului $f(\mathbf{r})$ la distanțe mari:

$$\int_{V'} d^3 \mathbf{R}_j \int_{V'} d^3 \mathbf{R}_i f(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|) = \int_{V'} d^3 \mathbf{R} \int_{V'} d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) = V' \int_{r \geq d} d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r});$$

- În final, după efectuarea simplificărilor evidente, se obține următoarea expresie pentru aproximația de ordinul 1 (în funcții Ursell) a sumei de stare de configurație:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(\beta, V, N) &\approx \frac{1}{V^N} \left\{ (V')^N + \frac{N^2}{2} (V')^{N-1} \int_{r \geq d} d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) \right\} \\ &= \left(\frac{V - Nb}{V} \right)^N \left\{ 1 + \frac{N^2}{V - Nb} \frac{1}{2} \int_{r \geq d} d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) \right\}. \end{aligned}$$

- Integrala funcției Ursell se efectuează formal considerând aproximația interacției slab atractive (slabă neidealitate):

$$f(\mathbf{r}) \approx -\beta v(\mathbf{r}) = \beta |v(\mathbf{r})|, \quad r \geq d;$$

deoarece, integrandul este dependent numai de modulul vectorului de poziție, integrala se efectuează în coordonate sferice:

$$\frac{1}{2} \int_{r \geq d} d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} 4\pi \int_d^\infty dr r^2 f(r) = \beta \cdot 2\pi \int_d^\infty dr r^2 |v(r)|.$$

Conform relației (11.7), definită pentru modelul anterior, integrala precedentă se identifică cu constanta a van der Waals:

$$a \equiv 2\pi \int_d^\infty dr r^2 |v(r)|,$$

astfel încât integrala funcției Ursell devine

$$\frac{1}{2} \int_{r \geq d} d^3 \mathbf{r} f(\mathbf{r}) = \beta a.$$

- Cu ajutorul rezultatului precedent suma de stare configurațională are expresia

$$\mathcal{Q}(\beta, V, N) \approx \left(1 - \frac{N}{V} b \right)^N \left[1 + \frac{N^2}{V - Nb} \beta a \right];$$

dar anterior s-a considerat că sistemul se află în condiții de slabă neidealitate, ceea ce implică considerarea termenilor care conțin constantele van der Waals (a și b) drept mici corecții; atunci, prin aproximații succesive se obține

$$\mathcal{Q}(\beta, V, N) \approx \left(1 - \frac{N}{V} b \right) \left(1 + \frac{N^2}{V} \beta a \right) \approx 1 + \frac{N^2}{V} (-b + \beta a),$$

care este identică cu expresia (11.8) a sumei de stare configuraționale, adică s-a justificat (deși în mod neriguros) valabilitatea aproximației de ordinul 1.

Deducerea ecuațiilor termodinamice de stare. Utilizând aproximația de ordin minim pentru suma de stare de configurație (11.8), expresia sumei de stare canonice a gazului slab neideal (11.3) devine:

$$Z(\beta, V, N) \approx \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} z_1^{\text{int}}(\beta) V \right]^N \cdot \left[1 + \frac{N^2}{V} (-b + \beta a) \right];$$

atunci, pe baza relației termodinamice fundamentale a ansamblului statistic canonic (2.21), se obține funcția Massieu a sistemului

$$\frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, N) \stackrel{\text{LT}}{=} \ln Z(\beta, V, N) = \ln \left\{ \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} z_1^{\text{int}}(\beta) V \right]^N \right\} + \ln \left[1 + \frac{N^2}{V} (-b + \beta a) \right].$$

Primul termen corespunde gazului ideal (fără interacții mutuale între micro-sisteme) și în limită termodinamică (adică efectuând aproximația Stirling pentru factorialul numărului de particule) are expresia

$$\frac{\Psi_0}{k_B}(\beta, V, N) = N \ln \left[\left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} z_1^{\text{int}}(\beta) \frac{eV}{N} \right].$$

Al doilea termen corespunde interacției mutuale dintre micro-sisteme (este corecția de neidealitate la funcția Massieu)

$$\frac{\Psi_{\text{n-id}}}{k_B}(\beta, V, N) = \ln \left[1 + \frac{N^2}{V} (-b + a\beta) \right];$$

deoarece s-a considerat că gazul este slab neideal, rezultă că această corecție de neidealitate este mică, astfel că în aproximația de ordin minim se poate aproxima acest termen în forma⁴

$$\frac{\Psi_{\text{n-id}}}{k_B}(\beta, V, N) \approx \frac{N^2}{V} (-b + a\beta).$$

Din rezultatele anterioare se obține următoarea expresie a funcției Massieu pentru gazul slab neideal:

$$\begin{aligned} \frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, N) &= \frac{\Psi_0}{k_B}(\beta, V, N) + \frac{\Psi_{\text{n-id}}}{k_B}(\beta, V, N) \\ &= N \ln \left[\left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{3/2} z_1^{\text{int}}(\beta) \frac{eV}{N} \right] + \frac{N^2}{V} (-b + a\beta). \end{aligned} \quad (11.9)$$

Deoarece funcția Masieu este potențialul termodinamic entropic asociat condițiilor canonice, această mărime conține întreaga informație termodinamică, adică ecuațiile de stare se obțin prin derivări ale funcției Massieu conform relației (2.19)

$$d \frac{\Psi}{k_B} = -U d\beta + \beta \mathfrak{P} dV - \beta \mu dN.$$

a. Ecuația de stare a presiunii se obține prin derivarea funcției Massieu în raport cu volumul incintei, astfel că se obține expresia

$$\beta \mathfrak{P} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\Psi}{k_B} \approx N \frac{1}{V} + \frac{N^2}{V^2} (b - a\beta);$$

din expresia anterioară, cu ajutorul formulei de aproximare binomială de ordinul minim $1 + x \approx 1/(1 - x)$ pentru $x \ll 1$, rezultă

$$\mathfrak{P} \approx \frac{N}{\beta V} \left(1 + \frac{N}{V} b \right) - \frac{N^2}{V^2} a \approx \frac{N k_B T}{V} \frac{1}{1 - \frac{N}{V} b} - \frac{N^2}{V^2} a,$$

care este echivalentă cu *ecuația de stare van der Waals*

$$\left(\mathfrak{P} + \frac{N^2}{V^2} a \right) (V - Nb) \approx N k_B T. \quad (11.10a)$$

b. Ecuația calorică de stare se obține prin derivarea funcției Massieu în raport cu parametrul β , astfel că se obține expresia

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi}{k_B} \approx N \left\{ \frac{3}{2\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1^{\text{int}}(\beta) \right\} - \frac{N^2}{V} a;$$

⁴Rezultatul corespunde aproximației: $\ln(1 + x) \approx x$, pentru $x \ll 1$.

primul termen este egal cu energia internă a gazului ideal

$$U_0 = N \left\{ \frac{3}{2\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln z_1^{\text{int}}(\beta) \right\} \equiv N u_0(\beta),$$

astfel că ecuația de stare a gazului slab neideal se scrie în forma

$$U(\beta, V, N) = N u_0(\beta) - \frac{N^2}{V} a, \tag{11.10b}$$

care este identică cu ecuația calorică de stare a gazului van der Waals.

D. Dezvoltarea în integrale ireductibile (Mayer)

Metoda Mayer este una dintre metodele în care se evaluează suma de stare configurațională utilizând metode grafice (diagramatice) pentru contabilizarea mai eficientă a termenilor obținuți din dezvoltarea exponențială canonică a energiei potențiale corespunzătoare interacțiilor mutuale în produse de funcții Ursell; adică, se tratează expresia (11.5)

$$V^N \cdot Q(\beta, V, N) = \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_V d^3 \mathbf{R}_N \left[1 + \sum_{j < l} f(r_{jl}) + \sum_{j < l} \sum_{k < n} f(r_{jl}) f(r_{kn}) + \cdots \right],$$

considerând toți cei 2^N termeni.

Reprezentarea termenilor de dezvoltare prin diagrame este o metoda prin care termenii dezvoltării Ursell - Mayer se reprezintă în mod formal prin diagrame N -particule (numite *diagrame Mayer*), pentru a manipula mai facil acești termeni.

Prin definiție, o *diagramă N -particulă* este o colecție de N puncte numerotate ($j = 1, 2, \dots, N$) care au un număr arbitrar de linii între perechi de puncte; această diagramă are următoarea semnificație:

fiecare punct numerotat reprezintă vectorul de poziție al particulei care are acel indice, adică punctul cu indicele " j " reprezintă vectorul de poziție \mathbf{R}_j ;

fiecare linie între două puncte reprezintă funcția Ursell care are argumentul egal cu modulul vectorului de poziție relativ al unuia dintre puncte față de celălalt, adică linia care leagă punctele " j " și " l " reprezintă $f(r_{jl})$;

se consideră că se efectuează integrările peste vectorii de poziție corespunzători tuturor punctelor figurate.

Astfel, o diagramă cu N puncte (numerotate $j = 1, 2, \dots, N$) care conține setul de perechi de puncte legate, notate $\{\alpha, \beta, \dots, \lambda\}$, reprezintă expresia:

$$\int_V d\mathbf{R}_1 \cdots \int_V d\mathbf{R}_N f(r_\alpha) \cdots f(r_\lambda).$$

Pentru exemplificare, se consideră diagrama 9-particulă reprezentată în figura 11.3, care are următoarea expresie analitică:

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \int_V d\mathbf{R}_1 \int_V d\mathbf{R}_2 \cdots \int_V d\mathbf{R}_9 f(r_{24}) f(r_{25}) f(r_{68}) f(r_{69}) f(r_{78}) f(r_{89}) \\ &= \int_V d\mathbf{R}_1 \cdot \int_V d\mathbf{R}_3 \cdot \int_V d\mathbf{R}_2 \int_V d\mathbf{R}_4 \int_V d\mathbf{R}_5 f(r_{24}) f(r_{25}) \\ &\quad \times \int_V d\mathbf{R}_6 \int_V d\mathbf{R}_7 \int_V d\mathbf{R}_8 \int_V d\mathbf{R}_9 f(r_{68}) f(r_{69}) f(r_{78}) f(r_{89}). \end{aligned}$$

Se observă că expresia analitică a diagramei precedente se factorizează în 4 integrale independente, corespunzătoare părților nelegate ale diagramei (adică seturile de puncte nelegate de celelalte corespund analitic la factorizări).

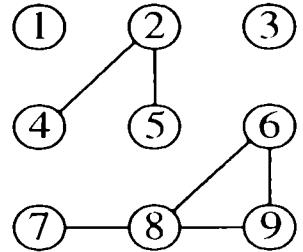


Figura 11.3: Diagramă de ordinul 9.

Se vor evidenția cele mai importante observații asupra diagramelor, conform definiției precedente:

– diagramele cu aceeași topologie, dar care implică alte puncte *se consideră ca fiind distincte* (deși integralele au valori egale); de exemplu, cele două diagrame ilustrate în figura 11.4 sunt diferite;

– diagramele Mayer sunt o metodă de evidențiere a termenilor din dezvoltarea sumei de stare configurațională în serie de puteri de funcții Ursell; ca urmare, există o corespondență bi-unică între termenii de dezvoltare ai sumei Ursell și setul de diagrame Mayer.

Conform discuției anterioare, suma de stare configurațională se exprimă prin suma tuturor termenilor corespunzători diagramelor N -particule:

$$V^N \mathcal{Q}(\beta, V, N) = \sum_p \mathcal{G}_p^{(N)},$$

unde $\mathcal{G}_p^{(N)}$ este expresia analitică a unei diagrame N -particule.

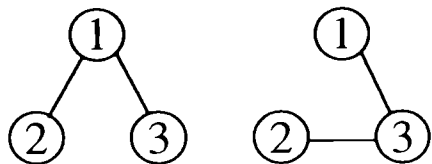


Figura 11.4: Diagrame având aceeași topologie, dar care sunt diferite.

Diagrame irreductibile (cluster) O diagramă irreductibilă (numită uzual *cluster*) de ordinul l este o parte a unei diagrame N -particule (evident $l < N$), care conține l puncte legate între ele prin linii, dar nelegate de restul punctelor (adică este un termen irreductibil din diagrama totală). De exemplu, în figura 11.3 este reprezentată o diagramă cu $N = 9$ particule, care este decompozabilă în 4 cluster: C_1 , C_3 (sunt cluster de ordinul 1), C_{245} (este un cluster de ordinul 3) și C_{6789} (este un cluster de ordinul 4); aceste cluster au următoarele expresii:

$$\begin{aligned} C_1 &= \int_V d\mathbf{R}_1, \\ C_3 &= \int_V d\mathbf{R}_3, \\ C_{245} &= \int_V d\mathbf{R}_2 \int_V d\mathbf{R}_4 \int_V d\mathbf{R}_5 f(r_{24}) f(r_{25}), \\ C_{6789} &= \int_V d\mathbf{R}_6 \int_V d\mathbf{R}_7 \int_V d\mathbf{R}_8 \int_V d\mathbf{R}_9 f(r_{68}) f(r_{69}) f(r_{78}) f(r_{89}). \end{aligned}$$

Este convenabil să se definească *integrala cluster de ordinul l* ca fiind egală cu suma tuturor clusterelor de ordinul l posibili (pentru l puncte date), multiplicată cu un factor de normare:

$$b_l(\beta, V) \equiv \frac{1}{l! V \lambda_T^{3(l-1)}} S_l, \quad (11.11)$$

unde S_l este suma tuturor clusterelor de ordinul l , λ_T este lungimea de undă termică, iar factorul de normare a fost ales astfel încât sunt satisfăcute următoarele proprietăți:

- i. integrala cluster $b_l(\beta, V)$ este adimensională;
- ii. la limita termodinamică integrala cluster este bine definită:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} b_l(\beta, V) = b_l(\beta).$$

Prima proprietate este evident satisfăcută, deoarece S_l are dimensionalitate de tip V^l (fiind o sumă de integrale de ordinul l pe domeniul V cu un integrand adimensional), iar $\lambda_T^{3(l-1)}$ are dimensionalitate de tip V^{l-1} (pentru că λ_T are dimensiune de lungime). A doua proprietate este dificil de justificat în mod riguros; totuși, considerând că funcția Ursell $f(r_{jl})$ este nenulă numai la distanțe finite (pentru $r_{jl} < r_0$), atunci efectuând în integralele S_l schimbări de variabile astfel încât să apară vectori de poziție relativi și vectorul Centrului de Masă al sistemului l -particule, toate integralele peste vectorii de poziție relativi au domeniul efectiv de integrare volumul unei sfere de rază r_0 , rămânând numai integrala peste \mathbf{R}_{CM} să producă factorul V ; atunci rezultă $S_l \sim V$, dar raționamentul utilizat a fost insuficient de riguros (deși este intuitiv).

Pentru o mai bună înțelegere, se prezintă în continuare expresiile explicite ale integralelor cluster de ordine inferioare (primele 3 ordine):

1. în ordinul 1 diagrama este constituită dintr-un singur punct și are expresia

$$b_1 = \frac{1}{V} [\textcircled{1}] = \frac{1}{V} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 = 1 ;$$

2. pentru ordinul 2 diagrama are două puncte legate printr-o linie, iar integrala se calculează cu schimbarea de variabile $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \rightarrow (\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2)/2, \mathbf{r} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)$, integrala rezultantă după vectorul de poziție relativ se poate extinde la întregul spațiu (datorită comportării funcției Ursell la distanțe mari), astfel că se obține

$$\begin{aligned} b_2 &= \frac{1}{2V\lambda_T^3} [\textcircled{1} \text{---} \textcircled{2}] = \frac{1}{2V\lambda_T^3} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \int_V d^3 \mathbf{R}_2 f(r_{12}) \\ &= \frac{1}{2\lambda_T^3} \frac{1}{V} \int_V d^3 \mathbf{R} \int_V d^3 \mathbf{r} f(r) = \frac{1}{2\lambda_T^3} \int d^3 \mathbf{r} f(r) ; \end{aligned}$$

3. ordinul 3 implică suma celor 4 diagrame cu 3 puncte (dintre acestea primele 3 diagrame au 2 linii, iar ultima diagramă are 3 linii)

$$\begin{aligned} b_3 &= \frac{1}{3!V\lambda_T^6} \left[\begin{array}{c} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \textcircled{3} \end{array} \right] \\ &= \frac{1}{6V\lambda_T^6} \left[\int_V d^3 \mathbf{R}_1 \int_V d^3 \mathbf{R}_2 \int_V d^3 \mathbf{R}_3 f(r_{12}) \cdot f(r_{13}) \right. \\ &\quad + \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \int_V d^3 \mathbf{R}_2 \int_V d^3 \mathbf{R}_3 f(r_{12}) \cdot f(r_{23}) \\ &\quad + \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \int_V d^3 \mathbf{R}_2 \int_V d^3 \mathbf{R}_3 f(r_{13}) \cdot f(r_{23}) \\ &\quad \left. + \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \int_V d^3 \mathbf{R}_2 \int_V d^3 \mathbf{R}_3 f(r_{12}) \cdot f(r_{13}) \cdot f(r_{23}) \right] ; \end{aligned}$$

se observă că cele 3 cluster topologic identice au integrale egale, astfel încât integrala cluster de ordinul 3 se exprimă numai prin două tipuri de integrale:

$$\begin{aligned} b_3 &= \frac{1}{6V\lambda_T^6} \left[3 \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \int_V d^3 \mathbf{R}_2 \int_V d^3 \mathbf{R}_3 f(r_{12}) \cdot f(r_{13}) \right. \\ &\quad \left. + \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \int_V d^3 \mathbf{R}_2 \int_V d^3 \mathbf{R}_3 f(r_{12}) \cdot f(r_{13}) \cdot f(r_{23}) \right] ; \end{aligned}$$

cele două integrale se efectuează parțial cu ajutorul schimbării de variabile în care se introduce vectorul de poziție al Centrului de Masă și vectorii de poziție relativi (în raport cu prima particulă)

$$(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) \rightarrow (\mathbf{R} = \frac{1}{3}(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_3), \mathbf{r} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2, \mathbf{r}' = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3) ;$$

ca urmare, integrala peste vectorul de poziție al Centrului de Masă produce volumul V , iar celelalte integrale se pot extinde la întregul spațiu datorită comportării funcției Ursell la distanțe mari:

$$\begin{aligned} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \int_V d^3 \mathbf{R}_2 \int_V d^3 \mathbf{R}_3 f(r_{12}) \cdot f(r_{13}) &= \int_V d^3 \mathbf{R} \int_V d^3 \mathbf{r} \int_V d^3 \mathbf{r}' f(r) \cdot f(r') \\ &= V \left[\int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r} f(r) \right]^2 , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_V d^3 \mathbf{R}_1 \int_V d^3 \mathbf{R}_2 \int_V d^3 \mathbf{R}_3 f(r_{12}) \cdot f(r_{13}) \cdot f(r_{23}) \\ &= \int_V d^3 \mathbf{R} \int_V d^3 \mathbf{r} \int_V d^3 \mathbf{r}' f(r) \cdot f(r') \cdot f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\ &= V \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r}' f(r) \cdot f(r') \cdot f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) . \end{aligned}$$

Atunci, integrala cluster de ordinul 3 (după simplificarea volumului) are expresia

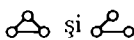

$$b_3 = \frac{1}{6\lambda_T^6} \left\{ \left[\int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r} f(r) \right]^2 + \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r}' f(r) \cdot f(r') \cdot f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \right\} .$$

Pe baza definiției integralelor cluster (11.11), se observă că o diagramă N -particule este formată (în general) din mai multe clustere de diferite ordine; astfel, considerând că diagrama N -particule este constituită din m_l clustere de ordinul l (unde clusterelor pot avea diferite ordine $l = 1, 2, \dots, N$), rezultă următoarea condiție asupra setului $\{m_l\}_{l=1, \dots, N}$:

$$\sum_{l=1}^N l m_l = N, \tag{11.12}$$

(evident numărul de clustere de un anumit ordin poate fi $m_l \in \{0, 1, \dots, N\}$).

Trebuie să se observe însă că setul $\{m_l\}$ nu definește în mod unic o diagramă, ci o clasă de diagrame, datorită următoarelor cauze:

- pentru un ordin dat al clusterelor, nu există univocitate pentru topologia liniilor (de exemplu, în ordinul 3 există 2 tipuri distincte de clustere figurate prin  și 
- nu există univocitate asupra alegerii punctelor, pentru un tip de cluster (adică dacă se consideră un cluster de ordinul 3 care face parte dintr-o diagramă 4-particulă, atunci punctele constituente pot fi $\{1, 2, 3\}$ sau $\{1, 2, 4\}$).

Conform observațiilor precedente, se va considera că $S\{m\}$ este suma tuturor diagramelor corespunzătoare setului $\{m_l\}$, adică formal:

$$S\{m\} = \sum_{p \in \{m\}} C_p.$$

Calculul sumei diagramelor corespunzătoare unui set specificat $S\{m\}$ se face pe baza observației că structura unei diagrame N -particule, corespunzătoare partiției de clustere $\{m_l\}$ este de forma:

$$\underbrace{\{ [o] \cdots [o] \}}_{m_1 \text{ factori}} \underbrace{\{ [o-o] \cdots [o-o] \}}_{m_2 \text{ factori}} \underbrace{\{ [\text{triangle}] [\text{V-shape}] \cdots [\text{V-shape}] \}}_{m_3 \text{ factori}} \cdots$$

Atunci, sunt valabile următoarele consecințe:

- i. diagrama N -particule conține N puncte numerotate;
- ii. diagramele corespunzătoare unei partiții $\{m_l\}$ implică următoarele neunivocități:
 - modificarea tipurilor de clustere (de același ordin),
 - permutări între puncte;
- iii. fiecare tip de cluster are aceeași valoare (independent de numerotarea punctelor, care sunt variabile de integrare).

Pe baza observațiilor anterioare și luând în considerare că $S\{m\}$ este suma tuturor graficelor corespunzătoare unei partiții de clustere $\{m_l\}$, se poate exprima $S\{m\}$ în forma

$$S\{m\} = \sum_{\mathcal{P}} [o]^{m_1} [o-o]^{m_2} [\text{triangle} + \text{V-shape} + \text{V-shape} + \text{triangle}]^{m_3} \cdots = \sum_{\mathcal{P}} S_1^{m_1} \cdot S_2^{m_2} \cdot S_3^{m_3} \cdots$$

unde fiecare casetă de ordinul l , care este notată $[\dots]$ conține suma tuturor clusterelor de ordinul l (notată S_l), iar $\sum_{\mathcal{P}}$ este suma peste toate permutările punctelor considerate.

Deoarece valoarea unei integrale cluster este independentă de numerotarea punctelor componente, rezultă

$$S\{m\} = \mathcal{N}\{m\} \cdot \mathcal{T}\{m\},$$

unde $\mathcal{N}\{m\}$ este numărul de termeni distincți din suma $\sum_{\mathcal{P}} \cdots$, iar $\mathcal{T}\{m\}$ este valoarea unui termen.

Mărimile utilizate pentru calculul sumei de diagrame corespunzătoare unui set specificat de clustere $S\{m\}$ se determină astfel:

- i. numărul de termeni $\mathcal{N}\{m\}$ se obține din numărul total de permutări $N!$, luând în considerare că apar termeni egali în următoarele situații
 - la permutări între puncte din interiorul fiecărui cluster, iar numărul de termeni egali este $\prod_l (l!)^{m_l}$,
 - la permutări de puncte între clustere, numărul de termeni egali fiind $\prod_l m_l!$;

atunci, rezultă

$$\mathcal{N}\{m\} = \frac{N!}{\prod_{l=1}^N (l!)^{m_l} \cdot \prod_{l=1}^N m_l!};$$

ii. valoarea unui termen este produsul tuturor clusterilor posibili, care se exprimă mai convenabil utilizând definiția integralelor b_l , adică (11.11):

$$\mathcal{T}\{m\} = \prod_{l=1}^N (\mathcal{S}_l)^{m_l} = \prod_{l=1}^N [l! V \lambda_T^{3(l-1)} b_l]^{m_l}.$$

Pe baza expresiilor anterioare rezultă

$$S\{m\} = \frac{N!}{\prod_{l=1}^N (l!)^{m_l} \cdot \prod_{l=1}^N m_l!} \prod_{l=1}^N [l! V \lambda_T^{3(l-1)} b_l]^{m_l} = N! \prod_{l=1}^N \frac{(l!)^{m_l} \lambda_T^{3lm_l} \left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^{m_l}}{(l!)^{m_l} (m_l!)},$$

sau, după efectuarea simplificărilor și utilizând identitatea $\prod_l \lambda^{3lm_l} = (\lambda^3)^{\sum_l lm_l} = (\lambda^3)^N$ se obține expresia

$$S\{m\} = N! \lambda_T^{3N} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} b_l\right)^{m_l} \quad (11.13)$$

Suma de stare configurațională se obține prin sumarea tuturor termenilor corespunzători diagramelor N -particule

$$V^N \mathcal{Q}(\beta, V, N) = \sum_p \mathcal{G}_p^{(N)};$$

conform discuției anterioare, se efectuează sumarea în 2 etape:

– pentru o anumită partiție de clusterare $\{m\}$, se face sumarea pe termenii diagramelor respective, rezultând $S\{m\}$;

– se face sumarea pe toate partițiile posibile $\{m\}$ de clusterare corespunzătoare unui sistem cu N particule.

Pe baza metodei de sumare expusă anterior suma de stare configurațională se exprimă în forma

$$V^N \mathcal{Q}(\beta, V, N) = \sum'_{\{m\}} S\{m\}. \quad (11.14)$$

unde $\sum'_{\{m\}}$ este sumarea peste toate seturile de partiții ale clusterilor $\{m_l\}$ care satisfac condiția (11.12): $\sum_{l=1}^N l m_l = N$.

Suma de stare canonică se obține cu ajutorul expresiei (11.3), iar apoi utilizând relațiile (11.13) și (11.14):

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi M}{h^2\beta}\right)^{3N/2} [z_1^{\text{int}}(\beta)]^N V^N \mathcal{Q}(\beta, V, N) \\ &= \frac{[z_1^{\text{int}}(\beta)]^N}{N! \lambda_T^{3N}} \sum'_{\{m\}} N! \lambda_T^{3N} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} b_l\right)^{m_l} \\ &= [z_1^{\text{int}}(\beta)]^N \sum'_{\{m\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} b_l\right)^{m_l} \end{aligned} \quad (11.15)$$

Trebuie să se remarce că sumarea din relația precedentă este dificilă⁵, din cauza restricției $\sum_{l=1}^N l m_l = N$: ca urmare, este convenabilă relaxarea condiției specificate (care implică un

⁵Există metode prin care se poate obține o expresie analitică condensată a sumei de stare canonică, dar aceste metode implică operații matematice complexe, astfel încât se va omite prezentarea acestor metode canonică.

număr de micro-sisteme fixat N), ceea ce se realizează prin utilizarea formalismului ansamblului statistic grand-canonic.

Suma de stare grand-canonică rezultă din expresia anterioară a sumei de stare canonică, conform relației generale (2.41a) în care este convenabil să se utilizeze fugacitatea $\zeta \equiv e^{\beta\mu}$:

$$\mathcal{Z}(\beta, V, \zeta) = \sum_{N=0}^{\infty} \zeta^N Z(\beta, V, N) = \sum_{N=0}^{\infty} \left[z_1^{\text{int}}(\beta) \zeta \right]^N \sum_{\{m\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} b_l \right)^{m_l};$$

$(\sum_{l=1}^N l m_l = N)$

expresia anterioară se prelucrează astfel:

i. se include termenul $(z_1^{\text{int}} \zeta)$ în sumarea după partițiile de clustere, datorită condiției restrictive

$$(z_1^{\text{int}} \zeta)^N = (z_1^{\text{int}} \zeta)^{\sum_l l m_l} = \prod_l \left[(z_1^{\text{int}} \zeta)^l \right]^{m_l};$$

ii. sumarea peste toate numerele de micro-sisteme posibile compusă (cu restricții) se transformă în sumare fără restricții

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m\}} \prod_{l=1}^N \dots = \sum_{\{m\}} \prod_l \dots = \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty}$$

Atunci, suma de stare grand-canonică se condensează astfel:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta, V, \zeta) &= \prod_{l=1}^{\infty} \left\{ \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left[(z_1^{\text{int}} \zeta)^l \frac{V}{\lambda_T^3} b_l \right]^{m_l} \right\} \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} e^{(V/\lambda_T^3) b_l (z_1^{\text{int}} \zeta)^l} = e^{[(V/\lambda_T^3) \sum_{l=1}^{\infty} b_l (z_1^{\text{int}} \zeta)^l]}, \end{aligned}$$

iar logaritmul sumei de stare grand-canonică (care este egală cu funcția Krammers) are expresia:

$$\ln \mathcal{Z}(\beta, V, \zeta) = \frac{V}{\lambda_T^3(\beta)} \sum_{l=1}^{\infty} b_l(\beta) [z_1^{\text{int}}(\beta)]^l \zeta^l, \quad (11.16)$$

care este o serie de puteri a fugacității (cu coeficienți dependenți de temperatură).

Ecuatiile de stare grand-canonică se obțin pe baza formei diferențiale a funcției Krammers (adimensionale), care este egală cu logaritmul sumei de stare

$$d \ln \mathcal{Z} = -\mathcal{U} d\beta + \beta \mathfrak{P} dV + N d\beta\mu;$$

atunci, rezultă următoarele ecuații de stare (ca serii de puteri ale fugacității):

i. energia internă

$$\mathcal{U}(\beta, V, \zeta) = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} = -V \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \frac{b_l(\beta)}{\lambda_T^3(\beta)} [z_1^{\text{int}}(\beta)]^l \right\} \zeta^l;$$

ii. presiunea

$$\beta \mathfrak{P}(\beta, V, \zeta) = \frac{\ln \mathcal{Z}}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3(\beta)} \sum_{l=1}^{\infty} b_l(\beta) [z_1^{\text{int}}(\beta)]^l \zeta^l;$$

iii. numărul mediu de micro-sisteme

$$\langle N \rangle(\beta, V, \zeta) = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial (\beta\mu)} = \zeta \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \zeta} = \frac{V}{\lambda_T^3(\beta)} \sum_{l=1}^{\infty} b_l(\beta) [z_1^{\text{int}}(\beta)]^l \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \zeta^l,$$

deoarece

$$\zeta \equiv e^{\beta\mu} \implies \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \cdots = \frac{\partial \zeta}{\partial(\beta\mu)} \frac{\partial}{\partial \zeta} \cdots = \zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \cdots$$

După efectuarea simplificărilor algebrice elementare, rezultă ecuațiile de stare grand-canonic principale (în forma corespunzătoare dezvoltării cluster)

$$\beta\mathfrak{P}(\beta, \zeta) = \frac{1}{\lambda_T^3(\beta)} \sum_{l=1}^{\infty} b_l(\beta) [z_1^{\text{int}}(\beta)]^l \zeta^l, \quad (11.17a)$$

$$\frac{1}{v}(\beta, \zeta) \equiv \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3(\beta)} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l(\beta) [z_1^{\text{int}}(\beta)]^l \zeta^l. \quad (11.17b)$$

Se observă că, din cele două ecuații de stare (11.17) se obține ecuația de stare canonică a presiunii $\mathfrak{P}(\beta, v)$ prin eliminarea fugacității.

Dezvoltarea virială este una dintre metodele de rezolvare canonică pentru ecuațiile (11.17); astfel, se consideră ecuația presiunii în forma numită *dezvoltarea virială*⁶

$$\beta\mathfrak{P}v = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(\beta) \left[\frac{\lambda_T^3(\beta)}{v} \right]^{n-1}, \quad (11.18)$$

unde $a_n(\beta)$ sunt numiți *coeficienți viriali*.

Se observă că dezvoltarea virială este o serie de puteri a presiunii Clapeyron - Mendeleev⁷ $\beta\mathfrak{P}v$ în raport cu parametrul λ_T^3/v . Pentru determinarea coeficienților viriali se procedează astfel:

se exprimă mărimea $\beta\mathfrak{P}v$ în forma virială (11.18), unde parametrul λ_T^3/v este exprimat ca o serie după puterile fugacității, conform ecuației (11.17b)

$$\beta\mathfrak{P}v = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\frac{\lambda_T^3}{v} \right)^{n-1} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left[\sum_{l=1}^{\infty} l b_l (z_1^{\text{int}})^l \zeta^l \right]^{n-1}$$

pe de altă parte, se exprimă mărimea $\beta\mathfrak{P}v$ ca raportul seriilor de puteri ale fugacității, care sunt în membrii dreپți ai ecuațiilor (11.17)

$$\beta\mathfrak{P}v = \frac{\beta\mathfrak{P}}{1/v} = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} b_l (z_1^{\text{int}})^l \zeta^l}{\sum_{l=1}^{\infty} l b_l (z_1^{\text{int}})^l \zeta^l};$$

dacă se egalează cele două expresii anterioare ale mărimii $\beta\mathfrak{P}v$, atunci se obține o egalitate între serii de puteri ale fugacității, care după eliminarea seriei de la numitor (prin înmulțire) devine⁸

$$\sum_{l=1}^{\infty} b_l (z_1^{\text{int}})^l \zeta^l = \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left[\sum_{m=1}^{\infty} m b_m (z_1^{\text{int}})^m \zeta^m \right]^{n-1} \right\} \cdot \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} k b_k (z_1^{\text{int}})^k \zeta^k \right\}.$$

În egalitatea precedentă se observă că ultima serie este identică cu seria care multiplică coeficienții viriali (cele două serii diferă numai prin indicele de sumare), astfel încât după simplificări, se obține *ecuația coeficienților viriali*:

$$\sum_{l=1}^{\infty} b_l (z_1^{\text{int}} \zeta)^l = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left[\sum_{m=1}^{\infty} m b_m (z_1^{\text{int}} \zeta)^m \right]^n \quad (11.19)$$

⁶Terminologia "virială" provine din similitudinea cu rezultatele "teoremei viriale", care este prezentată în Secțiunea 6.2 din Capitolul 6.

⁷În cazul gazului ideal $\beta\mathfrak{P}v = 1$, care este ecuația Clapeyron - Mendeleev.

⁸Se observă că s-au utilizat notații diferite ale indicilor de sumare, pentru a evita interpretări eronate produse de o notație cu ambiguități.

Ecuatia (11.19) se interpretează ca o identitate între serii de puteri ale fugacității, astfel că prin egalarea coeficienților puterilor egale ale fugacității din cei doi membrii, se obține un sistem de ecuații care permite determinarea iterativă a coeficienților viriali (acești coeficienți viriali a_n fiind exprimați prin combinații de integrale cluster b_l); metoda conduce la calcule complexe pentru coeficienții viriali de ordine superioare, astfel că în practică se utilizează aproximații de ordine inferioare. Dacă s-au determinat coeficienții viriali (până la un anumit ordin), atunci se obține ecuația canonică a presiunii (ca funcție de temperatură și de densitatea de particule) prin intermediul dezvoltării viriale (11.18), aproximată la ordinul maxim al coeficienților viriali determinați anterior.

Pentru a explicita metoda virială, prezentată anterior în principiu, se vor calcula primii 2 coeficienți viriali [adică se va face rezolvarea ecuației (11.19) în ordinul 2].

Membrul stâng al ecuației în aproximația de ordinul 2 față de puterile fugacității este:

$$\sum_{l=1}^{\infty} b_l (z_1^{\text{int}} \zeta)^l = b_1 (z_1^{\text{int}} \zeta) + b_2 (z_1^{\text{int}} \zeta)^2 + \dots$$

Pe de altă parte, membrul drept se prelucrează prin aproximații succesive, menținând în mod consecvent ordinul maxim 2 pentru puterile fugacității:

$$\begin{aligned} & \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left[\sum_{m=1}^{\infty} m b_m (z_1^{\text{int}} \zeta)^m \right]^n \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} a_n [b_1 (z_1^{\text{int}} \zeta) + 2 b_2 (z_1^{\text{int}} \zeta)^2 + \dots]^n \\ &= a_1 [b_1 (z_1^{\text{int}} \zeta) + 2 b_2 (z_1^{\text{int}} \zeta)^2 + \dots] + a_2 [b_1 (z_1^{\text{int}} \zeta) + 2 b_2 (z_1^{\text{int}} \zeta)^2 + \dots]^2 + \dots \\ &= a_1 b_1 (z_1^{\text{int}} \zeta) + (2 a_1 b_2 + a_2 b_1^2) (z_1^{\text{int}} \zeta)^2 + \dots \end{aligned}$$

Atunci, considerând că cele două serii de puteri sunt identice, este necesar ca să fie egali coeficienții corespunzători la aceleași puteri ale fugacității, ceea ce în primele 2 ordine corespunde la sistemul de ecuații

$$\begin{cases} a_1 b_1 & = b_1 \\ 2 a_1 b_2 + a_2 b_1^2 & = b_2 \\ \vdots & \end{cases} \implies \begin{cases} a_1 & = 1 \\ a_2 & = b_2 (1 - 2 a_1) / b_1^2 \\ \vdots & \end{cases}$$

Expresiile primilor 2 coeficienți viriali se explicitază prin utilizarea expresiilor pentru integralele cluster de ordinul 1 și respectiv 2 (care au fost prezentate anterior), astfel că rezultă

$$a_1 = 1, \quad (11.20a)$$

$$a_2 = -b_2 = -\frac{1}{2 \lambda_T^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r} f(r). \quad (11.20b)$$

Atunci, dezvoltarea virială în primele 2 ordine este

$$\beta \mathfrak{P} v = 1 - b_2 \frac{\lambda_T^3}{v} + \dots = 1 - \frac{1}{2v} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{r} f(r).$$

Din expresiile precedentă se observă următoarele consecințe:

i. în aproximația minimă (de ordinul 1), dezvoltarea virială se reduce la rezultatul ideal (ecuația Clapeyron - Mendeleev): $\beta \mathfrak{P} v = 1$;

ii. efectul minimal al interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme este conținut în al doilea coeficient virial (care se exprimă direct prin integrala cluster de ordinul 2); deoarece integrala cluster de ordinul 2 se reduce la integrala funcției Ursell simple, conform relației (11.7), aceasta se exprimă în mod condensat cu ajutorul constantelor van der Waals a și b , astfel că ecuația presiunii devine

$$\beta \mathfrak{P} v = 1 - \frac{1}{v} (b - \beta a);$$

ecuația precedentă poate fi transformată considerând că termenii proporționali cu constantele van der Waals sunt mici corecții, astfel încât pot fi manipulate în cadrul unei aproximații consecvente în ordinul 1 (față de corecțiile la comportarea ideală):

$$\mathfrak{P} \approx \frac{k_B T}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v^2} \implies \left(\mathfrak{P} + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) \approx k_B T,$$

aceasta fiind ecuația de stare a presiunii în modelul van der Waals (adică metoda Mayer în ordinul minim produce rezultatele metodei simplificate Ursell, în care se considerau din start numai termenii de primul ordin).

În concluzie se menționează unele observații importante:

- în relația (11.19), din care se deduce sistemul de ecuații pentru coeficienții viriali, la eliminarea fugacității se produce de asemenea și eliminarea sumei de stare uni-particulă internă, deoarece în această relație apare numai combinația ζz_1^{int} ; în consecință, ecuația presiunii este independentă de gradele de libertate interne;

pentru a obține expresii concrete ale coeficienților viriali este necesar să se precizeze energia potențială 2-particulă $u(\tau)$;

- din motive legate exclusiv de lungimea calculelor s-a explicitat metoda Mayer numai până în ordinul 2, dar calculele pot fi făcute în orice ordin finit, specificat a priori;

- pentru a nu lungi în mod exagerat prezentarea, anterior s-a discutat numai ecuația presiunii, dar se pot deduce în mod analog corecțiile de neidealitate exprimate în variabile canonice (în orice ordin) pentru celelalte mărimi termodinamice: energia internă \mathcal{U} , entropia S , capacitățile calorice isocoră C_V și respectiv isobară C_P , coeficientul termic de dilatare isobară α , sau coeficientul de compresibilitate isotermă κ_T .

11.2 Teoria termodinamică a perturbațiilor

În această secțiune se vor prezenta variantele simplificate pentru o metodă de aproximare foarte importantă pentru mecanica statistică: *teoria termodinamică a perturbațiilor* (atât în varianta clasică, cât și în varianta cuantică); pentru simplitate se vor discuta numai variantele canonice ale metodei perturbative, dar sunt posibile versiunile grand-canonice (clasică sau cuantică). De asemenea, se va considera că sistemul studiat este ideal (fie de tip gaz, fie de tip rețea), astfel că se va aplica metoda perturbativă pentru contribuția unui grad de libertate uni-particulă intern, care nu este cuplat cu celelalte grade de libertate uni-particulă (adică se vor discuta numai variate uni-particulă ale teoriei termodinamice a perturbațiilor). Trebuie însă să se evidențieze că este posibil să se construiască metode perturbative care să se aplice pentru toate gradele de libertate ale sistemului (adică metode perturbative multi-particule adaptate pentru sisteme neideale).

11.2.1 Teoria clasică termodinamică a perturbațiilor

Conform specificărilor anterioare, se va considera *un sistem ideal clasic* (gaz sau rețea), *când este interesant numai un grad de libertate intern (sau un grup de grade de libertate interne), care nu este cuplat cu celelalte grade de libertate uni-particulă*; în plus, sistemul este în condiții canonice: la temperatura T , conține N micro-sisteme, este într-o incintă de volum V (dacă sistemul este de tip gaz) și sunt prezente eventuale câmpuri externe (care interacționează numai cu gradele de libertate interne uni-particulă). Ca urmare, se va construi teoria termodinamică a perturbațiilor adaptată pentru contribuția gradului de libertate uni-particulă intern considerat interesant.

Deoarece sistemul este clasic și ideal, iar gradul de libertate interesant este necuplat cu restul gradelor de libertate interne, conform cu **Teorema 2** sau **Teorema 3** (teoremele de factorizare ale sistemelor clasice sau semi-clasice ideale) din Capitolul 7, suma de stare canonică este de forma

$$Z(\beta, N, \dots) = \frac{1}{\mathcal{G}_N} [z_1(\beta, \dots)]^N = \frac{1}{\mathcal{G}_N} [z_1'(\beta, \dots) \cdot z_1''(\beta, \dots)]^N,$$

unde $z_1'(\beta, \dots)$ este partea din suma de stare uni-particulă corespunzătoare gradelor de libertate interesante (pentru care se va face calculul de perturbație), $z_1''(\beta, \dots)$ este partea

din suma de stare uni-particulă corespunzătoare restului gradelor de libertate, iar \mathcal{G}_N este factorul Gibbs.

Potențialul termodinamic (funcția Massieu) se obține prin logaritizarea sumei de stare (la limita termodinamică) și se factorizează în suma părților corespunzătoare factorizării sumei de stare uni-particulă:

$$\begin{aligned} \frac{\Psi}{k_B}(\beta, N, \dots) &= N \ln [z'_1(\beta, \dots)] + \left\{ N \ln [z''_1(\beta, \dots)] - \ln [\mathcal{G}_N] \right\} \\ &\equiv \frac{\Psi'}{k_B}(\beta, N, \dots) + \frac{\Psi''}{k_B}(\beta, N, \dots), \end{aligned}$$

unde $\Psi'/k_B = N \ln z'_1$ este partea din funcția Massieu datorată contribuției gradului de libertate uni-particulă interesant, iar $\Psi''/k_B = N \ln z''_1 - \ln \mathcal{G}_N$ este partea din funcția Massieu datorată restului gradelor de libertate.

Se observă că, datorită separării potențialului în sumă de termeni, se poate studia contribuția termodinamică a gradului de libertate uni-particulă interesant în mod independent de restul gradelor de libertate uni-particulă; ca urmare, în continuare se va discuta numai acest grad de libertate⁹.

Hamiltonianul uni-particulă corespunzător gradului de libertate interesant este o sumă de doi termeni:

$$\mathcal{H}'_1(p, q) = \mathcal{H}'_{10}(p, q) + \mathcal{H}'_{1p}(p, q),$$

unde $\mathcal{H}'_{10}(p, q)$ este numit *hamiltonianul de bază* și problema mecanico-statistică este exact solubilă dacă hamiltonianul interesant se reduce numai la acest termen, iar $\mathcal{H}'_{1p}(p, q)$ este numit *hamiltonianul de perturbație*, deoarece se va considera că această parte produce o contribuție mică la mărimile termodinamice în comparație cu hamiltonianul de bază.

Problema neperturbată. Dacă nu există partea de perturbație (ceea ce implică faptul că hamiltonianul uni-particulă interesant $\mathcal{H}'_1(p, q)$ se reduce numai la partea de bază $\mathcal{H}'_{10}(p, q)$), atunci *problema mecanico-statistică de bază* este exact solubilă, adică se consideră că se pot determina prin calcul analitic exact suma de stare uni-particulă interesantă neperturbată z'_{10} și media canonică neperturbată a unei observabile dinamice dependente numai de gradul de libertate interesant $\langle a \rangle_0$, iar acestea au următoarele expresii generale:

$$z'_{10} = \int_{\mathcal{X}'_1} d\Gamma'_1 e^{-\beta \mathcal{H}'_{10}(p, q)}, \quad (11.21a)$$

$$\langle a \rangle_0 = \frac{1}{z'_{10}} \int_{\mathcal{X}'_1} d\Gamma'_1 e^{-\beta \mathcal{H}'_{10}(p, q)} a(p, q), \quad (11.21b)$$

unde s-au utilizat următoarele notații corespunzătoare gradului de libertate uni-particulă interesant: (p, q) sunt coordonatele canonice, \mathcal{X}'_1 este subspațiul fazelor, iar $d\Gamma'_1$ este contribuția acestui grad de libertate la numărul infinitezimal de stări.

Problema perturbată. Dacă se consideră problema completă (adică hamiltonianul interesant conține ambii termeni), aceasta fiind numită *problema mecanico-statistică perturbată*, atunci suma de stare corespunzătoare este de forma

$$z'_1 = \int_{\mathcal{X}'_1} d\Gamma'_1 e^{-\beta \mathcal{H}'_1(p, q)} = \int_{\mathcal{X}'_1} d\Gamma'_1 e^{-\beta \mathcal{H}'_{10}(p, q)} e^{-\beta \mathcal{H}'_{1p}(p, q)}.$$

În acest caz integrala nu mai poate fi efectuată în mod exact, dar pe baza ipotezei că partea de perturbație $\mathcal{H}'_{1p}(p, q)$ are o contribuție mică, se va exprima în mod formal această sumă de stare ca medie neperturbată a exponențialei canonice de perturbație $e^{-\beta \mathcal{H}'_{1p}(p, q)}$,

⁹Toată discuția prezentată în această secțiune este valabilă dacă partea interesantă (tratabilă cu metoda perturbațională) este fie un singur grad de libertate uni-particulă intern, fie un grup de grade de libertate uni-particulă interne; totuși, pentru o exprimare mai succintă, se va utiliza terminologia "gradul de libertate interesant" – subînțelegându-se și cazul când există un grup de grade de libertate interesant.

conform definiției (11.21b), iar apoi se va dezvolta această exponențială în serie de puteri și se vor exprima termenii dezvoltării ca medii neperturbate ale puterilor hamiltonianului de perturbație:

$$\begin{aligned} z'_1 &= z'_{10} \left\langle e^{-\beta \mathcal{H}'_{1p}} \right\rangle_0 = z'_{10} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} \langle (\mathcal{H}'_{1p})^n \rangle_0 \\ &= z'_{10} \left\{ 1 - \beta \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 + \dots \right\}; \end{aligned}$$

din expresia anterioară rezultă *condițiile de valabilitate ale calculului de perturbație*: termenii succesivi din seria de puteri să fie mici față de termenul precedent, adică trebuie să fie satisfăcute următoarele inegalități¹⁰:

$$1 \gg \beta \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 \gg \beta^2 \langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 \gg \dots \gg \beta^n \langle (\mathcal{H}'_{1p})^n \rangle_0 \gg \beta^{n+1} \langle (\mathcal{H}'_{1p})^{n+1} \rangle_0.$$

În condițiile precedente se vor prezenta rezultatele calculului de perturbație în *ordinul 2* (dar se pot efectua în mod formal calculele de perturbație analoge în orice ordin); ca urmare, partea interesantă a sumei de stare uni-particulă este aproximată la expresia

$$z'_1 \approx z'_{10} \left\{ 1 - \beta \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 \right\}, \quad (11.22)$$

iar termenii perturbaționali de primele ordine (adică $\beta \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0$ și $\beta^2 \langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0$) sunt considerați mărimi foarte mici.

Seria de perturbație termodinamică. Pe baza expresiei de anterioare, logaritmul sumei de stare se scrie în forma

$$\ln z'_1 \approx \ln [z'_{10}] + \ln \left\{ 1 - \beta \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 \right\};$$

se observă că expresia rezultată prin simpla logaritmare a sumei de stare (aproximată la ordinul 2 al teoriei perturbațiilor) *nu este o expresie perturbațională de ordinul 2*; de aceea această expresie trebuie prelucrată efectuând în mod consecvent aproximații succesive numai până în ordinul 2, ceea ce implică următoarele operații

se dezvoltă în serie logaritmul, conform relației: $\ln(1+x) \approx x - x^2/2$;

se dezvoltă binomul în forma: $(x+x^2)^2 \approx x^2$;

se consideră termenul $\beta \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0$ ca fiind de ordinul 1, iar termenii de ordinul 2 sunt $\beta^2 \langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0$ și $\beta^2 \langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0$;

atunci se obțin aproximațiile succesive următoare pentru termenul logaritmic (care conține corecțiile perturbative de ordinele 1 și 2):

$$\begin{aligned} &\ln \left\{ 1 + \left(-\beta \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 \right) \right\} \\ &\approx \left(-\beta \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 \right) - \frac{1}{2} \left(-\beta \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 \right)^2 \\ &\approx -\beta \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 - \frac{\beta^2}{2} \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0^2. \end{aligned}$$

Pe baza rezultatelor precedente se obține aproximația de ordinul 2 a logaritmului părții interesante a sumei de stare uni-particulă:

$$\ln z'_1 \approx \ln [z'_{10}] - \beta \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2} \left(\langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 - \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0^2 \right);$$

¹⁰Trebuie să se observe că, pentru problema mecanico-statistică criteriul de valabilitate al teoriei perturbațiilor depinde atât de dinamica sistemului (exprimată prin hamiltonieni), dar și de temperatură (care apare atât în mod direct prin puteri ale parametrului β , cât și indirect prin mediile canonice neperturbate).

în consecință, partea interesantă a potențialului termodinamic (care este funcția Massieu adimensionalizată) are următoarea dezvoltare perturbativă în aproximația de ordinul 2:

$$\begin{aligned} \frac{\Psi'}{k_B} &= N \ln [z'_1] \approx_2 N \ln [z'_{10}] + N(-\beta) \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 + N \frac{\beta^2}{2} \left(\langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 - \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0^2 \right) \\ &\equiv \frac{\Psi'_0}{k_B} + \frac{\Psi'_1}{k_B} + \frac{\Psi'_2}{k_B}, \end{aligned} \quad (11.23)$$

unde contribuțiile corespunzătoare părții neperturbate și primelor două ordine de perturbație sunt:

$$\frac{\Psi'_0}{k_B} = N \ln [z'_{10}], \quad (11.24a)$$

$$\frac{\Psi'_1}{k_B} = N(-\beta) \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0, \quad (11.24b)$$

$$\frac{\Psi'_2}{k_B} = N \frac{\beta^2}{2} \left(\langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 - \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0^2 \right). \quad (11.24c)$$

Expresiile (11.24) constituie rezultatele termodinamice fundamentale ale teoriei clasice a perturbațiilor termodinamice, din care se pot obține prin derivări ecuațiile de stare la care are contribuții gradul de libertate uni-particulă intern considerat interesant (aceste ecuații sunt ecuația calorică de stare și eventualele ecuații de stare ale parametrilor extensivi asociați câmpurilor externe cuplate prin gradul de libertate studiat).

Oscilatori an-armonici

Acest sistem constituie una dintre cele mai simple ilustrări ale teoriei perturbative din mecanică statistică clasică. Sistemul este constituit dintr-un set de N oscilatori liniari an-armonici independenți¹¹, aflați la echilibru termodinamic corespunzător temperaturii T ; fiecare oscilator este caracterizat prin următoarele constante: pulsația armonică este ω , masa efectivă este m , iar constanta de an-armonicitate este b (se consideră că termenul an-armonic este cubic -- adică este proporțional cu puterea a 3-a a elongației).

Conform modelului specificat, hamiltonianul uni-particulă corespunzător gradului de libertate vibrațional considerat are expresia¹²

$$\mathcal{H}'_1(p, q) = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} q^2 + b q^3 = \mathcal{H}'_{10}(p, q) + \mathcal{H}'_{1p}(p, q), \quad (11.25a)$$

iar acesta se separă în parte de bază armonică și parte de corecție perturbativă an-armonică:

$$\mathcal{H}'_{10}(p, q) = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} q^2, \quad (11.25b)$$

$$\mathcal{H}'_{1p}(p, q) = b q^3. \quad (11.25c)$$

Suma de stare neperturbată, corespunzătoare vibrațiilor armonice se factorizează în parte cinetică (dependentă numai de impuls) și parte potențială (dependentă numai de elongație)

$$\begin{aligned} z'_{10}(\beta) &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta[p^2/(2m) + (m\omega^2/2)q^2]} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2/(2m)} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta(m\omega^2/2)q^2} \\ &= \sqrt{\frac{2\pi m}{h^2 \beta}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}} \equiv z_{10}^{(p)} \cdot z_{10}^{(q)}, \end{aligned} \quad (11.26)$$

¹¹Trebuie să se observe că modelul enunțat semnifică un singur grad de libertate uni-particulă intern (de vibrație), dar sistemul fizic poate conține grade de libertate uni-particulă suplimentare (evident aceste grade de libertate nu sunt cuplate cu gradul de vibrație considerat); de exemplu sistemul poate fi un gaz ideal sau o rețea ideală.

¹²Este important să se observe că, în cazul prezent există un singur grad de libertate interesant, iar coordonatele canonice sunt impulsul p și elongația q , care au ca domenii de definiție întreaga axă reală.

unde cele două părți sunt

$$z_{10}^{(p)} = \sqrt{\frac{2\pi m}{h^2 \beta}}, \quad (11.27a)$$

$$z_{10}^{(q)} = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}}. \quad (11.27b)$$

Pentru calculul de perturbație sunt interesante numai mediile mărimilor dependente doar de elongații (deoarece hamiltonianul de perturbație este dependent de elongație, dar este independent de impuls); atunci media “neperturbată” a mărimii dinamice $f(q)$ se exprimă numai printr-o integrală după elongație (integrala după impuls se simplifică)

$$\begin{aligned} \langle f(q) \rangle_0 &= \frac{1}{z_{10}'} \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta [p^2/(2m) + (m\omega^2/2) q^2]} f(q) \\ &= \frac{1}{z_{10}^{(p)} \cdot z_{10}^{(q)}} \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2/(2m)} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta(m\omega^2/2) q^2} f(q) \\ &= \frac{1}{z_{10}^{(q)}} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta(m\omega^2/2) q^2} f(q) \equiv \langle f \rangle_0^{(q)}. \end{aligned}$$

Mediile neperturbate ale puterilor hamiltonianului de perturbație necesită efectuarea unor integrale gaussiene uni-dimensionale generalizate, care sunt discutate în Secțiunea A.2 din Anexa A; astfel, conform rezultatului (A.5), integralele canonice ale puterilor impare ale elongației sunt nule, iar cele ale puterilor pare se exprimă prin funcții Gamma Euler de argument semi-întreg:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta(m\omega^2/2) q^2} q^{2n+1} &= 0, \\ \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta(m\omega^2/2) q^2} q^{2n} &= \Gamma(n + \frac{1}{2}) \left(\frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^{n+\frac{1}{2}}; \end{aligned}$$

atunci mediile neperturbate ale puterilor elongațiilor sunt:

$$\begin{aligned} \langle q^{2n+1} \rangle_0 &= \langle q^{2n+1} \rangle_0^{(q)} = \frac{1}{z_{10}^{(q)}} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta(m\omega^2/2) q^2} q^{2n+1} = 0, \\ \langle q^{2n} \rangle_0 &= \langle q^{2n} \rangle_0^{(q)} = \frac{1}{z_{10}^{(q)}} \int_{-\infty}^{\infty} dq e^{-\beta(m\omega^2/2) q^2} q^{2n} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}}} \Gamma(n + \frac{1}{2}) \left(\frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^{n+\frac{1}{2}} \\ &= \frac{\Gamma(n + \frac{1}{2})}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^n \end{aligned}$$

Cu ajutorul rezultatelor precedente, mediile neperturbate ale primelor două puteri ale hamiltonianului de perturbație sunt:

$$\langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 = b \langle q^3 \rangle_0 = 0, \quad (11.28a)$$

$$\langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 = b^2 \langle q^6 \rangle_0 = b^2 \frac{\Gamma(\frac{7}{2})}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{\beta m \omega^2} \right)^3 = \frac{15 b^2}{\beta^3 (m \omega^2)^3}. \quad (11.28b)$$

Atunci, utilizând relațiile (11.24), se obține contribuția gradului de libertate vibrațional anarmonic la potențialul termodinamic (funcția Massieu adimensionalizată), sub forma perturbativă în aproximația de ordinul 2:

$$\frac{\Psi'_0}{k_B} = N \ln [z'_{10}] = -N \ln (h\omega \beta), \quad (11.29a)$$

$$\frac{\Psi'_1}{k_B} = N(-\beta) \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0 = 0, \quad (11.29b)$$

$$\frac{\Psi'_2}{k_B} = N \frac{\beta^2}{2} \left(\langle (\mathcal{H}'_{1p})^2 \rangle_0 - \langle \mathcal{H}'_{1p} \rangle_0^2 \right) = N \frac{\beta^2}{2} \frac{15 b^2}{\beta^3 (m \omega^2)^3}. \quad (11.29c)$$

Se observă că, pentru o perturbație an-armonică cubică, termenul de ordinul 1 este nul, astfel încât prima corecție nenulă (la potențialul termodinamic) este termenul de ordinul 2. Deoarece gradul de libertate vibrațional este un grad de libertate uni-particulă intern, singura contribuție interesantă a acestui grad de libertate la ecuațiile termodinamice de stare este contribuția sa la ecuația calorică de stare; pe baza relației canonice generale și a factorizării potențialului termodinamic în sumă de termeni (corespunzători vibrației anarmonice studiate și restului gradelor de libertate) se obține pentru partea vibrațională a ecuației calorice de stare următorii termeni de perturbație:

$$U' = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi'}{k_B} = U'_0 + U'_1 + U'_2 \quad (11.30)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} U'_0 &= \frac{\partial}{\partial \beta} N \ln(\hbar \omega \beta) = \frac{N}{\beta} = N k_B T, \\ U'_1 &= 0, \\ U'_2 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{15 N b^2}{2(m \omega^2)^3 \beta} = \frac{15 N b^2}{2(m \omega^2)^3 \beta^2} = \frac{15}{2} \frac{N b^2}{(m \omega^2)^3} (k_B T)^2. \end{cases}$$

Atunci, partea vibrațională an-armonică (în aproximația de ordinul 2 al teoriei perturbațiilor) la capacitatea calorică este:

$$C' = \frac{\partial U'}{\partial T} = N k_B \left[1 + \frac{15 b^2}{(m \omega^2)^3} k_B T \right], \quad (11.31)$$

(se observă că în ordinul minim – care este ordinul 2 – corecția de an-armonicitate este proporțională cu temperatura: $C'_2 \sim T$).

11.2.2 Teoria cuantică termodinamică a perturbațiilor

Situația prezintă similitudini cu tratarea clasică; astfel, se va considera *un sistem ideal cuantic de tip rețea*¹³ când este interesant numai un grad de libertate intern (sau un grup de grade de libertate interne), care nu este cuplat cu celelalte grade de libertate uni-particulă: în plus, sistemul este în condiții canonice: la temperatura T , conține N micro-sisteme și sunt prezente eventuale câmpuri externe (care interacționează numai cu gradele de libertate interne uni-particulă). Ca urmare, se va construi teoria termodinamică a perturbațiilor adaptată pentru contribuția gradului de libertate uni-particulă intern considerat interesant. Este important să se remarce că restul gradelor de libertate (care sunt momentan neinteresante) pot fi cuantice sau pot fi tratate în aproximația clasică.

Deoarece sistemul este o rețea ideală (pentru simplitate se va considera că rețeaua este virtual infinită), iar gradul de libertate interesant este necuplat cu restul gradelor de libertate interne, conform cu **Teorema 2 d** și **Teorema 3 a** (teoremele de factorizare ale sistemelor semi-clasice ideale și care sunt valabile de asemenea pentru rețele ideale cuantice sau parțial cuantice) din Capitolul 7, suma de stare canonică este de forma

$$Z(\beta, N, \dots) = [z_1(\beta, \dots)]^N = [z'_1(\beta, \dots) \cdot z''_1(\beta, \dots)]^N,$$

unde $z'_1(\beta, \dots)$ este partea din suma de stare uni-particulă corespunzătoare gradelor de libertate interesante (pentru care se va face calculul de perturbație), iar $z''_1(\beta, \dots)$ este partea din suma de stare uni-particulă corespunzătoare restului gradelor de libertate.

Potențialul termodinamic (funcția Massieu) se obține prin logaritizarea sumei de stare (la limita termodinamică) și se factorizează în suma părților corespunzătoare factorizării

¹³Spre deosebire de cazul clasic, se vor exclude sistemele de tip gaz, deoarece se va utiliza formalismul ansamblului statistic canonic împreună cu teoremele de factorizare ale sumei de stare corespunzătoare, iar pentru gazele cuantice nu sunt asigurate teoreme de factorizare canonice, datorită efectelor cuantice de identitate produse de gradele de libertate translaționale ale micro-sistemelor; de aceea, pentru gazele cuantice este necesar să se utilizeze varianta grand-canonică a teoriei termodinamice a perturbațiilor, iar aceasta depășește nivelul elementar impus lucrării prezente.

sunei de stare uni-particulă:

$$\begin{aligned} \frac{\Psi}{k_B}(\beta, N, \dots) &= N \ln [z'_1(\beta, \dots)] + N \ln [z''_1(\beta, \dots)] \\ &\equiv \frac{\Psi'}{k_B}(\beta, N, \dots) + \frac{\Psi''}{k_B}(\beta, N, \dots), \end{aligned}$$

unde $\Psi'/k_B = N \ln z'_1$ este partea din funcția Massieu datorată contribuției gradului de libertate uni-particulă interesant, iar $\Psi''/k_B = N \ln z''_1$ este partea din funcția Massieu datorată restului gradelor de libertate.

Se observă că, datorită separării potențialului în sumă de termeni, se poate studia contribuția termodinamică a gradului de libertate uni-particulă interesant în mod independent de restul gradelor de libertate uni-particulă; ca urmare, în continuare se va discuta numai acest grad de libertate¹⁴.

Hamiltonianul uni-particulă corespunzător gradului de libertate interesant este o sumă de doi termeni:

$$\hat{H}'_1 = \hat{H}'_{10} + \hat{H}'_{1p},$$

unde \hat{H}'_{10} este numit *hamiltonianul de bază*, iar problema mecanico-statistică este exact solubilă dacă hamiltonianul interesant se reduce numai la acest termen și \hat{H}'_{1p} este numit *hamiltonianul de perturbație*, deoarece se va considera că această parte produce o contribuție mică la mărimile termodinamice în comparație cu hamiltonianul de bază.

Problema neperturbată. Dacă nu există partea de perturbație (ceea ce implică faptul că hamiltonianul uni-particulă interesant \hat{H}'_1 se reduce numai la partea de bază \hat{H}'_{10}), atunci problema neperturbată se consideră exact solubilă (se vor lista principalele rezultate):

i. ecuația cu valori a energiei este

$$\hat{H}'_{10} \varphi_\alpha(q) = \varepsilon_\alpha^0 \varphi_\alpha(q), \quad (11.32)$$

iar aceasta are soluție determinată exact: $\{\varepsilon_\alpha^0, \varphi_\alpha(q)\}_\alpha$ [pentru simplitate, se va considera cazul când spectrul energiilor proprii neperturbate este nedegenerat];

ii. *problema mecanico-statistică de bază* este exact solubilă, adică se consideră că se pot determina prin calcul analitic exact partea interesantă a sumei de stare uni-particulă neperturbată z'_{10} și media canonică neperturbată a unei observabile dinamice dependente numai de gradul de libertate interesant $\langle a \rangle_0$, iar acestea au următoarele expresii generale:

$$z'_{10} = \sum_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha^0}, \quad (11.33a)$$

$$\langle a \rangle_0 = \frac{1}{z'_{10}} \sum_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha^0} (\varphi_\alpha, \hat{a} \varphi_\alpha) \equiv \sum_\alpha w_\alpha a_{\alpha\alpha}, \quad (11.33b)$$

unde $w_\alpha \equiv e^{-\beta \varepsilon_\alpha^0} / z'_{10}$ este probabilitatea canonică de apariție a stării proprii neperturbate α (în subspațiul Hilbert corespunzător gradului de libertate interesant), iar $a_{\alpha\alpha} \equiv (\varphi_\alpha, \hat{a} \varphi_\alpha)$ este elementul de matrice diagonal al observabilei uni-particulă, calculat în baza energiilor proprii neperturbate.

Problema de perturbație. În prezența hamiltonianului de perturbație \hat{H}'_{1p} , problema se rezolvă în două etape¹⁵:

1. Conform teoriei perturbațiilor staționare din mecanica cuantică (cazul când energiile proprii neperturbate ε_α^0 sunt nedegenerate), valorile proprii ale energiei perturbate se exprimă în forma (rezultatele sunt deduse la cursul "Mecanica Cuantică")

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_\alpha^0 + \varepsilon_\alpha^{(1)} + \varepsilon_\alpha^{(2)} + \dots \quad (11.34a)$$

¹⁴Toată discuția prezentată în această secțiune este valabilă dacă partea interesantă (tratabilă cu metoda perturbățională) este fie un singur grad de libertate uni-particulă intern, fie un grup de grade de libertate uni-particulă interne; totuși, pentru o exprimare mai succintă, se va utiliza terminologia "gradul de libertate interesant" – subînțelegându-se și cazul când există un grup de grade de libertate interesante.

¹⁵Este posibil să se deducă seria termodinamică perturbativă în formă operatorială și fără să fie necesară cunoașterea formulărilor perturbative pentru energiile proprii, dar operațiile matematice sunt mai complexe, fără să aducă elemente suplimentare în rezultatele finale.

unde $\varepsilon_\alpha^{(1)}$ și $\varepsilon_\alpha^{(2)}$ sunt corecțiile perturbative de ordinul 1, respectiv de ordinul 2, care au următoarele expresii

$$\varepsilon_\alpha^{(1)} = (\varphi_\alpha, \hat{H}'_{1p} \varphi_\alpha) \equiv (H'_{1p})_{\alpha\alpha}, \quad (11.34b)$$

$$\varepsilon_\alpha^{(2)} = \sum_{\substack{\gamma \\ (\gamma \neq \alpha)}} \frac{|(H'_{1p})_{\alpha\gamma}|^2}{\varepsilon_\alpha^0 - \varepsilon_\gamma^0}. \quad (11.34c)$$

[Se observă că termenii de corecții perturbative se exprimă cu elementele de matrice ale hamiltonianului de perturbație, pentru corecția de ordinul 1 fiind necesar elementul diagonal, iar pentru corecția de ordinul 2 elementele nedigonale.]

2. Suma de stare uni-particulă corespunzătoare gradului de libertate studiat se exprimă cu ajutorul seriei de perturbație a energiilor proprii, iar apoi se separă exponențiala neperturbată de exponențiala corecțiilor perturbative (care vor fi considerate mici); atunci, utilizând notațiile definite de relațiile (11.33) se exprimă partea dependentă de corecțiile perturbative ca o medie neperturbată:

$$z'_1 = \sum_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha} = \sum_\alpha e^{-\beta \varepsilon_\alpha^0} e^{-\beta(\varepsilon_\alpha^{(1)} + \varepsilon_\alpha^{(2)} + \dots)} = z'_{10} \sum_\alpha w_\alpha e^{-\beta(\varepsilon_\alpha^{(1)} + \varepsilon_\alpha^{(2)} + \dots)}.$$

În continuare se va efectua un calcul de perturbație în ordinul 2, analog cu cel clasic (adică se vor considera în mod formal termenii liniari în $\varepsilon_\alpha^{(1)}$ ca fiind de ordinul 1, termenii liniari în $\varepsilon_\alpha^{(2)}$ și cei pătratici în $\varepsilon_\alpha^{(1)}$ sunt de ordinul 2, iar termenii superiori sunt neglijati); atunci, dezvoltând în serie exponențiala perturbativă și apoi utilizând expresiile (11.34) pentru corecțiile energetice, se obține:

$$\begin{aligned} z'_1 &\approx z'_{10} \sum_\alpha w_\alpha \left\{ 1 - \beta(\varepsilon_\alpha^{(1)} + \varepsilon_\alpha^{(2)}) + \frac{\beta^2}{2} (\varepsilon_\alpha^{(1)} + \varepsilon_\alpha^{(2)})^2 + \dots \right\} \\ &\approx z'_{10} \sum_\alpha w_\alpha \left\{ 1 - \beta \varepsilon_\alpha^{(1)} + \left[-\beta \varepsilon_\alpha^{(2)} + \frac{\beta^2}{2} (\varepsilon_\alpha^{(1)})^2 \right] + \dots \right\} \\ &\approx z'_{10} \left\{ 1 - \beta \sum_\alpha w_\alpha (H'_{1p})_{\alpha\alpha} + \left[-\beta \sum_\alpha w_\alpha \sum_{\substack{\gamma \\ (\gamma \neq \alpha)}} \frac{|(H'_{1p})_{\alpha\gamma}|^2}{\varepsilon_\alpha^0 - \varepsilon_\gamma^0} + \frac{\beta^2}{2} \sum_\alpha w_\alpha (H'_{1p})_{\alpha\alpha}^2 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (11.35)$$

Seria de perturbație termodinamică. Logaritmul sumei de stare se calculează utilizând aproximații succesive pentru a asigura în mod consecvent aproximația de ordinul 2, ceea ce implică utilizarea formulelor de aproximare $\ln(1+x) \approx x - x^2/2$ și $(x+x^2)^2 \approx x^2$; atunci, rezultă:

$$\begin{aligned} \ln z'_1 &\approx \ln z'_{10} + \ln \left\{ 1 - \beta \sum_\alpha w_\alpha (H'_{1p})_{\alpha\alpha} \right. \\ &\quad \left. + \left[-\beta \sum_\alpha w_\alpha \sum_{\substack{\gamma \\ (\gamma \neq \alpha)}} \frac{|(H'_{1p})_{\alpha\gamma}|^2}{\varepsilon_\alpha^0 - \varepsilon_\gamma^0} + \frac{\beta^2}{2} \sum_\alpha w_\alpha (H'_{1p})_{\alpha\alpha}^2 \right] \right\} \\ &\approx \ln z'_{10} - \beta \sum_\alpha w_\alpha (H'_{1p})_{\alpha\alpha} + \left[-\beta \sum_\alpha w_\alpha \sum_{\substack{\gamma \\ (\gamma \neq \alpha)}} \frac{|(H'_{1p})_{\alpha\gamma}|^2}{\varepsilon_\alpha^0 - \varepsilon_\gamma^0} + \frac{\beta^2}{2} \sum_\alpha w_\alpha (H'_{1p})_{\alpha\alpha}^2 \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[-\beta \sum_\alpha w_\alpha (H'_{1p})_{\alpha\alpha} + \dots \right]^2 \\ &\approx \ln z'_{10} - \beta \sum_\alpha w_\alpha (H'_{1p})_{\alpha\alpha} + \frac{\beta^2}{2} \left\{ \sum_\alpha w_\alpha (H'_{1p})_{\alpha\alpha}^2 - \left[\sum_\alpha w_\alpha (H'_{1p})_{\alpha\alpha} \right]^2 \right\} \\ &\quad - \beta \sum_\alpha w_\alpha \sum_{\substack{\gamma \\ (\gamma \neq \alpha)}} \frac{|(H'_{1p})_{\alpha\gamma}|^2}{\varepsilon_\alpha^0 - \varepsilon_\gamma^0}. \end{aligned}$$

În final, contribuția gradului de libertate interesant la potențialul termodinamic se exprimă prin seria de perturbație (în aproximația de ordinul 2):

$$\frac{\Psi'}{k_B} = N \ln [z_1'] \approx \frac{\Psi'_0}{k_B} + \frac{\Psi'_1}{k_B} + \frac{\Psi'_2}{k_B},$$

unde termenii de perturbație au expresiile

$$\frac{\Psi'_0}{k_B} = N \ln z'_{10}, \quad (11.36a)$$

$$\frac{\Psi'_1}{k_B} = N (-\beta) \sum_{\alpha} w_{\alpha} (H'_{1p})_{\alpha\alpha}, \quad (11.36b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Psi'_2}{k_B} = N \left\{ \frac{\beta^2}{2} \left(\sum_{\alpha} w_{\alpha} (H'_{1p})_{\alpha\alpha}^2 - \left[\sum_{\alpha} w_{\alpha} (H'_{1p})_{\alpha\alpha} \right]^2 \right) \right. \\ \left. - \beta \sum_{\alpha} w_{\alpha} \sum_{\substack{\gamma \\ (\gamma \neq \alpha)}} \frac{|(H'_{1p})_{\alpha\gamma}|^2}{\varepsilon_{\alpha}^0 - \varepsilon_{\gamma}^0} \right\}. \end{aligned} \quad (11.36c)$$

Pentru a simplifica expresiile corecțiilor perturbative, se vor utiliza notații tip medii neperurbate, conform definiției (11.33b), astfel că expresiile (11.36b) și (11.36c) se rescriu în formele următoare:

$$\begin{aligned} \frac{\Psi'_1}{k_B} &= N (-\beta) \langle \mathfrak{W} \rangle_0, \\ \frac{\Psi'_2}{k_B} &= N \left\{ \frac{\beta^2}{2} \left(\langle \mathfrak{W}^2 \rangle_0 - \langle \mathfrak{W} \rangle_0^2 \right) - \beta \sum_{\alpha} w_{\alpha} \sum_{\substack{\gamma \\ (\gamma \neq \alpha)}} \frac{|\mathfrak{W}_{\alpha\gamma}|^2}{\varepsilon_{\alpha}^0 - \varepsilon_{\gamma}^0} \right\}, \end{aligned}$$

unde s-au utilizat notațiile: $\langle \mathfrak{W} \rangle_0 \equiv \sum_{\alpha} w_{\alpha} (H'_{1p})_{\alpha\alpha}$ pentru media canonică neperurbată a hamiltonianului de perturbație, $\langle \mathfrak{W}^2 \rangle_0 \equiv \sum_{\alpha} w_{\alpha} [(H'_{1p})_{\alpha\alpha}]^2$ pentru media canonică neperurbată a pătratului hamiltonianului de perturbație și $\mathfrak{W}_{\alpha\gamma} \equiv (H'_{1p})_{\alpha\gamma}$ pentru elementele de matrice nedigonale ale hamiltonianului de perturbație (calculate între stări proprii neperurbate).

Concluzie. Dacă se face comparația între cele două versiuni ale teoriei termodinamice a perturbațiilor (clasică și cuantică) se constată următoarele caracteristici:

- i. cele două versiuni sunt asemănătoare, dar versiunea cuantică este mai complexă;
- ii. corecția cuantică de ordinul 2 pentru potențialul termodinamic conține un termen suplimentar (fără analog clasic), care este exprimat prin elementele de matrice nedigonale ale hamiltonianului de perturbație;
- iii. versiunea cuantică implică 2 etape de aplicare a metodelor perturbative: pentru a obține corecțiile pur cuantice la energiile proprii și apoi (utilizând soluția perturbativă pur cuantică) pentru a obține corecțiile termice la potențialul termodinamic; în consecință, sunt 2 condiții necesare pentru valabilitatea rezultatelor perturbative în cazul cuantic:

condiția pur mecanică, care implică elemente de matrice mici ale hamiltonianului de perturbație față de energiile neperurbate (independent de temperatură); adică aceste condiții sunt de forma $\varepsilon_{\alpha}^0 \gg \varepsilon_{\alpha}^{(1)} \gg \varepsilon_{\alpha}^{(2)} \gg \dots$;

condiția pur statistică, care implică valori mici (față de unitate) pentru mediile neperurbate ale hamiltonianului de perturbație, adică $1 \gg \beta \langle \mathfrak{W} \rangle_0 \gg \beta^2 \langle \mathfrak{W}^2 \rangle_0$ (deci sunt dependente de temperatură).

În continuare se vor prezenta două exemple simple de aplicarea a metodei perturbaționale pentru sisteme de tip rețele ideale: sistemul de oscilatori liniari an-armonici independenți și ansamblul de atomi independenți dia-magnetici.

Oscilatori an-armonici

Este sistemul similar cu cel discutat anterior în cadrul variantei clasice a metodei perturbative, fiind constituit dintr-un set de N oscilatori liniari an-armonici independenți¹⁶, aflați la echilibru termodinamic corespunzător temperaturii T ; fiecare oscilator este caracterizat prin următoarele constante: pulsația armonică este ω , masa efectivă este m , iar constanta de an-armonicitate este b (se consideră că termenul an-armonic este cubic – adică este proporțional cu puterea a 3-a a elongației, la fel ca și în cazul clasic).

Conform modelului specificat, hamiltonianul uni-particulă corespunzător gradului de libertate vibrațional considerat are expresia

$$\hat{H}'_1 = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{q}^2 + b\hat{q}^3 = \hat{H}'_{10} + \hat{H}'_{1p}, \quad (11.37a)$$

iar acesta se separă în parte de bază armonică și parte de corecție perturbativă an-armonică:

$$\hat{H}'_{10} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{q}^2, \quad (11.37b)$$

$$\hat{H}'_{1p} = b\hat{q}^3. \quad (11.37c)$$

Problema cuantică se simplifică dacă se utilizează operatori adimensionali¹⁷; astfel, hamiltonianul de bază (corespunzător unui oscilator liniar armonic neperturbat) se scrie în forma

$$\hat{H}'_{10} = \hbar\omega \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\hbar\omega m} \hat{p}^2 + \frac{m\omega}{\hbar} \hat{q}^2 \right) \equiv \hbar\omega \cdot \frac{1}{2} (\hat{P}^2 + \hat{Q}^2), \quad (11.38)$$

de unde rezultă că operatorii impuls \hat{P} și elongație \hat{Q} adimensionali au expresiile:

$$\hat{P} \equiv \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega m}} \hat{p}, \quad \hat{Q} \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{q}. \quad (11.39)$$

Pe baza definiției precedente rezultă următoarele proprietăți ale operatorilor adimensionali:

i. Deoarece operatorii impuls \hat{p} și elongație \hat{q} fizici au relația de comutare $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar \hat{1}$, atunci operatorii corespondenți adimensionali satisfac relația de comutare

$$[\hat{Q}, \hat{P}] = i \hat{1}. \quad (11.40)$$

ii. Se introduc operatorii auxiliari \hat{a} și \hat{a}^\dagger (care nu sunt hermitici)

$$\begin{cases} \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{Q} + i\hat{P}) \\ \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{Q} - i\hat{P}) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \hat{Q} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \\ \hat{P} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \end{cases} \quad (11.41)$$

care satisfac relația de comutare simplă

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \frac{1}{2} [\hat{Q} + i\hat{P}, \hat{Q} - i\hat{P}] = -i [\hat{Q}, \hat{P}] = \hat{1}. \quad (11.42)$$

iii. Se introduce operatorul $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger \cdot \hat{a}$, care are următoarele proprietăți importante (pentru rezolvarea problemei perturbative)

a) este un operator hermitic: $\hat{n}^\dagger = \hat{n}$ (proprietatea este evidentă),

b) dacă ecuația cu valori proprii este de forma

$$\hat{n} u_n(q) = n u_n(q), \quad (11.43a)$$

¹⁶ Trebuie să se observe că modelul enunțat semnifică un singur grad de libertate uni-particulă intern (de vibrație), dar sistemul fizic poate conține grade de libertate uni-particulă suplimentare (evident aceste grade de libertate nu sunt cuplate cu gradul de vibrație considerat), deoarece sistemul total este ideal.

¹⁷ În această subsecțiune se prezintă succint metoda directă de calcul a elementelor de matrice necesare calculului de perturbație, independent de metodele de studiu pentru oscilatorul liniar armonic care au fost utilizate la alte cursuri sau seminare; totuși, pentru concizie, se vor omite unele demonstrații.

atunci, pe baza relației de comutare a operatorilor auxiliari, se poate arăta că soluțiile ecuației cu valori proprii au caracteristicile:

- valorile proprii sunt numere întregi nenegative $n = 0, 1, 2, \dots$; de aceea operatorul \hat{n} este numit *operatorul număr de excitație* (sau operatorul număr de particule)¹⁸;
- funcțiile proprii sunt orto-normabile ($u_n, u_{n'}$) = $\delta_{nn'}$;
- operatorii auxiliari \hat{a} și \hat{a}^\dagger au următoarele acțiuni asupra funcțiilor proprii

$$\begin{cases} \hat{a} u_n(q) &= \sqrt{n} u_{n-1}(q) \\ \hat{a}^\dagger u_n(q) &= \sqrt{n+1} u_{n+1}(q) \end{cases} \quad (11.43b)$$

astfel încât operatorul \hat{a} este numit *operatorul de coborâre* (sau operatorul de anihilare), iar operatorul \hat{a}^\dagger este numit *operatorul de ridicare* (sau operatorul de creare);

c) este legat de hamiltonianul oscilatorului armonic prin relația

$$\hat{H}'_{10} = \hbar\omega \cdot \frac{1}{2} (\hat{P}^2 + \hat{Q}^2) = \hbar\omega \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 + \frac{1}{2} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger)^2 \right] = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \hat{1} \right),$$

de unde rezultă că soluția problemei cu valori proprii a energiei oscilatorului armonic (problema neperturbată) se exprimă cu ajutorul soluției problemei cu valori proprii a operatorului număr de excitație \hat{n} :

- funcțiile proprii sunt $u_n(q)$ (adică indicele α este numărul întreg n),
- energiile proprii neperturbate sunt $\varepsilon_n^0 = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$,

adică ecuația cu valori proprii a energiei neperturbate este de forma

$$\hat{H}'_{10} u_n(q) = \varepsilon_n^0 u_n(q). \quad (11.44)$$

iv. Operatorii impuls \hat{p} și elongație \hat{q} fizici se pot exprima cu ajutorul operatorilor auxiliari (de ridicare și de coborâre)

$$\hat{p} = \sqrt{\hbar\omega m} \hat{P} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar\omega m}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger), \quad (11.45a)$$

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{\omega m}} \hat{Q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega m}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger). \quad (11.45b)$$

Pe baza proprietăților operatorilor auxiliari se pot deduce expresiile elementelor de matrice în baza neperturbată ale puterilor elongației (care sunt necesare pentru calculul de perturbație)¹⁹.

1. Elementul de matrice al elongației se obține direct utilizând acțiunile operatorilor auxiliari asupra funcțiilor proprii și relațiile de orto-normare

$$\begin{aligned} q_{nn'} &\equiv (u_n, \hat{q} u_{n'}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega m}} \left[(u_n, \hat{a} u_{n'}) + (u_n, \hat{a}^\dagger u_{n'}) \right] \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega m}} \left[\sqrt{n} (u_n, u_{n'-1}) + \sqrt{n+1} (u_n, u_{n'+1}) \right] \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega m}} \left[\sqrt{n} \delta_{n',n+1} + \sqrt{n+1} \delta_{n',n-1} \right]. \end{aligned} \quad (11.46a)$$

2. Elementul de matrice al pătratului elongației se exprimă prin 4 elemente de matrice ale operatorilor auxiliari

$$\begin{aligned} (q^2)_{nn'} &\equiv (u_n, \hat{q}^2 u_{n'}) = \frac{\hbar}{2\omega m} (u_n, (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 u_{n'}) \\ &= \frac{\hbar}{2\omega m} \left\{ (u_n, \hat{a} \cdot \hat{a} u_{n'}) + (u_n, \hat{a} \cdot \hat{a}^\dagger u_{n'}) + (u_n, \hat{a}^\dagger \cdot \hat{a} u_{n'}) \right. \\ &\quad \left. + (u_n, \hat{a}^\dagger \cdot \hat{a}^\dagger u_{n'}) \right\}; \end{aligned}$$

¹⁸ Terminologia utilizată pentru operatorii \hat{n} , \hat{a} și \hat{a}^\dagger este datorată faptului că se poate stabili o interpretare cuantală stărilor proprii ale oscilatorului liniar armonic cuantificat: adică o stare proprie care este caracterizată de un număr întreg n se interpretează ca o stare cu n cuante (iar cuantele de vibrație sunt echivalente cu un set de particule bosonice).

¹⁹ Trebuie să se remarce că aceste elemente de matrice se pot deduce fără utilizarea operatorilor auxiliari; atunci însă, este necesar să se cunoască expresiile analitice ale funcțiilor proprii neperturbate și proprietățile matematice ale polinoamelor Hermite.

cele 4 elemente de matrice se evaluează prin acțiunile directe ale operatorilor auxiliari, obținându-se rezultatele

$$\begin{aligned}(u_n, \hat{a} \cdot \hat{a} u_{n'}) &= \sqrt{n'} (u_n, \hat{a} u_{n'-1}) = \sqrt{n'(n'-1)} \delta_{n,n'-2} \\ &= \sqrt{(n+2)(n+1)} \delta_{n',n+2} \\ (u_n, \hat{a} \cdot \hat{a}^\dagger u_{n'}) &= \sqrt{n'+1} (u_n, \hat{a} u_{n'+1}) = (n+1) \delta_{n',n} \\ (u_n, \hat{a}^\dagger \cdot \hat{a} u_{n'}) &= n \delta_{n',n} \\ (u_n, \hat{a}^\dagger \cdot \hat{a}^\dagger u_{n'}) &= \sqrt{n'+1} (u_n, \hat{a}^\dagger u_{n'+1}) = \sqrt{(n'+1)(n'+2)} \delta_{n,n'+2} \\ &= \sqrt{n(n-1)} \delta_{n',n-2};\end{aligned}$$

atunci, adunând rezultatele anterioare, se obține

$$(q^2)_{nn'} = \frac{\hbar}{2\omega m} \left\{ \sqrt{(n+2)(n+1)} \delta_{n',n+2} + (2n+1) \delta_{n',n} + \sqrt{n(n-1)} \delta_{n',n-2} \right\}. \quad (11.46b)$$

3. Elementul de matrice al cubului elongației se calculează în mod similar cu elementul de matrice anterior

$$(q^3)_{nn'} \equiv (u_n, \hat{q}^3 u_{n'}) = \left(\frac{\hbar}{2\omega m} \right)^{3/2} (u_n, (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^3 u_{n'});$$

pentru o evaluare mai facilă, este convenabil să se aducă partea operatorială la o formă mai simplă, utilizând relațiile de comutare

$$\begin{aligned}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^3 &= (\hat{a} \cdot \hat{a} + \hat{a} \cdot \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \cdot \hat{a} + \hat{a}^\dagger \cdot \hat{a}^\dagger) (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \\ &= \hat{a}^3 + 2\hat{a}^\dagger \cdot \hat{a}^2 + \hat{a} + (\hat{a}^\dagger)^2 \cdot \hat{a} + \hat{a}^2 \cdot \hat{a}^\dagger + 2\hat{a}^\dagger \cdot \hat{a} \cdot \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger + (\hat{a}^\dagger)^3 \\ &= \hat{a}^3 + 3(n+1)\hat{a} + 3(n+1)\hat{a}^\dagger + (\hat{a}^\dagger)^3;\end{aligned}$$

atunci elementul de matrice se descompune în 4 termeni

$$(q^3)_{nn'} = \left(\frac{\hbar}{2\omega m} \right)^{3/2} \left\{ (u_n, \hat{a}^3 u_{n'}) + 3(u_n, \hat{a} u_{n'}) + 3(u_n, \hat{a}^\dagger u_{n'}) + (u_n, (\hat{a}^\dagger)^3 u_{n'}) \right\},$$

care se evaluează în mod separat pe baza acțiunii operatorilor elementari asupra funcțiilor proprii

$$\begin{aligned}(u_n, \hat{a}^3 u_{n'}) &= \sqrt{n'(n'-1)(n'-2)} \delta_{n,n'-3} &= \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \delta_{n',n+3} \\ (u_n, \hat{a} u_{n'}) &= \sqrt{n'} \delta_{n,n'-1} &= \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} \\ (u_n, \hat{a}^\dagger u_{n'}) &= \sqrt{n'+1} \delta_{n,n'+1} &= \sqrt{n} \delta_{n',n-1} \\ (u_n, (\hat{a}^\dagger)^3 u_{n'}) &= \sqrt{(n'+1)(n'+2)(n'+3)} \delta_{n,n'+3} &= \sqrt{n(n-1)(n-2)} \delta_{n',n-3};\end{aligned}$$

cu ajutorul rezultatelor anterioare, elementul de matrice are expresia

$$\begin{aligned}(q^3)_{nn'} &= \left(\frac{\hbar}{2\omega m} \right)^{3/2} \left\{ \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \delta_{n',n+3} + 3(n+1) \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} \right. \\ &\quad \left. + 3n \sqrt{n} \delta_{n',n-1} + \sqrt{n(n-1)(n-2)} \delta_{n',n-3} \right\}. \quad (11.46c)\end{aligned}$$

Problema mecanico-statistică se rezolvă pe baza relațiilor (11.36).

Suma de stare neperturbată se calculează exact, deoarece se reduce la o progresie geometrică, după cum s-a arătat în Secțiunea 7.2 din Capitolul 7 [a se vedea deducerea relației (7.32)]:

$$z'_{10} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n^0} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} = \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2)}; \quad (11.47)$$

ca urmare, conform relației (11.36a), partea neperturbată a potențialului termodinamic este

$$\frac{\Psi'_0}{k_B} = N \ln [z'_{10}] = -N \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right]. \quad (11.48)$$

Pentru a deduce expresiile corespunzătoare corecțiilor perturbative de ordinele 1 și 2, este necesar să se explicitizeze elementele de matrice ale perturbației, care au forma condensată

$$\begin{aligned} (H'_{1p})_{n,n'} &= b (q^3)_{n,n'} \\ &= b \left(\frac{\hbar}{2\omega m} \right)^{3/2} \left\{ \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \delta_{n',n+3} + 3(n+1) \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} \right. \\ &\quad \left. + 3n \sqrt{n} \delta_{n',n-1} + \sqrt{n(n-1)(n-2)} \delta_{n',n-3} \right\}. \end{aligned} \quad (11.49)$$

Din expresia generală anterioară se observă că hamiltonianul de perturbație are elemente de matrice între stări proprii neperturbate nenule numai dacă indicii sunt diferiți (când $n' = \pm 1, \pm 3$), iar elementele diagonale de matrice sunt nule; ca urmare, mediile neperturbate $\langle \mathfrak{Y} \rangle_0$ și $\langle \mathfrak{Y}^2 \rangle_0$, care implică numai elementele diagonale de matrice ale hamiltonianului de perturbație, sunt nule:

$$\langle \mathfrak{Y} \rangle_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{z'_{10}} e^{-\beta \epsilon_n^0} (H'_{1p})_{nn} = 0, \quad (11.50a)$$

$$\langle \mathfrak{Y}^2 \rangle_0 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{z'_{10}} e^{-\beta \epsilon_n^0} \left[(H'_{1p})_{nn} \right]^2 = 0. \quad (11.50b)$$

Datorită anulării mediilor anterioare, corecția de ordinul 1 (la potențialul termodinamic) este nulă, iar corecția de ordinul 2 se reduce la ultimul termen (care implică numai elemente de matrice nediagonale ale hamiltonianului de perturbație):

$$\frac{\Psi'_1}{k_B} = N (-\beta) \langle \mathfrak{Y} \rangle_0 = 0, \quad (11.51a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Psi'_2}{k_B} &= N \left\{ \frac{\beta^2}{2} \left(\langle \mathfrak{Y}^2 \rangle_0 - \langle \mathfrak{Y} \rangle_0^2 \right) - \beta \sum_{n=0}^{\infty} w_n \sum_{\substack{n'=0 \\ (n' \neq n)}}^{\infty} \frac{|\mathfrak{Y}_{nn'}|^2}{\epsilon_n^0 - \epsilon_{n'}^0} \right\} \\ &= -N \beta \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{z'_{10}} e^{-\beta \epsilon_n^0} \sum_{\substack{n'=0 \\ (n' \neq n)}}^{\infty} \frac{|(H'_{1p})_{nn'}|^2}{\epsilon_n^0 - \epsilon_{n'}^0}. \end{aligned} \quad (11.51b)$$

Prin substituirea rezultatelor precedente (suma de stare neperturbată, energiile proprii și elementul de matrice al perturbației), corecția de ordinul 2 la potențialul termodinamic devine:

$$\begin{aligned} \frac{\Psi'_2}{k_B} &= -N \beta \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\substack{n'=0 \\ (n' \neq n)}}^{\infty} 2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2) \cdot e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} \frac{b^2 \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3}{\hbar \omega (n + \frac{1}{2}) - \hbar \omega (n' + \frac{1}{2})} \\ &\quad \times \left\{ \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)} \delta_{n',n+3} + 3(n+1) \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} + 3n \sqrt{n} \delta_{n',n-1} \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{n(n-1)(n-2)} \delta_{n',n-3} \right\}^2; \end{aligned}$$

expresia anterioară se simplifică prin extragerea factorilor constanți din sume, efectuarea pătratului parantezei care conține simboluri Kronecker reciproc incompatibile și efectuarea

unei sumări:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Psi'_2}{k_B} &= -N\beta \cdot 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) e^{-\beta \hbar \omega/2} \frac{b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3 \\
 &\times \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\substack{n'=0 \\ (n' \neq n)}}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} \frac{1}{n-n'} \left\{ (n+1)(n+2)(n+3) \delta_{n',n+3} + 9(n+1)^3 \delta_{n',n+1} \right. \\
 &\quad \left. + 9n^3 \delta_{n',n-1} + n(n-1)(n-2) \delta_{n',n-3} \right\} \\
 &= -N\beta \cdot 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) e^{-\beta \hbar \omega/2} \frac{b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3 \\
 &\times \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} \left\{ \frac{-1}{3} (n+1)(n+2)(n+3) - 9(n+1)^3 + 9n^3 + \frac{1}{3} n(n-1)(n-2) \right\} \\
 &= -N\beta \cdot 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) e^{-\beta \hbar \omega/2} \frac{b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} \{-30n^2 - 30n - 11\} \\
 &= N\beta \cdot 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) e^{-\beta \hbar \omega/2} \frac{b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3 \\
 &\left\{ 30 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} n^2 + 30 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} n + 11 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} \right\}. \tag{11.52}
 \end{aligned}$$

Sumele anterioare se efectuează observând că acestea se reduc la o progresie geometrică și la derivate ale progresiei geometrice, conform următoarelor relații:

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} &= \frac{1}{1-e^{-\alpha}} = \frac{e^{\alpha/2}}{2 \sinh(\alpha/2)}, \\
 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} n &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{1-e^{-\alpha}} = \frac{e^{-\alpha}}{(1-e^{-\alpha})^2} = \frac{1}{4 \sinh^2(\alpha/2)}, \\
 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} n^2 &= -\frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\alpha n} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{4 \sinh^2(\alpha/2)} = \frac{\coth(\alpha/2)}{4 \sinh^2(\alpha/2)}.
 \end{aligned}$$

Cu ajutorul relațiilor de sumare obținute anterior corecția de ordinul 2 pentru potențialul termodinamic devine:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Psi'_2}{k_B} &= N\beta \frac{2b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) e^{-\beta \hbar \omega/2} \\
 &\times \left\{ 30 \frac{\coth(\beta \hbar \omega/2)}{4 \sinh^2(\beta \hbar \omega/2)} + 30 \frac{1}{4 \sinh^2(\beta \hbar \omega/2)} + 11 \frac{e^{\beta \hbar \omega/2}}{2 \sinh(\beta \hbar \omega/2)} \right\};
 \end{aligned}$$

primii doi termeni din paranteză se prelucrează utilizând relații trigonometrice standard, astfel încât se obține setul următoarelor egalități

$$30 \frac{\coth \phi}{4 \sinh^2 \phi} + 30 \frac{1}{4 \sinh^2 \phi} = \frac{15 (\coth \phi + 1)}{2 \sinh^2 \phi} = \frac{15 (\cosh \phi + \sinh \phi)}{2 \sinh^3 \phi} = \frac{15 e^{\phi}}{2 \sinh^3 \phi},$$

iar expresia corecției de ordinul 2 a potențialului termodinamic se simplifică în forma următoare:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Psi'_2}{k_B} &= N\beta \frac{2b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) e^{-\beta \hbar \omega/2} \left\{ \frac{15 e^{\beta \hbar \omega/2}}{2 \sinh^3(\beta \hbar \omega/2)} + \frac{11 e^{\beta \hbar \omega/2}}{2 \sinh(\beta \hbar \omega/2)} \right\} \\
 &= N\beta \frac{b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^3 \left\{ \frac{15}{\sinh^2(\beta \hbar \omega/2)} + 11 \right\}. \tag{11.53}
 \end{aligned}$$

Adunând rezultatele anterioare, potențialul termodinamic are următoarea expresie perturbativă, în aproximația de ordinul 2 (când sunt prezente numai contribuția neperturbată și corecția de ordinul 2)

$$\frac{\Psi'}{k_B} = -N \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right] + N \beta \frac{b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \left\{ \frac{15}{\sinh^2(\beta \hbar \omega/2)} + 11 \right\}. \quad (11.54)$$

Deoarece gradul de libertate vibrațional este un grad de libertate intern, este interesantă numai contribuția vibrațională la ecuația calorică de stare, care se obține prin derivare în raport cu parametrul termic

$$\begin{aligned} \mathcal{U}' &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi'}{k_B} \\ &= N \left\{ \frac{\cosh(\frac{\beta \hbar \omega}{2})}{\sinh(\frac{\beta \hbar \omega}{2})} \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \left[\frac{-15}{\sinh^2(\frac{\beta \hbar \omega}{2})} - 11 + \frac{30 \cosh(\frac{\beta \hbar \omega}{2})}{\sinh^3(\frac{\beta \hbar \omega}{2})} \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right] \right\} \\ &= N \left\{ \frac{\hbar \omega}{2} \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} + \frac{b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \left[\frac{15}{\sinh^2(\frac{\beta \hbar \omega}{2})} \left(-1 + \beta \hbar \omega \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) - 11 \right] \right\}. \end{aligned}$$

Se vor prezenta unele observații importante asupra contribuției vibraționale la ecuația calorică de stare:

i. se poate separa contribuția neperturbată și corecția de ordinul 2, adică: $\mathcal{U}' = \mathcal{U}'_0 + \mathcal{U}'_2$, iar acestea au expresiile

$$\mathcal{U}'_0 = N \frac{\hbar \omega}{2} \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2}, \quad (11.55a)$$

$$\mathcal{U}'_2 = N \frac{b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \left[\frac{15}{\sinh^2(\frac{\beta \hbar \omega}{2})} \left(-1 + (\beta \hbar \omega) \coth \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) - 11 \right]; \quad (11.55b)$$

ii. la limita temperaturilor mari (adică limita clasică), când este satisfăcută condiția $\beta \hbar \omega \ll 1$, expresiile anterioare ale contribuțiilor vibraționale la ecuația calorică de stare (partea neperturbată și corecția de ordinul 2) se aproximează în formulele:

$$\mathcal{U}'_0 \approx N \frac{\hbar \omega}{2} \frac{2}{\beta \hbar \omega} = \frac{N}{\beta} = N k_B T, \quad (11.56a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{U}'_2 &\approx N \frac{b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \left[\frac{15}{(\frac{\beta \hbar \omega}{2})^2} \left(-1 + (\beta \hbar \omega) \frac{2}{\beta \hbar \omega} \right) - 11 \right] \\ &= N \frac{b^2}{\hbar \omega} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^3 \frac{15 \cdot 4}{(\beta \hbar \omega)^2} = N \frac{15 b^2 (k_B T)^2}{2 (m\omega^2)^3}, \end{aligned} \quad (11.56b)$$

care sunt identice cu rezultatele obținute prin utilizarea teoriei clasice a perturbațiilor termodinamice.

Dia-magnetismul atomic

A. Magnetismul atomic este datorat mișcărilor orbitale cuantificate ale particulelor electrizate care sunt în componența sistemelor atomice (în principal electronilor din straturile cuantice periferice ale atomilor).

Pentru simplitate, se va considera un model idealizat, în care fiecare sistem atomic (care se reduce un la atom simplu) este constituit în principal din n_0 electroni. Fiecare electron are masa m , sarcina $q = -e$, numărul cuantic de spin $s = 1/2$ [este convenabil să se utilizeze momentul cinetic de spin adimensional $\hat{\sigma}$, astfel încât operatorul moment cinetic de spin $1/2$ (fizic) este $\hat{s} = (\hbar/2) \hat{\sigma}$] și momentul magnetic de spin este reprezentat de operatorul $\hat{\mathbf{m}}_s = \gamma q \hat{s} / (2m) = -(e\hbar/2m) \hat{\sigma} \equiv -\mu_B \hat{\sigma}$ [unde $\gamma = 2$ este factorul giro-magnetic electronic și $\mu_B = (e\hbar)/(2m)$ este magnetonul Bohr]²⁰. Electronii au interacții mutuale (electrice),

²⁰Deducerea noțiunilor caracteristice sistemelor atomice nu face obiectul de studiu al prezentului curs, fiind astfel preluate din cursurile de "Fizică atomică" și "Mecanică cuantică".

care se aproximează ca fiind binare, scalare independente de spin și energia potențială de interacție bi-particulă (dintre particulele "j" și "l") este $v(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l|)$; în plus, există un câmp magneto-static uniform care are vectorul intensitate a inducției $\mathbf{B}_0 = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$ (unde $\bar{\mu}_0$ este permeabilitatea magnetică a vidului, iar \mathcal{H} este vectorul intensitate a câmpului magnetic) și astfel există o interacție magnetică dipolară (de spin), energia de interacție dintre un electron și câmpul magnetic extern fiind $W_m = -\hat{\mathbf{m}}_s \cdot \mathbf{B}_0 = \mu_B \hat{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0$ (se va neglija în mod sistematic contribuția magnetizării sistemului). Pentru caracterizarea câmpului magnetic (și pentru a exprima partea cinetică a hamiltonianului sistemului de electroni) se introduce potențialul vector magnetic $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, care este legat de intensitatea inducției prin relația $\mathbf{B}_0 = \text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{r})$; dacă se utilizează condiția de etalonare $\text{div } \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0$ a potențialului vector, atunci se obține $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}$ (relație valabilă numai pentru câmp magnetostatic uniform).

Conform modelului specificat anterior, hamiltonianul sistemului de electroni ai unui atom (aflat în câmp magnetic uniform) este

$$\hat{H}_{\text{at}} = \sum_{j=1}^{n_0} \frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{p}}_j + e\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_j)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,l}^{1,n_0} v(|\hat{\mathbf{r}}_j - \hat{\mathbf{r}}_l|) + \sum_{j=1}^{n_0} \mu_B \hat{\sigma}_j \cdot \mathbf{B}_0. \quad (11.57)$$

Hamiltonianul atomic se prelucrează în modul următor:

i. deoarece operatorii impuls și vector de poziție electronici sunt $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ și respectiv $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$, atunci operatorii $\hat{\mathbf{p}}$ și $\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})$ comută, conform egalităților următoare [unde $\psi(\mathbf{r}, \dots)$ este o funcție arbitrară]:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \psi(\mathbf{r}, \dots) &= -i\hbar\nabla \cdot (\psi(\mathbf{r}, \dots) \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})) \\ &= \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot (-i\hbar\nabla\psi(\mathbf{r}, \dots)) - i\hbar\psi(\mathbf{r}, \dots) \nabla \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} \psi(\mathbf{r}, \dots), \end{aligned}$$

ultima egalitate rezultând pe baza faptului că divergența potențialului vector este nulă, datorită condiției de etalonare; atunci, este valabilă dezvoltarea operatorului pătratic

$$[\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})]^2 = \hat{\mathbf{p}}^2 + e\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) + e\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} + e^2 \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})^2 = \hat{\mathbf{p}}^2 + 2e\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} + e^2 \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})^2;$$

ii. datorită faptului că potențialul vector se poate scrie în forma $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}$, atunci termenul linear (în potențialul vector) al hamiltonianului cinetic devine

$$2e\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} = e(\mathbf{B}_0 \times \hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}} = e\mathbf{B}_0 \cdot (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}) = e\mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{l}},$$

unde $\hat{\mathbf{l}} \equiv \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ este operatorul moment cinetic orbital;

iii. utilizând rezultatele precedente, hamiltonianul cinetic al unui electron se exprimă în forma:

$$\frac{1}{2m} [\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}})]^2 = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e}{2m} \mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{l}} + \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B}_0 \times \hat{\mathbf{r}})^2.$$

Pe baza operațiilor efectuate anterior asupra hamiltonianului cinetic și apoi grupând termenii după puterile intensității inducției magnetice, se exprimă hamiltonianul atomic ca sumă de 3 termeni; acești termeni sunt denumiți uzual *hamiltonianul atomic în absența câmpului magnetic* \hat{H}_{at}^0 , *hamiltonianul atomic para-magnetic* \hat{H}_{at}^p și respectiv *hamiltonianul atomic dia-magnetic* \hat{H}_{at}^d :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{at}} &= \sum_{j=1}^{n_0} \left\{ \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}_j^2 + \frac{e}{2m} \mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{l}}_j + \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B}_0 \times \hat{\mathbf{r}}_j)^2 \right\} + \frac{1}{2} \sum_{j,l}^{1,n_0} v(|\hat{\mathbf{r}}_j - \hat{\mathbf{r}}_l|) + \sum_{j=1}^{n_0} \mu_B \hat{\sigma}_j \cdot \mathbf{B}_0 \\ &= \sum_{j=1}^{n_0} \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,l}^{1,n_0} v(|\hat{\mathbf{r}}_j - \hat{\mathbf{r}}_l|) + \sum_{j=1}^{n_0} \left[\frac{e}{2m} \hat{\mathbf{l}}_j + \mu_B \hat{\sigma}_j \right] \cdot \mathbf{B}_0 + \sum_{j=1}^{n_0} \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B}_0 \times \hat{\mathbf{r}}_j)^2 \\ &\equiv \hat{H}_{\text{at}}^0 + \hat{H}_{\text{at}}^p + \hat{H}_{\text{at}}^d. \end{aligned} \quad (11.58)$$

În continuare se vor prezenta expresiile și cele mai importante caracteristici ale celor 3 termeni din descompunerea precedentă.

i. *Hamiltonianul atomic în absența câmpului magnetic* are expresia

$$\hat{H}_{\text{at}}^0 \equiv \sum_{j=1}^{n_0} \frac{1}{2m} \hat{p}_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j,l}^{1,n_0} v(|\hat{r}_j - \hat{r}_l|). \quad (11.59)$$

ii. *Hamiltonianul atomic para-magnetic* (care este liniar în raport cu intensitatea câmpului magnetic) are expresia

$$\hat{H}_{\text{at}}^p \equiv \sum_{j=1}^{n_0} \left[\frac{e}{2m} \hat{l}_j + \mu_B \hat{\sigma}_j \right] \cdot \mathbf{B}_0. \quad (11.60a)$$

Acest termen se poate exprima mai convenabil utilizând momentul cinetic orbital total al atomului $\hat{L} \equiv \sum_{j=1}^{n_0} \hat{l}_j$, momentul cinetic de spin total al atomului $\hat{S} \equiv \sum_{j=1}^{n_0} \hat{s}_j$ și aplicând expresia magnetonului Bohr $\mu_B = (e\hbar)/(2m)$; atunci rezultă egalitățile:

$$\sum_{j=1}^{n_0} \left[\frac{e}{2m} \hat{l}_j + \mu_B \hat{\sigma}_j \right] = \frac{\mu_B}{\hbar} \sum_{j=1}^{n_0} (\hat{l}_j + 2\hat{s}_j) = \frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{L} + 2\hat{S});$$

mai mult, rezultatul precedent se poate condensa mai simplu prin introducerea momentului cinetic total al atomului $\hat{J} \equiv \hat{L} + \hat{S}$, astfel că se obține $\hat{L} + 2\hat{S} = g\hat{J}$, unde g este *factorul giro-magnetic atomic*²¹; atunci, hamiltonianul atomic para-magnetic se scrie în forma simplă

$$\hat{H}_{\text{at}}^p = \frac{\mu_B}{\hbar} g \hat{J} \cdot \mathbf{B}_0 \equiv -\hat{\mathbf{m}}_J \cdot \mathbf{B}_0, \quad (11.60b)$$

unde $\hat{\mathbf{m}}_J \equiv -(\mu_B/\hbar) g \hat{J}$ este *operatorul moment magnetic atomic*.

Dacă se alege axa de coordonate Oz pe direcția câmpului magnetic, atunci hamiltonianul atomic para-magnetic devine

$$\hat{H}_{\text{at}}^p = \frac{\mu_B}{\hbar} g \hat{J}_z B_0 \equiv -\hat{m}_{Jz} B_0. \quad (11.60c)$$

iii. *Hamiltonianul atomic dia-magnetic* (care este pătratic în raport cu intensitatea câmpului magnetic) are expresia

$$\hat{H}_{\text{at}}^d \equiv \sum_{j=1}^{n_0} \frac{e^2}{8m} (\mathbf{B}_0 \times \hat{r}_j)^2. \quad (11.61a)$$

Dacă se alege axa de coordonate Oz pe direcția câmpului magnetic, atunci hamiltonianul atomic dia-magnetic devine

$$\hat{H}_{\text{at}}^d = \frac{e^2}{8m} B_0^2 \sum_{j=1}^{n_0} r_{\perp j}^2, \quad (11.61b)$$

unde r_{\perp} este proiecția vectorului de poziție pe planul Oxy .

²¹În manualele standard de "Fizică atomică" se arată următoarele rezultate asupra momentelor cinetice atomice:

- stările proprii ale pătratului momentului cinetic orbital \hat{L}^2 sunt caracterizate de numărul cuantic L (care este un întreg nenegativ), iar stările proprii ale pătratului momentului cinetic de spin \hat{S}^2 sunt caracterizate de numărul cuantic S (care este un întreg sau semi-întreg nenegativ);
- prin compunerea celor două momente cinetice se obține momentul cinetic total \hat{J} , iar stările proprii ale pătratului acestui operator sunt caracterizate de numărul cuantic J (care poate lua valori întregi sau semi-întregi în intervalul $[|L - S|, L + S]$);
- utilizând "modelul cuplajului Russel - Sanders" se arată că este valabilă relația

$$\hat{L} + 2\hat{S} = g\hat{J},$$

unde g este numit *factorul giro-magnetic atomic* (factorul Landé) și are expresia

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

B. Proprietățile magnetice ale sistemului de atomi se consideră o rețea cristalină având în noduri atomi cu proprietățile specificate anterior; în plus, sistemul total are următoarele caracteristici:

i. se află la echilibru termodinamic corespunzător condițiilor canonice cu temperatura T , rețeaua conține N atomi și este prezent un câmp magneto-static uniform \mathcal{H} (orientat paralel cu axa Oz);

ii. atomii sunt identici și independenți (adică rețeaua este aproximativ ideală, neglijându-se interacțiile inter-atomice);

iii. se consideră dinamica electronilor din atomi în conformitate cu mecanica cuantică, dar se iau în considerare numai interacțiile electrice intra-atomice și interacțiile magnetice (orbitale și de spin) cu câmpul magnetic extern; ca urmare, se neglijează interacțiile inter-spini magnetice și interacțiile spin-orbită;

iv. câmpul magnetic extern are intensități mici și sistemul este slab magnetizabil; ca urmare, se va putea considera în mod aproximativ că intensitatea inducției magnetice are valoarea corespunzătoare vidului: $\mathbf{B} \approx \mathbf{B}_0 = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$;

v. deoarece câmpul magnetic are intensități mici, termenii para-magnetic și dia-magnetic ai hamiltonianului atomic dau contribuții mici, în raport cu termenul din absența câmpului magnetic, astfel încât va putea fi utilizată metoda perturbativă (dacă este nenul, atunci termenul para-magnetic este mare față de cel dia-magnetic).

În condițiile specificate anterior, hamiltonianul sistemului total (rețeaua ideală) este egal cu suma hamiltonienilor atomilor componenți

$$\hat{H} = \sum_{r=1}^N \hat{H}_{\text{at}}^{(r)} ; \quad (11.62)$$

suma de stare a rețelei, conform teoremei de factorizare din Capitolul 7, se reduce la produsul celor N sume de stare atomice (care sunt identice):

$$Z(\beta; N, \mathbf{B}_0) = \text{Sp}_N \{ e^{-\beta \hat{H}} \} = [z_{\text{at}}(\beta; \mathbf{B}_0)]^N , \quad (11.63a)$$

unde suma de stare atomică ("suma de stare uni-particulă") este

$$z_{\text{at}}(\beta; \mathbf{B}_0) = \text{Sp}_{\text{at}} \{ e^{-\beta \hat{H}_{\text{at}}} \} . \quad (11.63b)$$

Operatorul moment dipolar magnetic pe direcția câmpului magnetic extern se definește, conform relației (10.1) din Capitolul 10, ca derivata hamiltonianului în raport cu inducția magnetică $\mathcal{M}_{\parallel} = -\partial H / \partial B_0$; atunci, ecuația magnetică de stare (ecuația momentului dipolar magnetic mediu pe direcția câmpului magnetic) se obține prin derivarea logaritmului sumei de stare în raport cu intensitatea inducției magnetice

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle &= - \left\langle \frac{\partial H}{\partial B_0} \right\rangle = \frac{-1}{Z} \text{Sp}_N \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial B_0} \right\} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial B_0} \text{Sp}_N \{ e^{-\beta \hat{H}} \} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_0} , \end{aligned} \quad (11.64a)$$

care este identică cu relația (10.2a).

Magnetizarea, definită ca densitatea volumică a momentului magnetic dipolar mediu (pe direcția câmpului magnetic extern), are expresia generală

$$M_{\parallel} \equiv \frac{\langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle}{V} = \frac{N}{\beta V} \frac{\partial \ln [z_{\text{at}}]}{\partial B_0} , \quad (11.64b)$$

unde pentru ultima egalitate s-a utilizat proprietatea de factorizare a sumei de stare totale în raport cu suma de stare atomică.

Pentru câmpuri magnetice foarte slabe, magnetizarea este proporțională cu intensitatea câmpului magnetic (adică $M_{\parallel} \sim \mathcal{H}$), iar constanta de proporționalitate este *susceptibilitatea magnetică* χ_m , astfel încât această susceptibilitate magnetică se calculează cu formula

$$\chi_m = \left. \frac{\partial M_{\parallel}}{\partial \mathcal{H}} \right|_{\mathcal{H} \rightarrow 0} , \quad (11.65)$$

rezultat identic cu relația (10.4).

C. Dia-magnetismul sistemului atomic se obține în cazul când atomii au numai stări corespunzătoare valorii nule a momentului cinetic total: $J = 0$; în aceste condiții sunt valabile următoarele consecințe:

i. stările atomice care au valori nule ale numărului cuantic al momentului cinetic total ($J = 0$) sunt în general, de asemenea, stări corespunzătoare valorilor nule ale numerelor cuantice pentru momentele cinetice atomice totale orbital și de spin: $L = 0$ și $S = 0$ (adică există numai stări atomice fără moment cinetic orbital și de spin);

ii. hamiltonianul atomic para-magnetic \hat{H}_{at}^p este proporțional cu operatorul proiecție a momentului cinetic total atomic pe direcția câmpului magnetic (\hat{J}_z), astfel încât în stările atomice specificate există numai valori proprii nule ale hamiltonianului atomic para-magnetic (adică în această situație nu există contribuție para-magnetică); astfel, singura contribuție perturbatoională este cea dia-magnetică (deoarece $\hat{H}_{\text{at}}^d \sim \mathcal{H}^2$, atunci la câmpuri magnetice slabe acest termen produce efecte foarte mici în raport cu cele produse de hamiltonianul atomic în absența câmpului magnetic).

Pentru aplicarea teoriei termodinamice a perturbațiilor se consideră baza de stări proprii atomice neperturbate ca fiind dată de stările proprii ale hamiltonianului atomic din absența câmpului magnetic, acestea satisfacând ecuația cu valori proprii

$$\hat{H}_{\text{at}}^0 \varphi_\alpha(q) = \varepsilon_\alpha^0 \varphi_\alpha(q),$$

care este particularizarea la cazul prezent a ecuației (11.32).

Conform relațiilor generale (11.33), suma de stare atomică neperturbată z_{at}^0 și media neperturbată a unei mărimi dinamice atomice $\langle a \rangle_0$ sunt

$$z_{\text{at}}^0 = \text{Sp}_{\text{at}} \left\{ e^{-\beta \hat{H}_{\text{at}}^0} \right\} = \sum_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}^0}, \quad (11.66a)$$

$$\langle a \rangle_0 = \frac{1}{z_{\text{at}}^0} \text{Sp}_{\text{at}} \left\{ e^{-\beta \hat{H}_{\text{at}}^0} \hat{a} \right\} = \frac{1}{z_{\text{at}}^0} \sum_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}^0} (\varphi_{\alpha}, \hat{a} \varphi_{\alpha}). \quad (11.66b)$$

Deoarece sunt suficienți termenii liniari față de intensitatea câmpului magnetic din expresia ecuației magnetice de stare, se va utiliza teoria perturbațiilor termodinamice în aproximația de ordinul 1, astfel încât potențialul termodinamic are expresia (11.36) particularizată la cazul prezent²²:

$$\frac{\Psi}{k_B} = \ln Z = N \ln[z_{\text{at}}] \approx \frac{\Psi_0}{k_B} + \frac{\Psi_1}{k_B}, \quad (11.67a)$$

unde termenul neperturbat și corecție de ordinul 1 (pentru potențialul termodinamic) au expresiile

$$\frac{\Psi_0}{k_B} = N \ln[z_{\text{at}}^0], \quad (11.67b)$$

$$\frac{\Psi_1}{k_B} = -N \beta \langle H_{\text{at}}^d \rangle = -N \beta \frac{e^2}{8m} B_0^2 \left\langle \sum_{j=1}^{n_0} r_{1j}^2 \right\rangle \quad (11.67c)$$

Magnetizarea se obține prin derivarea logaritmului sumei de stare (adică a potențialului termodinamic) în raport cu intensitatea inducției magnetice, astfel că, în aproximația de ordinul 1, se obține²³

$$M_{\parallel} \approx -\frac{N}{V} \frac{e^2}{4m} B_0 \left\langle \sum_{j=1}^{n_0} r_{1j}^2 \right\rangle_0 = -\frac{n e^2 \bar{\mu}_0}{4m} \left\langle \sum_{j=1}^{n_0} r_{1j}^2 \right\rangle_0 \mathcal{H}, \quad (11.68)$$

de unde rezultă că susceptibilitatea magnetică a sistemului are expresia

$$\chi_m = -\frac{n e^2 \bar{\mu}_0}{4m} \left\langle \sum_{j=1}^{n_0} r_{1j}^2 \right\rangle_0. \quad (11.69)$$

²²Trebuie să se observe că în cazul studiat nu s-au inclus grade de libertate suplimentare (necuplate cu gradele de libertate uni-particulă implicate în calculul perturbatoional), astfel că nu se mai separă potențialul, adică se consideră $\Psi' = \Psi$ și $\Psi'' = 0$.

²³Se observă că termenul neperturbat este independent de câmpul magnetic, astfel încât nu are contribuție la ecuația magnetică de stare, iar corecția de ordinul 1 a potențialului fiind proporțională cu pătratul intensității câmpului produce o dependență liniară a magnetizării față de câmpul magnetic.

Se vor prezenta cele mai importante observații asupra rezultatului anterior.

i. Susceptibilitatea magnetică este negativă, ceea ce implică o comportare *dia-magnetică* a sistemului.

ii. Media sumei pătratelor componentelor transversale ale vectorilor de poziție electronici se scrie în mod explicit astfel

$$\left\langle \sum_{j=1}^{n_0} r_{\perp j}^2 \right\rangle_0 = \frac{1}{z_0^{\text{at}}} \sum_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}^0} \sum_{j=1}^{n_0} (x_j^2 + y_j^2)_{\alpha\alpha};$$

dar stările de moment cinetic orbital nul (corespunzătoare numărului cuantic $L = 0$) au simetrie sferică, astfel încât pătratele celor 3 coordonate cartesiene au elemente de matrice diagonale neperturbate egale, adică $(x_j^2)_{\alpha\alpha} = (y_j^2)_{\alpha\alpha} = (z_j^2)_{\alpha\alpha}$; atunci, rezultă $(x_j^2 + y_j^2)_{\alpha\alpha} = \frac{2}{3} (x_j^2 + y_j^2 + z_j^2)_{\alpha\alpha} = \frac{2}{3} (r_j^2)_{\alpha\alpha}$ și în consecință susceptibilitatea magnetică se exprimă într-o formă mai simetrică

$$\chi_m = - \frac{n e^2 \bar{\mu}_0}{6 m} \sum_{j=1}^{n_0} \langle r_j^2 \rangle_0. \quad (11.70a)$$

iii. Media pătratului vectorului de poziție electronic se efectuează cu formula generală de mediere, dar în general contribuția dominantă la această medie provine de la starea fundamentală (notată "f"); de aceea, se poate face aproximația în care se reține numai contribuția stării fundamentale, adică

$$\langle r_j^2 \rangle_0 = \frac{\sum_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}^0} (r_j^2)_{\alpha\alpha}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_{\alpha}^0}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_f^0} (r_j^2)_{ff} + \dots}{e^{-\beta \varepsilon_f^0} + \dots} \approx (r_j^2)_{ff};$$

ca urmare, susceptibilitatea magnetică are expresia aproximativă

$$\chi_m \approx - \frac{n e^2 \bar{\mu}_0}{6 m} \sum_{j=1}^{n_0} (r_j^2)_f, \quad (11.70b)$$

fiind independentă de temperatură T .

Pentru comportarea para-magnetică a rețelelor ideale nu este necesar să se utilizeze teoria perturbațiilor, fiind valabil modelul Brillouin, care este prezentat în Capitolul 10.

11.3 Metoda câmpului mediu

Metoda câmpului mediu este o metodă de aproximare utilizată pentru sisteme (în general de tip rețea) constituite din micro-sisteme atomice care au interacții mutuale; prin această metodă se substituie interacția reală bi-particulă cu un câmp extern efectiv, decuplându-se hamiltonianul într-o sumă de termeni independenți. Deși metoda are o aplicabilitate mai extinsă, se vor discuta numai sisteme de tip rețea care posedă forme de magnetism ordonat: fero-magnetism și anti-fero-magnetism.

A. Descriere generală

Se consideră un sistem de atomi aranjați spațial regulat (adică o rețea cristalină); atunci, vectorii de poziție ai nodurilor rețelei sunt: $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, unde $\mathbf{n} \equiv (n_1, n_2, n_3)$ sunt 3 numere întregi și $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$ sunt vectorii de bază ai rețelei.

În fiecare nod al rețelei \mathbf{R}_n este plasat un atom; atomii sunt identici și stările atomice au numărul cuantic al momentului cinetic orbital electronic nul ($L = 0$), astfel că stările relevante ale atomilor sunt stări de spin (se va considera că numărul cuantic de spin atomic este S – care este o caracteristică intrinsecă atomică)²⁴. Este convenabil să se utilizeze

²⁴Totuși stările atomilor, care sunt în primul rând stări ale sistemului de electroni, sunt mai complexe, iar caracterizarea stărilor atomice ca stări de spin este o aproximație.

operatorul moment cinetic de spin adimensional²⁵ \hat{S}_n (care este asociat atomului din poziția \mathbf{R}_n), iar proiecția momentului cinetic de spin pe o axă (de exemplu pe axa Oz , adică $\hat{S}_n^{(z)}$) are $2S + 1$ valori proprii cuantificate, care sunt caracterizate prin numărul cuantic $m \in \{-S, -S + 1, \dots, S - 1, S\}$; spinului îi corespunde operatorul moment magnetic atomic $\hat{\mathbf{m}}_n = g\mu_B \hat{S}_n$, unde g este factorul giro-magnetic și μ_B este magnetonul Bohr.

Dacă sistemul conține N atomi și se află în prezența unui câmp magneto-static uniform cu intensitatea $\mathbf{B}_0 = \bar{\mu}_0 \mathcal{H}$ (care este orientat pe direcția axei Oz), atunci există două tipuri de interacții magnetice ale atomilor:

i. *interacții mutuale între spinii atomici*, care sunt interacții de schimb (efecte pur cuantice ale electronilor) caracterizate de hamiltonianul (numit uzual hamiltonianul Heisenberg)

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{-1}{2} \sum_n \sum_{n'(\neq n)}' J_{n,n'} \hat{S}_n \cdot \hat{S}_{n'}, \quad (11.71)$$

unde $J_{n,n'} = J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}) = J(\mathbf{R}_{n-n'}) = J_{n-n',0}$ este o mărime caracteristică sistemului de spini, fiind numită *integrala de schimb*²⁶; este important să se evidențieze următoarele proprietăți generale ale integralei de schimb:

– dacă integrala de schimb este pozitivă $J_{n,n'} > 0$ atunci sistemul va avea ordonare fero-magnetică, iar dacă integrala de schimb este negativă $J_{n,n'} < 0$ atunci sistemul va avea ordonare anti-fero-magnetică;

– integrala de schimb $J_{n,n'}$ are valori apreciabile numai pentru vecini apropiați (se pot considera aproximațiile când integrala de schimb este nenulă numai când nodurile n și n' sunt vecini de ordinul 1, sau sunt vecini de ordinele 1 și 2).

ii. *interacții dipolare cu câmpul magnetic extern*, care sunt caracterizate de hamiltonianul

$$\hat{H}_{\text{ex}} = - \sum_n \hat{\mathbf{m}}_n \cdot \mathbf{B}_0 = -\bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H} \cdot \sum_n \hat{S}_n. \quad (11.72)$$

Conform specificărilor anterioare²⁷, hamiltonianul relevant al sistemului (care este un hamiltonian de spin) este

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{int}} + \hat{H}_{\text{ex}} = \frac{-1}{2} \sum_n \sum_{n'(\neq n)}' J_{n,n'} \hat{S}_n \cdot \hat{S}_{n'} - \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H} \cdot \sum_n \hat{S}_n. \quad (11.73)$$

Sistemul de spini fiind în condiții canonice, adică într-o stare de echilibru termodinamic corespunzătoare temperaturii T , sistemul având N atomi și existând câmpul magneto-static uniform \mathcal{H} (orientat paralel cu axa Oz)²⁸, suma de stare are expresia generală

$$Z(\beta; N, \mathcal{H}) = \text{Sp} \{ e^{-\beta \hat{H}} \}, \quad (11.74)$$

urma cuantică implicând sumarea peste toate cele $(2S + 1)^N$ configurațiile de spini (stările de spin ale sistemului total). Trebuie să se evidențieze faptul că suma de stare nu poate fi calculată analitic exact, datorită termenului de interacție mutuală Heisenberg; ca urmare, este necesar să se utilizeze metode de aproximare, iar metoda cea mai simplă (deși nu este foarte riguroasă) este *metoda câmpului mediu*.

Pe baza rezultatelor generale și independent de evaluarea explicită a sumei de stare, magnetizarea (care este, prin definiție, egală cu densitatea volumică a momentului magnetic dipolar total mediu pe direcția câmpului magnetic extern) $M \equiv \langle \mathcal{M}_{\parallel} \rangle / V$ se poate exprima în mod formal prin 2 metode:

²⁵ Momentul cinetic are dimensiune fizică identică cu dimensiunea constantei Planck, astfel încât dacă $\hat{\mathbf{J}}$ este un operator moment cinetic, atunci $\hat{\mathbf{I}} \equiv \hat{\mathbf{J}}/\hbar$ este operatorul corespondent adimensionalizat.

²⁶ Deducerea microscopică a expresiei integralei de schimb necesită formularea unui model detaliat al rețelei și efectuarea unor raționamente specifice teoriei solidului; ca urmare, se va considera că integrala de schimb este o constantă specifică (fenomenologică) a modelului.

²⁷ Modelul prezentat este o simplificare a sistemelor fero-magnetice sau anti-fero-magnetice reale, care au o structură și interacții mai complexe, iar hamiltonianul de spin este numai o parte a hamiltonianului sistemului.

²⁸ Se poate considera că sistemul are volumul V , dar gradul de libertate volumic este nerelevant pentru că s-a considerat o rețea.

i. prin derivarea sumei de stare în raport cu intensitatea câmpului magnetic, conform relației generale (10.2)

$$M = \frac{1}{V\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial B_0} = \frac{1}{\mu_0 V\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}} ; \quad (11.75a)$$

ii. prin evaluarea directă a mediei proiecției momentului dipolar magnetic total pe direcția câmpului extern

$$M = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{\mathbf{n}} m_{\mathbf{n}}^{(z)} \right\rangle = \frac{g\mu_B}{V} \sum_{\mathbf{n}} \langle S_{\mathbf{n}}^{(z)} \rangle . \quad (11.75b)$$

În continuare se vor prezenta două modele simple în care se va utiliza varianta simplificată a metodei câmpului mediu:

- *modelul Weiss* pentru sisteme fero-magnetice,
- *modelul Néel* pentru sisteme anti-fero-magnetice.

B. Fero-magnetismul (metoda P. Weiss)

Pentru a efectua suma de stare și a deduce ecuația magnetică de stare se utilizează *hipoteza P. Weiss*: fiecare spin atomic se află în câmpul magnetic mediu (creat de restul spinilor), iar acest câmp magnetic (numit de asemenea, câmp magnetic efectiv) este proporțional cu magnetizarea: $\mathbf{H}_{\text{ef}} \sim \mathbf{M}$. Conform hipotezei Weiss hamiltonianul corespunzător interacțiilor mutuale între spini se va putea echivala, în mod aproximativ, cu un hamiltonian de tip interacție dipolară magnetică dintre spini și câmpul efectiv (tratată ca un câmp magnetic extern suplimentar).

În continuare se vor presupune următoarele caracteristici ale cuplajului mutual dintre spini (adică ale integralei de schimb):

- integrala de schimb este pozitivă $J_{\mathbf{n},\mathbf{n}'} > 0$;
- integrala de schimb $J_{\mathbf{n},\mathbf{n}'}$ are valori apreciabile numai pentru vecini de ordinul 1, adică

$$J_{\mathbf{n},\mathbf{n}'} = \begin{cases} \mathcal{J} , & \text{pentru } (\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \mathcal{V}_I , \\ 0 , & \text{pentru } (\mathbf{n}, \mathbf{n}') \neq \mathcal{V}_I , \end{cases}$$

iar numărul de vecini de ordinul 1 este: $\mathcal{N}_I = z$.

Aproximația câmpului mediu implică echivalarea interacțiilor de schimb binare cu interacții dipolare ale fiecărui spin cu un câmp magnetic efectiv.

Atunci se efectuează următoarele operații asupra hamiltonianului Heisenberg:

- i. se alege un nod de rețea și se separă sumarea peste spinii vecini

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{-1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum'_{\mathbf{n}'(\neq\mathbf{n})} J_{\mathbf{n},\mathbf{n}'} \hat{S}_{\mathbf{n}} \cdot \hat{S}_{\mathbf{n}'} = - \sum_{\mathbf{n}} \left[\frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}'(\neq\mathbf{n})} J_{\mathbf{n},\mathbf{n}'} \hat{S}_{\mathbf{n}'} \right] \cdot \hat{S}_{\mathbf{n}} ;$$

ii. în termenul din paranteză (care implică sumarea peste spinii vecini unei poziții specificate din rețea) se înlocuiește operatorul de spin cu valoarea sa medie,

$$\frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}'(\neq\mathbf{n})} J_{\mathbf{n},\mathbf{n}'} \hat{S}_{\mathbf{n}'} = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}'(\neq\mathbf{n})} J_{\mathbf{n},\mathbf{n}'} \langle \hat{S}_{\mathbf{n}'} \rangle \hat{1} ;$$

iii. datorită faptului că sistemul este omogen, mărimile medii au proprietatea de invarianță la translații spațiale (adică sunt independente de poziția din rețea): $\langle \hat{S}_{\mathbf{n}} \rangle = \langle \hat{S} \rangle$, iar pe de altă parte sumarea integralei de schimb peste vecini (aproximată la vecinii de primul ordin) este independentă de nodul central, adică

$$\frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}'(\neq\mathbf{n})} J_{\mathbf{n},\mathbf{n}'} = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}'(\neq\mathbf{n})} J_{\mathbf{n}-\mathbf{n}',\mathbf{0}} = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{m}(\neq\mathbf{0})} J_{\mathbf{m},\mathbf{0}} \approx \frac{1}{2} z \mathcal{J} .$$

Atunci, conform aproximației anterioare, hamiltonianul interacțiilor mutuale dintre spini devine

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{int}} &\approx \hat{H}_{\text{int}}^{(\text{ef})} \equiv - \sum_{\mathbf{n}} \left[\frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n}'(\neq \mathbf{n})} J_{\mathbf{n},\mathbf{n}'} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{n}'} \rangle \hat{\mathbf{I}} \right] \cdot \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} \\ &= - \sum_{\mathbf{n}} \left[\frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{m}(\neq 0)} J_{\mathbf{m},0} \right] \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} = - \frac{z\mathcal{J}}{2} \langle \mathbf{S} \rangle \cdot \sum_{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}},\end{aligned}\quad (11.76)$$

adică \hat{H}_{int} este de forma unui hamiltonian de interacție dipolară a spinilor atomici cu un câmp magnetic extern suplimentar \mathcal{H}_{ef} , numit *câmp magnetic molecular*:

$$\hat{H}_{\text{int}}^{(\text{ef})} = -\bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_{\text{ef}} \cdot \sum_{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} \implies \mathcal{H}_{\text{ef}} = \frac{z\mathcal{J}}{2\bar{\mu}_0 g \mu_B} \langle \mathbf{S} \rangle. \quad (11.77)$$

Pe de altă parte, magnetizarea este legată de momentul magnetic dipolar mediu prin relația (11.75b), care datorită omogenității sistemului se rescrie în forma

$$M = \frac{g \mu_B}{V} \sum_{\mathbf{n}} \langle S_{\mathbf{n}}^{(z)} \rangle = \frac{g \mu_B}{V} N \langle S \rangle = n g \mu_B \langle S \rangle; \quad (11.78)$$

dacă se consideră situația de maximă simplitate, când spinul mediu (și în consecință câmpul magnetic efectiv) este pe direcția câmpului magnetic extern, adică $\mathcal{H}_{\text{ef}} \parallel Oz$, atunci câmpul magnetic efectiv are mărimea

$$\mathcal{H}_{\text{ef}} = \frac{z\mathcal{J}}{2\bar{\mu}_0 g \mu_B} \langle S \rangle. \quad (11.79)$$

În consecință, combinând expresiile (11.78) și (11.79), se obține proporționalitatea între câmpul magnetic efectiv și magnetizare

$$\mathcal{H}_{\text{ef}} = \frac{z\mathcal{J}}{2\bar{\mu}_0 g \mu_B} \frac{M}{n g \mu_B} \equiv \lambda M, \quad (11.80a)$$

unde λ este numită *constanta de câmp molecular* (constanta Weiss) și are expresia

$$\lambda \equiv \frac{z\mathcal{J}}{2\bar{\mu}_0 n (g \mu_B)^2}. \quad (11.80b)$$

Hamiltonianul sistemului în aproximația câmpului mediu rezultă direct prin utilizarea formei approximate a hamiltonianului corespunzător interacțiilor mutuale, astfel încât ambii termeni ai hamiltonianului total (în forma aproximată) sunt de tipul dipolar, iar prin sumarea lor se obține un câmp magnetic efectiv total:

$$\hat{H} \approx \hat{H}^{(\text{ef})} \equiv \hat{H}_{\text{int}}^{(\text{ef})} + \hat{H}_{\text{ex}} = -\bar{\mu}_0 g \mu_B (\mathcal{H}_{\text{ef}} + \mathcal{H}) \cdot \sum_{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} \equiv -\bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_{\text{t}} \cdot \sum_{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}. \quad (11.81)$$

unde câmpul magnetic efectiv total (în aproximația câmpului mediu) este: $\mathcal{H}_{\text{t}} = \mathcal{H}_{\text{ef}} + \mathcal{H}$.

Trebuie să se observe că prin utilizarea aproximației câmpului mediu se reduce în mod formal termenul de interacție mutuală (care este bi-liniar în operatorii de spin) printr-un termen suplimentar de cuplaj dipolar între momentele magnetice de spin atomice și un câmp magnetic (adică hamiltonianul aproximativ este liniar în operatorii de spin); în consecință, hamiltonianul total aproximativ $\hat{H}^{(\text{ef})}$ este un hamiltonian de tip para-magnetic (conform modelului Brillouin, prezentat în Capitolul 10). Pentru calculul explicit se observă că toți vectorii sunt orientați pe axa Oz , astfel că în locul exprimării vectoriale se utilizează mărimile scalare corespondente:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &\implies \mathcal{H}_z = \mathcal{H}, \\ \langle \mathbf{S} \rangle &\implies \langle S_z \rangle = \langle S \rangle, \\ \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} &\implies \hat{S}_{\mathbf{n}}^z;\end{aligned}$$

atunci, hamiltonianul în aproximația câmpului mediu se decuplează într-o sumă de hamiltonieni independenți, corespunzători atomilor individuali:

$$\hat{H}^{(\text{ef})} = -\bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t \cdot \sum_{\mathbf{n}} \hat{S}_{\mathbf{n}}^z \equiv \sum_{\mathbf{n}} \hat{H}_{\mathbf{n}}^{(\text{ef})}, \quad (11.82a)$$

unde câmpul magnetic efectiv este

$$\mathcal{H}_t = \mathcal{H} + \mathcal{H}_{\text{ef}} = \mathcal{H} + \lambda M. \quad (11.82b)$$

Datorită decuplării hamiltonianului (în aproximația câmpului mediu), stările proprii ale hamiltonianului efectiv $\hat{H}^{(\text{ef})}$ sunt stările proprii ale setului de operatori de spin asociați atomilor $\{\hat{S}_{\mathbf{n}}^z\}_{\mathbf{n}}$, iar aceste stări sunt caracterizate prin numerele cuantice $\{m\} \equiv \{m_{\mathbf{n}}\}_{\mathbf{n}}$; ca urmare, energiile proprii au expresia

$$E^{(\text{ef})}\{m\} = -\bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t \sum_{\mathbf{n}} m_{\mathbf{n}}, \quad m_{\mathbf{n}} \in \{-S, -S+1, \dots, S-1, S\}, \quad (11.83)$$

adică sunt sume de termeni independenți, corespunzători atomilor.

Suma de stare în aproximația câmpului mediu, se obține în mod formal utilizând modelul Brillouin pentru o rețea ideală para-magnetică, astfel încât se produce factorizarea sumei de stare a sistemului într-un produs de termeni atomici (identici):

$$\begin{aligned} Z(\beta; N, \mathcal{H}) &\approx Z^{(\text{ef})}(\beta; N, \mathcal{H}) = \text{Sp} \left\{ e^{-\beta \hat{H}^{(\text{ef})}} \right\} = \sum_{\{m\}} e^{-\beta E^{(\text{ef})}\{m\}} \\ &= \left(\prod_{\mathbf{n}} \sum_{m_{\mathbf{n}}=-S}^S \right) e^{\beta \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t \sum_{\mathbf{n}} m_{\mathbf{n}}} = \prod_{\mathbf{n}} \left\{ \sum_{m_{\mathbf{n}}=-S}^S e^{\beta \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t m_{\mathbf{n}}} \right\} \\ &= \left[z_{\text{at}}^{(\text{ef})}(\beta; \mathcal{H}_t) \right]^N, \end{aligned} \quad (11.84a)$$

unde suma de stare atomică efectivă este

$$z_{\text{at}}^{(\text{ef})}(\beta; \mathcal{H}_t) = \sum_{m_{\mathbf{n}}=-S}^S e^{\beta \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t m_{\mathbf{n}}}. \quad (11.84b)$$

Suma de stare atomică efectivă se calculează prin reducerea la o progresie geometrică finită, conform următoarelor identități

$$\begin{aligned} \sum_{M=-S}^S e^{\alpha M} &= e^{-\alpha S} \sum_{M'=0}^{2S} e^{\alpha M'} = e^{-\alpha S} \frac{1 - e^{\alpha(2S+1)}}{1 - e^{\alpha}} = \frac{e^{-\alpha(2S+1)/2} - e^{\alpha(2S+1)/2}}{e^{-\alpha/2} - e^{\alpha/2}} \\ &= \frac{\sinh\left(\frac{2S+1}{2}\alpha\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}\alpha\right)}, \end{aligned}$$

astfel încât rezultă

$$z_{\text{at}}^{(\text{ef})}(\beta; \mathcal{H}_t) = \frac{\sinh\left(\frac{2S+1}{2}\beta \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t\right)} = \frac{\sinh\left(\frac{2S+1}{2S}\beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2S}\beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t\right)}, \quad (11.85)$$

unde $m_S = g \mu_B S$, este momentul magnetic atomic maxim.

Pe baza rezultatelor anterioare, exprimate prin relațiile (11.84a) și (11.85), logaritmul sumei de stare (care este egal cu potențialul termodinamic adimensional) are expresia

$$\begin{aligned} \ln Z^{(\text{ef})}(\beta; N, \mathcal{H}) &= N \ln \left[z_{\text{at}}^{(\text{ef})}(\beta; \mathcal{H}_t) \right] \\ &= N \left\{ \ln \left[\sinh\left(\frac{2S+1}{2S}\beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t\right) \right] - \ln \left[\sinh\left(\frac{1}{2S}\beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t\right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (11.86)$$

Ecuția magnetică de stare adică expresia magnetizării, se obține prin derivarea logaritmului sumei de stare, conform relației (11.75a), iar apoi utilizând expresia intensității câmpului magnetic efectiv (11.82a), care arată că $\partial \mathcal{H}_t / \partial \mathcal{H} = 1$; atunci se obțin în mod succesiv egalitățile:

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{\bar{\mu}_0 V \beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}} \approx \frac{1}{\bar{\mu}_0 V \beta} \frac{\partial \ln Z^{(\text{ef})}}{\partial \mathcal{H}} \\ &= \frac{1}{\bar{\mu}_0 V \beta} N \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}_t} \left\{ \ln \left[\sinh \left(\frac{2S+1}{2S} \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t \right) \right] - \ln \left[\sinh \left(\frac{1}{2S} \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t \right) \right] \right\} \frac{\partial \mathcal{H}_t}{\partial \mathcal{H}} \\ &= \frac{n}{\bar{\mu}_0 \beta} \beta m_S \bar{\mu}_0 \left\{ \frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{2S+1}{2S} \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{1}{2S} \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t \right) \right\} \\ &= n m_S B_S(\beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t), \end{aligned} \quad (11.87)$$

unde $B_S(x)$ este *funcția Brillouin*, care a fost introdusă prin relația (10.17), adică aceasta este prin definiție

$$B_S(x) \equiv \frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{1}{2S} x \right).$$

Rezultatele anterioare au următoarele consecințe importante.

- i. funcția Brillouin, conform relațiilor (10.18), are următoarele comportări asimptotice:
 - pentru valori mici ale argumentului este valabilă aproximația

$$B_S(x) \approx \frac{S+1}{3S} x - \frac{(S+1)^4 - 1}{45(2S)^4} x^3 + \dots, \quad x \ll 1,$$

- pentru valori mari ale argumentului funcția Brillouin devine

$$B_S(x) \approx 1, \quad x \gg 1;$$

ii. ecuația magnetică de stare este exprimată printr-un sistem de 2 ecuații cuplate (numite *ecuațiile câmpului mediu*)

$$M = n m_S B_S(\beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t), \quad (11.88a)$$

$$\mathcal{H}_t = \mathcal{H} + \lambda M, \quad (11.88b)$$

unde λ este constanta de câmp molecular, având expresia (11.80b);

iii. ecuațiile câmpului mediu nu pot fi rezolvate decât prin analiză numerică, astfel încât este necesar să se adimensionalizeze mărimile din relațiile (11.88); de aceea, se introduc următoarele mărimi:

- *magnetizarea de saturație*

$$M_0 \equiv n m_S = n \cdot g \mu_B S, \quad (11.89)$$

cu ajutorul căreia se definește *magnetizarea relativă*

$$\sigma \equiv \frac{M}{M_0}, \quad (11.90)$$

câmpul total adimensional

$$x \equiv \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t = \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H} + \beta m_S \bar{\mu}_0 \lambda M \equiv x_0 + \frac{1}{\alpha} \sigma, \quad (11.91)$$

unde mărimile x_0 și α sunt definite prin relațiile

$$x_0 \equiv \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H} = \beta g \mu_B S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}, \quad (11.92a)$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{\beta m_S \bar{\mu}_0 \lambda M_0} = \frac{2}{z \mathcal{J} S^2 \beta}; \quad (11.92b)$$

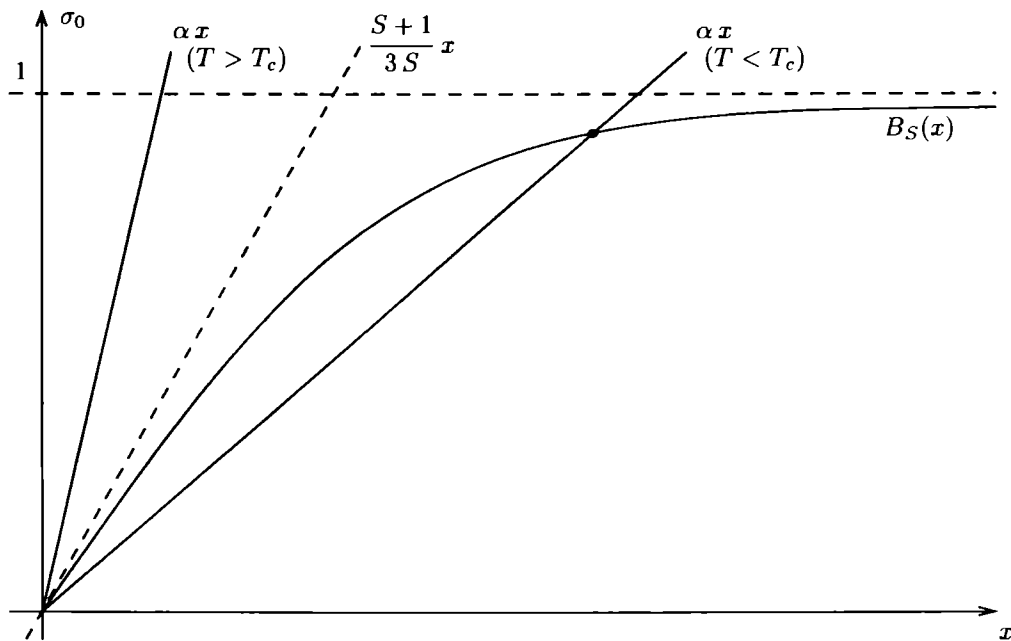


Figura 11.5: Soluțiile grafice pentru ecuația magnetizării spontane; se observă că pentru valori mari ale parametrului α nu există decât soluția banală, dar pentru valori mici ale acestui parametru curbele $B_S(x)$ și αx au 2 intersecții, adică există o soluție nebanală.

atunci ecuațiile câmpului mediu adimensionalizate se pot exprima în forma

$$\sigma = B_S(x) , \quad (11.93a)$$

$$\sigma = \alpha (x - x_0) . \quad (11.93b)$$

În continuare se va discuta în mod calitativ soluția ecuațiilor (11.93) utilizând metoda grafică; astfel se va evidenția că sistemul fero-magnetic efectează o tranziție de fază cu modificarea simetriei, adică tranziția de fază este de specia 2.

Studiul tranziției de fază implică două situații distincte: comportarea sistemului în absența câmpului magnetic extern și comportarea sistemului în prezența unui câmp magnetic; ultima situație este foarte complexă, astfel încât va fi discutată numai situația când există un câmp magnetic slab.

a. Cazul $\mathcal{H} = 0$ (câmp magnetic extern nul): dacă nu există câmp magnetic extern ($\mathcal{H} = 0$) magnetizarea sistemului (dacă este nenulă) este numită *magnetizare spontană*; în aceste condiții, conform definițiilor (11.90) și (11.92a), magnetizarea relativă va fi notată $\sigma = \sigma_0$ (numită magnetizarea spontană relativă), iar câmpul extern adimensional este nul $x_0 = 0$. Atunci, ecuațiile (11.93) devin ecuațiile magnetizării spontane:

$$\sigma_0 = B_S(x) , \quad (11.94a)$$

$$\sigma_0 = \alpha x . \quad (11.94b)$$

Se vor evidenția următoarele caracteristici ale ecuațiilor precedente:

i. În figura 11.5 sunt reprezentate curbele $B_S(x)$ și αx , astfel încât se determină soluția ecuației magnetizării relative în mod grafic (calitativ); astfel, soluțiile ecuației magnetizării spontane sunt date de intersecțiile curbei corespunzătoare funcției Brillouin $B_S(x)$ (care este fixată) cu dreapta αx (care are panta α variabilă, adică se variază temperatura).

ii. Din graficul reprezentat în figura 11.5 se observă că cele două curbe se intersectează la $x = 0$ în orice situație (adică pentru orice valoare a pantei dreptei), ceea ce implică soluția nulă $\sigma_0 = 0$ (adică absența unei magnetizări spontane).

iii. Dacă panta dreptei este mai mare decât panta funcției Brillouin în origine, atunci există numai soluția banală, dar dacă dreapta are panta mică, atunci există o soluție nebanală; ca urmare, condiția de existență a soluției nebanale ($\sigma_0 \neq 0$), care corespunde la o magnetizare spontană, este

$$\alpha < B'_S(0) = \frac{S+1}{3S} \quad \Rightarrow \quad \beta > \frac{3S}{S+1} \frac{2}{zJS^2} \equiv \beta_c,$$

adică pentru temperaturi inferioare unei temperaturi critice T_c

$$T < T_c \equiv \frac{zJS(S+1)}{6k_B}. \quad (11.95)$$

În concluzie, din discuția tipurilor de soluții ale ecuației magnetizării spontane rezultă că există o temperatură critică T_c , astfel încât

– pentru temperaturi coborâte ($T < T_c$) sistemul are o magnetizare spontană (adică $\sigma_0 \neq 0$), ceea ce implică o ordonare a spinilor, altfel spus, în această situație sistemul se află în *faza fero-magnetică*;

– pentru temperaturi ridicate ($T > T_c$) sistemul nu are magnetizare spontană (adică $\sigma_0 = 0$), ceea ce implică absența unei ordonări a spinilor, adică în această situație sistemul se află în *faza para-magnetică*.

Deoarece trecerea sistemului din faza fero-magnetică în faza para-magnetică implică o modificare a simetriei, rezultă că aceasta este o *tranzitie de fază de specia a doua*.

Se observă, de asemenea, că panta dreptei se poate exprima în mod condensat prin utilizarea temperaturii critice: $\alpha = \frac{S+1}{3S} \frac{\beta_c}{\beta}$.

iv. Pentru temperaturi sub-critice, dar în imediata vecinătate a temperaturii critice (adică $T \lesssim T_c$), deoarece dreapta αx are panta puțin mai mică decât panta funcției Brillouin în origine, rezultă că soluția are valori foarte mici ($x \ll 1, \sigma_0 \ll 1$); ca urmare, pentru a determina expresia aproximativă a soluției, se utilizează expresia asimptotică pentru valori mici ale argumentului a funcției Brillouin, iar sistemul de ecuații (11.94) devine

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= B_S(x) \approx \frac{S+1}{3S} x - \frac{(S+1)^4 - 1}{45(2S)^4} x^3 + \dots \\ \sigma_0 &= \alpha x \quad \Rightarrow \quad x = \frac{1}{\alpha} \sigma_0 = \frac{3S}{S+1} \frac{\beta}{\beta_c} \sigma_0; \end{aligned}$$

atunci, prin combinarea celor două ecuații, se obține

$$\sigma_0 \approx \frac{S+1}{3S} \frac{3S}{S+1} \frac{\beta}{\beta_c} \sigma_0 - \frac{(S+1)^4 - 1}{45(2S)^4} \frac{(3S)^3}{(S+1)^3} \left(\frac{\beta}{\beta_c}\right)^3 \sigma_0^3.$$

Prin eliminarea soluției banale (adică se consideră $\sigma \neq 0$) și apoi efectuând simplificările algebrice standard, rezultă următoarea expresie asimptotică a soluției

$$\begin{aligned} 1 &\approx \frac{\beta}{\beta_c} - \frac{3(S^2 + 2S + 2)(S + 2)}{80(S + 1)^3} \left(\frac{\beta}{\beta_c}\right)^3 \sigma_0^2 \\ \Rightarrow \quad \sigma_0 &\approx \sqrt{\frac{80(S + 1)^3}{3(S^2 + 2S + 2)(S + 2)} \left(\frac{\beta}{\beta_c}\right)^3 \left(\frac{\beta}{\beta_c} - 1\right)}, \end{aligned}$$

adică magnetizarea spontană depinde de temperatură conform relației

$$\sigma_0 \sim \sqrt{T_c - T} \quad \Rightarrow \quad M_s = M_0 \sigma_0 \approx C \sqrt{T_c - T}. \quad (11.96)$$

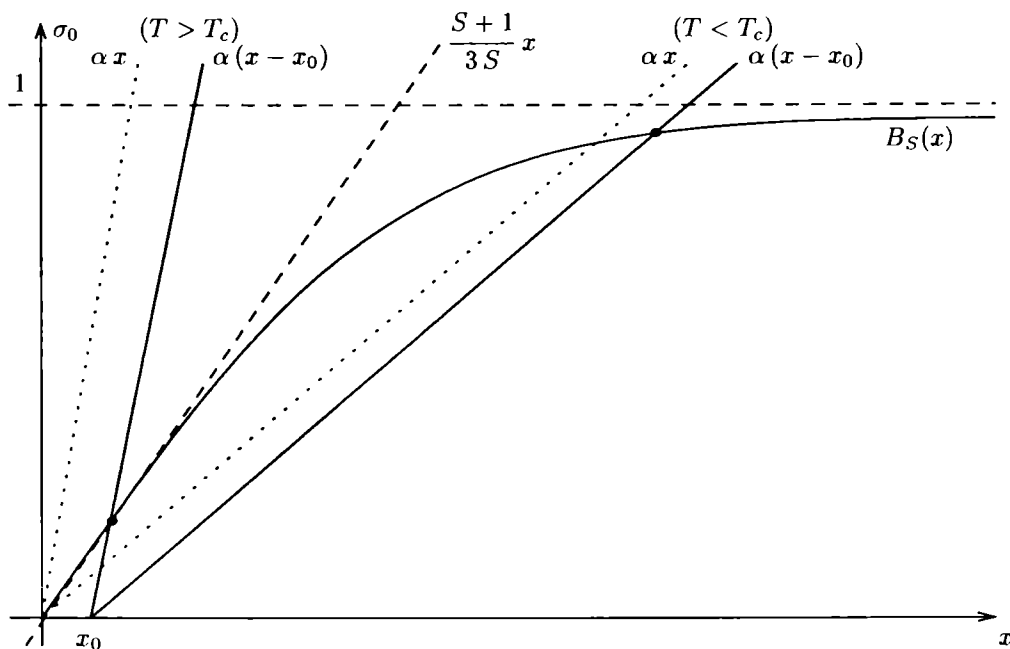


Figura 11.6: Graficele funcțiilor care apar în ecuațiile magnetizării, adică funcția Brillouin $B_S(x)$ și dreapta $y(x) = \alpha(x - x_0)$ (figurate cu linii pline); se observă că, în funcție de valoarea pantei dreptei α , intersecția curbelor corespunde fie la valori mari ($\sigma \lesssim 1$), fie la valori mici ($\sigma \ll 1$). Pentru comparație, s-au figurat cu linii punctate dreptele corespunzătoare cazului când este absent câmpul magnetic extern (trebuie să se remarce că în condiția $x_0 \ll 1$ translațiile acestor drepte sunt foarte mici, dar pentru lizibilitate în figură s-au exagerat aceste translații).

b) Cazul câmpului magnetic slab: este realizată de condiția

$$x_0 \equiv \beta g \mu_B S \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \ll 1.$$

În cazul când există un câmp magnetic extern (adică $x_0 \neq 0$) ecuația magnetizării are soluție nebanală la orice temperatură, ceea ce implică absența unei tranziții de fază.

În figura 11.6 sunt reprezentate graficele funcțiilor care apar în ecuațiile câmpului mediu, adică funcția Brillouin $B_S(x)$ și funcția liniară $y(x) = \alpha(x - x_0)$, iar soluțiile ecuațiilor magnetizării sunt intersecțiile acestor curbe; din graficele specificate rezultă următoarele caracteristici ale soluțiilor:

- dacă temperatura este sub-critică (adică $T < T_c$), atunci dreapta $y(x)$ are panta mică și soluția corespunde la valori mari ale magnetizării ($\sigma \lesssim 1$), adică este quasi-saturație;
- dacă temperatura este supra-critică (adică $T > T_c$), atunci dreapta $y(x)$ are panta mare și soluția corespunde la valori mici ale magnetizării ($\sigma \ll 1$), dacă este valabilă condiția $x_0 \ll 1$.

În continuare se va determina aproximativ soluția ecuației magnetizării (11.93) pentru câmpuri magnetice externe slabe (adică în condiția $x_0 \ll 1$) și când temperatura este supra-critică ($T > T_c$), adică în domeniul de temperaturi când sistemul ar fi în faza para-magnetică dacă nu ar exista câmpul magnetic extern. Deoarece se presupune că variabila $x = x_0 + \sigma/\alpha$ are valori mici, se poate utiliza expresia asimptotică a funcției Brillouin, astfel încât ecuațiile (11.93) devin

$$\sigma = B_S(x) \approx \frac{S+1}{3S} x = \frac{S+1}{3S} \left(x_0 + \frac{\sigma}{\alpha} \right),$$

iar soluția este

$$\sigma \approx \left(1 - \frac{S+1}{3S} \frac{1}{\alpha} \right)^{-1} \cdot \frac{S+1}{3S} x_0. \quad (11.97)$$

Prin explicitare și utilizarea temperaturii critice, termenii soluției precedente se exprimă în forma

$$\frac{S+1}{3S} x_0 = \beta \frac{1}{3} g \mu_B (S+1) \bar{\mu}_0 \mathcal{H} = \frac{\bar{\mu}_0 g \mu_B (S+1)}{3 k_B T} \mathcal{H},$$

$$1 - \frac{S+1}{3S} \frac{1}{\alpha} = 1 - \frac{\beta}{\beta_c} = \frac{T - T_c}{T};$$

atunci, revenind la mărimi cu dimensionalitate fizică, magnetizare sistemului este

$$M = n g \mu_B S \sigma \approx n \frac{\bar{\mu}_0 (g \mu_B)^2 S(S+1)}{3 k_B (T - T_c)} \mathcal{H}. \quad (11.98)$$

Se observă că, la limita câmpurilor slabe, magnetizarea este proporțională cu intensitatea câmpului magnetic extern (adică este de forma $M \approx \chi \mathcal{H}$), astfel încât susceptibilitatea sistemului are expresia (care este numită *legea Curie - Weiss*):

$$\chi = n \frac{\bar{\mu}_0 (g \mu_B)^2 S(S+1)}{3 k_B (T - T_c)} \equiv \frac{K}{T - T_c}, \quad (11.99a)$$

unde K este numită *constantă Curie* și T_c este numită *temperatura Curie - Weiss*, acestea având expresiile

$$K = \frac{\bar{\mu}_0 (g \mu_B)^2 S(S+1)}{3 k_B}, \quad (11.99b)$$

$$T_c = \frac{z \mathcal{J} S(S+1)}{6 k_B}. \quad (11.99c)$$

Se vor evidenția următoarele observații asupra legii Curie - Weiss.

i. Susceptibilitatea sistemului este pozitivă ($\chi > 0$), ceea ce arată că sistemul are o comportare para-magnetică.

ii. În Capitolul 10 s-a discutat modelul Brillouin pentru sisteme para-magnetice ideale (care se pot considera sisteme Curie - Weiss fără interacții de schimb, adică $\mathcal{J} = 0$), rezultând o susceptibilitate de forma $\chi = n K/T$; se observă că expresiile susceptibilităților pentru modelele Brillouin și Curie - Weiss (în domeniul para-magnetic) sunt asemănătoare, iar constantele Curie sunt identice.

iii. Modelul Curie - Weiss implică simplificări și idealizări; pentru modele mai complexe de sisteme fero-magnetice susceptibilitatea are o expresie de tip Curie - Weiss, dar temperatura critică T_c este diferită.

iv. Dacă se consideră domeniul temperaturilor sub-critice ($T < T_c$), adică domeniul fazei fero-magnetice când nu există câmpul magnetic extern, sistemul are o comportare complexă, caracterizată în principal prin proprietățile:

- există o magnetizare spontană ($M_s \neq 0$),

- susceptibilitatea magnetică χ este dependentă de câmpul extern, adică există fenomenul de *histerezys*.

Trebuie însă să se remarce că pentru a explica fenomenul de histerezys, este necesar să se utilizeze un model mai complex (în primul rând să se considere că sistemul este constituit din domenii magnetice).

A. Anti-fero-magnetismul (metoda L. E. F. Néel)

Tratarea este asemănătoare cu metoda P. Weiss utilizată anterior pentru studiul sistemelor fero-magnetice.

În cazul sistemului anti-fero-magnetic cuplajul dintre spini (adică integrala de schimb) are următoarele caracteristici:

i. integrala de schimb este negativă: $J_{n,n'} < 0$;

ii. există 2 sub-rețele (care vor fi notate cu indicii "a" și respectiv "b"), astfel încât

- pe fiecare sub-rețea spini tind să se alinieze paralel (ordonare fero-magnetică a spinilor),

- spinii din sub-rețele diferite tind să se orienteze anti-paralel;

iii. interacția de schimb este apreciabilă numai între vecinii de primele două ordine, iar pentru vecinii de ordine superioare ($n \geq 3$) se vor neglija interacțiile de schimb (adică se va considera integrala de schimb corespunzătoare ca fiind nulă); atunci, integrala de schimb are 2 valori specifice (corespunzător vecinilor de ordinul 1 și de ordinul 2):

$$J_{n,n'} = \begin{cases} -\mathcal{J}_1, & \text{pentru } (n, n') \in \mathcal{V}_I \text{ (spinii sunt pe sub-rețele diferite),} \\ -\mathcal{J}_2, & \text{pentru } (n, n') \in \mathcal{V}_{II} \text{ (spinii sunt pe aceeași sub-rețea),} \end{cases}$$

numărul de vecini de ordinul 1 este $\mathcal{N}_I = z_1$, iar numărul de vecini de ordinul 2 este $\mathcal{N}_{II} = z_2$.

Hamiltonianul sistemului în aproximația câmpului mediu se obține prin particularizarea expresiilor generale (11.71) – (11.73) și implică următoarele operații.

i. Se efectuează separarea în sume corespunzătoare sub-rețelelor pentru cei doi termeni (hamiltonianul de schimb și hamiltonianul de interacție cu câmpul extern):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} &= \frac{-1}{2} \sum_n \sum_{n'(\neq n)}' J_{n,n'} \hat{S}_n \cdot \hat{S}_{n'} \\ &= \frac{1}{2} \sum_n^{(a)} \sum_{n'(\neq n)}^{(a),II} \mathcal{J}_2 \hat{S}_n \cdot \hat{S}_{n'} + \frac{1}{2} \sum_n^{(b)} \sum_{n'(\neq n)}^{(b),II} \mathcal{J}_2 \hat{S}_n \cdot \hat{S}_{n'} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_n^{(a)} \sum_{n'(\neq n)}^{(b),I} \mathcal{J}_1 \hat{S}_n \cdot \hat{S}_{n'} + \frac{1}{2} \sum_n^{(b)} \sum_{n'(\neq n)}^{(a),I} \mathcal{J}_1 \hat{S}_n \cdot \hat{S}_{n'} \\ &= \sum_n^{(a)} \left[\frac{\mathcal{J}_2}{2} \sum_{n'(\neq n)}^{(a),II} \hat{S}_{n'} + \frac{\mathcal{J}_1}{2} \sum_{n'(\neq n)}^{(b),I} \hat{S}_{n'} \right] \cdot \hat{S}_n + \sum_n^{(b)} \left[\frac{\mathcal{J}_2}{2} \sum_{n'(\neq n)}^{(b),II} \hat{S}_{n'} + \frac{\mathcal{J}_1}{2} \sum_{n'(\neq n)}^{(a),I} \hat{S}_{n'} \right] \cdot \hat{S}_n \end{aligned} \quad (11.100)$$

$$\hat{H}_{\text{ex}} = -\bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H} \cdot \sum_n \hat{S}_n = -\bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H} \cdot \left[\sum_n^{(a)} \hat{S}_n + \sum_n^{(b)} \hat{S}_n \right]. \quad (11.101)$$

ii. Se aproximează produsele de operatori de spin prin substituirea unui operator cu media sa, adică: $\hat{S}_n \cdot \hat{S}_{n'} \approx \hat{S}_n \cdot \langle S_{n'} \rangle$; în plus, se face distincție între mediile pe cele două sub-rețele, dar fiecare sub-rețea este omogenă spațial (adică mediile sunt independente de poziția din rețea):

$$\langle S_{n'} \rangle = \begin{cases} \langle S_a \rangle, & \text{pentru } n' \in \mathcal{R}_a, \\ \langle S_b \rangle, & \text{pentru } n' \in \mathcal{R}_b. \end{cases} \quad (11.102)$$

Înlocuirea operatorilor de spin cu media lor semnifică echivalarea interacției mutuale dintre spini prin interacția fiecărui spin cu un câmp mediu al celorlalți spini (acest câmp mediu este specific fiecărei sub-rețele), iar această echivalare este *aproximația de câmp mediu pentru cazul anti-fero-magnetic*; ca urmare, hamiltonianul de schimb (11.101) se aproximează prin hamiltonianul efectiv

$$\hat{H}_{\text{int}} \approx \hat{H}_{\text{int}}^{(\text{ef})} = \sum_n^{(a)} \left[\frac{\mathcal{J}_2}{2} z_2 \langle S_a \rangle + \frac{\mathcal{J}_1}{2} z_1 \langle S_b \rangle \right] \cdot \hat{S}_n + \sum_n^{(b)} \left[\frac{\mathcal{J}_2}{2} z_2 \langle S_b \rangle + \frac{\mathcal{J}_1}{2} z_1 \langle S_a \rangle \right] \cdot \hat{S}_n. \quad (11.103)$$

iii. Conform rezultatelor anterioare, adică utilizând relațiile (11.103) și (11.101), hamiltonianul sistemului anti-fero-magnetic, în aproximația câmpului mediu este:

$$\begin{aligned} \hat{H} &\approx \hat{H}^{(\text{ef})} = \hat{H}_{\text{int}}^{(\text{ef})} + \hat{H}_{\text{ext}} \\ &= -\bar{\mu}_0 g \mu_B \left[\mathcal{H} - \frac{z_2 \mathcal{J}_2}{2 \bar{\mu}_0 g \mu_B} \langle S_a \rangle - \frac{z_1 \mathcal{J}_1}{2 \bar{\mu}_0 g \mu_B} \langle S_b \rangle \right] \cdot \sum_n^{(a)} \hat{S}_n \\ &\quad - \bar{\mu}_0 g \mu_B \left[\mathcal{H} - \frac{z_2 \mathcal{J}_2}{2 \bar{\mu}_0 g \mu_B} \langle S_b \rangle - \frac{z_1 \mathcal{J}_1}{2 \bar{\mu}_0 g \mu_B} \langle S_a \rangle \right] \cdot \sum_n^{(b)} \hat{S}_n. \end{aligned} \quad (11.104)$$

iv. Se introduc câmpurile magnetice moleculare pe sub-rețele

$$\mathcal{H}_{\text{ef}}^{(a)} = -\frac{z_2 \mathcal{J}_2}{2\bar{\mu}_0 g \mu_B} \langle \mathbf{S}_a \rangle - \frac{z_1 \mathcal{J}_1}{2\bar{\mu}_0 g \mu_B} \langle \mathbf{S}_b \rangle, \quad (11.105a)$$

$$\mathcal{H}_{\text{ef}}^{(b)} = -\frac{z_2 \mathcal{J}_2}{2\bar{\mu}_0 g \mu_B} \langle \mathbf{S}_b \rangle - \frac{z_1 \mathcal{J}_1}{2\bar{\mu}_0 g \mu_B} \langle \mathbf{S}_a \rangle; \quad (11.105b)$$

ca urmare, hamiltonianul total este aproximat la forma dipolară (corespunzător unei interacții cu câmpuri magnetice care echivalează interacțiile de schimb inter-spini):

$$\hat{H}^{(\text{ef})} = -\bar{\mu}_0 g \mu_B [\mathcal{H} + \mathcal{H}_{\text{ef}}^{(a)}] \cdot \sum_{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} - \bar{\mu}_0 g \mu_B [\mathcal{H} + \mathcal{H}_{\text{ef}}^{(b)}] \cdot \sum_{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}. \quad (11.106)$$

v. Pe de altă parte, magnetizarea sistemului se exprimă în termeni de medii ale spinilor pe cele două sub-rețele

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \langle \mathcal{M} \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{n}} \langle \mathbf{m}_{\mathbf{n}} \rangle = \frac{g \mu_B}{V} \sum_{\mathbf{n}} \langle \mathbf{S}_{\mathbf{n}} \rangle = \frac{g \mu_B}{V} (N_a \langle \mathbf{S}_a \rangle + N_b \langle \mathbf{S}_b \rangle), \quad (11.107)$$

unde numerele de atoni ale celor două sub-rețele sunt egale $N_a = N_b = N/2$.

Se observă că magnetizarea rețelei se poate exprima ca sumă a magnetizărilor parțiale corespunzătoare celor două sub-rețele

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_a + \mathbf{M}_b, \quad (11.108a)$$

iar aceste magnetizări au expresiile

$$\mathbf{M}_j = g \mu_B \frac{N_j}{V} \langle \mathbf{S}_j \rangle = \frac{n}{2} g \mu_B \langle \mathbf{S}_j \rangle, \quad (j = a, b). \quad (11.108b)$$

Atunci, câmpurile magnetice moleculare se exprimă în termeni de magnetizări ale sub-rețelelor:

$$\mathcal{H}_{\text{ef}}^{(a)} = -\frac{z_2 \mathcal{J}_2}{\bar{\mu}_0 n (g \mu_B)^2} \mathbf{M}_a - \frac{z_1 \mathcal{J}_1}{\bar{\mu}_0 n (g \mu_B)^2} \mathbf{M}_b = -\lambda_2 \mathbf{M}_a - \lambda_1 \mathbf{M}_b, \quad (11.109a)$$

$$\mathcal{H}_{\text{ef}}^{(b)} = -\frac{z_2 \mathcal{J}_2}{\bar{\mu}_0 n (g \mu_B)^2} \mathbf{M}_b - \frac{z_1 \mathcal{J}_1}{\bar{\mu}_0 n (g \mu_B)^2} \mathbf{M}_a = -\lambda_2 \mathbf{M}_b - \lambda_1 \mathbf{M}_a, \quad (11.109b)$$

unde λ_1 și λ_2 sunt *constantele de câmpuri moleculare ale sub-rețelelor*, având expresiile

$$\lambda_l = \frac{z_l \mathcal{J}_l}{\bar{\mu}_0 n (g \mu_B)^2}, \quad (l = 1, 2). \quad (11.109c)$$

vi. Este convenabil să se introducă intensitățile câmpurilor magnetice efective totale ale celor două sub-rețele, prin relațiile

$$\mathcal{H}_t^{(a)} = \mathcal{H} + \mathcal{H}_{\text{ef}}^{(a)} = \mathcal{H} - \lambda_2 \mathbf{M}_a - \lambda_1 \mathbf{M}_b, \quad (11.110a)$$

$$\mathcal{H}_t^{(b)} = \mathcal{H} + \mathcal{H}_{\text{ef}}^{(b)} = \mathcal{H} - \lambda_2 \mathbf{M}_b - \lambda_1 \mathbf{M}_a; \quad (11.110b)$$

ca urmare, expresia hamiltonianului total în aproximația câmpului mediu (11.106), se exprimă în mod condensat:

$$\hat{H}^{(\text{ef})} = -\bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t^{(a)} \cdot \sum_{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}} - \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t^{(b)} \cdot \sum_{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{n}}. \quad (11.111)$$

vii. Se alege axa Oz să fie orientată pe direcția câmpului magnetic extern (adică $\mathcal{H} \parallel Oz$), iar în plus se consideră ipoteza de maximă simplitate: *magnetizările celor două sub-rețele sunt paralele cu direcția câmpului extern*: $\mathbf{M}_a \parallel \mathbf{M}_b \parallel Oz$; atunci, se proiectează toate mărimile vectoriale pe direcția axei Oz , iar hamiltonianul total al sistemului devine

$$\hat{H} \approx \hat{H}^{(\text{ef})} = -\bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t^{(a)} \sum_{\mathbf{n}} \hat{S}_{\mathbf{n}}^{(z)} - \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t^{(b)} \sum_{\mathbf{n}} \hat{S}_{\mathbf{n}}^{(z)}. \quad (11.112)$$

Conform expresiei (11.112) stările proprii ale energiei sistemului sunt stările proprii ale setului de operatori de spin $\{\hat{S}_{\mathbf{n}}^{(z)}\}_{\mathbf{n}}$, iar aceste stări sunt caracterizate prin setul de numere cuantice $\{m\} \equiv \{m_{\mathbf{n}}\}_{\mathbf{n}}$; ca urmare energiile proprii (în aproximația câmpului mediu) sunt

$$\begin{aligned} E^{(\text{ef})}\{m\} &= -\bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t^{(a)} \sum_{\mathbf{n}}^{(a)} m_{\mathbf{n}} - \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t^{(b)} \sum_{\mathbf{n}}^{(b)} m_{\mathbf{n}} \\ &\equiv \sum_{j=a,b} (-\bar{\mu}_0 g \mu_B) \mathcal{H}_t^{(j)} \sum_{\mathbf{n}}^{(j)} m_{\mathbf{n}}, \end{aligned} \quad (11.113)$$

unde fiecare număr cuantic poate avea una dintre valorile $m_{\mathbf{n}} \in \{-S, -S+1, \dots, S-1, S\}$ (adică $2S+1$ valori). Se observă, de asemenea, că fiecare energie proprie a sistemului $E^{(\text{ef})}\{m\}$ este o sumă de termeni independenți, corespunzători atomilor, adică prin aproximația câmpului mediu sistemul este echivalent cu 2 sub-rețele ideale.

Suma de stare a sistemului, în aproximația câmpului mediu, se calculează considerând că sistemul se aproximează cu o rețea ideală (constituită din 2 sub-rețele ideale); ca urmare suma de stare se factorizează într-un produs de termeni atomici (sunt 2 tipuri de termeni, corespunzători celor două sub-rețele):

$$\begin{aligned} Z(\beta; N, \mathcal{H}) &\approx Z^{(\text{ef})}(\beta; N, \mathcal{H}) = \text{Sp} \left\{ e^{-\beta \hat{H}^{(\text{ef})}} \right\} = \sum_{\{m\}} e^{-\beta E^{(\text{ef})}\{m\}} \\ &= \left[\prod_{j=a,b} \prod_{\mathbf{n}}^{(j)} \sum_{m_{\mathbf{n}}=-S}^S \right] e^{\sum_{j=a,b} \sum_{\mathbf{n}}^{(j)} \beta \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t^{(j)} m_{\mathbf{n}}} \\ &= \prod_{j=a,b} \prod_{\mathbf{n}}^{(j)} \left\{ \sum_{m_{\mathbf{n}}=-S}^S e^{\beta \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t^{(j)} m_{\mathbf{n}}} \right\} \\ &= \prod_{j=a,b} \left[z_{\text{at}}^{(j)}(\beta, \mathcal{H}_t^{(j)}) \right]^{N_j} = \left[z_{\text{at}}^{(a)}(\beta, \mathcal{H}_t^{(a)}) \cdot z_{\text{at}}^{(b)}(\beta, \mathcal{H}_t^{(b)}) \right]^{N/2}, \end{aligned} \quad (11.114)$$

unde s-a utilizat faptul că rețelele au un număr egal de spini atomici: $N_a = N_b = N/2$.

Sumele de stare atomice (corespunzătoare fiecărei sub-rețele) se calculează la fel ca la modelul Brillouin (pentru sisteme para-magnetice), respectiv ca la modelul Weiss (pentru sisteme fero-magnetice)²⁹; atunci rezultă

$$z_{\text{at}}^{(j)}(\beta, \mathcal{H}_t^{(j)}) = \sum_{m=-S}^S e^{\beta \bar{\mu}_0 g \mu_B \mathcal{H}_t^{(j)} m} = \frac{\sinh\left(\frac{2S+1}{2S} \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(j)}\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2S} \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(j)}\right)}, \quad (11.115)$$

unde $m_S = g \mu_B S$, este momentul magnetic atomic maxim.

Atunci, logaritmul sumei de stare (care este egal cu potențialul termodinamic adimensionalizat) este

$$\ln Z(\beta; N, \mathcal{H}) = \frac{N}{2} \left\{ \ln \left[z_{\text{at}}^{(a)}(\beta, \mathcal{H}_t^{(a)}) \right] + \ln \left[z_{\text{at}}^{(b)}(\beta, \mathcal{H}_t^{(b)}) \right] \right\}, \quad (11.116a)$$

unde termenii corespunzători sub-rețelor au expresiile

$$\ln \left[z_{\text{at}}^{(j)}(\beta, \mathcal{H}_t^{(j)}) \right] = \ln \left[\sinh\left(\frac{2S+1}{2S} \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(j)}\right) \right] - \ln \left[\sinh\left(\frac{1}{2S} \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(j)}\right) \right]. \quad (11.116b)$$

²⁹Pentru deducerea expresiei sumei de stare atomice se procedează la fel ca la deducerea expresiei (11.85).

Ecuțiile magnetice de stare se obțin pe baza următoarelor observații.

i. Operatorii proiecțiilor momentelor magnetice dipolare ale sub-rețelelor au expresiile

$$\hat{\mathcal{M}}_j^{(z)} = \sum_{\mathbf{n}}^{(j)} \hat{\mathbf{m}}_{\mathbf{n}}^{(z)}, \quad \hat{\mathbf{m}}_{\mathbf{n}}^{(z)} = g \mu_B \hat{S}_{\mathbf{n}}^{(z)}, \quad (j = a, b). \quad (11.117)$$

ii. Hamiltonianul efectiv al sistemului (în aproximația câmpului mediu) se exprimă în mod condensat în forma

$$\hat{H}^{(ef)} = - \sum_{j=a,b} \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(j)} \sum_{\mathbf{n}}^{(j)} g \mu_B \hat{S}_{\mathbf{n}}^{(z)} = - \sum_{j=a,b} \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(j)} \cdot \hat{\mathcal{M}}_j^{(z)}. \quad (11.118)$$

iii. Magnetizarea pe o sub-rețea se obține prin derivarea logaritmului sumei de stare atomice corespunzătoare acelei sub-rețele în raport cu câmpul magnetic efectiv total pe acea sub-rețea, conform următoarelor egalități

$$\begin{aligned} M_j &= \frac{1}{V} \langle \mathcal{M}_j^{(z)} \rangle = \frac{1}{VZ} \text{Sp} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \hat{\mathcal{M}}_j^{(z)} \right\} \\ &= \frac{1}{VZ^{(ef)}} \text{Sp} \left\{ e^{-\beta \sum_{i=a,b} \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(i)} \hat{\mathcal{M}}_i^{(z)}} \hat{\mathcal{M}}_j^{(z)} \right\} \\ &= \frac{1}{VZ^{(ef)} \bar{\mu}_0 \beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}_t^{(j)}} \text{Sp} \left\{ e^{-\beta \sum_{i=a,b} \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(i)} \hat{\mathcal{M}}_i^{(z)}} \right\} \\ &= \frac{1}{V \bar{\mu}_0 \beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}_t^{(j)}} \ln Z^{(ef)} \\ &= \frac{1}{V \bar{\mu}_0 \beta} \frac{N}{2} \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}_t^{(j)}} \ln \left[z_{\text{at}}^{(j)}(\beta, \mathcal{H}_t^{(j)}) \right]. \end{aligned} \quad (11.119)$$

Atunci, utilizând expresiile (11.116) ale sumei de stare, iar apoi efectuând derivarea, se obține

$$M_j = \frac{n}{2 \bar{\mu}_0 \beta} \beta m_S \bar{\mu}_0 \left\{ \frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{2S+1}{2S} \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(j)} \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{1}{2S} \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(j)} \right) \right\},$$

adică, în mod explicit

$$M_a = \frac{n}{2} m_S B_S(\beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(a)}), \quad (11.120a)$$

$$M_b = \frac{n}{2} m_S B_S(\beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(b)}). \quad (11.120b)$$

unde $B_S(x)$ este funcția Brillouin, definită prin relația (10.17).

iv. Pentru rezolvarea calitativă (prin metode grafice) a ecuațiilor magnetizării este convenabil să se adimensionalizeze relațiile (11.120) și (11.109); ca urmare, se introduc următoarele mărimi:

magnetizarea de saturație (care va fi utilizată ca etalon pentru magnetizare)

$$M_0 \equiv \frac{n}{2} m_S = \frac{n}{2} g \mu_B S, \quad (11.121)$$

- magnetizările relative pe cele două sub-rețele

$$\sigma_j \equiv \frac{M_j}{M_0}, \quad (j = a, b); \quad (11.122)$$

- intensitatea câmpului magnetic total adimensional pe fiecare sub-rețea [pentru concizia exprimării se va utiliza următoarea indiciere: $(j, l = a, b; l \neq j)$]

$$\begin{aligned} x_j &\equiv \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}_t^{(j)} = \beta m_S \bar{\mu}_0 (\mathcal{H} - \lambda_2 M_j - \lambda_1 M_l) \\ &= \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H} - \beta m_S \bar{\mu}_0 \lambda_2 M_0 \sigma_j - \beta m_S \bar{\mu}_0 \lambda_1 M_0 \sigma_l, \end{aligned} \quad (11.123)$$

în expresia precedentă se introduc (în mod similar cazului fero-magnetic) intensitatea adițională a câmpului magnetic extern (x_0) și temperaturile caracteristice sub-rețelelor (β_1 și β_2)

$$x_0 = \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}, \quad (11.124a)$$

$$\beta_j = \frac{1}{\lambda_j \bar{\mu}_0 m_S S M_0} = \frac{2}{z_l \mathcal{J}_j S^2}, \quad (j = a, b), \quad (11.124b)$$

[pentru ultima expresie a parametrului β_j s-au utilizat definițiile constantelor de câmp molecular (11.109c) și ale magnetizării de saturație (11.121)]; cu ajutorul notațiilor anterioare mărimile x_j se scriu în mod condensat astfel

$$x_j = x_0 - \frac{\beta}{\beta_2} \sigma_j - \frac{\beta}{\beta_1} \sigma_l, \quad (j, l = a, b; l \neq j). \quad (11.125)$$

În final, ecuațiile magnetizărilor (11.120), împreună cu expresiile câmpurilor magnetice adiționale (11.125) au următoarea formă explicită

$$\sigma_a = B_S(x_a), \quad (11.126a)$$

$$\sigma_b = B_S(x_b); \quad (11.126b)$$

$$x_a = x_0 - \frac{\beta}{\beta_2} \sigma_a - \frac{\beta}{\beta_1} \sigma_b, \quad (11.126c)$$

$$x_b = x_0 - \frac{\beta}{\beta_2} \sigma_b - \frac{\beta}{\beta_1} \sigma_a. \quad (11.126d)$$

Trebuie să se evidențieze că ecuațiile (11.126) nu pot fi rezolvate exact în mod analitic; de aceea se vor discuta soluțiile calitative (utilizând metode grafice) pentru cazul când este absent câmpul magnetic extern, rezultând o tranziție de fază și apoi aproximațiile asimptotice ale acestor soluții când există un câmp magnetic slab.

1. Studiul tranziției de fază în absența câmpului magnetic: când se consideră $\mathcal{H} = 0$, rezultă $x_0 = 0$, iar magnetizările sub-rețelelor sunt *magnetizări spontane*: $\sigma_j = \sigma_j^0$ ($j = a, b$); în aceste condiții ecuațiile magnetizării (11.126) devin

$$\sigma_a^0 = B_S(x_a^0), \quad (11.127a)$$

$$\sigma_b^0 = B_S(x_b^0); \quad (11.127b)$$

$$x_a^0 = -\frac{\beta}{\beta_2} \sigma_a^0 - \frac{\beta}{\beta_1} \sigma_b^0, \quad (11.127c)$$

$$x_b^0 = -\frac{\beta}{\beta_2} \sigma_b^0 - \frac{\beta}{\beta_1} \sigma_a^0. \quad (11.127d)$$

Se observă că ecuațiile sunt simetrice, astfel încât există 2 tipuri de soluții:

- soluție simetrică: $\sigma_a^0 = \sigma_b^0$ și $x_a^0 = x_b^0$;
- soluție anti-simetrică: $\sigma_a^0 = -\sigma_b^0$ și $x_a^0 = -x_b^0$.

a. Soluția simetrică implică următoarele notații concise:

$$\begin{cases} \sigma_a^0 = \sigma_b^0 \equiv \sigma' , \\ x_a^0 = x_b^0 \equiv x' ; \end{cases}$$

atunci, ecuațiile (11.127) se reduc la forma

$$\begin{aligned} \sigma' &= B_S(x'), \\ x' &= -\beta \left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} \right) \sigma' \implies \sigma' = -\frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} \frac{x'}{\beta} \equiv -\frac{\beta_s}{\beta} x'. \end{aligned}$$

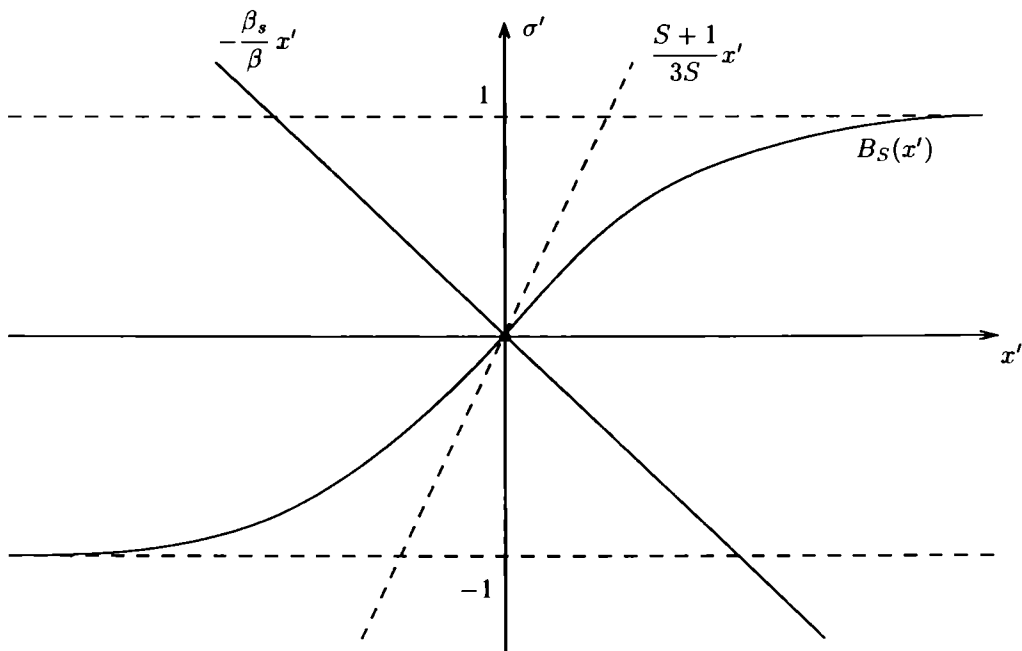


Figura 11.7: Graficele funcției Brillouin $B_S(x')$ și a dreptei cu pantă negativă $y(x')$; se observă că cele două curbe au o intersecție în originea axelor, ceea ce implică soluția banală.

În figura 11.7 este reprezentat graficul funcției Brillouin $B_S(x')$ împreună cu graficul dreptei $y(x') = -(\beta_s/\beta)x'$; se observă că dreapta $y(x')$ trece prin originea axelor și are panta negativă, astfel încât intersecția celor două curbe este în origine, ceea ce reprezintă soluția banală: $\sigma' = 0$, adică *soluția simetrică implică absența unei magnetizări spontane*. Rezultatul se interpretează în sensul că alinierea paralelă a spinilor din cele două sub-rețele nu produce o magnetizare spontană.

b. Soluția anti-simetrică implică următoarele notații concise:

$$\begin{cases} \sigma_a^0 = -\sigma_b^0 \equiv \sigma'' , \\ x_a^0 = -x_b^0 \equiv x'' : \end{cases}$$

atunci, ecuațiile (11.127) se reduc la forma

$$\begin{aligned} \sigma'' &= B_S(x'') , \\ x'' &= \beta \left(\frac{1}{\beta_1} - \frac{1}{\beta_2} \right) \sigma'' \implies \sigma'' = \frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_2 - \beta_1} \frac{x''}{\beta} \equiv \frac{\beta_a}{\beta} x'' . \end{aligned}$$

În figura 11.8 este reprezentat graficul funcției Brillouin $B_S(x'')$ împreună cu graficul dreptei $y(x'') = (\beta_a/\beta)x''$: din acest grafic se observă că pentru existența unei soluții nebanale (care implică o magnetizare spontană nenulă) este necesar ca panta dreptei să fie *pozitivă și mică* (mai exact să fie mai mică decât panta funcției Brillouin în origine), ceea ce conduce la condițiile

$$0 < \frac{\beta_a}{\beta} < B'_S(0) = \frac{S+1}{3S} .$$

Pe de altă parte, pe baza definițiilor (11.124b), parametrul β_a are următoarea expresie explicită:

$$\beta_a = \frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_2 - \beta_1} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_1} - \frac{1}{\beta_2}} = \frac{2}{S^2(z_1 \mathcal{J}_1 - z_2 \mathcal{J}_2)} . \quad (11.128)$$

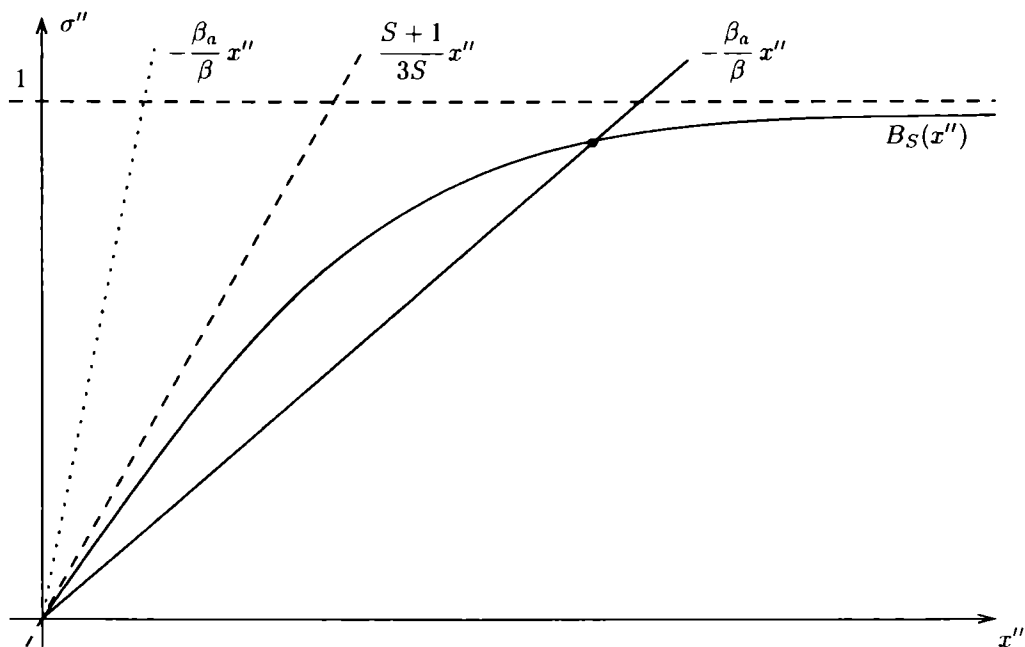


Figura 11.8: Graficele funcției Brillouin $B_S(x'')$ și a dreptei $y(x'')$, care este considerată în două situații: cu linie punctată este reprezentată o dreaptă cu panta mai mare decât cea a funcției Brillouin în origine, iar cu linie plină o dreaptă cu o pantă mai mică decât a funcției Brillouin în origine; se observă că dacă dreapta are panta mică, atunci cele două curbe au o intersecție corespunzătoare unei valori finite a magnetizării spontane.

Pe baza observațiilor specificate anterior rezultă următoarele condiții fizice necesare pentru ca sistemul să aibă o magnetizare spontană pe sub-rețele:

1. parametrul β_a să fie pozitiv

$$\beta_a > 0 \implies z_1 \mathcal{J}_1 > z_2 \mathcal{J}_2,$$

ceea ce implică un cuplaj puternic între vecinii de ordinul 1 (care sunt pe sub-rețele diferite) față de cuplajul cu vecinii de ordinul 2 (care sunt pe aceeași sub-rețea); ca urmare, este favorizată energetic ordonarea anti-paralelă între spinii din sub-rețele diferite;

2. temperatura trebuie să fie suficient de mică, astfel încât să fie satisfăcută inegalitatea

$$\frac{\beta_a}{\beta} < \frac{S+1}{3S} \implies k_B T < \frac{S+1}{3S} \frac{1}{\beta_a} = \frac{S(S+1)}{6} (z_1 \mathcal{J}_1 - z_2 \mathcal{J}_2),$$

adică temperatura să fie mai mică decât o valoare caracteristică T_N

$$T < T_N \equiv \frac{S(S+1)}{6 k_B} (z_1 \mathcal{J}_1 - z_2 \mathcal{J}_2), \quad (11.129)$$

care este numită *temperatura Néel*.

Rezultatele obținute anterior conduc la următoarea interpretare:

- la temperaturi inferioare temperaturii Néel ($T < T_N$) sistemul se află într-o *fază ordonată*, în care sub-rețelele au magnetizări egale și opuse ($\sigma_a^0 = -\sigma_b^0$), aceasta fiind *faza anti-fero-magnetică*;

- la temperaturi superioare temperaturii Néel ($T > T_N$) *nu există magnetizări spontane* pe sub-rețele, adică sistemul se află într-o *fază neordonată* (aceasta este o fază paramagnetică);

- la temperatura Néel ($T = T_N$) și în absența câmpului magnetic extern ($\mathcal{H} = 0$) tranziția de fază implică o modificare a simetriei intrinseci a sistemului, adică este o *tranziție de fază de specie secundă*.

Dacă se consideră temperaturi inferioare, dar foarte apropiate de temperatura Néel ($T \lesssim T_N$), atunci din figura 11.8 se observă că soluția corespunde la valori foarte mici ale magnetizării (adică $\sigma'' \ll 1$); atunci, se poate determina dependența de temperatură a magnetizării astfel:

i. ecuația magnetizării se poate scrie în forma

$$\sigma'' = B_S(x'') = B_S\left(\frac{\beta}{\beta_a} \sigma''\right),$$

ii. funcția Brillouin la valori mici ale argumentului are expresia asimptotică

$$B_S(x) \approx \frac{S+1}{3S} x \left(1 - \frac{2S^2 + 2S + 1}{30S^2} x^2\right), \quad (\text{pentru } x \ll 1);$$

iii. parametrul β_a are expresia explicită

$$\beta_a = \frac{S+1}{3S} \frac{1}{k_B T_N} \implies \frac{\beta}{\beta_a} = \frac{3S}{S+1} \frac{T_N}{T}.$$

Atunci ecuația magnetizării unei sub-rețele are forma aproximativă

$$\sigma'' \approx \frac{S+1}{3S} \frac{\beta}{\beta_a} \sigma'' \left[1 - \frac{2S^2 + 2S + 1}{30S^2} \left(\frac{\beta}{\beta_a} \sigma''\right)^2\right],$$

care are următoarea soluție nebanală

$$\sigma'' \approx \frac{\beta_a}{\beta} \sqrt{\frac{30S^2}{2S^2 + 2S + 1} \left(1 - \frac{3S}{S+1} \frac{\beta_a}{\beta}\right)},$$

de unde rezultă că magnetizarea spontană a unei sub-rețele are expresia

$$\begin{aligned} M_a = -M_b &\approx \frac{n}{2} g \mu_B S \cdot \frac{S+1}{3S} \frac{T_N}{T} \sqrt{\frac{30S^2}{2S^2 + 2S + 1} \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)} \\ &\sim \sqrt{T_N - T}. \end{aligned} \quad (11.130)$$

2. Comportarea la câmpuri magnetice slabe în domeniul para-magnetic implică realizarea condițiilor $x_0 \equiv \beta m_S \bar{\mu}_0 \mathcal{H} \ll 1$ și $T > T_N$ (aceasta înseamnă temperaturi mari și intensități mici ale câmpului magnetic extern); atunci parametrii adimensionali corespunzători câmpurilor efective totale pe sub-rețele sunt mici ($x_j \ll 1$, $j = a, b$) și funcția Brillouin

se poate aproxima cu $B_S(x) \approx \frac{S+1}{3S} x$.

Cu aproximațiile precedente, ecuațiile magnetizărilor relative ale sub-rețelilor (11.126) se scriu în forma

$$\sigma_a \approx \frac{S+1}{3S} x_a = \frac{S+1}{3S} \left(x_0 - \frac{\beta}{\beta_2} \sigma_b - \frac{\beta}{\beta_1} \sigma_a\right), \quad (11.131a)$$

$$\sigma_b \approx \frac{S+1}{3S} x_b = \frac{S+1}{3S} \left(x_0 - \frac{\beta}{\beta_2} \sigma_a - \frac{\beta}{\beta_1} \sigma_b\right); \quad (11.131b)$$

magnetizarea sistemului este egală cu suma magnetizărilor sub-rețelilor

$$M = M_a + M_b = (\sigma_a + \sigma_b) M_0 \equiv \sigma M_0, \quad (11.132)$$

unde $\sigma = \sigma_a + \sigma_b$ este *magnetizarea relativă totală*.

Atunci, adunând expresiile (11.131) se obține următoarea ecuație a magnetizării

$$\sigma \approx \frac{S+1}{3S} \left[2x_0 - \beta \left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2}\right) \sigma\right],$$

care are soluția

$$\sigma \approx \frac{2x_0}{\frac{3S}{S+1} + \beta \left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} \right)}. \quad (11.133)$$

Revenind la exprimarea prin mărimi cu dimensionalitate fizică, magnetizarea totală (la câmpuri magnetice slabe și la temperaturi mari) este

$$\begin{aligned} M &\approx \frac{n}{2} g \mu_B S \frac{2 \beta g \mu_B S \bar{\mu}_0 \mathcal{H}}{\frac{3S}{S+1} + \beta \frac{S^2}{2} (z_1 \mathcal{J}_1 + z_2 \mathcal{J}_2)} \\ &= \frac{n \bar{\mu}_0 (g \mu_B)^2 S(S+1)}{3 k_B \left[T + \frac{S(S+1)}{6 k_B} (z_1 \mathcal{J}_1 + z_2 \mathcal{J}_2) \right]} \mathcal{H}; \end{aligned} \quad (11.134)$$

deoarece magnetizarea este proporțională cu intensitatea câmpului magnetic extern (rezultat valabil numai pentru câmpuri magnetice slabe), susceptibilitatea magnetică este definită prin relația: $M \approx \chi \mathcal{H}$, astfel încât *susceptibilitatea para-magnetică* a sistemului este de forma *legii Néel*

$$\chi = \frac{nK}{T + \Theta}, \quad (11.135a)$$

unde *constanta Curie* K și temperatura caracteristică Θ au expresiile

$$K = \frac{\bar{\mu}_0 (g \mu_B)^2 S(S+1)}{3 k_B}, \quad (11.135b)$$

$$\Theta = \frac{S(S+1)}{6 k_B} (z_1 \mathcal{J}_1 + z_2 \mathcal{J}_2). \quad (11.135c)$$

În concluzie, se va face comparația între susceptibilitățile modelului Brillouin (para-magnet ideal), modelului Weiss (fero-magnet în domeniul para) și modelului Néel (anti-fero-magnet în domeniul para), care au următoarele expresii

$$\chi^{\text{ideal}} = \frac{nK}{T} \quad (\text{Brillouin}),$$

$$\chi^{\text{fero}} = \frac{nK}{T - T_c} \quad (\text{Weiss}),$$

$$\chi^{\text{a-f}} = \frac{nK}{T + \Theta} \quad (\text{Néel}).$$

Relativ la expresiile precedente sunt importante următoarele observații:

- i. constanta Curie K are aceeași expresie pentru toate cele 3 modele,
- ii. există diferențe între numitorii celor 3 tipuri de susceptibilități,
- iii. există deosebiri formale între susceptibilitățile para-magnetice ale modelelor Weiss (fero-magnetic) și Néel (anti-fero-magnetic):

- temperatura critică fero-magnetică T_c corespunde opusului temperaturii caracteristice anti-fero-magnetice $T_c \rightarrow -\Theta$,
- temperatura caracteristică anti-fero-magnetică Θ este *diferită* de temperatura Néel ($\Theta \neq T_N$).

Prin metode asemănătoare cu cele utilizate în cadrul modelului Néel se poate obține comportarea fero-magnetică a unei rețele complexe, constituită din 2 sub-rețele care au însă magnetizări inegale și opuse.

Trebuie să se menționeze că *metoda câmpului mediu* este o tehnică de aproximație, care se poate aplica la sisteme foarte diferite (din punct de vedere fizic) față de sistemele care posedă forme de magnetism ordonat; de exemplu, se pot concepe modele de tip *gaz - rețea*, care simulează un sistem de tip gaz cu interacții mutuale, iar prin utilizarea aproximației de tip câmp mediu se obține o comportare de tip van der Waals.

De asemenea, se poate extinde metoda câmpului mediu la sisteme de tip gaz veritabil (când micro-sistemele au grade de libertate translaționale și există interacții mutuale slabe între micro-sisteme), dar pentru a obține rezultate corecte este necesar să se generalizeze această metodă; deoarece formalismul matematic este mai complex se va omite prezentarea acestor generalizări.

Capitolul 12

Modele Ising

12.1 Generalități

Modelele Ising sunt o clasă de sisteme de tip rețea, iar micro-sistemele aflate în nodurile rețelei respective sunt de tip spini care au stări discrete. Caracteristic tuturor modelelor Ising sunt interacțiile dintre micro-sistemele aflate în nodurile rețelei; astfel există două tipuri de interacții:

- interacții mutuale dintre spini (în general se consideră numai interacțiile vecinilor apropiați – de ordinul 1 sau de primele două ordine);
- interacțiile dintre spini și un câmp extern.

Conform precizărilor anterioare, se observă că modelele Ising sunt în mod obligatoriu sisteme neideale (deși se poate considera situația când se anulează câmpul extern, totuși interacțiile mutuale dintre spini sunt esențiale).

În sens strict modelele Ising implică 2 stări de spin, dar există generalizări în care spinii pot avea mai multe stări discrete; de asemenea rețeaua de spini poate avea diferite geometrii, fiind astfel posibile rețele 1-dimensionale, 2-dimensionale sau 3-dimensionale.

Pentru modelul Ising 1-dimensional se poate determina prin metode simple o soluție exactă¹; de asemenea, pentru modelul Ising 2-dimensional se poate determina o soluție exactă prin mai multe metode, dar oricare dintre aceste metode implică raționamente foarte complicate². În cazul 3-dimensional nu este cunoscută o soluție analitică, deși au fost făcute eforturi matematice considerabile pentru a rezolva această problemă.

Modelele Ising au o importanță deosebită pentru mecanica statistică deoarece modelele Ising uni- și bi-dimensionale sunt printre foarte puținele modele de sisteme neideale (cu interacții mutuale) care admit soluție exactă; ca urmare, acestea pot fi utilizate ca aproximații pentru sisteme care efectuează tranziții de fază³.

Trebuie de asemenea să se remarce că modelele Ising au fost inițial imaginate ca aproximații pentru sisteme fero-magnetice: în acest caz interacția mutuală dintre micro-sisteme este o interacție de schimb, iar câmpul extern este un câmp magnetic.

Este remarcabil că modelele Ising pot descrie o clasă mai largă de sisteme (nu numai sisteme fero-magnetice), care implică micro-sisteme cu 2 stări; astfel se pot simula cu ajutorul modelelor Ising următoarele tipuri de sisteme:

- modelul “gaz – rețea” care este un model artificial pentru gazele neideale, care conduce la o presiune de tip van der Waals,
- modele pentru aliaje binare.

¹Soluția unui model Ising implică determinarea analitică a sumei de stare și a ecuațiilor termodinamice de stare corespunzătoare. În secțiunea următoare se va prezenta varianta de demonstrare bazată pe metoda matricii de transfer, care implică o rețea ciclică.

²Datorită complexității și lungimii calculelor, se va omite prezentarea deducerii soluției pentru modelul 2-dimensional.

³În cazul 1-dimensional nu există tranziții de fază, dar în cazul 2-dimensional soluția analitică evidențiază o discontinuitate a capacității calorice, ceea ce implică o tranziție de fază.

12.2 Modelul Ising uni-dimensional

A. Definiții și rezultate generale

Modelul sistemului Ising uni-dimensional este definit în modul următor:

i. se consideră o rețea 1-dimensională constituită dintr-un lanț de N micro-sisteme (se va nota poziția din rețea prin indicele j , ($j = 1, \dots, N$);

ii. fiecare micro-sistem poate avea numai 2 stări (analog unui spin cuantic corespunzător numărului cuantic $S = 1/2$), iar stările micro-sistemului aflat în poziția " j " sunt indicate prin numărul $\sigma_j = \pm 1$, ($j = 1, \dots, N$);

iii. pentru a simplifica operațiile ulterioare de determinare a sumei de stare, se consideră că rețeaua satisface *condiții de periodicitate*: $\sigma_{N+j} = \sigma_j$, care se realizează din punct de vedere fizic dacă rețeaua are o geometrie circulară, după cum este ilustrat calitativ în figura 12.1 (s-au reprezentat convențional stările micro-sistemelor ca stări de spin, astfel că pentru $\sigma_j = +1$ spinul din poziția " j " este reprezentat în sus, iar pentru $\sigma_j = -1$ spinul din poziția " j " este reprezentat în jos)⁴;

iv. starea micro-scopică (dinamică) a rețelei Ising este determinată prin cunoașterea stărilor tuturor micro-sistemelor, adică prin cunoașterea setului de "numere de spin" (numită *configurație de spini*) $\{\sigma\} \equiv \{\sigma_1, \dots, \sigma_N\}$; se observă că numărul total de configurații de spin posibile (adică de stări dinamice distincte) este $\mathcal{N}_c = 2^N$;

v. micro-sistemele au două tipuri de interacții:

– *interne* (interacții mutuale între micro-sistemele rețelei), care sunt de tipul "interacțiilor de schimb"⁵ și se produc numai între vecini de ordinul 1; atunci, energia de interacție între micro-sistemele din pozițiile " j " și " $j + 1$ " este $\epsilon_{j,j+1}^{\text{int}} = -J \sigma_j \sigma_{j+1}$, mărimea J fiind numită *integrala de schimb* (este considerată independentă de poziția din rețea) și este o mărime *pozitivă*: $J > 0$;

– *externe* (interacții între fiecare micro-sistem al rețelei și un câmp extern), care sunt analoge cu interacțiile dipolare magnetice; atunci, dacă micro-sistemul din poziția " j " are o mărime de tip componentă a momentului dipolar $\mathbf{m}_j = \mu_B \sigma_j$ (proporțională cu numărul caracteristic stării σ_j), iar câmpul extern este \mathcal{B} , atunci energia externă a micro-sistemului este $\epsilon_j^{\text{ext}} = -\mathbf{m}_j \mathcal{B} = \mu_B \mathcal{B} \sigma_j \equiv -\mathfrak{H} \sigma_j$, unde s-a notat $\mathfrak{H} \equiv \mu_B \mathcal{B}$, pentru a avea o exprimare concisă⁶.

Pe baza specificărilor anterioare, energia sistemului Ising aflat în configurația $\{\sigma\}$ este

$$E\{\sigma\} = - \sum_{j=1}^N J \sigma_j \sigma_{j+1} - \sum_{j=1}^N \mathfrak{H} \sigma_j . \quad (12.1a)$$

Pentru operații ulterioare, care implică evaluarea sumei de stare, este convenabil să se rescrie energia unei configurații în forma unei sume după perechi de "spini" vecini:

$$\begin{aligned} E\{\sigma\} &= -J (\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \dots + \sigma_{N-1} \sigma_N + \sigma_N \sigma_1) - \mathfrak{H} (\sigma_1 + \dots + \sigma_N) \\ &= -J (\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \dots + \sigma_{N-1} \sigma_N + \sigma_N \sigma_1) \\ &\quad - \frac{\mathfrak{H}}{2} [(\sigma_1 + \sigma_2) + (\sigma_2 + \sigma_3) + \dots + (\sigma_{N-1} + \sigma_N) + (\sigma_N + \sigma_1)] \\ &= - \sum_{j=1}^N \left[J \sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{\mathfrak{H}}{2} (\sigma_j + \sigma_{j+1}) \right] . \end{aligned} \quad (12.1b)$$

Suma de stare a sistemului Ising se calculează în formalismul canonic (fiind dependentă parametric de "câmpul extern" \mathfrak{H}), prin sumarea peste toate configurațiile sistemului a

⁴Trebuie să se remarce, pe de o parte, că la limita termodinamică rezultatele (ecuațiile de stare) nu trebuie să depindă de caracteristicile explicite ale condițiilor la limită; pe de altă parte, este posibil să se rezolve statistic (adică să se calculeze expresia sumei de stare) pentru un model Ising uni-dimensional cu condiții la limită neperiodice, dar în acest ultim caz operațiile matematice sunt mai complexe.

⁵Interacțiile de schimb sunt interacții între spini magnetici și sunt responsabile de fenomene de magnetism ordonat, cum este fero-magnetismul și anti-fero-magnetismul.

⁶Trebuie să se observe că deși mărimile care definesc energia sistemului au notații și denumiri de tip magnetic, totuși există situații modelate prin sisteme Ising, dar în care natura fizică a fenomenelor și a mărimilor să fie fără nici o legătură cu fenomenele magnetice.

exponențialei canonice⁷

$$Z(\beta; \mathfrak{H}, N) = \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta E\{\sigma\}} = \sum_{\{\sigma\}} e^{\sum_{j=1}^N [J \sigma_j \sigma_{j+1} + (\mathfrak{H}/2)(\sigma_j + \sigma_{j+1})]}, \quad (12.2)$$

iar potențialul termodinamic (funcția Massieu) este egal cu logaritmul sumei de stare (la limita termodinamică):

$$\frac{\Psi}{k_B} \stackrel{\text{LT}}{=} \ln Z. \quad (12.3)$$

Ecuțiile de stare (forma generală) se determină prin operații de derivare ale logaritmului sumei de stare.

Astfel, *energia internă* este egală cu energia medie (la limita termodinamică), fiind deci egală cu derivata logaritmului sumei de stare în raport cu parametrul intensiv termic (entropic)

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta E\{\sigma\}} E\{\sigma\} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi}{k_B}. \end{aligned} \quad (12.4)$$

Momentul dipolar total este suma momentelor dipolare ale micro-sistemelor, în starea $\{\sigma\}$ având expresia

$$\mathcal{M} = \sum_{j=1}^N m_j = \mu_B \sum_{j=1}^N \sigma_j.$$

Atunci, *momentul dipolar total mediu* se obține în mod analog energiei medii:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M} \rangle &= \mu_B \left\langle \sum_{j=1}^N \sigma_j \right\rangle = \mu_B \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta J \sum_{j=1}^N \sigma_j \sigma_{j+1} + \beta \mathfrak{H} \sum_{j=1}^N \sigma_j} \sum_{j=1}^N \sigma_j \\ &= \mu_B \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{H}} \sum_{\{\sigma\}} e^{-\beta E\{\sigma\}} = \mu_B \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial \mathfrak{H}}, \end{aligned}$$

adică

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \frac{\mu_B}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{H}} \ln Z = \frac{\mu_B}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{H}} \frac{\Psi}{k_B}. \quad (12.5)$$

B. Evaluarea sumei de stare (metoda matricii de transfer)

Pe baza expresiei generale (12.3) se poate calcula în mod explicit suma de stare; există mai multe metode pentru evaluarea acestei sume de stare, dar cea mai simplă este *metoda matricii de transfer*, datorată lui H. A. Krammers și G. Wannier, care va fi utilizată în acest capitol.

Astfel, se va scrie suma de stare în forma următoare

$$\begin{aligned} Z(\beta; \mathfrak{H}, N) &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{\sum_{j=1}^N [J \sigma_j \sigma_{j+1} + (\mathfrak{H}/2)(\sigma_j + \sigma_{j+1})]} \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{[\beta J \sigma_1 \sigma_2 + (\mathfrak{H}/2)(\sigma_1 + \sigma_2)]} \dots e^{[\beta J \sigma_N \sigma_1 + (\mathfrak{H}/2)(\sigma_N + \sigma_1)]}. \end{aligned}$$

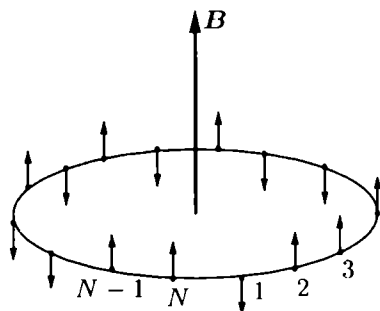


Figura 12.1: Geometria modelului Ising uni-dimensional cu condiții periodice.

⁷Trebuie să se remarce că pentru suma de stare a modelului Ising cu condiții la limită periodică, numărul de micro-sisteme N este un *parametru constant*, deoarece nu se pot adăuga sau extrage micro-sisteme din rețea fără să se modifice în mod esențial energia (partea internă), precum și condițiile la limită.

Matricea de transfer este o matrice de ordinul 2 ale cărei elemente de matrice sunt

$$P_{\sigma\sigma'} \stackrel{\text{def}}{=} e^{\beta J \sigma \sigma' + (\hbar/2)(\sigma + \sigma')}, \quad (\sigma, \sigma' = \pm 1), \quad (12.6a)$$

adică matricea de transfer are forma explicită următoare:

$$\check{P} = \begin{bmatrix} P_{++} & P_{+-} \\ P_{-+} & P_{--} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{\beta J + \beta \hbar} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J - \beta \hbar} \end{bmatrix}. \quad (12.6b)$$

Utilizând definiția precedentă a matricii de transfer, suma de stare se scrie ca o urmă matriceală:

$$Z = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N = \pm 1} P_{\sigma_1 \sigma_2} \cdots P_{\sigma_N \sigma_1} = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} (\check{P}^N)_{\sigma_1 \sigma_1} = \text{tr} \{ \check{P}^N \}. \quad (12.7)$$

Deoarece matricea de transfer \check{P} este simetrică, există o matrice unitară de ordinul 2, notată \check{S} , care este diagonalizantă pentru matricea de transfer:

$$\check{P} \longrightarrow \check{P}_0 = \check{S} \cdot \check{P} \cdot \check{S}^{-1} = \begin{bmatrix} \lambda_+ & 0 \\ 0 & \lambda_- \end{bmatrix}, \quad (12.8a)$$

unde λ_{\pm} sunt cele 2 valori proprii ale matricii de transfer (se consideră că $\lambda_+ > \lambda_-$).

Conform definiției diagonalizante, se obțin următoarele consecințe directe:

- matricea \check{P}_0 fiind diagonală, rezultă că puterea acestei matrici este de asemenea o matrice diagonală

$$\check{P}_0^N = \begin{bmatrix} \lambda_+^N & 0 \\ 0 & \lambda_-^N \end{bmatrix}; \quad (12.8b)$$

- matricea de transfer inițială \check{P} , se exprimă cu ajutorul matricii diagonalizate \check{P}_0 , prin inversarea relației (12.8a)

$$\check{P} = \check{S}^{-1} \cdot \check{P}_0 \cdot \check{S}. \quad (12.8c)$$

Pe baza transformării diagonalizante, suma de stare - exprimată cu ajutorul matricii de transfer (12.7) - se scrie în forma

$$Z = \text{tr} \{ \check{P}^N \} = \text{tr} \{ \check{S}^{-1} \cdot \check{P}_0 \cdot \check{S} \cdot \check{S}^{-1} \cdot \check{P}_0 \cdot \check{S} \cdots \check{S}^{-1} \cdot \check{P}_0 \cdot \check{S} \} = \text{tr} \{ \check{P}_0^N \} = \lambda_+^N + \lambda_-^N. \quad (12.9)$$

adică se reduce calculul sumei de stare la determinarea valorilor proprii ale matricii de transfer.

Valorile proprii ale matricii de transfer sunt soluțiile ecuației caracteristice:

$$\det | \check{P} - \lambda \check{I} | = 0; \quad (12.10)$$

pe de altă parte, utilizând forma explicită a matricii de transfer (12.6), se obține:

$$\begin{aligned} \det | \check{P} - \lambda \check{I} | &= \begin{vmatrix} e^{\beta(J+\hbar)} - \lambda & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-\hbar)} - \lambda \end{vmatrix} \\ &= [e^{\beta(J+\hbar)} - \lambda] [e^{\beta(J-\hbar)} - \lambda] - e^{-2\beta J} \\ &= \lambda^2 - [e^{\beta(J+\hbar)} + e^{\beta(J-\hbar)}] \lambda + (e^{2\beta J} - e^{-2\beta J}) \\ &= \lambda^2 - 2\lambda e^{\beta J} \cosh(\beta \hbar) + 2 \sinh(2\beta J), \end{aligned} \quad (12.11)$$

astfel încât ecuația caracteristică este o ecuație algebrică de ordinul 2, iar valorile proprii sunt:

$$\begin{aligned} \lambda_{\pm} &= e^{\beta J} \cosh(\beta \hbar) \pm \sqrt{e^{2\beta J} \cosh^2(\beta \hbar) - 2 \sinh(2\beta J)} \\ &= e^{\beta J} \left\{ \cosh(\beta \hbar) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta \hbar) - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right\}. \end{aligned} \quad (12.12)$$

Atunci suma de stare, conform relației (12.9), se poate scrie în forma

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N = \lambda_+^N \left\{ 1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right\},$$

iar logaritmul acestei sume de stare devine

$$\ln Z = N \ln(\lambda_+) + \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right]. \quad (12.13)$$

Prin efectuarea limitei termodinamice pentru logaritmul sumei de stare se obține potențialul termodinamic (funcția Massieu):

$$\begin{aligned} \frac{\Psi}{k_B} \stackrel{\text{LT}}{=} \ln Z &= N \lim_{N' \rightarrow \infty} \frac{\ln Z'}{N'} = N \lim_{N' \rightarrow \infty} \left\{ \ln \lambda_+ + \frac{1}{N'} \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^{N'} \right] \right\} \\ &= N \ln \lambda_+ + N \lim_{N' \rightarrow \infty} \frac{1}{N'} \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^{N'} \right]; \end{aligned}$$

deoarece $\lambda_- < \lambda_+$, ultima limită este nulă, astfel încât potențialul termodinamic este determinat numai de valoarea proprie mai mare a matricii de transfer

$$\begin{aligned} \frac{\Psi}{k_B} &= N \ln(\lambda_+) = N \ln \left\{ e^{\beta J} \left[\cosh(\beta \mathfrak{H}) + \sqrt{\cosh^2(\beta \mathfrak{H}) - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right] \right\} \\ &= N \left\{ \beta J + \ln \left[\cosh(\beta \mathfrak{H}) + \sqrt{\cosh^2(\beta \mathfrak{H}) - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (12.14)$$

C. Ecuațiile termodinamice de stare se obțin prin derivarea potențialului termodinamic în raport cu parametrii termic β și magnetic \mathfrak{H} .

Ecuația magnetică de stare (ecuația momentului dipolar magnetic la limita termodinamică), conform relației (12.5):

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M} \rangle &= \frac{\mu_B}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{H}} \frac{\Psi}{k_B} = \frac{\mu_B}{\beta} N \frac{\partial}{\partial \mathfrak{H}} \ln \left[\cosh(\beta \mathfrak{H}) + \sqrt{\cosh^2(\beta \mathfrak{H}) - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)} \right] \\ &= \frac{\mu_B}{\beta} N \cdot \beta \frac{\sinh(\beta \mathfrak{H}) + \frac{2 \sinh(\beta \mathfrak{H}) \cdot \cosh(\beta \mathfrak{H})}{2 \sqrt{\cosh^2(\beta \mathfrak{H}) - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}}}{\cosh(\beta \mathfrak{H}) + \sqrt{\cosh^2(\beta \mathfrak{H}) - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}}, \end{aligned}$$

adică, după simplificări algebrice simple, rezultă

$$\langle \mathcal{M} \rangle = N \mu_B \frac{\sinh(\beta \mathfrak{H})}{\sqrt{\cosh^2(\beta \mathfrak{H}) - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}}. \quad (12.15)$$

Se vor menționa cele mai importante consecințe ale rezultatului precedent.

i. La valoare nulă a câmpului magnetic extern ($B = 0$, ceea ce implică $\mathfrak{H} = 0$), momentul dipolar magnetic mediu este nul

$$\langle \mathcal{M} \rangle \Big|_{\mathfrak{H}=0} = 0 \quad \forall T, \quad (12.16)$$

ceea ce implică *absența magnetizării spontane*.

ii. Momentul dipolar magnetic mediu la câmpuri slabe (adică la o valoare mică a parametrului \mathfrak{H}) se obține prin dezvoltarea Taylor în ordinul 1

$$\langle \mathcal{M} \rangle \Big|_{\mathfrak{H} \approx 0} \approx \langle \mathcal{M} \rangle \Big|_{\mathfrak{H}=0} + \frac{\partial}{\partial \mathfrak{H}} \langle \mathcal{M} \rangle \Big|_{\mathfrak{H}=0} \cdot \mathfrak{H} = \frac{\partial}{\partial \mathfrak{H}} \langle \mathcal{M} \rangle \Big|_{\mathfrak{H}=0} \cdot \mathfrak{H},$$

deoarece termenul de ordinul 0 este nul, conform relației (12.16); efectuând derivarea expres-

siei (12.15) a momentului magnetic dipolar mediu, la limita parametrului \mathfrak{H} nul, rezultă

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{H}} \langle \mathcal{M} \rangle \Big|_{\mathfrak{H}=0} &= N \mu_B \left\{ \frac{\beta \cosh(\beta \mathfrak{H})}{\sqrt{\cosh^2(\beta \mathfrak{H}) - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}} \right. \\ &\quad \left. - \sinh(\beta \mathfrak{H}) \frac{2 \beta \cosh(\beta \mathfrak{H}) \sinh(\beta \mathfrak{H})}{2 [\cosh^2(\beta \mathfrak{H}) - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)]^{3/2}} \right\} \Big|_{\mathfrak{H}=0} \\ &= N \mu_B \beta \frac{1}{\sqrt{1 - 2 e^{-2\beta J} \sinh(2\beta J)}} \\ &= N \mu_B \beta \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-2\beta J} (e^{2\beta J} - e^{-2\beta J})}} = N \mu_B \beta e^{2\beta J} . \end{aligned}$$

Pe baza rezultatului anterior și explicitând intensitatea câmpului magnetic $\mathfrak{H} = \mu_B B$, se obține următoarea expresie a magnetizării per particulă (care este definită ca raportul dintre momentul magnetic dipolar mediu și numărul de micro-sisteme) la limita câmpurilor magnetice slabe:

$$M \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\langle \mathcal{M} \rangle}{N} \underset{\mathfrak{H} \approx 0}{\approx} \mu_B \beta e^{2\beta J} \cdot \mu_B B = \mu_B^2 \beta e^{2\beta J} B ;$$

susceptibilitatea magnetică per particulă se definește ca raportul dintre magnetizarea per particulă și intensitatea câmpului magnetic la limita câmpului slab (când magnetizarea este proporțională cu câmpul), adică $M \approx \bar{\chi} B$, astfel că rezultă:

$$\bar{\chi} = \mu_B^2 \beta e^{2\beta J} = \frac{\mu_B^2}{k_B T} e^{2J/(k_B T)} . \quad (12.17)$$

În figura 12.2 este reprezentat graficul calitativ al susceptibilității magnetice pentru modelul Ising 1-dimensional ca funcție de temperatură; se observă că această susceptibilitate este divergentă la limita temperaturii nule și nu există discontinuități, astfel că modelul Ising 1-dimensional *nu prezintă tranziții de fază*.

Ecuția calorică de stare este complexă, dar în absența câmpului extern ($B = 0$, adică $\mathfrak{H} = 0$) se produc simplificări mari; astfel din expresia (12.12), valoarea proprie mare a matricii de transfer devine, la limita câmpului extern nul:

$$\begin{aligned} \lambda_+^0 &= e^{\beta J} \cosh(\beta \mathfrak{H}) + \sqrt{e^{2\beta J} \cosh^2(\beta \mathfrak{H}) - 2 \sinh(2\beta J)} \Big|_{\mathfrak{H}=0} \\ &= e^{\beta J} + \sqrt{e^{2\beta J} - 2 \sinh(2\beta J)} = e^{\beta J} + \sqrt{e^{2\beta J} - (e^{2\beta J} - e^{-2\beta J})} \\ &= 2 \cosh(\beta J) . \end{aligned} \quad (12.18)$$

Potențialul termodinamic (la limita câmpului extern nul) se obține prin particularizarea relației (12.14)

$$\frac{\Psi}{k_B} = N \ln \lambda_+^0 = N \ln [2 \cosh(\beta J)] , \quad (12.19)$$

rezultat identic cu cel pentru sistemul 2-nivele (când se neglijează restul gradelor de libertate ale micro-sistemelor).

În consecință, ecuația calorică de stare, conform relației generale (12.4), este

$$\mathcal{U}_0 = - \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi}{k_B} = -N J \tanh(\beta J) , \quad (12.20)$$

iar capacitatea calorică este de tip Schottky

$$C_0 = -k_B \beta^2 \frac{\partial \mathcal{U}_0}{\partial \beta} = N k_B \left[\frac{\beta J}{\cosh(\beta J)} \right]^2 \quad (12.21)$$

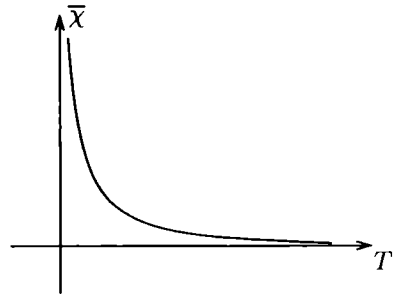


Figura 12.2: Dependența de temperatură a susceptibilității.

Partea III

Anexe

Anexa A

Complemente matematice

În această anexă a cursului se prezintă principalele proprietăți ale celor mai importante integrale și formule de aproximare utilizate în mecanica statistică. Trebuie să se remarce faptul că în cazurile când se prezintă integrale care sunt studiate la cursul de matematică, atunci proprietățile acestor integrale sunt date fără demonstrație, dar când se prezintă subiecte care probabil nu sunt incluse în programa de matematică, atunci demonstrațiile necesare sunt făcute prin metodele cele mai simple, însă fără rigurozitate. În situațiile când subiectul tratat necesită utilizarea unor noțiuni de matematică superioară, care ar necesita explicații și demonstrații complexe, atunci se enunță numai definiții, fără demonstrație.

A.1 Integrale euleriene

Integrala euleriană de prima specie (care mai este numită, de asemenea, *integrala Beta Euler*) este integrala reală dependentă de 2 parametri pozitivi $a > 0$ și $b > 0$, definită prin relația

$$B(a, b) \equiv \int_0^1 dx x^{a-1} (1-x)^{b-1} . \quad (\text{A.1})$$

Integrala euleriană de specia a doua (care mai este numită, de asemenea, *integrala Gamma Euler*) este integrala dependentă de un parametru a (care nu poate avea valori egale cu întregi negativi), definită prin relația

$$\Gamma(a) \equiv \int_0^\infty dx x^{a-1} e^{-x} . \quad (\text{A.2})$$

Sunt importante următoarele proprietăți ale acestor integrale:

i. relația de recurență

$$\Gamma(a+1) = a \Gamma(a) ;$$

ii. valori remarcabile

$$\Gamma(1) = 1 , \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} ;$$

iii. exprimarea factorialului

$$\Gamma(n+1) = n! , \quad (n \in \mathbb{N}) ,$$

relație care permite generalizarea factorialului (datorită acestei relații funcția Gamma Euler mai este numită *funcția factorial*);

iv. funcția Beta Euler se exprimă cu ajutorul funcției Gamma Euler prin relația

$$B(a, b) = \frac{\Gamma(a) \Gamma(b)}{\Gamma(a+b)} .$$

A.2 Integrale gaussiene

A.2.1 Integrale gaussiene 1-dimensionale (Poisson)

Integrala Poisson este integrala dependentă de un parametru α (care poate fi un număr complex, dar având partea reală pozitivă), definită prin relația

$$I(\alpha) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (\Re(\alpha) > 0). \quad (\text{A.3})$$

Integrala Poisson traslatată este integrala dependentă de doi parametri α (care poate fi un număr complex, dar având partea reală pozitivă) și β (care poate fi un număr complex arbitrar), definită prin relația

$$J(\alpha, \beta) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2 + \beta x} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\beta^2/(4\alpha)}, \quad (\Re(\alpha) > 0). \quad (\text{A.4})$$

Demonstrație: Se transformă expresia exponentului astfel încât să se formeze un pătrat perfect

$$-\alpha x^2 + \beta x = -\alpha \left(x^2 - 2 \frac{\beta}{2\alpha} x + \frac{\beta^2}{4\alpha^2} \right) + \frac{\beta^2}{4\alpha} = -\alpha \left(x - \frac{\beta}{2\alpha} \right)^2 + \frac{\beta^2}{4\alpha};$$

atunci, după extragerea factorului constant în fața integralei, apoi schimbarea de variabilă $x \rightarrow y = x - \beta/(2\alpha)$, se obține o integrală Poisson simplă, adică

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2 + \beta x} = e^{\beta^2/(4\alpha)} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha (x - \beta/(2\alpha))^2} = e^{\beta^2/(4\alpha)} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\alpha y^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\beta^2/(4\alpha)}. \quad \square$$

Integrala Poisson generalizată este integrala reală dependentă de parametrul pozitiv α și de indicele întreg n

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} x^n = \begin{cases} 0, & \text{pentru } n = \text{impar}, \\ \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \alpha^{-\frac{n+1}{2}}, & \text{pentru } n = \text{par}. \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Demonstrație:

- Când n este un număr impar integrala este nulă, pentru că domeniul de integrare este simetric și integrandul este o funcție impară.
- Când n este un număr par, integrandul fiind o funcție pară, integrala se poate efectua numai pe porțiunea pozitivă a axei reale, apoi se face schimbarea de variabilă $x \rightarrow y = \alpha x^2$, iar integrala rezultantă este o integrală euleriană de a doua specie

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} x^n = 2 \int_0^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} x^n = 2 \frac{1}{2\alpha^{\frac{n+1}{2}}} \int_0^{\infty} dy y^{\frac{n-1}{2}} e^{-y} = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\alpha^{\frac{n+1}{2}}}. \quad \square$$

A.2.2 Integrale gaussiene n-dimensionale

Pentru definirea condensată a integralelor gaussiene este convenabil să se introducă notații vectoriale-matriciale n -dimensionale:

- \vec{x} este un vector coloană: $\vec{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$;
- \overleftarrow{x} este un vector linie (acesta este considerat vectorul transpus matriceal al vectorului coloană \vec{x}): $\overleftarrow{x} = (x_1, \dots, x_n)$;
- $\check{\alpha}$ este o matrice pătratică de ordinul n : $\check{\alpha} = [\alpha_{ij}]_{i,j=1,\dots,n}$;
- elementul diferențial n -dimensional: $d^n \vec{x} = dx_1 \dots dx_n$;
- produsul scalar dintre un vector linie și un vector coloană este comutativ și are expresia:

$$\overleftarrow{x} \cdot \vec{y} = \overleftarrow{y} \cdot \vec{x} = \sum_{i=1}^n x_i y_i;$$

vi. produsul scalar dintre doi vectori și o matrice este:

$$\vec{x} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{y} = \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} x_i y_j.$$

Dacă $\check{\alpha} = [\alpha_{ij}]_{i,j=1,\dots,n}$ este o matrice pătratică, simetrică și nesingulară (adică $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ și $\det |\check{\alpha}| \neq 0$), atunci se definesc integrala gaussiană simplă $I_n(\check{\alpha})$ (dependentă de matricea specificată anterior $\check{\alpha}$) și integrala gaussiană traslatată $J_n(\check{\alpha}, \vec{\gamma})$ (dependentă de matricea $\check{\alpha}$ și de un vector $\vec{\gamma}$), care au relațiile de definiție și care dau următoarele rezultate¹:

$$\begin{aligned} I_n(\check{\alpha}) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} x_i x_j} && \stackrel{\text{not}}{=} \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{x} e^{-\frac{1}{2} \vec{x} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{x}} \\ &= \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det |\check{\alpha}|}}, \end{aligned} \quad (\text{A.6a})$$

$$\begin{aligned} J_n(\check{\alpha}, \vec{\gamma}) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \gamma_i x_i} && \stackrel{\text{not}}{=} \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{x} e^{-\frac{1}{2} \vec{x} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{x} + \vec{\gamma} \cdot \vec{x}} \\ &= \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det |\check{\alpha}|}} e^{\frac{1}{2} \vec{\gamma} \cdot \check{\alpha}^{-1} \cdot \vec{\gamma}}. \end{aligned} \quad (\text{A.6b})$$

Demonstrație:

Matricea $\check{\alpha}$ fiind simetrică, există o transformare realizată de matricea ortogonală \check{R} care diagonalizează matricea $\check{\alpha}$; atunci matricea \check{R} are următoarele proprietăți.

i. Transformarea de coordonate se scrie în forma: $\vec{x} = \check{R} \cdot \vec{y}$, de unde rezultă următoarele consecințe:

- vectorul transpus este: $\vec{x} = (\check{R} \cdot \vec{y})^T = \vec{y} \cdot \check{R}^T$,
- elementul diferențial devine: $d^n \vec{x} = \frac{\partial(x_1, \dots, x_n)}{\partial(y_1, \dots, y_n)} d^n \vec{y} = (\det |\check{R}|) d^n \vec{y}$,
- exponentul caracteristic al integralelor gaussiene devine:

$$\vec{x} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{x} = \vec{y} \cdot \check{R}^T \cdot \check{\alpha} \cdot \check{R} \cdot \vec{y} = \vec{y} \cdot \check{\alpha}^0 \cdot \vec{y},$$

unde $\check{\alpha}^0 = \check{R}^T \cdot \check{\alpha} \cdot \check{R}$ este matricea diagonalizată.

ii. Condiția de diagonalizare a matricii $\check{\alpha}$ prin transformarea liniară efectuată de matricea \check{R} implică faptul că transformata acestei matrici $\check{\alpha}^0$ este o *matrice diagonală*, adică elementele sale de matrice sunt de forma $\alpha_{ij}^0 = \alpha_i^0 \delta_{ij}$; atunci, rezultă următoarele consecințe:

- determinantul matricii diagonalizate este, pe de o parte produsul elementelor diagonale (singurele nenule) $\det |\check{\alpha}^0| = \prod_{i=1}^n \alpha_i^0$, iar pe de altă parte, conform definiției acestei matrici, se poate scrie $\det |\check{\alpha}^0| = \det |(\check{R}^T \cdot \check{\alpha} \cdot \check{R})| = (\det |\check{R}|)^2 \cdot \det |\check{\alpha}|$;
- exponentul caracteristic devine o sumă de termeni pătratici

$$\vec{x} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{x} = \vec{y} \cdot \check{\alpha}^0 \cdot \vec{y} = \sum_{i=1}^n \alpha_i^0 y_i^2.$$

Cu ajutorul observațiilor precedente integrala gaussiană simplă se decuplează în integrale independente, care sunt integrale Poisson

$$\begin{aligned} I_n(\check{\alpha}) &= \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{x} e^{-\frac{1}{2} \vec{x} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{x}} = \det |\check{R}| \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{y} e^{-\frac{1}{2} \vec{y} \cdot \check{\alpha}^0 \cdot \vec{y}} \\ &= \det |\check{R}| \int_{-\infty}^{\infty} dy_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dy_n e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \alpha_i^0 y_i^2} = \det |\check{R}| \prod_{i=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} dy_i e^{-\frac{1}{2} \alpha_i^0 y_i^2} \\ &= \det |\check{R}| \prod_{i=1}^n \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha_i^0}} = \det |\check{R}| \frac{(2\pi)^{n/2}}{\sqrt{\prod_{i=1}^n \alpha_i^0}}; \end{aligned}$$

¹Rezultatele utilizate în această demonstrație se bazează pe teoreme generale ale algebrei liniare.

dar, conform rezultatelor anterioare, radicalul din numitorul ultimei expresii este determinantul matricii diagonalizate, astfel că rezultă direct egalitatea cerută

$$I_n(\check{\alpha}) = \det |\check{\mathcal{R}}| \frac{(2\pi)^{n/2}}{\sqrt{\prod_i^{1,n} \alpha_i^0}} = \det |\check{\mathcal{R}}| \frac{(2\pi)^{n/2}}{\det |\check{\mathcal{R}}| \sqrt{\det |\check{\alpha}|}} = \frac{(2\pi)^{n/2}}{\sqrt{\det |\check{\alpha}|}}.$$

Pentru integrala gaussiană traslatată se exprimă exponentul în forma

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \check{x} \cdot \check{\alpha} \cdot \check{x} + \check{\gamma} \cdot \check{x} &= -\frac{1}{2} [\check{x} \cdot \check{\alpha} \cdot \check{x} - \check{\gamma} \cdot \check{x} - \check{\gamma} \cdot \check{x}] \\ &= -\frac{1}{2} [(\check{x} - \check{\gamma} \cdot \check{\alpha}^{-1}) \cdot \check{\alpha} \cdot (\check{x} - \check{\alpha}^{-1} \cdot \check{\gamma}) - \check{\gamma} \cdot \check{\alpha}^{-1} \cdot \check{\gamma}]; \end{aligned}$$

apoi se înlocuiește exponentul cu forma precedentă, se extrage termenul constant în fața integralei, se efectuează schimbarea de variabile $\check{x} \rightarrow \check{y} = \check{x} - \check{\alpha}^{-1} \cdot \check{\gamma}$ (se observă că prin această schimbare de variabile domeniul de integrare rămâne \mathbb{R}^n , iar elementul infinitesimal pentru noile variabile este $d^n \check{y} = d^n \check{x}$), iar în final integrala rămasă este o integrală gaussiană simplă

$$\begin{aligned} J_n(\check{\alpha}, \check{\gamma}) &= \int_{\mathbb{R}^n} d^n \check{x} e^{-\frac{1}{2} \check{x} \cdot \check{\alpha} \cdot \check{x} + \check{\gamma} \cdot \check{x}} \\ &= \int_{\mathbb{R}^n} d^n \check{x} e^{-\frac{1}{2} (\check{x} - \check{\gamma} \cdot \check{\alpha}^{-1}) \cdot \check{\alpha} \cdot (\check{x} - \check{\alpha}^{-1} \cdot \check{\gamma})} e^{\frac{1}{2} \check{\gamma} \cdot \check{\alpha}^{-1} \cdot \check{\gamma}} \\ &= e^{\frac{1}{2} \check{\gamma} \cdot \check{\alpha}^{-1} \cdot \check{\gamma}} \int_{\mathbb{R}^n} d^n \check{x} e^{-\frac{1}{2} \check{x} \cdot \check{\alpha} \cdot \check{x}} = e^{\frac{1}{2} \check{\gamma} \cdot \check{\alpha}^{-1} \cdot \check{\gamma}} I_n(\check{\alpha}), \end{aligned}$$

care este rezultatul (A.6). □

A.3 Distribuția de probabilitate gaussiană

În funcție de caracteristicile intrinseci ale sistemului care posedă mărimi aleatoare, pentru descrierea probabilistică a acestor mărimi sunt necesare diferite distribuții de probabilitate, care sunt de două tipuri principale: discrete sau continue. Distribuția de probabilitate gaussiană implică mărimi aleatoare continue și este cea mai importantă dintre diferitele distribuții probabilistice pentru mecanica statistică.

A. Cazul 1-variabilă

Se consideră că x este o *variabilă reală aleatoare și continuă* (putând avea orice valoare reală); atunci probabilitatea de apariție a valorii x în intervalul infinitesimal $(x, x + dx)$ este:

$$dw(x) = \mathcal{P}(x) dx,$$

unde $\mathcal{P}(x)$ este *funcția de distribuție* (densitatea de probabilitate). În cazul când probabilitatea de apariție a mărimii aleatoare este *gaussiană*, funcția de distribuție este de forma

$$\mathcal{P}(x) = C e^{-\frac{\alpha}{2} (x-b)^2}, \quad (\text{A.7})$$

unde C este o constantă de normare, iar α și b sunt constante specifice, considerate *parametrii distribuției*.

Condiția de normare a probabilității pentru distribuția gaussiană este

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \mathcal{P}(x) = 1;$$

atunci, prin substituirea expresiei (A.7) în condiția de normare, după schimbarea de variabilă $x \rightarrow y = x - b$, se obține o integrală de tip Poisson (A.3):

$$1 = C \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{\alpha}{2} (x-b)^2} = C \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{\alpha}{2} y^2} = C \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}},$$

de unde rezultă expresia constantei C :

$$C = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}. \quad (\text{A.8})$$

Valoarea medie a mărimii aleatoare se calculează utilizând aceeași schimbare de variabilă

$$\langle x \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx \mathcal{P}(x) x = C \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{\alpha}{2}(x-b)^2} x = C \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{\alpha}{2}y^2} (y+b);$$

atunci, expresia mediei se descompune în două integrale, dintre care prima este nulă conform relației (A.5), iar a doua este egală cu inversul constantei de normare (conform rezultatului precedent):

$$\langle x \rangle = C \left[\int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{\alpha}{2}y^2} y + b \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{\alpha}{2}y^2} \right] = C \left[0 + b \frac{1}{C} \right],$$

adică se obține că parametrul b este egal cu valoarea medie a variabilei aleatoare

$$\langle x \rangle = b. \quad (\text{A.9})$$

Utilizând rezultatul precedent, se exprimă abaterea pătratică medie a variabilei aleatoare în forma

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \mathcal{P}(x) (x - \langle x \rangle)^2 = C \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{\alpha}{2}(x-b)^2} (x-b)^2 = C \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{\alpha}{2}y^2} y^2;$$

ultima integrală este de tipul Poisson generalizată, care are expresia (A.5), astfel că se obține în final că abaterea pătratică medie este egală cu inversul celui de-al doilea parametru al distribuției:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \cdot \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{(\alpha/2)^{3/2}} = \frac{1}{\alpha}. \quad (\text{A.10})$$

Cu ajutorul rezultatelor anterioare, funcția de distribuție gaussiană se exprimă prin constantele intrinseci (media și abaterea pătratică medie a variabilei aleatoare):

$$\mathcal{P}(x) = \frac{\exp\left(-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2 \langle (\Delta x)^2 \rangle}\right)}{\sqrt{2\pi \langle (\Delta x)^2 \rangle}}. \quad (\text{A.11})$$

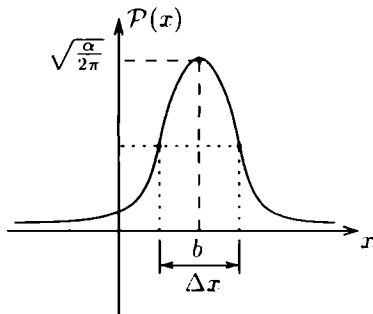


Figura A.1: Graficul funcției de distribuție gaussiană $\mathcal{P}(x)$.

În figura A.1 este reprezentat în mod calitativ graficul funcției de distribuție gaussiene $\mathcal{P}(x)$. Relativ la funcția de distribuție sunt importante următoarele observații:

i. funcția de distribuție are maximum la valoarea $x_M = b$, adică

$$\mathcal{P}(x) = \max. \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \mathcal{P}_{\max} &= \mathcal{P}(b) = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}, \\ x_M &= b; \end{cases}$$

ii. semi-lărgimea la semi-înălțime se obține din condiția

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{2} \mathcal{P}_{\max} \quad \Rightarrow \quad C e^{-\frac{\alpha}{2}(x-b)^2} = \frac{1}{2} C,$$

ceea ce implică ecuația

$$\frac{\alpha}{2} (x-b)^2 = \ln 2,$$

care are soluțiile

$$x_{\pm} = b \pm \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\alpha}};$$

atunci semi-lărgimea graficului la semi-înălțime este

$$\Delta x \equiv x_+ - x_- = 2 \sqrt{\frac{2 \ln 2}{\alpha}} = \sqrt{8 \ln 2} \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle};$$

iii. dacă parametrul α crește către valori foarte mari, atunci funcția de distribuție gaussiană devine mai îngustă și mai înaltă (la valoarea maximă), având integrala totală egală cu unitatea; ca urmare, se obține funcția Dirac

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} e^{-\frac{\alpha}{2}(x-x_0)^2} = \delta(x - x_0).$$

A. Cazul n -variabile

În acest caz se consideră un set constituit din " n " variabile aleatoare continue reale: $\{x_j\}_{j=1,\dots,n}$ (în general aceste variabile nu sunt independente, ci probabilitățile lor de apariție sunt corelate).

Deoarece aceste variabilele aleatoare sunt continue, probabilitatea de apariție simultană a fiecărei variabile într-un interval infinitezimal, [adică x_j să aibă o valoare în intervalul $(x_j, x_j + dx_j)$ pentru $j = 1, \dots, n$], este de forma

$$dw(x_1, \dots, x_n) = \mathcal{P}(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n,$$

unde $\mathcal{P}(x_1, \dots, x_n)$ este funcția de distribuție (densitatea de probabilitate).

Dacă se consideră că distribuția de probabilitate este gaussiană, atunci prin definiție funcția de distribuție are expresia

$$\mathcal{P}(x_1, \dots, x_n) = C \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} (x_i - x_i^0)(x_j - x_j^0) \right], \quad (\text{A.12a})$$

unde C este o constantă de normare, $\{x_j^0\}_{j=1,\dots,n}$ este un set de constante reale specifice și $\tilde{\alpha} = [\alpha_{ij}]_{i,j=1,\dots,n}$ este matricea caracteristică care este pătratică și are următoarele proprietăți:

este simetrică (elementele de matrice simetrice sunt egale) $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$;

este ncsingulară (adică are determinantul nenul) $\det |\tilde{\alpha}| \neq 0$;

este pozitiv definită (adică are toate valorile proprii pozitive) $\alpha_j^0 > 0$.

Se definește funcția caracteristică a distribuției de probabilitate gaussiene

$$\Theta(\{x\}, \{x^0\}) \equiv -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} (x_i - x_i^0)(x_j - x_j^0), \quad (\text{A.12b})$$

astfel încât funcția de distribuție se exprimă în forma

$$\mathcal{P}(x_1, \dots, x_n) \equiv \mathcal{P}(\{x\}) = C e^{\Theta(\{x\}, \{x^0\})}.$$

Pentru exprimări mai condensate este convenabil să se introducă notații vectoriale (la fel ca în Secțiunea A.2):

i. vectori coloană

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad \vec{x}_0 = \begin{pmatrix} x_1^0 \\ \vdots \\ x_n^0 \end{pmatrix};$$

ii. vectori linie (conjuțați matricial vectorilor coloană)

$$\overleftarrow{x} = (x_1, \dots, x_n), \quad \overleftarrow{x}_0 = (x_1^0, \dots, x_n^0);$$

iii. produsul scalar dintre doi vectori și o matrice este:

$$\overline{\mathbf{x}} \cdot \check{\alpha} \cdot \overrightarrow{\mathbf{y}} = \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} x_i y_j ;$$

iv. elementul diferențial n -dimensional este

$$d^n \overline{\mathbf{x}} = dx_1 \dots dx_n .$$

Atunci funcția caracteristică se scrie

$$\Theta(\{\mathbf{x}\}, \{\mathbf{x}^0\}) = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} (x_i - x_i^0)(x_j - x_j^0) = -\frac{1}{2} (\overline{\mathbf{x}} - \overline{\mathbf{x}}_0) \cdot \check{\alpha} \cdot (\overrightarrow{\mathbf{x}} - \overrightarrow{\mathbf{x}}_0) \equiv \Theta(\overrightarrow{\mathbf{x}} - \overrightarrow{\mathbf{x}}_0) ,$$

iar probabilitatea infinezimală are expresia condensată

$$dw(\overrightarrow{\mathbf{x}}) = C e^{\Theta(\overrightarrow{\mathbf{x}} - \overrightarrow{\mathbf{x}}_0)} d^n \overline{\mathbf{x}} .$$

Pentru utilizarea funcției de distribuție gaussiană sunt necesare integralele gaussiene (A.6), care au fost deduse anterior:

$$\begin{aligned} I_n(\check{\alpha}) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} x_i x_j} && \stackrel{\text{not}}{=} \int_{\mathbf{R}^n} d^n \overline{\mathbf{x}} e^{-\frac{1}{2} \overline{\mathbf{x}} \cdot \check{\alpha} \cdot \overrightarrow{\mathbf{x}}} \\ &= \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det |\check{\alpha}|}} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_n(\check{\alpha}, \overrightarrow{\boldsymbol{\gamma}}) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \gamma_i x_i} && \stackrel{\text{not}}{=} \int_{\mathbf{R}^n} d^n \overline{\mathbf{x}} e^{-\frac{1}{2} \overline{\mathbf{x}} \cdot \check{\alpha} \cdot \overrightarrow{\mathbf{x}} + \overrightarrow{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \overrightarrow{\mathbf{x}}} \\ &= \sqrt{\frac{(2\pi)^n}{\det |\check{\alpha}|}} e^{\frac{1}{2} \overrightarrow{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \check{\alpha}^{-1} \cdot \overrightarrow{\boldsymbol{\gamma}}} . \end{aligned}$$

Cu ajutorul rezultatelor anterioare se determină parametrii distribuției gaussiene: constanta de normare se exprimă prin determinantul matricii caracteristice

$$C = \sqrt{\frac{\det |\check{\alpha}|}{(2\pi)^n}} ; \quad (\text{A.13})$$

– mediile variabilelor aleatoare sunt egale cu parametrii specifici asociați

$$\langle x_i \rangle = x_i^0 . \quad (\text{A.14})$$

Demonstrație:

- Funcția de distribuție satisface condiția de normare

$$\int_{\mathbf{R}^n} dw(\overrightarrow{\mathbf{x}}) = 1 ;$$

atunci se substituie expresia funcției de distribuție gaussiană și se efectuează schimbarea de variabile $\overrightarrow{\mathbf{x}} \rightarrow \overrightarrow{\mathbf{y}} = \overrightarrow{\mathbf{x}} - \overrightarrow{\mathbf{x}}_0$, rezultând o integrală gaussiană de tipul (A.6a):

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{R}^n} dw(\overrightarrow{\mathbf{x}}) &= C \int_{\mathbf{R}^n} d^n \overline{\mathbf{x}} e^{\Theta(\overrightarrow{\mathbf{x}} - \overrightarrow{\mathbf{x}}_0)} = C \int_{\mathbf{R}^n} d^n \overline{\mathbf{x}} e^{-\frac{1}{2} (\overline{\mathbf{x}} - \overline{\mathbf{x}}_0) \cdot \check{\alpha} \cdot (\overrightarrow{\mathbf{x}} - \overrightarrow{\mathbf{x}}_0)} = C \int_{\mathbf{R}^n} d^n \overline{\mathbf{y}} e^{-\frac{1}{2} \overline{\mathbf{y}} \cdot \check{\alpha} \cdot \overrightarrow{\mathbf{y}}} \\ &= C I_n(\check{\alpha}) , \end{aligned}$$

de unde se obține $C I_n(\check{\alpha}) = 1$, iar apoi prin utilizarea expresiei (A.6a) rezultă (A.13). \square

- Valoarea medie a unei variabile aleatoare este

$$\langle x_i \rangle = \int_{\mathbf{R}^n} dw(\vec{x}) x_i ;$$

atunci, prin substituirea expresiei probabilității gaussiene și apoi efectuând aceeași schimbare de variabile ca în cazul precedent se obțin 2 integrale

$$\begin{aligned} \langle x_i \rangle &= C \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{x} e^{-\frac{1}{2}(\vec{x} - \vec{x}_0) \cdot \check{\alpha} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0)} x_i = C \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{y} e^{-\frac{1}{2} \vec{y} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{y}} (y_i + x_i^0) \\ &= C \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{y} e^{-\frac{1}{2} \vec{y} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{y}} y_i + x_i^0 C \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{y} e^{-\frac{1}{2} \vec{y} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{y}} . \end{aligned}$$

1. În prima integrală se face o transformare liniară de coordonate care diagonalizează matricea caracteristică, adică se introduc noile variabile de integrare \vec{z} prin relația $\vec{y} = \check{R} \cdot \vec{z}$, unde \check{R} este o matrice pătratică și nesingulară care diagonalizează matricea $\check{\alpha}$ (se va vedea ulterior că nu va fi necesar să se determine această matrice);

atunci rezultă următoarele consecințe:

- transformarea scrisă în mod explicit (fără notații vectoriale) este:

$$y_i = \sum_{j=1}^n R_{ij} z_j ,$$

- elementul infinitesimal (măsura integralei) devine

$$d^n \vec{y} = \det |\check{R}| d^n \vec{z} ,$$

- forma pătratică de la exponent se diagonalizează (devine o sumă de termeni pătratici independenți)

$$\vec{y} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{y} = \vec{z} \cdot \check{R}^T \cdot \check{\alpha} \cdot \check{R} \cdot \vec{z} = \vec{z} \cdot \check{\alpha}^0 \cdot \vec{z} = \sum_{j=1}^n \alpha_j^0 z_j^2 ,$$

unde $\check{\alpha}^0 = \check{R}^T \cdot \check{\alpha} \cdot \check{R}$ este matricea caracteristică diagonalizată.

Prin efectuarea transformării de coordonate prima integrală devine o sumă de termeni care se factorizează fiecare în integrale 1-dimensionale independente

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{y} e^{-\frac{1}{2} \vec{y} \cdot \check{\alpha} \cdot \vec{y}} y_i &= \det |\check{R}| \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{z} \sum_{j=1}^n R_{ij} z_j e^{-\frac{1}{2} \sum_{l=1}^n \alpha_l^0 z_l^2} \\ &= \det |\check{R}| \sum_{j=1}^n R_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} dz_j z_j e^{-\frac{1}{2} \alpha_j^0 z_j^2} \prod_{\substack{l=1 \\ (l \neq j)}}^n \int_{-\infty}^{\infty} dz_l e^{-\frac{1}{2} \alpha_l^0 z_l^2} ; \end{aligned}$$

dar integrala după variabila z_j este nulă, deoarece integrandul este o funcție impară și domeniul de integrare este simetric, iar celelalte integrale sunt finite (se observă că fiecare este o integrală de tip Poisson); ca rezultat, prima integrală este nulă.

2. A doua integrală este identică cu cea întâlnită la condiția de normare, fiind deci egală cu inversul constantei de normare C .

În final, reunind rezultatele anterioare, se obține relația (A.14). □

Prin derivări ale funcției caracteristice se obțin *mărimile fluctuante conjugate* (mărimilor aleatoare inițiale)

$$y_i \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{\partial \Theta}{\partial x_i} , \quad (i = 1, \dots, n) . \quad (\text{A.15})$$

Pe baza definiției (A.15) și a expresiei funcției caracteristice (A.12b) se obțin următoarele proprietăți:

i. efectuând în mod explicit derivarea, rezultă că o mărime fluctuantă conjugată are expresia

$$y_i = \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} (x_j - x_j^0) , \quad (i = 1, \dots, n) , \quad (\text{A.16a})$$

sau exprimat vectorial

$$\vec{y} = \check{\alpha} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0) \iff \vec{x} - \vec{x}_0 = \check{\alpha}^{-1} \cdot \vec{y}; \quad (\text{A.16b})$$

ii. dacă se substituie în expresia funcției caracteristice mărimile aleatoare \vec{x} prin mărimile fluctuante conjugate \vec{y} , conform relațiilor (A.16), iar apoi se utilizează proprietatea de simetrie a matricii caracteristice ($\check{\alpha}^T = \check{\alpha}$), se obține

$$\Theta = \frac{1}{2} (\check{x} - \check{x}_0) \cdot \check{\alpha} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0) = \frac{1}{2} \check{y} \cdot (\check{\alpha}^{-1})^T \cdot \check{\alpha} \cdot \check{\alpha}^{-1} \cdot \vec{y} = -\frac{1}{2} \check{y} \cdot \check{\alpha}^{-1} \cdot \vec{y},$$

adică în mod explicit

$$\Theta(\{y\}) = -\frac{1}{2} \sum_{j,l}^{1,n} (\alpha^{-1})_{jl} y_j y_l; \quad (\text{A.17a})$$

se observă că, utilizând încă o dată relația (A.16b), funcția caracteristică se poate scrie în forma mixtă (exprimată prin ambele tipuri de variabile)

$$\Theta = -\frac{1}{2} \check{y} \cdot \check{\alpha}^{-1} \cdot \vec{y} = -\frac{1}{2} \check{y} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_0) = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^n (x_j - x_j^0) y_j; \quad (\text{A.17b})$$

din expresia (A.17a) a funcției caracteristice (care este o formă pătratică în mărimile fluctuante conjugate), se obține prin derivare

$$-\frac{\partial \Theta}{\partial y_i} = \sum_{j=1}^n (\alpha^{-1})_{ij} y_j = (\check{\alpha}^{-1} \cdot \vec{y})_i = x_i - x_i^0, \quad (\text{A.17c})$$

adică relația de conjugare este reciprocă;

iii. funcția caracteristică având o dependență funcțională de tipul $\Theta(\vec{x} - \vec{x}_0)$, rezultă că mărimile fluctuante se pot obține în mod alternativ, prin derivări în raport cu parametrii specifici:

$$y_i = -\frac{\partial \Theta}{\partial x_i} = \frac{\partial \Theta}{\partial x_i^0};$$

iv. prin medierea relației (A.16a) se obține

$$\langle y_i \rangle = \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} (\langle x_j \rangle - x_j^0),$$

dar datorită relației (A.14) paranteza este nulă, astfel încât mărimile fluctuante conjugate au medii nule

$$\langle y_i \rangle = 0, \quad (i = 1, \dots, n). \quad (\text{A.18})$$

Pe baza rezultatelor precedente se obține următoarea **lemă**:

$$\langle x_i y_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (\text{A.19})$$

Demonstrație:

Conform definiției distribuției de probabilitate gaussiene (A.12), media cerută de leună are expresia generală

$$\langle x_i y_j \rangle = \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{x} C e^{\Theta(\vec{x} - \vec{x}_0)} x_i y_j;$$

pe de altă parte, utilizând relația (A.14) și faptul că parametrii specifici $\{x_j^0\}$, sunt independenți, se obține relația

$$\frac{\partial \langle x_i \rangle}{\partial x_j^0} = \frac{\partial x_i^0}{\partial x_j^0} = \delta_{ij};$$

dar derivata anterioară se poate exprima explicitând operația de mediere cu distribuția de probabilitate gaussiană și utilizând definiția (A.15) pentru mărimile fluctuante conjugate, rezultând egalitățile următoare:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle x_i \rangle}{\partial x_j^0} &= \frac{\partial}{\partial x_j^0} \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{x} C e^{\Theta(\vec{x} - \vec{x}_0)} x_i = \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{x} C e^{\Theta(\vec{x} - \vec{x}_0)} \frac{\partial \Theta(\vec{x} - \vec{x}_0)}{\partial x_j^0} x_i \\ &= \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{x} C e^{\Theta(\vec{x} - \vec{x}_0)} x_i y_j ; \end{aligned}$$

se observă că prin reunirea rezultatelor precedente se obține relația cerută de leamnă. \square

Pentru a evidenția cele mai importante consecințe ale lemei anterioare este convenabil să se introducă fluctuația mărimii aleatoare x_i (față de valoarea medie), care este prin definiție

$$\Delta x_i \stackrel{\text{def}}{=} x_i - \langle x_i \rangle = x_i - x_i^0 ,$$

astfel încât relațiile (A.16) se rescriu în forma

$$y_i = \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \Delta x_j \quad \Longleftrightarrow \quad \Delta x_j = \sum_{i=1}^n (\alpha^{-1})_{ji} y_i .$$

Atunci rezultă următoarele consecințe (exprimate prin medii remarcabile):

i. $\langle \Delta x_i y_j \rangle = \langle (x_i - x_i^0) y_j \rangle = \langle x_i y_j \rangle - x_i^0 \langle y_j \rangle$; dar prima medie este egală cu simbolul Kronecker, conform relației (A.19), iar a doua este nulă, conform relației (A.18), astfel că se obține

$$\langle \Delta x_i y_j \rangle = \delta_{ij} ; \quad (\text{A.20})$$

ii. $\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = \sum_{l=1}^n (\alpha^{-1})_{jl} \langle \Delta x_i y_l \rangle = (\alpha^{-1})_{ji}$, unde pentru ultima egalitate s-a utilizat relația (A.20); deoarece matricea α este simetrică, atunci inversa sa este de asemenea simetrică, astfel încât corelația fluctuațiilor a două mărimi aleatoare gaussiene este

$$\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = (\alpha^{-1})_{ij} ; \quad (\text{A.21})$$

iii. $\langle y_i y_j \rangle = \sum_{l=1}^n \alpha_{il} \langle \Delta x_l y_j \rangle$; dar ultima medie este egală cu simbolul Kronecker, conform relației (A.20), astfel încât corelația fluctuațiilor mărimilor conjugate (acestea au medii nule) este egală cu elementul de matrice caracteristic corespondent

$$\langle y_i y_j \rangle = \alpha_{ij} . \quad (\text{A.22})$$

În final se vor particulariza cele mai importante rezultate pentru cazul când parametrii specifici ai distribuției sunt nuli:

$$x_j^0 = 0 , \quad (j = 1, \dots, n) ;$$

în acest caz se obțin următoarele rezultate:

i. funcția de distribuție (A.12) devine

$$\mathcal{P}(x_1, \dots, x_n) = \sqrt{\frac{\det |\check{\alpha}|}{(2\pi)^n}} \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1,n} \alpha_{ij} x_i x_j \right] ;$$

ii. mărimile aleatoare au medii nule

$$\langle x_i \rangle = 0 ; \quad (\text{A.23a})$$

iii. corelația fluctuațiilor mărimilor aleatoare este egală cu elementul de matrice pentru inversa matricii caracteristice

$$\langle x_i x_j \rangle = (\alpha^{-1})_{ij} ; \quad (\text{A.23b})$$

iv. dacă se consideră o exponențială liniară (funcția exponent este liniară în variabile) $\varphi(\{\mathbf{x}\}) = \exp\left(\sum_{i=1}^n \gamma_i x_i\right)$, unde $\{\gamma_i\}_i$ sunt constante, atunci prin mediere și apoi utilizând integralele gaussiene (A.6) se obține

$$\langle e^{\sum_i \gamma_i x_i} \rangle = C \int_{\mathbf{R}^n} d^n \vec{x} e^{-\frac{1}{2} \sum_{i,j} \alpha_{ij} x_i x_j} e^{\sum_i \gamma_i x_i} = \frac{1}{I_n(\vec{\alpha})} J_n(\vec{\alpha}, \vec{\gamma}) = e^{\frac{1}{2} \vec{\gamma} \cdot \vec{\alpha}^{-1} \cdot \vec{\gamma}},$$

adică în mod explicit (fără notații vectoriale)

$$\left\langle e^{\sum_{i=1}^n \gamma_i x_i} \right\rangle = e^{\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1..n} (\alpha^{-1})_{ij} \gamma_i \gamma_j} = e^{\frac{1}{2} \sum_{i,j}^{1..n} (x_i x_j) \gamma_i \gamma_j}; \quad (\text{A.23c})$$

v. pe de altă parte, dacă se consideră o funcție lent variabilă $\psi(\{\mathbf{x}\})$, atunci se poate aproxima funcția cu dezvoltarea tayloriană în jurul valorilor nule, în ordinul 1 (aproximația liniară):

$$\psi(\{\mathbf{x}\}) \approx \psi(\{0\}) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right)_{\{0\}} x_j + \dots;$$

pe baza aproximației precedente se obțin, pentru valoarea medie și pentru abaterea pătratică medie, expresiile

$$\langle \psi \rangle \approx \psi(\{0\}) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right)_{\{0\}} \langle x_j \rangle + \dots \approx \psi(\{0\}), \quad (\text{A.23d})$$

$$\langle (\Delta \psi)^2 \rangle = \langle (\psi - \langle \psi \rangle)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{j=1}^n \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \Big|_0 \right)^2 \right\rangle = \sum_{j,l}^{1..n} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right)_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_l} \right)_0 \langle x_j x_l \rangle. \quad (\text{A.23e})$$

A.4 Integrala probabilității

Integrala probabilității este, prin definiție, următoarea integrală reală care depinde de un parametru real a :

$$\Phi(a) \equiv \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^a dx e^{-x^2/2}. \quad (\text{A.24})$$

Se prezintă principalele proprietăți ale acestei integrale:

i. pentru valori arbitrare ale parametrului a integrala nu se poate efectua analitic, dar se poate face estimarea numerică (cu precizie oricât de bună), astfel că valorile integralei probabilității sunt tabelate;

ii. valori exacte pentru integrala probabilității se pot obține numai în două cazuri extreme:

- $a = 0$, când evident integrala este nulă $\Phi(0) = 0$,
- $a = \infty$, când prin extinderea domeniului de integrare la întreaga axă reală (datorită simetriei integrandului), se obține o integrală Poisson și rezultă

$$\Phi(\infty) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty dx e^{-x^2/2} = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dx e^{-x^2/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{2\pi} = 1;$$

iii. pentru valori mici ale parametrului ($a \ll 1$), se poate obține expresia aproximativă dezvoltând integrandul în serie și reținând numai termenii de ordin inferior

$$\Phi(a) \approx \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^a dx \left(1 - \frac{x^2}{2} + \dots \right) \approx \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left(a - \frac{a^3}{6} + \dots \right);$$

iv. numele acestei integrale provine de la faptul că pentru o mărime aleatoare reală și pozitivă x care are o probabilitate de apariție gaussiană, probabilitatea totală de apariție a unei valori mai mici decât parametrul a se exprimă prin integrala probabilității.

A.5 Factorizarea integralelor canonice

Proprietatea de factorizare a integralelor care apar în expresiile sumelor de stare canonice este deosebit de importantă pentru mecanica statistică, astfel încât în continuare se va explica motivația matematică a acestei proprietăți.

Se consideră o integrală dublă în care sub-domeniile de integrare ale variabilelor (notate \mathbb{D}_1 și \mathbb{D}_2) sunt independente, iar integrandul este un produs de doi factori dependenți fiecare numai de una dintre variabile; atunci, integrala de *factorizează* într-un produs de două integrale independente (corespunzătoare fiecărei variabile)

$$\int_{\mathbb{D}_1} dx_1 \int_{\mathbb{D}_2} dx_2 f_1(x_1) f_2(x_2) = \int_{\mathbb{D}_1} dx_1 f_1(x_1) \cdot \int_{\mathbb{D}_2} dx_2 f_2(x_2).$$

Integrandul anterior se poate lua de forma unei exponențiale a unei sume de funcții cu variabile diferite, adică $e^{[g_1(x_1)+g_2(x_2)]} = e^{g_1(x_1)} e^{g_2(x_2)}$ iar integrala devine

$$\int_{\mathbb{D}_1} dx_1 \int_{\mathbb{D}_2} dx_2 e^{[g_1(x_1)+g_2(x_2)]} = \int_{\mathbb{D}_1} dx_1 e^{g_1(x_1)} \cdot \int_{\mathbb{D}_2} dx_2 e^{g_2(x_2)}.$$

Trebuie să se observe că rezultatul anterior (factorizarea integralei) este datorat numai următoarelor cauze:

-- domeniile de integrare ale variabilelor sunt independente,

-- integrandul este un produs de termeni dependenți fiecare numai de una dintre variabile.

Totuși, acest rezultat este *independent de dimensionalitățile variabilelor*; ca urmare, cele două variabile x_1 și x_2 pot fi mărimi vectoriale (cu mai multe componente). De asemenea, proprietatea de factorizare poate fi generalizată pentru mai multe variabile.

Se va generaliza proprietatea anterioară (corespunzător situațiilor fizice):

i. Se consideră variabila vectorială \mathbf{x} care are n componente $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)$ unde fiecare componentă x_j este o mărime vectorială s -dimensională, adică $x_j = (\xi_j^{(1)}, \dots, \xi_j^{(s)})$ dar mărimile $\xi_j^{(i)}$ sunt variabile reale 1-dimensionale.

Se consideră că fiecare mărime x_j are domeniul de definiție \mathbb{D}_1 , care este s -dimensional (toate aceste variabile au domenii de definiție identice); ca urmare, domeniul de definiție al variabilei totale \mathbf{x} este $\mathbb{D}_n = \mathbb{D}_1^n$ (deci acesta este sn -dimensional).

ii. Se consideră funcția $F(\mathbf{x})$, care este o sumă de funcții identice, dependente fiecare numai de una dintre variabilele componente ale variabilei totale $F(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^n f(x_j)$.

iii. Integralele pentru sume de stare canonice ale sistemelor clasice ideale sunt de tipul²

$$I_n \equiv \int_{\mathbb{D}_n} d^{ns} \mathbf{x} e^{F(\mathbf{x})}.$$

Prin explicitarea integralei anterioare pe componente se observă că aceasta se factorizează în produs de integrale independente și identice

$$I_n = \int_{\mathbb{D}_1} d^s x_1 \cdots \int_{\mathbb{D}_1} d^s x_n e^{[f(x_1)+\dots+f(x_n)]} = \int_{\mathbb{D}_1} d^s x_1 e^{f(x_1)} \cdots \int_{\mathbb{D}_1} d^s x_n e^{f(x_n)} = I_1^n, \quad (\text{A.25})$$

unde I_1 este integrala

$$I_1 = \int_{\mathbb{D}_1} d^s x e^{f(x)}.$$

²În cazul mecanicii statistice clasice aceste integrale apar la explicitarea sumelor de stare ale sistemelor ideale: atunci sunt valabile următoarele corespondențe:

\mathbf{x} este setul tuturor coordonatelor canonice ale sistemului total (care este constituit din subsisteme independente și identice), iar \mathbb{D}_n este spațiul fazelor sistemului total;

x_j este setul coordonatelor canonice ale unui micro-sistem (care are $s/2$ grade de libertate dinamice), iar \mathbb{D}_1 este sub-spațiul fazelor corespunzător unui subsistem;

$F(\mathbf{x})$ corespunde hamiltonianului sistemului total, iar $f(x_j)$ corespunde hamiltonianului unui subsistem (se include parametrul β și semnul negativ);

I_n corespunde sumei de stare a sistemului total, iar I_1 corespunde sumei de stare a unui subsistem (se neglijează termeni suplimentari de tipul factorilor Gibbs).

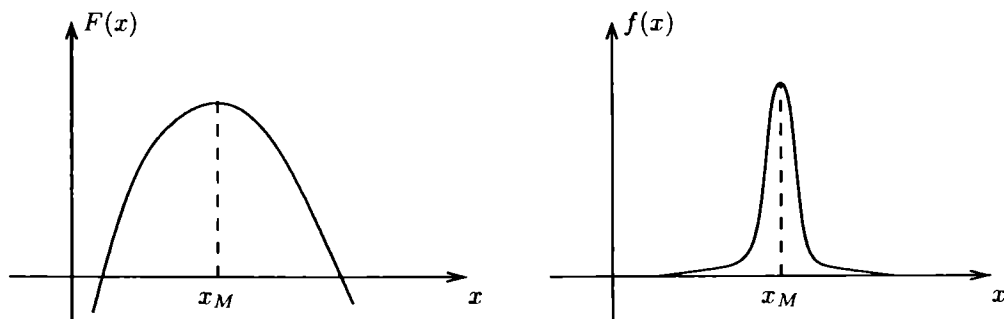


Figura A.2: Graficele calitative pentru funcția $F(x)$ (stânga) și pentru exponențiala sa $f(x) = e^{F(x)}$ (dreapta).

A.6 Evaluarea asimptotică a integralelor

Evaluarea asimptotică a integralelor dependente de parametri înseamnă determinarea unor expresii aproximative ale integralelor respective pentru valori mari ale unor parametri. În analiza matematică (reală sau complexă) există un număr mare de metode pentru evaluarea asimptotică a multor clase de integrale; totuși, în continuare se va prezenta numai varianta simplificată a metodei Darwin - Fowler pentru cazul funcțiilor reale³.

Aproximarea asimptotică de ordin minim: se consideră funcția reală $F(x)$ care are un maxim la o valoare mare a argumentului $x_M \gg 1$ și nu are alte puncte de extrem în domeniul interesant al variabilei, dar la valori mici și mari ale variabilei devine negativă; condițiile de maxim în punctul x_M implică anularea primei derivate a funcției și negativitatea derivatei secunde în acel punct

$$F'(x_M) = 0, \quad F''(x_M) < 0.$$

Atunci, dezvoltarea în serie Taylor a funcției în jurul maximului, explicitată în primele două ordine este

$$\begin{aligned} F(x) &= F(x_M) + F'(x_M)(x - x_M) + \frac{1}{2} F''(x_M)(x - x_M)^2 + \dots \\ &\approx F(x_M) - \frac{1}{2} |F''(x_M)| (x - x_M)^2. \end{aligned}$$

Funcția exponențială $f(x) \equiv e^{F(x)}$ are un maxim foarte abrupt în x_M și valori mici către extremitățile axei reale⁴, astfel încât este suficientă dezvoltarea Taylor în jurul punctului de maxim, aproximată la ordinul 2. În figura A.2 este reprezentată grafic (calitativ) funcția $F(x)$ și exponențiala sa $f(x) = e^{F(x)}$.

În condițiile prezentate anterior se va evalua aproximativ integrala

$$I_F \equiv \int_0^\infty dx e^{F(x)}.$$

Pentru a realiza această evaluare se observă că la integrală contribuția dominantă provine de la valorile integrandului din vecinătatea maximului, astfel încât se va înlocui exponentul prin dezvoltarea Taylor în ordine inferioare, apoi se extrage termenul constant, se face schimbarea

³Metoda Darwin - Fowler (numită de asemenea "metoda celei mai abrupte pante") este utilizată pentru evaluarea unor integrale în planul complex; deoarece se consideră că cititorii au cunoștințe foarte rudimentare despre teoria funcțiilor de variabile complexe, se va omite prezentarea metodei Darwin - Fowler generale.

⁴În lucrările de analiză matematică în care sunt studiate evaluările asimptotice pentru acest tip de integrale, sunt formulate în mod explicit condițiile matematice pe care trebuie să le satisfacă funcția și se obțin serii de puteri în toate ordinele posibile, precum și o estimare a erorii comise la trunchierea seriei până la un anumit ordin; totuși, formalismul matematic este destul de complex, astfel încât va fi omis și astfel în această secțiune se va prezenta metoda neriguroasă matematic dar intuitivă și simplă.

de variabilă $x \rightarrow y = x - x_M$, rezultând următoarele egalități

$$\int_0^{\infty} dx e^{F(x)} \approx \int_0^{\infty} dx e^{F(x_M) - \frac{1}{2} |F''(x_M)| (x-x_M)^2} = e^{F(x)} \int_{-x_M}^{\infty} dy e^{-\frac{1}{2} |F''(x_M)| y^2};$$

în ultima integrală se observă că s-a presupus o valoare mare a coordonatei de maxim x_M , iar exponențiala devine neglijabilă la valori mari (negative) ale variabilei y , astfel că se poate aproxima limita inferioară de integrare cu $-\infty$ și rezultă o integrală Poisson, care se poate efectua exact:

$$\int_{-x_M}^{\infty} dy e^{-\frac{1}{2} |F''(x_M)| y^2} \approx \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\frac{1}{2} |F''(x_M)| y^2} = \sqrt{\frac{2\pi}{|F''(x_M)|}}.$$

Utilizând aproximația anterioară, se obține pentru integrala I_F următoare aproximare asimptotică:

$$I_F \approx e^{F(x)} \sqrt{\frac{2\pi}{|F''(x_M)|}}. \quad (\text{A.26})$$

Formula Stirling este aproximarea asimptotică (pentru valori mari ale argumentului n) a logaritmului funcției factorial $\ln(n!)$.

Pe baza relației dintre factorial și funcția Gamma Euler, se poate exprima $n!$ ca o integrală de tipul considerat anterior la discuția generală (pentru aproximarea asimptotică)

$$n! = \Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} dx x^n e^{-x} = \int_0^{\infty} dx e^{[n \ln(x) - x]};$$

în acest caz $F(x) = n \ln(x) - x$, iar primele două derivate au următoarele expresii

$$F'(x) = n \frac{1}{x} - 1, \quad F''(x) = -\frac{n}{x^2}.$$

Condiția de maxim $F'(x_M) = 1$ are o singură soluție $x_M = n$, din care rezultă valoarea funcției inițiale și a derivatei secunde în punctul de maxim

$$F(x_M) = n \ln(n) - n, \quad F''(x_M) = -\frac{1}{n}.$$

În cazul când se consideră valori mari ale argumentului $n \gg 1$, se observă că $x_M \gg 1$ și sunt verificate condițiile care au condus la formula de aproximare asimptotică a integralei (A.26); atunci, adaptând această formulă pentru cazul prezent, se obține

$$n! \approx e^{[n \ln(n) - n]} \sqrt{2\pi n}, \quad (n \gg 1).$$

Din rezultatul precedent, prin logaritmare, se obține⁵

$$\ln(n!) \underset{n \gg 1}{\approx} n \ln(n) - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n);$$

în formula anterioară cei 3 termeni sunt ierarhizați după mărime: $n \ln(n) \gg n \gg \frac{1}{2} \ln(2\pi n)$ (când $n \gg 1$); astfel, dacă se neglijează ultimul termen (eroarea fiind extrem de mică pentru valori ale factorialului interesante în mecanica statistică), se obține *formula Stirling* (în ordinul minimal)

$$\ln(n!) \underset{n \gg 1}{\approx} n \ln(n) - n = n \ln\left(\frac{n}{e}\right). \quad (\text{A.27})$$

Din formula Stirling (de ordinul minimal) se obțin următoarele consecințe:

⁵Din motive de simplitate s-a prezentat deducerea neriguroasă a formulei Stirling; totuși, în analiza matematică există metode riguroase de a deduce formula Stirling de aproximare a factorialului împreună cu toți termenii de corecție (de ordine superioare), însă pentru acest rezultat trebuie utilizate metode mai complexe și mult mai sofisticate.

i. factorialul se aproximează în forma $n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n$;

ii. aplicând aproximația Stirling pentru combinaări $C_n^m \equiv \frac{n!}{m!(n-m)!}$, rezultă

$$\ln(C_n^m) \approx n \ln(n) - m \ln(m) - (n-m) \ln(n-m) ,$$

adică termenii corespunzători primei corecții se simplifică și rămân numai termenii de ordinul zero.

A.7 Volumul hiper-sferei n -dimensionale

Într-un spațiu euclidian n -dimensional, având coordonatele (x_1, \dots, x_n) , hiper-sfera de rază R , care este centrată în originea axelor (de coordonate) este hiper-suprafața definită prin ecuația $\Sigma_n(R) : \sum_{j=1}^n x_j^2 = R^2$, iar aceasta fiind o hiper-suprafață închisă, volumul corespunzător interiorului acestei hiper-sfere este

$$\mathcal{V}_n(R) \equiv \int \dots \int_{\sum_{j=1}^n x_j^2 \leq R^2} dx_1 \dots dx_n .$$

În continuare se va deduce expresia volumului $\mathcal{V}_n(R)$, utilizând o metodă de recurență⁶.

Deducerea expresiei volumului $\mathcal{V}_n(R)$ implică mai multe etape.

- Se reduce problema la hiper-sfera de rază unitate $R' = 1$, efectuând schimbarea de variabile $x_j \rightarrow y_j = x_j/R$, ($j = 1, \dots, n$); atunci se obțin următoarele consecințe:

$$dx_j = R dy_j , \quad \sum_{j=1}^n x_j^2 = R^2 \sum_{j=1}^n y_j^2 ,$$

din care rezultă

$$\mathcal{V}_n(R) = R^n \int \dots \int_{\sum_{j=1}^n y_j^2 \leq 1} dy_1 \dots dy_n = R^n \mathcal{V}_n(1) ,$$

unde $\mathcal{V}_n(1)$ este volumul hiper-sferei de rază unitate.

- Se obține o formulă de recurență între volumele hiper-sferelor cu raze unitate în spații cu numere succesive de dimensiuni. Pentru aceasta se separă integrala corespunzătoare ultimei variabile, integrala $n - 1$ dimensională se recunoaște ca fiind volumul hiper-sferei cu $n - 1$ dimensiuni, care apoi se reduce la cel corespunzător razei unitate și în final se extrage termenul constant (volumul specificat anterior) din integrala rămasă; atunci, rezultă următoarele egalități:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_n(1) &= \int \dots \int_{\sum_{j=1}^n y_j^2 \leq 1} dy_1 \dots dy_n &= \int_{-1}^1 dy_n \int \dots \int_{\sum_{j=1}^{n-1} y_j^2 \leq 1 - y_n^2} dy_1 \dots dy_{n-1} \\ &= \int_{-1}^1 dy_n \mathcal{V}_{n-1}(\sqrt{1 - y_n^2}) &= \int_{-1}^1 dy_n (\sqrt{1 - y_n^2})^{(n-1)/2} \mathcal{V}_{n-1}(1) \\ &= \mathcal{V}_{n-1}(1) \int_{-1}^1 dy_n (\sqrt{1 - y_n^2})^{(n-1)/2} \equiv \mathcal{V}_{n-1}(1) \cdot I_n , \end{aligned}$$

unde I_n este integrala uni-dimensională (coeficientul de recurență) care este factor de proporționalitate între volumele $\mathcal{V}_n(1)$ și $\mathcal{V}_{n-1}(1)$.

- Coeficientul de recurență I_n se reduce la funcția Beta Euler efectuând schimbarea de variabilă $y_n \rightarrow z = y_n^2$ [ceea ce implică $y = z^{1/2}$ și $dy = (1/2)z^{-1/2} dz$], iar apoi se exprimă rezultatul cu funcții Gamma Euler:

$$\begin{aligned} I_n &\equiv \int_{-1}^1 dy_n (\sqrt{1 - y_n^2})^{(n-1)/2} = 2 \int_0^1 dy_n (\sqrt{1 - y_n^2})^{(n-1)/2} = 2 \frac{1}{2} \int_0^1 dz z^{-1/2} (1 - z)^{(n-1)/2} \\ &= B\left(\frac{1}{2}, \frac{n+1}{2}\right) = \frac{\Gamma(\frac{1}{2}) \Gamma(\frac{n+1}{2})}{\Gamma(\frac{n+2}{2})} = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\frac{n+1}{2})}{\Gamma(\frac{n+2}{2})} , \end{aligned}$$

pentru că $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$.

⁶Expresia volumului hiper-sferei n -dimensionale se poate deduce, în mod echivalent, utilizând coordonate hiper-sferice; totuși, metoda de recurență implică operații matematice mai simple și în plus, este generalizabilă pentru calculul altor volume interesante în mecanica statistică.

- Cu ajutorul relației de recurență anterioare se coboară succesiv dimensionalitatea până la valoarea minimă $n = 1$; în acest ultim caz hiper-sfera este segmentul de dreaptă $-1 \leq x_1 \leq +1$ și volumul corespunzător (lungimea) este

$$\mathcal{V}_1(1) = \int_{x_1^2 \leq 1} dx_1 = \int_{-1}^1 dx_1 = 2.$$

- Pe baza rezultatelor anterioare, se aplică succesiv relația de recurență, se explicitează coeficienții de recurență și volumul uni-dimensional, se efectuează simplificările (în urma cărora rămân numai primul numitor și ultimul numărător, din $n - 1$ coeficienți de recurență), iar în final rezultă expresia volumului corespunzător razei unitate:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_n(1) &= I_n \mathcal{V}_{n-1}(1) = I_n \cdot I_{n-1} \cdots I_2 \mathcal{V}_1(1) \\ &= \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\frac{n+1}{2})}{\Gamma(\frac{n+2}{2})} \cdot \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\frac{n}{2})}{\Gamma(\frac{n+1}{2})} \cdots \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{4}{2})} \cdot 2 = \frac{\pi^{(n-1)/2} \Gamma(\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{n+2}{2})} 2 = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n+2}{2})}, \end{aligned}$$

unde ultima egalitate s-a obținut pe baza proprietății funcției Gamma Euler $\Gamma(\frac{3}{2}) = \sqrt{\pi}/2$.

- În final, se obține expresia volumului $\mathcal{V}_n(R)$ combinând expresia volumului $\mathcal{V}_n(1)$ cu formula de reducere de la raza R la raza unitate.

Ca urmare a raționamentelor anterioare, volumul hiper-sferei n -dimensionale de rază R este

$$\mathcal{V}_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n+2}{2})} R^n. \quad (\text{A.28})$$

Mai general, se poate considera un hiper-elipsoid n -dimensional cu semiaxele (a_1, \dots, a_n) și cu centrul în originea axelor de coordonate, aceasta fiind hiper-suprafața închisă definită prin ecuația $\Sigma_n(a_1, \dots, a_n) : \sum_{j=1}^n (x_j/a_j)^2 = 1$, iar volumul interior este dat de integrala multiplă

$$\mathcal{V}_n(a_1, \dots, a_n) = \int \cdots \int_{\sum_{j=1}^n (x_j/a_j)^2 \leq 1} dx_1 \cdots dx_n.$$

Acest volum se reduce la volumul unei hiper-sfere de rază unitate prin schimbarea de variabile $x_y \rightarrow y_j = x_j/a_j$ (pentru $j = 1, \dots, n$) și astfel se obține

$$\mathcal{V}_n(a_1, \dots, a_n) = \left(\prod_{j=1}^n a_j \right) \int \cdots \int_{\sum_{j=1}^n y_j^2 \leq 1} dy_1 \cdots dy_n = \left(\prod_{j=1}^n a_j \right) \mathcal{V}_n(1) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n+2}{2})} \prod_{j=1}^n a_j.$$

A.8 Formula de sumare Euler - MacLaurin

Formula de sumare Euler - MacLaurin este o identitate care permite efectuarea aproximativă a sumelor (și seriilor); deoarece deducerea acestei formule implică raționamente matematice laborioase, se va prezenta fără demonstrație formula respectivă și apoi se va particulariza pentru cazurile interesante (din punctul de vedere al aplicațiilor de mecanică statistică). Datorită faptului că formula Euler - MacLaurin este exprimată prin numerele Bernoulli, este necesar ca în prealabil să se definească aceste numere (fără să se arate eventualele lor proprietăți remarcabile).

Numerele Bernoulli notați B_n sunt definiți prin relația

$$\frac{x}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{n!} x^n,$$

adică sunt prin definiție coeficienții pentru dezvoltarea în serie de puteri a expresiei $x/(e^x - 1)$.

Prin manipularea seriilor de puteri și utilizând metode de recurență se obțin valorile coeficienților Bernoulli:

- pentru indici impari $B_1 = \frac{-1}{2}$, dar toți ceilalți coeficienți sunt nuli $B_3 = B_5 = \dots = 0$;
- pentru indici pari coeficienții sunt numere raționale nenule (există o formulă de recurență destul de complicată), iar primii coeficienți au următoarele valori:

$$B_0 = 1, \quad B_2 = \frac{1}{6}, \quad B_4 = \frac{-1}{30}, \quad B_6 = \frac{1}{42}, \quad B_8 = \frac{-1}{30}, \quad B_{10} = \frac{5}{66}, \dots$$

Formula Euler - MacLaurin (forma generală) dacă $f(x) : [a, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ este o funcție reală și infinit derivabilă, atunci este valabilă identitatea

$$\sum_{n=0}^{m-1} f(a+n) = \int_a^{a+m} dx f(x) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k}{k!} \left[f^{(k-1)}(a+m) - f^{(k-1)}(a) \right]. \quad (\text{A.29a})$$

Pentru multe aplicații se preferă transformarea formulei inițiale Euler - MacLaurin astfel:

i. în membrul stâng se efectuează sumarea până la valoarea m

$$\sum_{n=0}^{m-1} f(a+n) = \sum_{n=0}^m f(a+n) - f(a+m),$$

ii. se explicitază termenul de ordinul $k = 1$ din seria membrului drept (luând în considerare valoarea numărului Bernoulli și faptul că derivata de ordinul zero este funcția nederivată)

$$\frac{B_1}{1!} [f^{(0)}(a+m) - f^{(0)}(a)] = -\frac{1}{2} [f(a+m) - f(a)],$$

iii. se ia în considerare în mod explicit că toate numerele Bernoulli cu indici impari superiori sunt nuli: $B_k = 0, k = 3, 5, \dots$

Atunci formula Euler - MacLaurin se rescrie în forma:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^m f(a+n) & \quad (\text{A.29b}) \\ &= \int_a^{a+m} dx f(x) + \frac{1}{2} [f(a) + f(a+m)] - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_{2k}}{(2k)!} \left[f^{(2k-1)}(a) - f^{(2k-1)}(a+m) \right]. \end{aligned}$$

Aplicarea formulei Euler - MacLaurin pentru sumarea seriilor. Dacă suma din membrul drept este infinită ($m = \infty$), atunci această sumă este o serie, iar condițiile de convergență impun ca funcția sumată împreună cu toate derivatele sale să tindă la zero când argumentul tinde la infinit:

$$f(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0, \quad f^{(l)}(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0, \quad (l = 1, 2, \dots);$$

în aceste condiții formula Euler - MacLaurin anterioară (A.29b) devine

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(a+n) = \int_a^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2} f(a) - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_{2k}}{(2k)!} f^{(2k-1)}(a). \quad (\text{A.30a})$$

Dacă funcția sumată $f(x)$ este lent variabilă, adică satisface condiția $f(x+1) - f(x) \ll f(x)$, atunci derivatele succesive scad rapid în mărime $f^{(l+1)}(a) \ll f^{(l)}(a)$, astfel încât seria din membrul drept al formulei (A.30a) poate fi aproximată prin primii termeni de dezvoltare (termenii de ordin superior fiind foarte mici)

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(a+n) &= \int_a^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2} f(a) - \frac{B_2}{2!} f'(a) - \frac{B_4}{4!} f'''(a) + \dots \\ &= \int_a^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2} f(a) - \frac{1}{12} f'(a) + \frac{1}{720} f'''(a) + \dots, \quad (\text{A.30b}) \end{aligned}$$

care este *formula Euler - MacLaurin* pentru aproximarea seriilor de funcții lent variabile.

Datorită importanței pentru mecanica statistică se va particulariza formula de aproximare anterioară pentru două cazuri.

i. *Cazul* $a = 0$, atunci rezultă direct

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) + \dots \quad (\text{A.31a})$$

ii. Cazul $a = 1/2$, atunci formula se scrie

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n + \frac{1}{2}) = \int_{1/2}^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{2} f(\frac{1}{2}) - \frac{1}{12} f'(\frac{1}{2}) + \frac{1}{720} f'''(\frac{1}{2}) + \dots ;$$

dar pe intervalul $0 \leq x \leq 1/2$, funcția $f(x)$ fiind lent variabilă se poate aproxima prin dezvoltarea Taylor de ordinul 1: $f(x) \approx f(0) + f'(0)x$, astfel încât termenii expresiei Euler - MacLaurin anterioare se pot aproxima suplimentar astfel:

- integrala se extinde pe întreaga axă reală

$$\int_{1/2}^{\infty} dx f(x) = \int_0^{\infty} dx f(x) - \int_0^{1/2} dx f(x) \approx \int_0^{\infty} dx f(x) - \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{8} f'(0),$$

- funcția $f(x)$ și derivata sa în punctul $1/2$ se aproximează prin

$$f(\frac{1}{2}) \approx f(0) + \frac{1}{2} f'(0), \quad f'(\frac{1}{2}) \approx f'(0),$$

- derivata a treia se poate considera neglijabilă $f'''(\frac{1}{2}) \approx 0$;

atunci formula de aproximare a seriei devine

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f(n + \frac{1}{2}) &= \int_0^{\infty} dx f(x) - \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{8} f'(0) + \frac{1}{2} f(0) + \frac{1}{4} f'(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \dots \\ &\approx \int_0^{\infty} dx f(x) + \frac{1}{24} f'(0) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.31b})$$

A.9 Funcții riemanniene

A. Funcții Zeta Riemann

a) Funcția Zeta Riemann $\zeta(\nu)$ este, prin definiție, seria numerică

$$\zeta(\nu) \equiv \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^{\nu}}, \quad (\text{A.32})$$

care este convergentă pentru $\nu > 1$.

b) Pentru valori arbitrare ale parametrului ν valoarea corespunzătoare a funcției Zeta Riemann nu poate fi obținută decât prin aproximare numerică, dar pentru numere întregi se pot obține rezultate analitice (exacte).

Se listează principalele valori ale funcției Zeta Riemann:

i. Cazul când ν este un număr întreg

$$\begin{aligned} \zeta(2) &= \frac{\pi^2}{6} \approx 1,64; & \zeta(3) &= \frac{\pi^3}{25,8} \approx 1,20; & \zeta(4) &= \frac{\pi^4}{90} \approx 1,08; \\ \zeta(5) &= \frac{\pi^5}{295} \approx 1,03; & \zeta(6) &= \frac{\pi^6}{925} \approx 1,02; \end{aligned}$$

Dacă argumentul este un număr întreg par $\nu = 2n$, atunci funcția Zeta Riemann se exprimă cu ajutorul numerelor Bernoulli corespunzătoare

$$\zeta(2n) = \frac{(2\pi)^{2n}}{(2n)!} \frac{(-1)^{n-1}}{2} B_{2n}.$$

ii. Cazul când ν este un număr semi-întreg (rezultate obținute numai prin calcul numeric aproximativ)

$$\zeta(\frac{3}{2}) = 2,62..; \quad \zeta(\frac{5}{2}) = 1,34..;$$

iii. Funcția Zeta Riemann $\zeta(\nu)$ este monoton descrescătoare pe intervalul de definiție $[1, \infty)$ și are următoarele valori în punctele extreme

$$\zeta(1) = +\infty; \quad \zeta(\infty) = 1.$$

B. Funcții Dirichlet - Riemann

Funcția Dirichlet - Riemann $\psi_\nu(x)$ este seria de puteri în variabila reală x care are coeficienții egali cu termenii seriei Riemann $\zeta(\nu)$

$$\psi_\nu(x) \equiv \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^p}{p^\nu} . \quad (\text{A.33})$$

Conform proprietăților generale ale seriilor de puteri, funcția Dirichlet - Riemann are raza de convergență subunitară în modul $|x| < 1$ și indicele trebuie să fie pozitiv $\nu > 0$.

În continuare se prezintă principalele proprietăți ale funcțiilor Dirichlet - Riemann (care sunt importante pentru mecanica statistică).

a) Pentru valori pozitive ale variabilei ($x \geq 0$).

i. Funcția este pozitivă $\psi_\nu(x) > 0$.

ii. Valorile la extremitățile domeniului sunt

$$\psi_\nu(0) = 0, \quad \psi_\nu(1) = \zeta(\nu) . \quad (\text{A.34a})$$

iii. Derivata este exprimabilă prin funcția de indice inferior

$$\psi'_\nu(x) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{p x^{p-1}}{p^\nu} = \frac{1}{x} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^p}{p^{\nu-1}} = \frac{1}{x} \psi_{\nu-1}(x) ; \quad (\text{A.34b})$$

se observă că derivata este pozitivă, astfel încât funcția $\psi_\nu(x)$ este *monoton crescătoare* pe intervalul $[0, 1]$.

iv. Există două situații:

1. indice supraunitar $\nu > 1$, când funcția este *mărginită superior* $\psi_\nu(x) \leq \zeta(\nu)$;
2. indice subunitar $\nu < 1$, când funcția este *nemărginită superior* (pentru că funcția Zeta Riemann cu parametrii subunitari nu există) $\psi_\nu(x) \xrightarrow{x \nearrow 1} \zeta(\nu) = \infty$.

În figura A.3 sunt ilustrate graficele calitative ale funcțiilor Dirichlet - Riemann de indice supraunitar și respectiv subunitar.

v. Pentru $\nu = 1$ seria Dirichlet - Riemann se poate suma exact (este singura situație când sumarea seriei se poate efectua analitic)

$$\psi_1(x) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^p}{p} = - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{p+1}}{p} (-x)^p = - \ln(1-x) ; \quad (\text{A.34c})$$

se observă că în acest caz funcția este infinită la limita superioară $x \nearrow 1$.

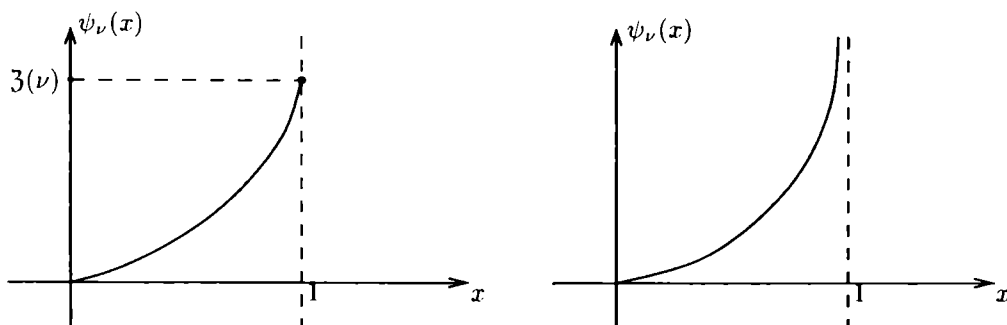


Figura A.3: Graficele calitative pentru funcțiile Dirichlet - Riemann $\psi_\nu(x)$ cu indice supraunitar $\nu > 1$ (stânga) și cu indice subunitar $\nu < 1$ (dreapta).

Pentru valori negative ale variabilei ($-1 \leq x \leq 0$), funcția se poate exprima prin funcții Dirichlet - Riemann cu variabile pozitive

$$\psi_\nu(-x) = -\psi_\nu(x) + \frac{1}{2^{\nu-1}} \psi_\nu(x^2). \quad (\text{A.34d})$$

Demonstrație: Se separă din seria alternantă termenii pozitivi de cei negativi, formându-se două subserii pozitive (trebuie să se observe că operația este permisă numai dacă ambele subserii sunt convergente)

$$\psi_\nu(-x) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-x)^p}{p^\nu} = - \sum_{p=1,3,5,\dots} \frac{x^p}{p^\nu} + \sum_{p=2,4,6,\dots} \frac{x^p}{p^\nu};$$

subseria pară se reduce direct la seria Dirichlet - Riemann pozitivă cu variabila x^2

$$\sum_{p=2,4,6,\dots} \frac{x^p}{p^\nu} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{x^{2l}}{(2l)^\nu} = \frac{1}{2^\nu} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(x^2)^l}{l^\nu} = \frac{1}{2^\nu} \psi_\nu(x^2);$$

subseria impară produce seria Dirichlet - Riemann pozitivă prin adunarea și scăderea subseriei pare

$$\sum_{p=1,3,5,\dots} \frac{x^p}{p^\nu} = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{x^p}{p^\nu} - \sum_{p=2,4,6,\dots} \frac{x^p}{p^\nu} = \psi_\nu(x) - \frac{1}{2^\nu} \psi_\nu(x^2),$$

unde în ultima egalitate s-a efectuat reducerea subseriei pare la funcția Dirichlet - Riemann, conform rezultatului anterior. În final, adunând cele două rezultate (ale seriilor pară și impară) se obține relația (A.34d). \square

Asupra rezultatului anterior trebuie să se evidențieze următoarele observații:

i. pentru indice supraunitar $\nu > 1$ cele două subserii (pară și impară) sunt convergente fiecare pe întregul interval $[0, 1]$, astfel că se obține

$$\psi_\nu(-1) = -\psi_\nu(1) + \frac{1}{2^{\nu-1}} \psi_\nu(1) = -\left(1 - \frac{1}{2^{\nu-1}}\right) \zeta(\nu); \quad (\text{A.34e})$$

ii. pentru indice sub-unitar $\nu < 1$ cele două subserii (atât cea pară cât și cea impară) nu sunt convergente, astfel încât seria alternantă este convergentă, dar nu este decompozabilă în subserii; ca urmare valoarea funcției la limita inferioară a intervalului există, dar seria nu are o expresie analitică compactă: $\psi_\nu(-1) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p^\nu}$;

iii. pentru indice unitate $\nu = 1$, seria este de asemenea nedecompozabilă în subserii, dar întreaga serie se poate suma analitic exact (pentru că se recunoaște dezvoltarea în serie de puteri a logaritmului)

$$\psi_1(-x) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p} x^p = -\ln(1+x); \quad (\text{A.34f})$$

din ultimul rezultat se obține $\psi_1(-1) = -\ln 2$, (se observă că în acest caz funcția Dirichlet - Riemann de indice unitate este finită la $x = -1$, spre deosebire de extremitatea pozitivă $x = 1$, când funcția este infinită).

A.10 Integrale fermionice și bosonice

A. Definiții și proprietăți generale

Definiție

a) Integrala fermionică de indice ν și parametrii ($\beta, \alpha \equiv \beta\mu$) este definită prin formula

$$J_\nu^{(+)}(\beta, \beta\mu) \equiv \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon^\nu}{e^{(\beta\varepsilon - \beta\mu)} + 1}, \quad (\text{A.35a})$$

și are următoarele condiții de convergență:

- i. primul parametru este pozitiv: $\beta \geq 0$, iar al doilea parametru $\beta\mu$ are o valoare reală arbitrară;
- ii. indicele satisface restricția $\nu > -1$.

b) Integrala bosonică de indice ν și parametrii $(\beta, \alpha \equiv \beta\mu)$ este definită prin formula

$$J_{\nu}^{(-)}(\beta, \beta\mu) \equiv \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{\nu}}{e^{(\beta\varepsilon - \beta\mu)} - 1}, \quad (\text{A.35b})$$

și are următoarele *condiții de convergență*:

- i. primul parametru este pozitiv: $\beta \geq 0$ și al doilea parametru este negativ (sau nul) $\beta\mu \leq 0$;
- ii. indicele satisface restricția $\nu > -1$.

Ambele tipuri de integrale se pot exprima printr-o formulă de definiție comună

$$J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) \equiv \int_0^{\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^{\nu}}{e^{(\beta\varepsilon - \beta\mu)} \pm 1}, \quad (\text{A.35c})$$

unde indicele superior este pentru integralele fermionice și indicele inferior este pentru integralele bosonice.

Adimensionalizare: pentru studiul proprietăților matematice ale integralelor fermionice și bosonice este convenabil să se adimensionalizeze aceste integrale introducând variabila de integrare adimensională $x = \beta\varepsilon$; atunci rezultă direct

$$J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = \frac{1}{\beta^{\nu+1}} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu}}{e^{(x - \beta\mu)} \pm 1} \equiv \frac{1}{\beta^{\nu+1}} I_{\nu}^{(\pm)}(\beta\mu), \quad (\text{A.36a})$$

unde $I_{\nu}^{(\pm)}(\alpha)$ este integrala fermionico-bosonică adimensionalizată

$$I_{\nu}^{(\pm)}(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu}}{e^{(x - \alpha)} \pm 1}, \quad (\text{A.36b})$$

care depinde numai de un parametru $\alpha \equiv \beta\mu$.

Derivatele în raport cu parametrii au următoarele exprimări recurente:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = -\frac{\nu + 1}{\beta} J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu), \quad (\text{A.37a})$$

$$\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = \frac{\nu}{\beta} J_{\nu-1}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu), \quad (\text{A.37b})$$

Demonstrație: Pentru efectuarea derivatelor parțiale în raport cu parametrii β și $\alpha = \beta\mu$ este convenabil să se utilizeze reprezentarea adimensionalizată (A.36).

Derivata în raport cu primul parametru implică numai primul factor, dar nu afectează integrala adimensională, astfel că rezultă direct

$$\frac{\partial}{\partial \beta} J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\beta^{\nu+1}} \right\} I_{\nu}^{(\pm)}(\beta\mu) = \frac{-(\nu+1)}{\beta^{\nu+2}} I_{\nu}^{(\pm)}(\beta\mu) = -\frac{\nu+1}{\beta} J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu),$$

adică s-a obținut relația (A.37a).

Derivata în raport cu al doilea parametru implică numai integrala adimensională

$$\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{\beta^{\nu+1}} I_{\nu}^{(\pm)}(\alpha) \Big|_{\alpha=\beta\mu} = \frac{1}{\beta^{\nu+1}} \frac{\partial}{\partial \alpha} I_{\nu}^{(\pm)}(\alpha) \Big|_{\alpha=\beta\mu};$$

dar derivata integralei adimensionale în raport cu parametrul α se poate transforma în derivată în raport cu variabila de integrare x , apoi se poate efectua o integrare prin părți unde termenul

integrat se anulează la ambele limite, astfel că, după reduceri, rămâne numai integrala cu indicele micșorat cu o unitate

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} I_{\nu}^{(\pm)}(\alpha) &= \int_0^{\infty} dx x^{\nu} \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{e^{(x-\alpha)} \pm 1} \\ &= \int_0^{\infty} dx x^{\nu} (-1) \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{e^{(x-\alpha)} \pm 1} \\ &= - \frac{x^{\nu}}{e^{(x-\alpha)} \pm 1} \Big|_{x=0}^{x=\infty} + \nu \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu-1}}{e^{(x-\alpha)} \pm 1} \\ &= \nu I_{\nu-1}^{(\pm)}(\alpha); \end{aligned}$$

în final, utilizând expresia derivatei adimensionale, se obține

$$\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = \frac{1}{\beta^{\nu+1}} \nu I_{\nu-1}^{(\pm)}(\beta\mu) = \frac{\nu}{\beta} \frac{1}{\beta^{\nu}} I_{\nu-1}^{(\pm)}(\alpha),$$

care este echivalentă cu relația (A.37b). \square

Calculul explicit al integralelor fermionice și bosonice. Conform relațiilor de adiționalizare (A.36), calculul integralelor $J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu)$ se reduce la determinarea explicită a integralelor adimensionale corespondente $I_{\nu}^{(\pm)}(\alpha)$; totuși, pentru valori arbitrare ale indicelui ν și ale parametrului α , aceste integrale nu pot fi determinate exact sub formă analitică, fiind posibile numai calcule numerice. Există cazuri asimptotice, funcție de valorile parametrului α , când se pot efectua calcule analitice aproximative:

- i. cazul când parametrul este foarte negativ $\alpha \ll -1$, situație posibilă atât pentru integralele fermionice cât și pentru cele bosonice;
- ii. cazul când parametrul este foarte pozitiv $\alpha \gg 1$, situație posibilă numai pentru integralele fermionice;
- iii. cazul când parametrul este negativ și foarte mic $\alpha \lesssim 0$, situație interesantă numai pentru integralele bosonice.

De asemenea există cazuri particulare, când indicele este nul, sau parametrul este nul, situații în care se pot obține rezultate exacte.

Integrale calculabile analitic exact. Există numai două situații când integralele fermionice și cele bosonice se pot calcula exact:

- a) Cazul când indicele este nul $\nu = 0$ și atunci se obține

$$J_0^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = \frac{\pm 1}{\beta} \ln \left(1 \pm e^{\beta\mu} \right). \quad (\text{A.38})$$

- b) Cazul când parametrul este nul $\alpha = 0$ și atunci se obține

$$J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, 0) = \begin{cases} \frac{1}{\beta^{\nu+1}} \Gamma(\nu+1) \mathfrak{Z}(\nu+1), & \text{cazul bosonic,} \\ \frac{1}{\beta^{\nu+1}} (1-2^{-\nu}) \Gamma(\nu+1) \mathfrak{Z}(\nu+1), & \text{cazul fermionic.} \end{cases} \quad (\text{A.39})$$

Demonstrație:

- a) Se transformă integrandul adiționalizat (A.36b) prin extragerea forțată a exponențialei

$$I_0^{(\pm)}(\alpha) = \int_0^{\infty} dx \frac{1}{e^{(x-\alpha)} \pm 1} = \int_0^{\infty} dx \frac{e^{(-x+\alpha)}}{1 \pm e^{(-x+\alpha)}};$$

în continuare se efectuează schimbarea de variabilă $x \rightarrow u = 1 \pm e^{(-x+\alpha)}$ [se observă că $du = \mp e^{(-x+\alpha)} dx$, iar limitele de integrare devin $u(0) = 1 \pm e^{\alpha}$ și $u(\infty) = 1$], astfel că integrala devine

$$I_0^{(\pm)}(\alpha) = \mp \int_{1 \pm e^{\alpha}}^1 \frac{du}{u} = \pm \ln \left(1 \pm e^{(-x+\alpha)} \right);$$

atunci, conform relației (A.36a), care în cazul prezent devine $J_0^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = \frac{1}{\beta} I_0^{(\pm)}(\alpha)$, se obține (A.38).

b) Se extrage forțat exponențiala din integrala adimensională, și rezultă

$$I_{\nu}^{(\pm)}(0) = \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu}}{e^x \pm 1} = \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu} e^{-x}}{1 - (\mp e^{-x})};$$

se observă că la numitor s-a format suma unei progresii geometrice infinite cu rație subunitară în modul ($r = \mp e^{-x}$), astfel încât se poate dezvolta această progresie geometrică conform formulei $1/(1-r) = \sum_{n=0}^{\infty} r^n$; apoi se inversează suma cu integrala, se redefiniște indicele de sumare $p \rightarrow l = p + 1$, rezultând egalitățile următoare:

$$\begin{aligned} I_{\nu}^{(\pm)}(0) &= \int_0^{\infty} dx x^{\nu} e^{-x} \sum_{p=0}^{\infty} (\mp e^{-x})^p = \sum_{p=0}^{\infty} (\mp 1)^p \int_0^{\infty} dx x^{\nu} e^{-(p+1)x} \\ &= \mp \sum_{l=1}^{\infty} (\mp 1)^l \int_0^{\infty} dx x^{\nu} e^{-lx}; \end{aligned}$$

în continuare, în integrală se efectuează schimbarea de variabilă $x \rightarrow y = lx$, în urma căreia se obține o integrală euleriană de a doua specie (Gamma Euler) care este independentă de indicele de sumare, iar suma devine o funcție Dirichlet - Riemann, adică

$$I_{\nu}^{(\pm)}(0) = \mp \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\mp 1)^l}{l^{\nu+1}} \int_0^{\infty} dy y^{\nu} e^{-y} = \mp \psi_{\nu+1}(\mp 1) \cdot \Gamma(\nu + 1).$$

Conform relațiilor (A.34a) și (A.34e), funcțiile Dirichlet - Riemann se exprimă prin funcția Zeta Riemann, iar apoi utilizând relația (A.36a) se obține relația (A.39). \square

B. Evaluarea integralelor prin funcții Dirichlet - Riemann

Evaluarea integralelor adimensionale. În această secțiune se consideră că *parametrul dimensional este nepozitiv* $\alpha \leq 0$; în aceste condiții exponentul care apare în integrandul din definiția (A.36b) este *supraunitar*: $e^{(x-\alpha)} = e^{(x+|\alpha|)} > 1$, deoarece variabila de integrare este pozitivă $x > 0$. Luând în considerare observația anterioară, se extrage în mod forțat de la numitorul integrandului exponențiala, adică se obține

$$\frac{1}{e^{(x-\alpha)} \pm 1} = e^{-(x-\alpha)} \frac{1}{1 - (\mp e^{-(x-\alpha)})}.$$

În continuare se observă că fracția precedentă poate fi considerată suma unei progresii geometrice infinite cu rație subunitară în modul, astfel încât se poate dezvolta conform formulei $1/(1-r) = \sum_{n=0}^{\infty} r^n$, dacă $|r| < 1$; în cazul studiat rația este $r = e^{-(x-\alpha)}$, iar apoi se redefiniște indicele de sumare astfel încât prima valoare să fie unitatea (în locul valorii nule) și rezultă egalitățile următoare:

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{(x-\alpha)} \pm 1} &= e^{-(x-\alpha)} \frac{1}{1 - (\mp e^{-(x-\alpha)})} = e^{-(x-\alpha)} \sum_{l=0}^{\infty} (\mp e^{-(x-\alpha)})^l \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (\mp 1)^l e^{-(x-\alpha)(l+1)} = \sum_{p=0}^{\infty} (\mp 1)^{p-1} e^{-(x-\alpha)p}. \end{aligned}$$

Pe baza rezultatului precedent se exprimă numitorul din integrala adimensională, apoi se inversează integrarea cu sumarea și în ultima integrală se efectuează schimbarea de variabilă $x \rightarrow y = px$, obținându-se egalitățile

$$\begin{aligned} I_{\nu}^{(\pm)}(\alpha) &= \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu}}{e^{(x-\alpha)} \pm 1} = \int_0^{\infty} dx x^{\nu} \sum_{p=0}^{\infty} (\mp 1)^{p-1} e^{-(x-\alpha)p} \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} (\mp 1)^{p-1} e^{\alpha p} \int_0^{\infty} dx x^{\nu} e^{-px} \\ &= \pm \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(\mp e^{\alpha})^p}{p^{\nu+1}} \int_0^{\infty} dy y^{\nu} e^{-y}; \end{aligned}$$

în ultima expresie se observă că suma și integrala sunt independente, integrala fiind o funcție Gamma Euler, iar suma fiind o funcție Dirichlet - Riemann, astfel că în final se obține pentru integrala adimensională expresia condensată

$$I_{\nu}^{(\pm)}(\alpha) = \mp \Gamma(\nu + 1) \psi_{\nu+1}(\mp e^{\alpha}), \quad (\text{A.40})$$

unde semnul superior "–" este valabil în cazul fermionic, iar semnul inferior "+" este valabil în cazul bosonic.

Pentru claritate vor fi explicitate expresiile integralelor adimensionale fermionice și bosonice în mod separat [în plus, se va transforma funcția Dirichlet - Riemann de argument negativ, conform relației (A.34d)]; astfel sunt valabile următoarele expresii în condiția $\alpha \leq 0$:

$$I_{\nu}^{(+)}(\alpha) = -\Gamma(\nu + 1) \psi_{\nu+1}(-e^{\alpha}) = \Gamma(\nu + 1) \left\{ \psi_{\nu+1}(e^{\alpha}) - \frac{1}{2^{\nu}} \psi_{\nu+1}(e^{2\alpha}) \right\}, \quad (\text{A.41a})$$

$$I_{\nu}^{(-)}(\alpha) = \Gamma(\nu + 1) \psi_{\nu+1}(e^{\alpha}). \quad (\text{A.41b})$$

Sunt necesare următoarele observații relativ la expresiile (A.41).

i. În cazul particular $\alpha = 0$ (când $e^{\alpha} = 1$), funcțiile Dirichlet - Riemann se reduc la funcții Zeta Riemann, conform relațiilor (A.34a) și (A.34e), astfel că rezultă

$$I_{\nu}^{(+)}(0) \equiv \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu}}{e^x + 1} = \Gamma(\nu + 1) \zeta(\nu + 1) \left(1 - \frac{1}{2^{\nu}}\right),$$

$$I_{\nu}^{(-)}(0) \equiv \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu}}{e^x - 1} = \Gamma(\nu + 1) \zeta(\nu + 1),$$

aceste expresii fiind echivalente cu relațiile (A.39).

ii. În cazul particular $\nu = 0$ funcțiile Dirichlet - Riemann de indice unitate se reduc la funcția logaritm, conform relațiilor (A.34c) și (A.34f), astfel că se obține

$$I_0^{(\pm)}(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} dx \frac{1}{e^{(x-\alpha)} \pm 1} = \mp \Gamma(1) \psi_1(\mp e^{\alpha}) = \pm \ln(1 \pm e^{\alpha}),$$

care este echivalentă cu rezultatul (A.38).

iii. Rezultatele anterioare (exprimarea integralelor fermionice și bosonice adimensionalizate prin funcții Dirichlet - Riemann) sunt valabile numai când parametrul α este negativ sau nul ($\alpha \leq 0$), deoarece în situația când $\alpha > 0$ (posibil numai pentru integrale fermionice) funcțiile Dirichlet - Riemann sunt divergente; ca urmare, în cazul $\alpha > 0$ sunt necesare metode diferite pentru aproximarea integralelor fermionice.

iv. Exprimarea integralelor fermionice și bosonice prin funcții Dirichlet - Riemann (care sunt serii de puteri ale fugacității $\zeta \equiv e^{\beta\mu} = e^{\alpha}$) este utilă numai în cazul când parametrul α este foarte negativ (ceea ce implică valori foarte mici ale fugacității), pentru că în acest caz seriile corespunzătoare funcțiilor Dirichlet - Riemann sunt rapid convergente și pot fi approximate prin termenii de ordin inferior. Din contră, în cazul când parametrul α este un număr negativ mic (ceea ce implică o fugacitate aproape egală cu unitatea), atunci seriile de puteri corespunzătoare funcțiilor Dirichlet - Riemann sunt foarte lent convergente și nu se pot aproxima prin termenii de ordine inferioare; în acest caz trebuie să se utilizeze metode diferite.

Forma asimptotică a integralelor. Pe baza rezultatelor precedente asupra integralelor adimensionalizate și utilizând relația (A.36) se pot scrie expresiile integralelor (fizice) fermionice și bosonice cu ajutorul funcțiilor Dirichlet - Riemann, în cazul când potențialul chimic este negativ; în plus se pot scrie aproximațiile acestor integrale la limita potențialului chimic foarte negativ (mai exact: $\beta\mu \ll -1$), care este numită *limita cuasi-clasică*, când se aproximează funcțiile Dirichlet - Riemann prin termenii de ordin inferior ai seriilor de puteri corespunzătoare. Astfel expresia comună pentru ambele tipuri de integrale este:

$$J_{\nu}^{(\pm)}(\beta, \beta\mu) = \frac{\mp \Gamma(\nu + 1)}{\beta^{\nu+1}} \psi_{\nu+1}(\mp e^{\beta\mu}) \\ \underset{\beta\mu \ll -1}{\approx} \frac{\Gamma(\nu + 1)}{\beta^{\nu+1}} \left\{ e^{\beta\mu} \mp \frac{1}{2^{\nu+1}} e^{2\beta\mu} + \frac{1}{3^{\nu+1}} e^{3\beta\mu} \mp \dots \right\}. \quad (\text{A.42})$$

C. Dezvoltarea Sommerfeld pentru integrale fermionice

În această secțiune se consideră că indicele ν este *pozitiv* și parametrul $\alpha \equiv \beta\mu$ are valori pozitive și foarte mari⁷ $\alpha \gg 1$; în aceste condiții se va determina o expresie aproximativă pentru integralele fermionice $J_{\nu}^{(+)}(\beta, \beta\nu)$. Se observă că, datorită relației (A.36a), este suficient să se determine o expresie aproximativă pentru integrala adimensionalizată $I_{\nu}^{(+)}(\alpha)$ la limita asimptotică $\alpha \gg 1$.

Evaluarea asimptotică a integralelor adimensionalizate implică efectuarea mai multor etape.

a) Se efectuează o integrare prin părți a integralei fermionice adimensionalizate (A.36b), cu alegerea

$$\begin{cases} u = \frac{1}{e^{(x-\alpha)} + 1} \\ dv = x^{\nu} dx \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} du = \frac{-e^{(x-\alpha)} dx}{(e^{(x-\alpha)} + 1)^2} \\ v = \frac{x^{\nu+1}}{\nu+1} \end{cases}$$

astfel că, după anularea la ambele limite a primului termen, se obține

$$\begin{aligned} I_{\nu}^{(+)}(\alpha) &\equiv \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu}}{e^{(x-\alpha)} + 1} = \frac{1}{\nu+1} \frac{x^{\nu+1}}{e^{(x-\alpha)} + 1} \Big|_{x=0}^{x=\infty} + \frac{1}{\nu+1} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{\nu+1} e^{(x-\alpha)}}{(e^{(x-\alpha)} + 1)^2} \\ &= \frac{1}{\nu+1} \int_0^{\infty} dx x^{\nu+1} \frac{e^{(x-\alpha)}}{(e^{(x-\alpha)} + 1)^2}. \end{aligned}$$

b) Se efectuează schimbarea de variabilă $x \rightarrow t = x - \alpha$ prin care integrala capătă o formă mai simplă

$$I_{\nu}^{(+)}(\alpha) = \frac{1}{\nu+1} \int_{-\alpha}^{\infty} dt (t+\alpha)^{\nu+1} \frac{e^t}{(e^t + 1)^2}.$$

În această expresie a integralei fermionice se observă că la limita $|t| \gg 1$ integrandul are expresia asimptotică: $(t+\alpha)^{\nu+1} \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} \approx t^{\nu+1} e^{-t} \ll 1$; deoarece valoarea integrandului în acest domeniu este infimă, se poate considera că se comite o eroare neglijabilă dacă se omit valorile $t > \alpha$ și astfel se poate dezvolta în serie binomul integrandului (dezvoltarea are sens numai când $|t/\alpha| < 1$)

$$\begin{aligned} (t+\alpha)^{\nu+1} &= \alpha^{\nu+1} \left(1 + \frac{t}{\alpha}\right)^{\nu+1} \\ &= \alpha^{\nu+1} \left[1 + (\nu+1) \frac{t}{\alpha} + \frac{(\nu+1)\nu}{2} \left(\frac{t}{\alpha}\right)^2 + \dots + \frac{(\nu+1)\nu \dots (\nu+2-n)}{n!} \left(\frac{t}{\alpha}\right)^n + \dots\right]. \end{aligned}$$

Atunci se introduce dezvoltarea binomială în integrală și apoi se integrează termen cu termen seria, obținându-se următoarea dezvoltare în serie a integralei fermionice

$$\begin{aligned} I_{\nu}^{(+)}(\alpha) &= \frac{\alpha^{\nu+1}}{\nu+1} \left[\int_{-\alpha}^{\alpha} dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} + \frac{\nu+1}{\alpha} \int_{-\alpha}^{\alpha} dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} t + \frac{\nu(\nu+1)}{2\alpha^2} \int_{-\alpha}^{\alpha} dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} t^2 \right. \\ &\quad \left. + \dots + \frac{(\nu+1)\nu \dots (\nu+2-n)}{n! \alpha^n} \int_{-\alpha}^{\alpha} dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} t^n + \dots \right] \\ &= \frac{\alpha^{\nu+1}}{\nu+1} \left[F_0(\alpha) + \frac{\nu+1}{\alpha} F_1(\alpha) + \frac{\nu(\nu+1)}{2\alpha^2} F_2(\alpha) \right. \\ &\quad \left. + \dots + \frac{(\nu+1)\nu \dots (\nu+2-n)}{n! \alpha^n} F_n(\alpha) + \dots \right], \end{aligned}$$

⁷Situația corespunde, din punct de vedere fizic, la o valoare pozitivă finită a potențialului chimic și la o valoare foarte mare a parametrului β , adică o temperatură foarte coborâtă.

unde s-au notat integralele (care sunt coeficienți ai seriei de puteri în parametrul $1/\alpha$) prin $F_n(\alpha)$, adică

$$F_n(\alpha) \equiv \int_{-\alpha}^{\alpha} dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} t^n.$$

c) Integralele $F_n(\alpha)$ se pot calcula observând că parametrul α este considerat foarte mare și în aceste condiții integrandul are valori infime pentru $|t| > \alpha$; atunci se poate extinde integrala pe întreaga axă reală, adică se efectuează aproximația

$$F_n(\alpha) \approx F_n(\infty) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} t^n.$$

Pentru a efectua integralele $F_n(\infty)$ se observă că integrandul $f_n(t) \equiv e^t t^n / (e^t + 1)^2$ este o funcție pară pentru indicele par și este o funcție impară pentru indicele impar:

$$f_n(-t) = \frac{e^{-t}(-t)^n}{(e^{-t} + 1)^2} = (-1)^n \frac{e^t t^n}{(e^t + 1)^2} = (-1)^n f_n(t).$$

Pe baza proprietății de paritate a integrandului și observând că intervalul de integrare este simetric rezultă că integralele cu indice impar sunt nule, iar integralele cu indice par se pot efectua numai pe semiaxa reală pozitivă:

$$F_{2k+1}(\infty) = 0, \\ F_{2k}(\infty) = 2 \int_0^{\infty} dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} t^n.$$

Integrala de indice nul $F_0(\infty)$ se calculează în mod direct cu ajutorul schimbării de variabile $t \rightarrow u = e^t + 1$:

$$F_0(\infty) = 2 \int_0^{\infty} dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} = 2 \int_2^{\infty} \frac{du}{u^2} = 2 \frac{-1}{u} \Big|_{u=2}^{u=\infty} = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1.$$

Integralele de indice par nenul ($n = 2k$) se calculează efectuând o integrare prin părți

$$\left\{ \begin{array}{l} u = t^{2k} \\ dv = \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} dt \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} du = 2k t^{2k-1} dt \\ v = \frac{-1}{e^t + 1} \end{array} \right.$$

astfel că, după anularea la ambele limite a primului termen, integrala rămasă este o integrală fermionică adimensionalizată cu parametru nul

$$F_{2k}(\infty) = 2 \int_0^{\infty} dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} t^n \\ = 2 \left[\frac{-t^{2k}}{e^t + 1} \Big|_{t=0}^{t=\infty} + 2k \int_0^{\infty} dt \frac{t^{2k-1}}{e^t + 1} \right] \\ = 2 \cdot 2k \cdot I_{2k-1}^{(+)}(0);$$

în final, se utilizează expresia (A.39) pentru integrala fermionică adimensionalizată cu parametrul nul și apoi se exprimă funcția Gamma Euler prin factorial, astfel încât se obține expresia coeficienților de indice par (nenul) prin funcții Zeta Riemann:

$$F_{2k}(\infty) = 2 \cdot 2k \cdot \Gamma(2k) \zeta(2k) (1 - 2^{-(2k-1)}) = 2 (2k!) \left(1 - \frac{1}{2^{2k-1}}\right) \zeta(2k).$$

d) Cu ajutorul expresiilor approximate ale coeficienților F_n (conform discuției anterioare coeficienții cu indice impar sunt nuli) se obține pentru integrala fermionică adimensionalizată, la limita valorilor foarte mari ale parametrului, următoarea dezvoltare în serie de puteri ale inversului parametrului:

$$I_\nu^{(+)}(\alpha) \underset{\alpha \gg 1}{\approx} \frac{\alpha^{\nu+1}}{\nu+1} \left[F_0(\infty) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\nu+1)\nu \dots (\nu+2-2k)}{(2k)! \alpha^{2k}} F_{2k}(\infty) \right] \\ = \frac{\alpha^{\nu+1}}{\nu+1} \left[1 + \sum_{k=1}^{\infty} 2 \left(1 - \frac{1}{2^{2k-1}} \right) \mathfrak{Z}(2k) \frac{(\nu+1)\nu \dots (\nu+2-2k)}{\alpha^{2k}} \right].$$

Trebuie să se observe că în seria precedentă apar numai funcții Zeta Riemann cu argumente numere întregi pare, care se pot exprima exact prin numere Bernoulli; în particular, termenul de ordinul 2 (care este termenul dominant) se obține pentru $k = 1$:

$$2 \left(1 - \frac{1}{2^{2k-1}} \right) \mathfrak{Z}(2k) \frac{(\nu+1)\nu \dots (\nu+2-2k)}{\alpha^{2k}} \Big|_{k=1} = 2 \left(1 - \frac{1}{2} \right) \mathfrak{Z}(2) \frac{(\nu+1)\nu}{\alpha^2} = \frac{\pi^2}{6} \frac{(\nu+1)\nu}{\alpha^2}$$

pentru că $\mathfrak{Z}(2) = \pi^2/6$.

Atunci, integrala adimensionalizată fermionică în aproximația de ordinul 2 este

$$I_\nu^{(+)}(\alpha) \underset{\alpha \gg 1}{\approx} \frac{\alpha^{\nu+1}}{\nu+1} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{\nu(\nu+1)}{\alpha^2} + \mathcal{O}(\alpha^{-4}) \right].$$

Aproximația Sommerfeld pentru integralele fermionice se obține baza rezultatului anterior și a relației (A.36a)

$$J_\nu^{(+)}(\beta, \beta\mu) = \frac{1}{\beta^{\nu+1}} I_\nu^{(+)}(\beta\mu) \underset{\beta\mu \gg 1}{\approx} \frac{\mu^{\nu+1}}{\nu+1} \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{\nu(\nu+1)}{(\beta\mu)^2} + \mathcal{O}((\beta\mu)^{-4}) \right], \quad (\text{A.43})$$

care este numită *dezvoltarea Sommerfeld (de ordin minimal) pentru integralele fermionice*.

Trebuie să se observe că formula de dezvoltare Sommerfeld este valabilă numai pentru valori $\nu \neq 0$; dacă indicele este nul, atunci integrala fermionică se calculează exact și rezultatul este exprimat prin relația (A.38), adică

$$J_0^{(+)}(\beta, \beta\mu) = \frac{1}{\beta} \ln(1 + e^{\beta\mu}) \xrightarrow{\beta\mu \gg 1} \mu + \frac{1}{\beta} e^{-\beta\mu}.$$

D. Evaluarea integralelor bosonice la limita $\beta\mu \lesssim 0$

Observații preliminare. S-a arătat anterior că integralele bosonice, care sunt definite numai pentru valori nepozitive ale parametrului $\alpha = \beta\mu$, pot fi exprimate prin funcții Dirichlet - Riemann; totuși în cazul când acest parametru este foarte puțin negativ ($\alpha \lesssim 0$) seriile care reprezintă funcțiile Dirichlet - Riemann sunt foarte lent convergente, astfel încât acestea nu se pot aproxima prin termenii de ordin inferior și deci exprimarea integralelor prin funcții Dirichlet - Riemann este inutilă, fiind necesare alte metode⁸.

Pe de altă parte, funcțiile Dirichlet - Riemann la valoare nulă a parametrului α (ceea ce corespunde la valoare unitate a argumentului: $x = 1$) sunt calculabile exact, fiind exprimate prin funcții Zeta Riemann corespondente. Deoarece, în cazul funcțiilor Dirichlet - Riemann, derivata unei funcții se exprimă prin funcția de indice inferior, iar funcțiile Zeta Riemann au sens numai pentru argumente supraunitare, rezultă că funcțiile Dirichlet - Riemann *nu sunt infinit derivabile* în punctul $x = 1$, astfel încât nu sunt posibile aproximări ale acestor funcții prin dezvoltări în serii Taylor în jurul valorii $x = 1$. În concluzie, metoda de evaluate a integralelor bosonice la limita valorilor negative foarte mici ale parametrului α , *nu trebuie să se bazeze pe exprimarea acestor integrale prin funcții Dirichlet - Riemann*.

⁸Situația este similară pentru integralele fermionice, dar se va omite discuția acestor integrale la limita asimptotică specificată.

Metoda de aproximare integrală se bazează pe faptul că la limita parametrului nul integrala bosonică este calculabilă exact $I_\nu^{(-)}(0) = \Gamma(\nu+1) \mathfrak{Z}(\nu+1)$ și datorită formei analitice a integrandului, integrala $I_\nu^{(-)}(\alpha)$ este o funcție continuă în raport cu parametrul α ; atunci, integralele $I_\nu^{(-)}(\alpha)$ și $I_\nu^{(-)}(0)$ au valori foarte apropiate pentru valori mici ale parametrului α și este cel mai convenabil să se aproximeze diferența acestor integrale. Conform observației precedente se exprimă integrala bosonică adimensionalizată în forma

$$\begin{aligned} I_\nu^{(-)}(\alpha) &= I_\nu^{(-)}(0) + [I_\nu^{(-)}(\alpha) - I_\nu^{(-)}(0)] \\ &= \Gamma(\nu+1) \mathfrak{Z}(\nu+1) + \int_0^\infty dx x^\nu \left(\frac{1}{e^{(x-\alpha)} - 1} - \frac{1}{e^x - 1} \right) \\ &\equiv \Gamma(\nu+1) \mathfrak{Z}(\nu+1) + \int_0^\infty dx \mathcal{F}(x; \alpha). \end{aligned}$$

Pentru estimarea ultimei integrale se studiază comportarea integrandului

$$\mathcal{F}(x; \alpha) \equiv x^\nu \left(\frac{1}{e^{(x-\alpha)} - 1} - \frac{1}{e^x - 1} \right) = x^\nu \frac{e^x(1 - e^{|\alpha|})}{(e^{(x+|\alpha|)} - 1)(e^x - 1)}.$$

Din definiție rezultă următoarele proprietăți ale funcției $\mathcal{F}(x; \alpha)$:

- i. este o funcție continuă în raport cu variabila x ;
- ii. la limita $x \rightarrow \infty$ are expresia asimptotică

$$\mathcal{F}(x; \alpha) \underset{x \gg 1}{\approx} x^\nu \frac{e^x(1 - e^{|\alpha|})}{e^{(x+|\alpha|)} e^x} \approx -\frac{e^{|\alpha|} - 1}{e^{|\alpha|}} x^\nu e^{-x} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0,$$

adică funcția are o comportare regulată în această limită;

- iii. la limita $x \rightarrow 0$ are expresia asimptotică

$$\mathcal{F}(x; \alpha) \underset{x \ll 1}{\approx} -(e^{|\alpha|} - 1) \frac{x^\nu(1+x)}{(e^{|\alpha|} + x e^{|\alpha|} - 1)x} \approx -x^{\nu-1} \xrightarrow{x \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & , \text{ pentru } \nu > 1, \\ -1 & , \text{ pentru } \nu = 1, \\ -\infty & , \text{ pentru } \nu < 1. \end{cases}$$

Se observă că la limita $x \rightarrow 0$ funcția este nesingulară pentru $\nu \leq 1$, dar pentru $\nu < 1$ această funcție devine singulară. Comportamentul esențial diferit al integrandului la valori mici ale variabilei impune metode diferite de aproximare a integralei studiate.

Evaluarea integralei în cazul $\nu < 1$. Deoarece pentru studiul gazului bosonic ideal cu particule care efectuează translații nerelativiste 3-dimensionale este importantă numai comportarea integralei bosonice cu indice $\nu = 1/2$, se va discuta în mod explicit numai cazul integralelor cu indice subunitar. În acest caz integrandul $\mathcal{F}(x; \alpha)$ are o singularitate la valoarea nulă a variabilei, astfel încât domeniul valorilor mici ale variabilei are contribuția dominantă; de asemenea se observă că parametrul $|\alpha|$ are o valoare foarte mică, care este în domeniul contribuției dominante la integrală. Pe baza acestor observații se efectuează schimbarea de variabilă $x \rightarrow y = x/|\alpha|$, prin intermediul căreia se va putea extrage dependența asimptotică a integralei în raport cu parametrul α ; atunci, se obține

$$\begin{aligned} I_\nu^{(-)}(\alpha) - I_\nu^{(-)}(0) &= \int_0^\infty dx x^\nu \left(\frac{1}{e^{(x-\alpha)} - 1} - \frac{1}{e^x - 1} \right) \\ &= |\alpha|^{\nu+1} \int_0^\infty dy y^\nu \left(\frac{1}{e^{|\alpha|(y+1)} - 1} - \frac{1}{e^{|\alpha|y} - 1} \right). \end{aligned}$$

Dar prin dezvoltare în serie de puteri $|\alpha|$ a primei fracții se obține

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{|\alpha|(y+1)} - 1} &= \left\{ |\alpha|(y+1) + \frac{|\alpha|^2}{2}(y+1)^2 + \mathcal{O}(|\alpha|^3) \right\}^{-1} \\ &= \frac{1}{|\alpha|(y+1)} \left\{ 1 + \frac{|\alpha|}{2}(y+1) + \mathcal{O}(|\alpha|^2) \right\}^{-1} \\ &= \frac{1}{|\alpha|(y+1)} \left\{ 1 - \frac{|\alpha|}{2}(y+1) + \mathcal{O}(|\alpha|^2) \right\} \\ &= \frac{1}{|\alpha|(y+1)} - \frac{1}{2} + \mathcal{O}(|\alpha|^2); \end{aligned}$$

în mod similar, pentru a doua fracție, rezultă

$$\frac{1}{e^{|\alpha|y} - 1} = \frac{1}{|\alpha|y} - \frac{1}{2} + \mathcal{O}(|\alpha|^2).$$

Atunci, prin substituirea celor două dezvoltări binomiale în integrala inițială, se obține

$$\begin{aligned} I_{\nu}^{(-)}(\alpha) - I_{\nu}^{(-)}(0) &= |\alpha|^{\nu+1} \int_0^{\infty} dy y^{\nu} \left\{ \frac{1}{|\alpha|(y+1)} - \frac{1}{|\alpha|y} + \mathcal{O}(|\alpha|^2) \right\} \\ &= -|\alpha|^{\nu} \left\{ \int_0^{\infty} dy \frac{y^{\nu+1}}{y+1} + \mathcal{O}(|\alpha|) \right\}. \end{aligned}$$

Revenind la integrala fermionică inițială, pe baza rezultatelor anterioare, rezultă expresia

$$I_{\nu}^{(-)}(\alpha) \underset{\alpha \lesssim 0}{\approx} \Gamma(\nu+1) \mathfrak{Z}(\nu+1) - C_{\nu} |\alpha|^{\nu}, \quad (\text{A.44})$$

unde C_{ν} este integrala

$$C_{\nu} \equiv \int_0^{\infty} dy \frac{y^{\nu+1}}{y+1}.$$

În cazul când $\nu = 1/2$ constanta $C_{1/2}$ se poate determina în mod explicit (prin schimbarea de variabilă $y \rightarrow u = \sqrt{y}$):

$$C_{1/2} = \int_0^{\infty} dy \frac{1}{\sqrt{y}(y+1)} = \int_0^{\infty} \frac{2u du}{u(u^2+1)} = 2 \int_0^{\infty} \frac{du}{u^2+1} = 2 \arctan(u) \Big|_{u=0}^{u=\infty} = \pi,$$

iar integrala bosonică adimensionalizată cu indicele $\nu = 1/2$ are expresia asimptotică

$$I_{1/2}^{(-)}(\alpha) \underset{\alpha \lesssim 0}{\approx} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \mathfrak{Z}\left(\frac{3}{2}\right) - \pi \sqrt{-\alpha}. \quad (\text{A.45})$$

Aproximația precedentă a integralei $I_{1/2}^{(-)}(\alpha)$ este importantă pentru studiul gazului ideal bosonic necondensat, dar aflat la temperaturi apropiate de temperatura critică.

A.11 Funcții Debye

Funcția Debye de indice n și parametru z este prin definiție integrala

$$D_n(z) \equiv \frac{n}{z^n} \int_0^z dx \frac{x^n}{x^x - 1}, \quad (\text{A.46})$$

unde indicele și parametrul sunt numere reale și pozitive.

Aceste integrale nu se pot calcula analitic exact și este necesară fie analiza numerică, fie evaluarea aproximativă în cazuri asimptotice.

În continuare se prezintă principalele proprietăți ale funcțiilor Debye, care sunt importante pentru mecanica statistică.

a. Derivata în raport cu parametrul satisface relația de recurență:

$$\frac{\partial}{\partial z} D_n(z) = -\frac{n}{z} D_n(z) + \frac{n}{e^z - 1}. \quad (\text{A.47})$$

Demonstrație: Se derivează direct formula de definiție, luând în considerare că funcția $D_n(z)$ depinde de parametrul z prin factorul din fața integralei și prin limita superioară a integralei; atunci, conform regulilor generale de derivare a integralelor în raport cu parametrii, se obține

$$\frac{\partial}{\partial z} D_n(z) = \frac{-n^2}{z^{n+1}} \int_0^z dx \frac{x^n}{x^x - 1} + \frac{n}{z^n} \frac{z^n}{e^z - 1},$$

astfel încât, după simplificări banale și utilizând definiția funcției Debye (A.46), rezultă relația cerută. \square

b. Pentru valori mari ale parametrului ($z \gg 1$) funcția Debye $D_n(z)$ are următoarea expresie asimptotică:

$$D_n(z) \underset{z \gg 1}{\approx} \frac{n}{z^n} \Gamma(n+1) \mathfrak{Z}(n+1) - n \left[1 + \frac{n}{z} + \frac{n(n-1)}{z^2} + \dots + \frac{n!}{z^n} \right] e^{-z} - \frac{n}{2} \left[1 + \frac{n}{2z} + \frac{n(n-1)}{(2z)^2} + \dots + \frac{n!}{(2z)^n} \right] e^{-2z} + \mathcal{O}(e^{-3z}), \quad (\text{A.48})$$

Demonstrație: Dacă limita superioară a integralei are o valoare mare, atunci se exprimă funcția Debye ca diferență de două integrale

$$D_n(z) = \frac{n}{z^n} \left\{ \int_0^\infty dx \frac{x^n}{e^x - 1} - \int_z^\infty dx \frac{x^n}{e^x - 1} \right\}.$$

Prima integrală este egală cu integrala bosonică adimensională cu parametrul n (A.36b), care se poate exprima printr-o funcție Zeta Riemann, conform relației (A.39):

$$\int_0^\infty dx \frac{x^n}{e^x - 1} = I_n^{(-)}(0) = \Gamma(n+1) \mathfrak{Z}(n+1).$$

În a doua integrală se exprimă integrandul ca suma unei progresii geometrice, care se aproximează prin termenii de ordin inferior, deoarece domeniul de integrare implică valori foarte mari ale variabilei

$$\frac{x^n}{e^x - 1} = x^n e^{-x} \frac{1}{1 - e^{-x}} = x^n e^{-x} \sum_{p=0}^{\infty} e^{-px} \underset{x \gg 1}{\approx} x^n e^{-x} + x^n e^{-2x} + \mathcal{O}(e^{-3x});$$

atunci, se aproximează această integrală prin doi termeni

$$\int_z^\infty dx \frac{x^n}{e^x - 1} \approx \int_0^\infty dx x^n e^{-x} + \int_0^\infty dx x^n e^{-2x} + \mathcal{O}(e^{-3z}).$$

Pentru primul termen se utilizează în mod repetat metoda de integrare prin părți; în prima etapă, cu alegerea $u = x^n \Rightarrow du = nx^{n-1} dx$ și $dv = e^{-x} \Rightarrow v = -e^{-x}$ se obține formula de recurență

$$I_n^{(1)}(z) \equiv \int_z^\infty dx x^n e^{-x} = -x^n e^{-x} \Big|_z^\infty + n \int_z^\infty dx x^{n-1} e^{-x} = z^n e^{-z} + n I_{n-1}^{(1)}(z);$$

atunci, prin aplicarea repetată a relației de recurență anterioară și evaluând în mod direct integrala de ordin minim

$$I_0^{(1)}(z) \equiv \int_z^\infty dx e^{-x} = e^{-z},$$

se obține

$$\begin{aligned} \int_z^\infty dx x^n e^{-x} &= z^n e^{-z} + n z^{n-1} e^{-z} + n(n-1) z^{n-2} e^{-z} + \dots + n! e^{-z} \\ &= [z^n + n z^{n-1} + n(n-1) z^{n-2} + \dots + n!] e^{-z}. \end{aligned}$$

Al doilea termen se evaluează în mod analog cu primul termen. Astfel, utilizând metoda de integrare prin părți, se obține următoarea relație de recurență

$$\begin{aligned} I_n^{(2)}(z) \equiv \int_z^\infty dx x^n e^{-2x} &= \frac{-1}{2} x^n e^{-2x} \Big|_z^\infty + \frac{n}{2} \int_z^\infty dx x^{n-1} e^{-2x} \\ &= \frac{1}{2} z^n e^{-2z} + \frac{n}{2} I_{n-1}^{(2)}(z), \end{aligned}$$

iar integrala de ordin minim este

$$I_0^{(2)}(z) \equiv \int_z^\infty dx e^{-2x} = \frac{1}{2} e^{-2z};$$

atunci, se obține

$$\int_z^\infty dx x^n e^{-2x} = \left[z^n + \frac{n}{2} z^{n-1} + \frac{n(n-1)}{2^2} z^{n-2} + \dots + \frac{n!}{2^n} \right] \frac{e^{-2z}}{2}.$$

În final, combinând rezultatele anterioare, expresia aproximativă a funcției Debye devine

$$D_n(z) = \frac{n}{z^n} \left\{ \Gamma(n+1) 3(n+1) - \left[z^n + n z^{n-1} + n(n-1) z^{n-2} + \dots + n! \right] e^{-z} - \left[z^n + \frac{n}{2} z^{n-1} + \frac{n(n-1)}{2^2} z^{n-2} + \dots + \frac{n!}{2^n} \right] \frac{e^{-2z}}{2} + \mathcal{O}(e^{-3z}) \right\},$$

și efectuând simplificări banale se obține relația (A.48). \square

c. Pentru valori mici ale parametrului ($z \ll 1$) funcția Debye $D_n(z)$ are următoarea expresie asimptotică:

$$D_n(z) \underset{z \ll 1}{\approx} 1 - \frac{n}{2(n+1)} z - \frac{n}{24(n+2)} z^2 + \mathcal{O}(z^3). \quad (\text{A.49})$$

Demonstrație: Dacă limita superioară a integrării are o valoare mică, atunci se poate aproxima integrandul prin primii termeni din dezvoltarea în serie de puteri; astfel aplicând în mod succesiv formula binomială și lucrând în aproximația de ordinul 2, se obțin egalitățile

$$\begin{aligned} \frac{x^n}{e^x - 1} &= \frac{x^n}{\left(1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots\right) - 1} \\ &= x^{n-1} \left[1 + \left(\frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} \right) + \mathcal{O}(x^3) \right]^{-1} \\ &= x^{n-1} \left\{ 1 - \left(\frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} \right)^2 + \mathcal{O}(x^3) \right\} \\ &= x^{n-1} \left\{ 1 - \frac{x}{2} - \frac{x^2}{24} + \mathcal{O}(x^3) \right\}. \end{aligned}$$

Expresia asimptotică anterioară a integrandului se integrează termen cu termen și se obține

$$\begin{aligned} D_n(z) &= \frac{n}{z^n} \int_0^z dx \left\{ x^{n-1} - \frac{1}{2} x^n - \frac{1}{24} x^{n+1} + \mathcal{O}(x^{n+2}) \right\} \\ &= \frac{n}{z^n} \left[\frac{z^n}{n} - \frac{1}{2} \frac{z^{n+1}}{n+1} - \frac{1}{24} \frac{z^{n+2}}{n+2} + \mathcal{O}(z^{n+3}) \right] \end{aligned}$$

astfel că, după simplificări evidente, se obține relația (A.49). \square

A.12 Inegalitatea Klein

Dacă \hat{A} și \hat{B} sunt operatori definiți într-un spațiu Hilbert și care au proprietățile:

- sunt operatori pozitivi⁹,
- sunt operatori de clasa urmei¹⁰,
- au sisteme complete de funcții proprii în spațiul Hilbert de definiție;

atunci este valabilă următoarea relație:

$$\text{Sp} \{ \hat{A} \cdot \ln \hat{A} - \hat{A} \cdot \ln \hat{B} - \hat{A} + \hat{B} \} \geq 0, \quad (\text{A.50})$$

iar egalitatea se realizează numai dacă operatorii coincid: $\hat{A} = \hat{B}$.

Demonstrație:

a. Se consideră ecuația cu valori proprii a operatorului \hat{A} :

$$\hat{A} \psi_\alpha(\mathbf{q}) = a_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{q}),$$

care are proprietățile

- valorile proprii sunt pozitive $a_\alpha > 0$, pentru că s-a presupus că \hat{A} este un operator pozitiv;

⁹Un operator este pozitiv dacă are valori proprii pozitive.

¹⁰Un operator este de clasa urmei, dacă orice funcție regulată a operatorului are urma finită.

– setul funcțiilor proprii $\{\psi_\alpha(\mathbf{q})\}_\alpha$ este o bază a spațiului Hilbert, numită *baza proprie a operatorului \hat{A}* .

Dacă \hat{P}_α este proiectorul pe sub-spațiul Hilbert generat de funcția proprie $\psi_\alpha(\mathbf{q})$, atunci acesta are următoarele proprietăți¹¹:

- proiectorul \hat{P}_α este definit prin acțiunea asupra unei funcții arbitrare $\Psi(\mathbf{q})$ din spațiul Hilbert, conform relației: $\hat{P}_\alpha \Psi(\mathbf{q}) = (\psi_\alpha, \Psi) \psi_\alpha(\mathbf{q})$;
- reprezentarea spectrală, pentru o funcție a operatorului: $f(\hat{A}) = \sum_\alpha f(a_\alpha) \hat{P}_\alpha$,
- urma proiectorului este unitatea: $\text{Sp} \{ \hat{P}_\alpha \} = 1$.

b. Se consideră, în mod similar, ecuația cu valori proprii a operatorului \hat{B} :

$$\hat{B} \varphi_\beta(\mathbf{q}) = b_\beta \varphi_\beta(\mathbf{q}),$$

care are proprietățile

- valorile proprii sunt pozitive $b_\beta > 0$, pentru că s-a presupus că \hat{B} este un operator pozitiv;
- setul funcțiilor proprii $\{\varphi_\beta(\mathbf{q})\}_\beta$ este o bază a spațiului Hilbert, numită *baza proprie a operatorului \hat{B}* .

Dacă \hat{P}_β este proiectorul pe sub-spațiul Hilbert generat de funcția proprie $\varphi_\beta(\mathbf{q})$, atunci acesta are următoarele proprietăți

proiectorul \hat{P}_β este definit prin acțiunea asupra unei funcții arbitrare $\Psi(\mathbf{q})$ din spațiul Hilbert, conform relației: $\hat{P}_\beta \Psi(\mathbf{q}) = (\varphi_\beta, \Psi) \varphi_\beta(\mathbf{q})$;

reprezentarea spectrală, pentru o funcție a operatorului: $g(\hat{B}) = \sum_\beta g(a_\beta) \hat{P}_\beta$,

urma proiectorului este unitatea: $\text{Sp} \{ \hat{P}_\beta \} = 1$.

c. Datorită faptului că sistemul funcțiilor proprii al operatorului \hat{A} , adică $\{\psi_\alpha(\mathbf{q})\}_\alpha$ este o bază a spațiului Hilbert, se poate dezvolta fiecare funcție proprie a operatorului \hat{B} în această bază:

$$\varphi_\beta(\mathbf{q}) = \sum_\alpha (\psi_\alpha, \varphi_\beta) \psi_\alpha(\mathbf{q});$$

iar coeficienții dezvoltării $(\psi_\alpha, \varphi_\beta)$ satisfac relația de completitudine Parseval¹²

$$\sum_\alpha |(\psi_\alpha, \varphi_\beta)|^2 = 1.$$

În mod analog se poate dezvolta o funcție proprie a operatorului \hat{A} în sistemul funcțiilor proprii al operatorului \hat{B} , adică $\{\varphi_\beta(\mathbf{q})\}_\beta$, care este de asemenea o bază a spațiului Hilbert

$$\psi_\alpha(\mathbf{q}) = \sum_\beta (\varphi_\beta, \psi_\alpha) \varphi_\beta(\mathbf{q});$$

iar coeficienții dezvoltării $(\varphi_\beta, \psi_\alpha)$ satisfac o relație de completitudine Parseval

$$\sum_\beta |(\varphi_\beta, \psi_\alpha)|^2 = 1.$$

¹¹În Secțiunea 1.2 din Capitolul 1 se prezintă justificări elementare ale acestor proprietăți.

¹²Justificarea neriguroasă a relației Parseval în cazul prezent se obține prin efectuarea explicită a normei funcției proprii $\varphi_\beta(\mathbf{q})$ cu ajutorul dezvoltării acestei funcții în baza $\{\psi_\alpha(\mathbf{q})\}_\alpha$ și apoi a utilizării proprietății de ortonormare a acestei baze de funcții:

$$\begin{aligned} (\varphi_\beta, \varphi_\beta) &= \left(\sum_\alpha (\psi_\alpha, \varphi_\beta) \psi_\alpha, \sum_{\alpha'} (\psi_{\alpha'}, \varphi_\beta) \psi_{\alpha'} \right) = \sum_{\alpha, \alpha'} (\psi_\alpha, \varphi_\beta)^* (\psi_{\alpha'}, \varphi_\beta) (\psi_\alpha, \psi_{\alpha'}) \\ &= \sum_\alpha \left| (\psi_\alpha, \varphi_\beta) \right|^2; \end{aligned}$$

pe de altă parte, funcția proprie $\varphi_\beta(\mathbf{q})$ este normată, adică produsul scalar anterior este unitatea

$$(\varphi_\beta, \varphi_\beta) = 1,$$

astfel că rezultă în mod direct relația Parseval.

d. Pe baza definiției projectorilor pe funcțiile proprii, rezultă în mod direct setul de egalități

$$\begin{aligned}\hat{P}_\alpha \cdot \hat{P}_\beta \psi_{\alpha'}(\mathbf{q}) &= \hat{P}_\alpha \left\{ (\varphi_\beta, \psi_{\alpha'}) \varphi_\beta(\mathbf{q}) \right\} \\ &= (\varphi_\beta, \psi_{\alpha'}) \hat{P}_\alpha \varphi_\beta(\mathbf{q}) \\ &= (\psi_{\alpha'}, \varphi_\beta)^* (\psi_\alpha, \varphi_\beta) \psi_\alpha(\mathbf{q});\end{aligned}$$

apoi, utilizând rezultatul anterior și relația de orto-normare a funcțiilor proprii $\{\psi_\alpha(\mathbf{q})\}_\alpha$, se obține pentru urma produsului de proiectori pe subspațiile funcțiilor proprii ale celor doi operatori considerați inițial, următoarea expresie:

$$\begin{aligned}\text{Sp} \{ \hat{P}_\alpha \cdot \hat{P}_\beta \} &= \sum_{\alpha'} (\psi_{\alpha'}, \hat{P}_\alpha \cdot \hat{P}_\beta \psi_{\alpha'}) \\ &= \sum_{\alpha'} (\psi_{\alpha'}, \varphi_\beta)^* (\psi_\alpha, \varphi_\beta) (\psi_{\alpha'}, \psi_\alpha) \\ &= (\psi_\alpha, \varphi_\beta)^* (\psi_\alpha, \varphi_\beta) \\ &= \left| (\psi_{\alpha'}, \varphi_\beta) \right|^2.\end{aligned}$$

e. Dacă se utilizează reprezentările spectrale ale operatorilor \hat{A} și \hat{B} , precum și reprezentările spectrale ale funcțiilor de acești operatori, rezultă următoarea expresie

$$\begin{aligned}\hat{A} \cdot \ln \hat{A} - \hat{A} \cdot \ln \hat{B} - \hat{A} + \hat{B} \\ = \sum_\alpha a_\alpha \ln(a_\alpha) \hat{P}_\alpha - \sum_\alpha a_\alpha \hat{P}_\alpha \cdot \sum_\beta \ln(b_\beta) \hat{P}_\beta - \sum_\alpha a_\alpha \hat{P}_\alpha + \sum_\beta b_\beta \hat{P}_\beta.\end{aligned}$$

Conform ipotezei că operatorii considerați sunt de clasa urmei și utilizând rezultatul precedent, se obține

$$\begin{aligned}\text{Sp} \left\{ \hat{A} \cdot \ln \hat{A} - \hat{A} \cdot \ln \hat{B} - \hat{A} + \hat{B} \right\} \\ = \sum_\alpha a_\alpha \ln(a_\alpha) \text{Sp} \{ \hat{P}_\alpha \} - \sum_{\alpha, \beta} a_\alpha \ln(b_\beta) \text{Sp} \{ \hat{P}_\alpha \cdot \hat{P}_\beta \} - \sum_\alpha a_\alpha \text{Sp} \{ \hat{P}_\alpha \} + \sum_\beta b_\beta \text{Sp} \{ \hat{P}_\beta \};\end{aligned}$$

expresia precedentă se simplifică utilizând rezultatele anterioare asupra urmelor

$$\begin{aligned}\text{Sp} \{ \hat{P}_\alpha \} &= \text{Sp} \{ \hat{P}_\beta \} = 1, \\ \text{Sp} \{ \hat{P}_\alpha \cdot \hat{P}_\beta \} &= \left| (\psi_\alpha, \varphi_\beta) \right|^2,\end{aligned}$$

astfel că rezultă

$$\begin{aligned}\text{Sp} \left\{ \hat{A} \cdot \ln \hat{A} - \hat{A} \cdot \ln \hat{B} - \hat{A} + \hat{B} \right\} \\ = \sum_\alpha a_\alpha \ln(a_\alpha) - \sum_{\alpha, \beta} \left| (\psi_\alpha, \varphi_\beta) \right|^2 a_\alpha \ln(b_\beta) - \sum_\alpha a_\alpha + \sum_\beta b_\beta.\end{aligned}$$

În egalitatea precedentă se inserează relația Parseval, care poate fi scrisă în două forme echivalente (după cum s-a arătat anterior)

$$\sum_\alpha \left| (\psi_\alpha, \varphi_\beta) \right|^2 = \sum_\beta \left| (\varphi_\beta, \psi_\alpha) \right|^2 = 1,$$

astfel încât rezultă

$$\begin{aligned}\text{Sp} \left\{ \hat{A} \cdot \ln \hat{A} - \hat{A} \cdot \ln \hat{B} - \hat{A} + \hat{B} \right\} &= \sum_{\alpha, \beta} \left| (\psi_\alpha, \varphi_\beta) \right|^2 \left(a_\alpha \ln a_\alpha - a_\alpha \ln b_\beta - a_\alpha + b_\beta \right) \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \left| (\psi_\alpha, \varphi_\beta) \right|^2 a_\alpha \left(\ln \frac{a_\alpha}{b_\beta} - 1 + \frac{b_\beta}{a_\alpha} \right).\end{aligned}$$

Expresia anterioară se exprimă în mod convenabil prin introducerea funcției

$$f(x) = \ln(x) - 1 + \frac{1}{x},$$

care este nenegativă, mai exact

$$f(x) = \begin{cases} > 0, & \text{pentru } x \in \mathbb{R}_+ \setminus \{1\}, \\ = 0, & \text{pentru } x = 1. \end{cases}$$

Atunci, se obține inegalitatea

$$\text{Sp} \left\{ \hat{A} \cdot \ln \hat{A} - \hat{A} \cdot \ln \hat{B} - \hat{A} + \hat{B} \right\} = \sum_{\alpha, \beta} |(\psi_\alpha, \varphi_\beta)|^2 a_\alpha f\left(\frac{a_\alpha}{b_\beta}\right) \geq 0,$$

unde egalitatea se realizează numai dacă $a_\alpha = b_\beta$, adică numai dacă operatorii \hat{A} și \hat{B} sunt identici, astfel s-a obținut inegalitatea Klein. \square

Anexa B

Complemente de Termodinamică

B.1 Introducere

În această Anexă se vor prezenta numai acele noțiuni de termodinamică care sunt absolut necesare pentru înțelegerea mecanicii statistice prezentate în capitolele anterioare.

La alegerea subiectelor prezentate s-a avut în vedere că acest manual se adresează în primul rând studenților de la secțiile de *Biofizică* și *Fizică medicală*, iar aceștia au în planul de învățământ un curs distinct de *Fizică Moleculară și Termodinamică*; ca urmare, s-au inclus în această Anexă două categorii de subiecte:

pe de o parte noțiuni generale și Principiile termodinamicii, care au fost prezentate foarte succint, fără demonstrații sau comentarii, scopul acestui material fiind în primul rând de a stabili o terminologie și un set de notații în concordanță cu cele utilizate la discutarea mecanicii statistice;

pe de altă parte, se prezintă mai detaliat (dar la nivelul minimal) principalele reprezentări termodinamice, insistând-se asupra reprezentărilor entropice, deoarece acestea sunt absolut necesare pentru mecanica statistică și nu sunt incluse în programa analitică a cursului de Termodinamică.

Conform specificării anterioare, în această Anexă nu se face o prezentare generală a termodinamicii, deoarece sunt omise intenționat majoritatea problemelor fundamentale ale termodinamicii, ci este numai o completare minimală a cursului de *Termodinamică*. De asemenea, trebuie să se remarce că s-a adoptat varianta tradițională a termodinamicii (care este utilizată la cursul anterior), deși varianta neo-gibbsiană este mai elegantă și este mai convenabilă mecanicii statistice; totuși, varianta neo-gibbsiană a termodinamicii este mai abstractă, utilizează un aparat matematic mai sofisticat (în mare parte neinclus în cursurile de matematică ale studenților acestor secții) și necesită un spațiu considerabil pentru prezentare, astfel încât este necesar să se renunțe la această variantă¹.

B.2 Noțiuni fundamentale și Principiile termodinamicii

B.2.1 Noțiuni fundamentale

Sisteme termodinamice

Sistemul termodinamic este un sistem macroscopic, finit; se va nota în continuare sistemul termodinamic prin simbolul \mathcal{S} și va fi reprezentat convențional prin figurări de tipul Fig. B.1.

Mediul extern (al unui sistem termodinamic) este atunci constituit din totalitatea sistemelor exterioare sistemului studiat.

¹O prezentare detaliată a termodinamicii neo-gibbsiene este dată în manualul autorului *Termodinamica*, care este adresat studenților de la secția "Fizică tehnologică".

De asemenea, *frontiera* (unui sistem termodinamic) este suprafața separatoare dintre sistemul studiat și mediul extern, care pe Fig. B.1 este reprezentată cu simbolul Σ .

Este important să se evidențieze anumite clasificări ale sistemelor termodinamice.

1) După subsistemele componente:

- *sistem simplu* - nu conține subsisteme;
- *sistem compus* - este format din subsisteme.

Un sistem compus se notează simbolic în forma:

$$\mathfrak{S}^{(ab)} = \mathfrak{S}^{(a)} \bigcup_{\Sigma_{ab}} \mathfrak{S}^{(b)}$$

unde $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$ sunt subsistemele componente ale sistemului compus $\mathfrak{S}^{(ab)}$, iar Σ_{ab} este frontiera internă (dintre $\mathfrak{S}^{(a)}$ și $\mathfrak{S}^{(b)}$) care permite eventuale interacții între cele 2 subsisteme. Deasemenea, sistemul compus este figurat conform Fig. B.2.

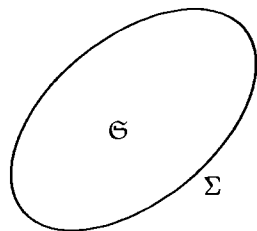


Figura B.1: Reprezentarea formală a unui sistem termodinamic.

2) După posibile variații spațiale ale unor proprietăți:

- *sistem omogen* - este un sistem simplu care are aceleași proprietăți în toate punctele din spațiul pe care îl ocupă;
- *sistem heterogen* - este format din subsisteme omogene (deci este un sistem compus), care au proprietăți discontinue la frontierele interne [subsistemele componente sunt numite *faze* ale sistemului];
- *sistem neomogen* - are proprietăți variabile continuu spațial.

3) După posibile interacții cu mediul extern:

- *sistem izolat* - nu are interacții cu sisteme externe (condiția se realizează dacă frontiera sa Σ este absolut impermeabilă);
- *sistem neizolat* - are interacții cu sistemele externe, frontiera sa Σ având anumite permeabilități (în limbajul utilizat în termodinamică permeabilitățile frontierei externe a sistemului implică *contacte termodinamice* corespondente).

Starea sistemului termodinamic

Starea sistemului termodinamic este situația în care se află sistemul termodinamic și este caracterizată prin valorile unui set finit de mărimi macroscopice (aceast set se numește *informație termodinamică maximală*).

Se observă că starea sistemului termodinamic este dependentă atât de condițiile externe, cât și de proprietăți intrinseci ale sistemului.

Se poate face o clasificare a stărilor termodinamice:

- i. *stări de echilibru* - sunt stări caracterizate prin mărimi atemporale;
- ii. *stări de ne-echilibru* - sunt stări caracterizate prin mărimi variabile în timp;
- iii. *stări de echilibru incomplet* - corespund situației când sistemul are echilibru local (dar starea globală este o stare de ne-echilibru).

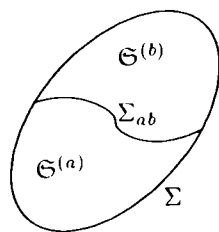


Figura B.2: Figurarea unui sistem termodinamic compus.

Parametri de stare

Parametri de stare - sunt mărimi macroscopice care definesc starea sistemului termodinamic.

Există 2 metode de clasificare a parametrilor de stare.

- a) Prima metodă, utilizată în termodinamica tradițională, consideră 2 tipuri de parametri:
 - i. *parametri externi* - definiți complet de către condițiile externe;
 - ii. *parametri interni* - determinați de proprietăți intrinseci ale sistemului.

Această clasificare este neconvenabilă (deși este sugestivă), pentru că distincția între parametrii externi și parametrii interni este dependentă de definiția sistemului termodinamic studiat și a mediului extern; astfel, prin redefinirea sistemului, un parametru inițial extern poate deveni parametru intern. În plus, clasificarea nu oferă proprietăți matematice speciale.

b) A doua metodă, consideră alte 2 tipuri de parametri:

i. *parametri extensivi* – sunt mărimi proporționale cu “extensia” sistemului (pentru sisteme omogene aceste mărimi devin proporționale cu cantitatea de substanță); în consecință, parametrii extensivi au *proprietatea de aditivitate* pentru un sistem compus:

$$\mathfrak{S}^{(ab)} = \mathfrak{S}^{(a)} \cup \mathfrak{S}^{(b)} \implies A^{(ab)} = A^{(a)} + A^{(b)},$$

adică mărimea pentru sistemul compus este egală cu suma mărimilor corespunzătoare pentru sistemele componente;

ii. *parametri intensivi* – sunt mărimi independente de “extensia” sistemului, deci nu au proprietatea de aditivitate pentru un sistem compus.

Această metodă de clasificare a parametrilor de stare este univocă și neambiguă, iar pe de altă parte, va fi avantajoasă pentru evidențierea unor proprietăți matematice importante.

Este important să se evidențieze următoarele observații asupra parametrilor de stare:

i. Parametrii extensivi se pot defini în orice stare a sistemului termodinamic, dar parametrii intensivi au sens (se pot defini) numai în stări de echilibru (local sau global); în plus, pentru sistemele omogene parametrii intensivi sunt constanți spațial.

ii. Există relații între parametrii de stare ai unui sistem termodinamic (de fapt, unul dintre obiectivele principale ale termodinamicii este tocmai stabilirea unor relații între parametrii de stare, cunoscând alte relații).

iii. Parametrii de stare se grupează în perechi formate dintr-un parametru extensiv și un parametru intensiv; parametrii unei perechi se numesc *conjugați*, iar fiecare pereche determină un *grad de libertate termodinamic* al sistemului.

iv. Un sistem termodinamic aflat într-o stare de echilibru este caracterizat complet de un număr mic de parametri de stare independenți; numărul de parametri independenți, necesari pentru caracterizarea completă a unei stări de echilibru termodinamic se numește *varianța sistemului* și este egal cu numărul de grade de libertate termodinamice ale sistemului.

Sunt prezentate fără demonstrație principalele perechi de parametri de stare:

Numele gradului	Parametrul extensiv	Parametrul intensiv
termic	entropia S	temperatura T
volumic	volumul V	presiunea \mathfrak{P}
chimic	numărul de particule N	potențialul chimic μ
superficial	aria suprafeței A	coeficientul de tensiune superficială γ
electric	momentul electric dipolar \mathcal{P}	intensitatea câmpului electric \mathcal{E}
magnetic	momentul magnetic dipolar \mathcal{M}	intensitatea inducției magnetice \mathcal{B}

Procese termodinamice

Proces termodinamic – este succesiunea stărilor unui sistem termodinamic, care este aflat în evoluție.

Se pot face mai multe tipuri de clasificări ale proceselor termodinamice:

a) după stările extreme:

- *proces deschis*, când starea inițială este diferită de starea finală,
- *proces ciclic*, când starea inițială coincide cu starea finală;

b) după posibilitatea procesului invers:

– *proces reversibil*, când este posibilă evoluția inversă a sistemului prin aceleași stări intermediare,

– *proces irreversibil*, când procesul invers este imposibil;

c) după natura stărilor intermediare:

– *proces cuasi-static (proces de echilibru)*, este procesul continuu constituit dintr-o succesiune de stări de echilibru,

– *proces nestatic*, este constituit din stări de ne-echilibru.

Termodinamica proceselor și stărilor de echilibru utilizează în mod sistematic noțiunea de *proces cuasi-static*; de aceea, este necesar să se facă următoarele observații:

– procesul cuasi-static este o succesiune de procese infinitezimale,

– procesul cuasi-static se poate realiza numai în prezența interacției sistemului studiat cu un sistem extern,

– procesul cuasi-static este o idealizare, pentru că în sensul strict, acest tip de proces nu include evoluția (se obține din setul stărilor de echilibru, iar sistemul aflat într-o stare de echilibru nu evoluează; atunci, stările infinitezimal vecine nu rezultă din evoluția sistemului, ci sunt stări independente),

– procesul cuasi-static este aproximat printr-un proces real care evoluează foarte lent (criteriul de evoluție lentă este $\Delta t \gg \tau$, unde τ este timpul de relaxare al sistemului, iar Δt este timpul caracteristic al procesului – adică, timpul în care mărimile fizice caracteristice ale sistemului se modifică apreciabil).

Frontiere și tipuri de izolări, respectiv contacte

Frontiera sistemului termodinamic (care separă sistemul de mediul exterior) este caracterizată de *tipul de permeabilitate* față de parametrii extensivi (adică, față de energia transferată între sistem și mediul extern).

Dacă frontiera Σ este permeabilă la transferul parametrului extensiv X_j , atunci se va utiliza notația simbolică $\Sigma : X_j$ -perm.

Exemple remarcabile de frontiere permeabile sunt următoarele:

– frontieră *diatermă*, implică transfer de energie termică (se transferă căldură);

– frontieră *mobila* (V -perm), care implică transfer de energie mecanică;

– frontieră *permeabilă chimic* (N -perm), care implică transfer de substanță;

– frontieră *semi-permeabilă chimic* (N_j -perm), care implică transfer de substanță numai pentru o specie chimică;

– frontieră *adiabatică*, este o frontieră impermeabilă la transfer de energie termică.

Relativ la permeabilitățile frontierelor, se poate observa că:

– este posibil ca o frontieră să aibă permeabilitate multiplă (ex. diatermă și chimică),

– există permeabilități incompatibile (ex. adiabatică și chimică) și respectiv există permeabilități simultan obligatorii (ex. chimică și diatermă).

Se pot face clasificări pentru tipurile de *izolări* ale sistemului termodinamic:

– *sistem izolat termodinamic*, care are frontiera absolut impermeabilă,

– *sistem închis*, care are frontiera impermeabilă chimic,

– *sistem izolat termic*, sau altfel spus *sistem izolat adiabatic*, care are frontiera adiabatică.

Dintre contactele termice (tipurile de interacții ale sistemelor termodinamice, sau altfel spus, tipuri de permeabilități ale frontierelor) sunt remarcabile cele 2 cazuri extreme:

i. *contact adiabatic* – este o interacție realizată exclusiv prin variația parametrilor extensivi ne-termici (energia transferată în aceste condiții este numită *lucru*);

ii. *contact termic* – este o interacție în condiția când toți parametrii extensivi netermici sunt constanți (energia transferată în aceste condiții este numită *căldură*).

Conform specificărilor anterioare, lucrul infinitezimal efectuat într-un proces cuasi-static este datorat variațiilor parametrilor extensivi netermici (care vor fi notați $\{X_1, X_2, \dots, X_r\}$) și are expresia

$$\delta\mathcal{L} = \sum_{j=1}^r P_j dX_j, \quad (\text{B.1})$$

unde $\{P_1, P_2, \dots, P_r\}$ sunt parametrii intensivi netermici.

Relativ la aceste cazuri extreme, se definește *relația de echilibru termic între stări termodinamice* prin situația când sisteme aflate în contact termic, au stări de echilibru termodinamic comun.

O categorie specială de sisteme termodinamice sunt *rezervoarele*; un rezervor este un sistem termodinamic auxiliar, asociat sistemului studiat și care proprietățile:

- are o extensie mare în raport cu sistemul studiat, adică parametrii extensivi ai rezervorului sunt foarte mari în raport cu parametrii extensivi corespondenți (adică de pe aceleași grade de libertate termodinamice) ai sistemului studiat;
- frontiera care separă sistemul de rezervor este parțial permeabilă (cazul interesant este atunci când această frontieră este *cel puțin diatermă*).

B.2.2 Principiile termodinamicii

Principiile termodinamicii sunt un set de axiome (sau postulate) bazate pe rezultate experimentale și pe raționamente de plauzibilitate; totuși, principiile (și postulatele) termodinamicii sunt deductibile în cadrul mecanicii statistice (devin teoreme demonstrabile).

Există mai multe formulări ale principiilor și postulatelor termodinamicii, care deși diferă aparent, totuși sunt logic echivalente (însă în unele cazuri, demonstrarea echivalenței necesită un efort intelectual considerabil).

Dintre formulările principiilor termodinamicii cele mai importante sunt:

I. *axiomatica clasică* (Clausius, Boltzmann, Planck);

II. *axiomatica neo-gibbsiană* (Gibbs, Callen, Tisza).

Axiomatica clasică este fundamentată pe un sistem format din 4 principii și 2 postulate din care rezultă, prin raționamente, întregul edificiu logic al termodinamicii.

Postulatul 1 are două părți:

- a) Un sistem termodinamic izolat are stări de echilibru.
- b) Un sistem termodinamic izolat și aflat inițial într-o stare de ne-echilibru, evoluează ireversibil către o stare de echilibru.

Postulatul 1 asigură existența stărilor de echilibru pentru sistemele termodinamice.

Principiul 0: Relația de echilibru termic are proprietatea de tranzitivitate.

Ca o consecință directă a acestui principiu (deși raționamentele nu sunt banale) rezultă existența unei mărimi specific termică (ne-definită în afara termodinamicii) numită *temperatura empirică* θ , care are proprietățile:

- i. este o mărime scalară,
- ii. este o mărime intensivă,
- iii. are valori egale pentru sisteme aflate la echilibru termic.

Postulatul 2: Stare de echilibru a unui sistem termodinamic este complet caracterizată de setul parametrilor extensivi netermici independenți $\{X_1, \dots, X_r\}$ împreună cu temperatura empirică θ .

Ca o consecință a Postulatului 2 se obține că restul parametrilor de stare (la echilibru termic) sunt funcții de mărimile anterioare: $\{\theta, X_1, \dots, X_r\}$, iar aceste expresii sunt uzual numite *ecuații de stare*.

Principiul 1 (Born) are două părți:

- a) Lucrul efectuat de un sistem termodinamic în procese adiabatice dintre 2 stări de echilibru (fixate) este independent de proces.

Lucrul adiabetic este energia transferată prin variația parametrilor extensivi netermici, în condiții de frontieră adiabetică (adică contact termic).

Consecința acestui Principiu este existența unei mărimi de stare extensive specifică termodinamicii, dar cu analog mecanic, numită *energie internă* U , a cărei variație este egală cu lucrul adiabetic efectuat între aceste stări:

$$\Delta U = \mathcal{L}^{(ad)} .$$

Combinând Principiul 2 cu Postulatul 2 se obține că energia internă este funcție de parametrii nertermici extensivi independenți și de temperatura empirică:

$$U = U(\theta, X_1, \dots, X_r),$$

care este numită *ecuația calorică de stare*.

b) Pentru un proces arbitrar (non-adiabatic) se definește cantitatea de căldură schimbată de sistem în procesul considerat, prin relația:

$$Q = \Delta U - \mathcal{L}.$$

Atunci, dacă se consideră o etapă infinitezimală a unui proces cuasi-static, expresia matematică a Principiului 1 devine²

$$dU = \delta Q + \delta \mathcal{L}. \quad (\text{B.2})$$

Principiul 2 are două părți:

a) În vecinătatea oricărei stări de echilibru termodinamic există stări inaccesibile prin procese adiabatice și cuasi-statice (Carathéodory).

Deși există alte variante pentru enunțarea Principiului 2 care aparent sunt mai intuitive (R. Clausius, W. Thomson – lord Kelvin), totuși varianta Carathéodory este mai avantajoasă pentru deducerea principalelor consecințe în cazul proceselor de echilibru; astfel, din Principiul 2 rezultă existența unei mărimi specifice termodinamicii (care nu poate fi definită în afara termodinamicii) numită *entropia empirică* σ , care este o mărime de stare extensivă.

Utilizând proprietățile formelor Pfaff, se pot introduce *temperatura absolută* T și *entropia absolută* S , care sunt legate de căldura infinitezimală cuasi-statică prin relația

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q. \quad (\text{B.3})$$

b) Dacă sistemul este izolat, atunci entropia este o mărime crescătoare în orice proces ireversibil.

Principiul 3 (Nernst-Planck): are două formulări.

a. **Formulara Planck** (formulara “tare”): Entropia oricărui sistem termodinamic tinde către valoarea nulă atunci când temperatura tinde către zero

$$S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0. \quad (\text{B.4a})$$

b. **Formulara Nernst** (formulara “slabă”): Variația isotermă a entropiei pentru orice sistem termodinamic tinde către valoarea nulă, dacă se consideră un șir de procese izoterme cu temperaturi tinzând către zero

$$\Delta S_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0. \quad (\text{B.4b})$$

B.3 Reprezentări termodinamice

Reprezentarea termodinamică este una dintre modalitățile de descriere completă a stărilor de echilibru termodinamic, prin utilizarea unui set de parametri de stare ca variabile.

Sunt importante următoarele observații asupra reprezentărilor termodinamice:

– numărul de variabile pentru orice reprezentare este egal cu *varianța* sistemului ($r + 1$), adică este necesar un parametru de stare termic și r parametri de stare nertermici;

²Se utilizează notația δ pentru formele diferențiale ale căldurii δQ și ale lucrului $\delta \mathcal{L}$, deoarece acestea nu sunt diferențiale veritabile (în limbajul matematic se spune că nu sunt *diferențiale totale exacte* ci sunt *forme Pfaff*).

– pe fiecare grad de libertate termodinamic variabila aleasă este fie parametrul extensiv, fie parametrul intensiv conjugat;

– pentru orice sistem termodinamic sunt posibile mai multe reprezentări termodinamice, care oferă descrieri echivalente ale stărilor de echilibru termodinamic.

Se pot face clasificări ale tipurilor de reprezentări termodinamice, în funcție de parametrii de stare aleși ca variabile:

1) reprezentări *energetice* – când se utilizează parametrii de stare energetici, cum se procedează în discuțiile asupra principiilor termodinamicii clasice;

2) reprezentări *entropice* – când se utilizează parametrii de stare entropici, care vor fi definiți în secțiunea următoare.

Pe de altă parte, atât reprezentările entropice, cât și reprezentările energetice sunt de 2 tipuri fiecare:

i. reprezentări *fundamentale* – când toate variabilele sunt numai parametri de stare extensivi (aceste reprezentări se obțin direct din principiile termodinamicii);

ii. reprezentări *derivate* – când pentru o parte a gradelor de libertate termodinamice se utilizează ca variabile parametrii de stare intensivi, iar pentru restul gradelor de libertate termodinamice ale sistemului studiat se utilizează ca variabile parametrii de stare extensivi (aceste reprezentări termodinamice rezultă din reprezentările fundamentale, prin efectuări de transformări Legendre).

Este important de remarcat că reprezentările termodinamice entropice sunt mai convenabile pentru efectuarea unor raționamente generale și pentru relația cu rezultatele mecanicii statistice. Pe de altă parte, reprezentările termodinamice energetice sunt legate de axiomele termodinamicii tradiționale și au avantajul corelării directe cu limbajul în care sunt formulate informațiile empirice asupra sistemului studiat, cât și informațiile furnizate de alte capitole ale fizicii (mecanica, electrodinamica, teoria elasticității, etc.), astfel încât aceste reprezentări sunt necesare pentru definirea celor mai importante mărimi asociate proceselor termodinamice (cum sunt coeficienții termodinamici).

B.3.1 Reprezentări termodinamice energetice

A. Reprezentarea termodinamică energetică fundamentală

Variabilele reprezentării termodinamice energetice fundamentale sunt *parametrii extensivi* energetici:

entropia S , care este parametrul extensiv termic,

parametrii extensivi netermici (mecanici, chimici, etc.), care sunt notați generic în forma $\{X_1, \dots, X_r\} \equiv \{X\}$.

Pe baza Principiului 1 și a consecințelor sale directe, exprimate prin relațiile (B.1) – (B.3), rezultă *forma diferențială energetică fundamentală*³:

$$dU = T dS + \sum_{j=1}^r P_j dX_j. \quad (\text{B.5})$$

Ecuția termodinamică fundamentală (energetică) este expresia energiei interne ca funcție de parametrii extensivi energetici $U(S, \{X\})$, iar această funcție are următoarele proprietăți importante:

i. $U(S, \{X\})$ conține întreaga informație termodinamică asupra sistemului, deoarece pe baza formei diferențiale (B.5) ecuațiile termodinamice de stare ale sistemului se obțin prin derivările ecuației termodinamice fundamentale

$$T(S, \{X\}) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{X\}}, \quad (\text{B.6a})$$

$$P_j(S, \{X\}) = \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{S, \{X\}}, \quad (j = 1, \dots, r); \quad (\text{B.6b})$$

³Trebuie să se observe că forma diferențială energetică fundamentală este expresia concretă a Principiului 1 în formă diferențială, adică relația (B.2), unde căldura infimezimală este $\delta Q = T dS$, conform Principiului 2 (B.3), iar lucrul infimezimal cuasi-static (pe toate gradele de libertate netermice) este $\delta L = \sum_{j=1}^r P_j dX_j$, conform relației (B.1).

ii. $U(S, \{X\})$ este o funcție *convexă* în raport cu toate variabilele;

iii. $U(S, \{X\})$ este o funcție *omogenă de gradul 1* în raport cu toate variabilele, de unde rezultă *relația Euler*⁴

$$U = TS + \sum_{j=1}^r P_j X_j . \quad (\text{B.7})$$

Pentru un sistem de tip fluid neutru cu o singură specie chimică, forma diferențială termodinamică fundamentală, obținută prin particularizarea relației (B.5), este

$$dU = T dS - \wp dV + \mu dN . \quad (\text{B.8})$$

B. Reprezentări termodinamice energetice derivate

Starea de echilibru termodinamic este caracterizată total prin setul complet al celor $r + 1$ parametri de stare independenți. În forma inițială, seturile parametrilor de stare caracteristici pentru stările de echilibru termodinamic sunt seturile parametrilor de stare extensivi cu care se obține reprezentarea termodinamică fundamentală.

Există situații când este mai convenabil să se caracterizeze stările de echilibru termodinamic

- parțial prin parametri de stare intensivi (pe o parte a gradelor de libertate termodinamice),

- parțial prin parametri de stare extensivi (pe restul gradelor de libertate termodinamice); un exemplu caracteristic pentru această situație este cazul când există parametri intensivi care sunt direct controlabili (eventual sunt constanți).

Conform precizărilor anterioare, este necesar să se utilizeze reprezentări mixte, care sunt definite prin condiția următoare:

o parte din gradele de libertate termodinamice sunt reprezentate prin variabile intensive,

- restul gradelor de libertate termodinamice sunt reprezentate prin variabile extensive.

Luând în considerare faptul că parametrii de stare intensivi sunt definiți prin relații de conjugare a parametrilor de stare extensivi față de ecuația termodinamică fundamentală, operația de schimbare de reprezentare se realizează printr-o transformare Legendre (când se efectuează simultan o transformare parțială de variabile și o transformare a ecuației termodinamice fundamentale). Astfel, pentru o transformare Legendre pe un set de grade de libertate termodinamice care au parametrii intensivi $\{P_1, \dots, P_z\}$, potențialul termodinamic

⁴ Pentru o bună înțelegere, se prezintă definiția și proprietățile relevante ale funcțiilor omogene. Funcția reală de variabilă reală $F(\mathbf{x}) \equiv F(x_1, \dots, x_n) : \mathbb{D} \rightarrow \mathbb{R}$ este o *funcție omogenă de gradul "l"* dacă satisface condiția

$$F(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^l F(x_1, \dots, x_n) , \quad \forall \lambda \in \mathbb{R} .$$

Dacă $F(\mathbf{x})$ este o funcție omogenă de gradul l , atunci satisface relația următoare [numită *relația Euler*]

$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} x_j = l F(\mathbf{x}) .$$

Demonstrație: Se derivează relația de definiție a funcțiilor omogene în raport cu parametrul λ , iar apoi se alege valoarea $\lambda = 1$; utilizând formula de derivare a funcțiilor compuse, membrul stâng devine

$$\left. \frac{\partial}{\partial \lambda} F(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) \right|_{\lambda=1} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial F(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n)}{\partial (\lambda x_j)} \frac{\partial (\lambda x_j)}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} = \sum_{j=1}^n \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} x_j ,$$

iar membrul drept este

$$\left. \frac{\partial}{\partial \lambda} \lambda^l F(x_1, \dots, x_n) \right|_{\lambda=1} = l F(x_1, \dots, x_n) ,$$

astfel că, prin egalarea expresiilor obținute anterior, rezultă relația cerută. □

Pentru funcțiile omogene de gradul "l = 1" rezultatele anterioare se particularizează astfel:

- relația de definiție

$$F(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda F(x_1, \dots, x_n) ,$$

relația Euler

$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_j} x_j = F(\mathbf{x}) .$$

(transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale energetice pe gradele de libertate specificate) este⁵

$$\bar{U}_{P_a, \dots, P_z} = U(S, \{X\}) - \sum_{j=a, \dots, z} P_j X_j,$$

unde în expresia precedentă se efectuează schimbarea de variabile, astfel încât pe gradele de libertate $\{a, \dots, z\}$ se utilizează parametri intensivi, iar pe restul gradelor de libertate rămân parametri extensivi.

În această Anexă nu se va face o discuție generală a reprezentărilor termodinamice derivate și nici nu se vor prezenta proprietățile generale ale potențialelor termodinamice energetice; deoarece pentru mecanica statistică sunt interesante numai reprezentările care implică transformări Legendre pe gradul termic, se vor discuta în mod succint numai potențialele termodinamice corespunzătoare: *energia liberă*, *potențialul grand-canonic* și *potențialul Gibbs*.

a) Energia liberă (potențialul Helmholtz) este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale energetice *pe gradul termic*: $\mathcal{F} \equiv \bar{U}_T$, adică în mod explicit

$$\mathcal{F}(T, \{X\}) = U(S, \{X\}) - TS \Big|_{S=S^0(T, \{X\})}, \quad (\text{B.9a})$$

unde $S^0(T, \{X\})$ este soluția ecuației

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{X\}} = T. \quad (\text{B.9b})$$

În continuare se vor prezenta principalele proprietăți ale energiei libere.

i. Expresia explicită (obținută după efectuarea schimbării de variabile) este

$$\mathcal{F}(T, \{X\}) = U(T, \{X\}) - T S(T, \{X\}), \quad (\text{B.10})$$

unde $U(T, \{X\})$ este *ecuația calorică de stare*.

ii. Forma diferențială a energiei libere se obține prin diferențierea definiției, împreună cu utilizarea formei diferențiale termodinamice fundamentale (B.5), iar apoi efectuând simplificările algebrice; ca urmare, se obțin egalitățile

$$\begin{aligned} d\mathcal{F} &= dU - d(TS) = \left(T dS + \sum_{j=1}^r P_j dX_j \right) - (T dS + S dT) \\ &= -S dT + \sum_{j=1}^r P_j dX_j. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

iii. Din forma diferențială precedentă rezultă că ecuațiile de stare ale reprezentării " \mathcal{F} " se obțin prin derivări ale potențialului termodinamic (energia liberă)

$$S(T, \{X\}) = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right)_{\{X\}}, \quad (\text{B.12a})$$

$$P_j(T, \{X\}) = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial X_j} \right)_{T, \{X\}}, \quad (j = 1, \dots, r). \quad (\text{B.12b})$$

iv. $\mathcal{F}(T, \{X\})$ este o *funcție omogenă* de gradul 1, numai în raport cu variabilele extensive $\{X\}$, adică satisface condiția

$$\mathcal{F}(T, \lambda X_1, \dots, \lambda X_r) = \lambda \mathcal{F}(T, X_1, \dots, X_r), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \quad (\text{B.13})$$

v. $\mathcal{F}(T, \{X\})$ este o *funcție convexă* în raport cu variabilele extensive $\{X\}$ și o *funcție concavă* în raport cu variabila intensivă T (temperatura)⁶.

⁵Pentru a nu complica în mod excesiv expunerea se vor utiliza numai transformări Legendre clasice; totuși, într-o abordare riguroasă, este necesar să se utilizeze transformări Legendre generalizate.

⁶Datorită faptului că explicitarea proprietăților fundamentale ale funcțiilor concav - convexe de mai multe variabile necesită cunoștințe matematice suplimentare, se va omite prezentarea proprietăților de convexitate și de concavitate ale energiei libere.

Capacitatea calorică într-un proces cuasi-static ne-isoterm ϕ este definită ca raportul dintre căldura transferată de sistem într-o etapă infinitesimală a procesului și variația de temperatură corespunzătoare, iar această mărime se poate exprima prin derivata entropiei în raport cu temperatura

$$C_\phi = \frac{dQ_\phi}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\phi; \quad (\text{B.14a})$$

utilizând proprietățile energiei libere, rezultă că derivata ecuației calorice de stare în raport cu temperatura este egală cu capacitatea calorică la parametrii extensivi netermici constanți (care este numită uzual *capacitate calorică isocoră*), conform relațiilor (B.10) și (B.12a):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\{X\}} = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right)_{\{X\}} + S(T, \{X\}) + T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{X\}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\{X\}} = C_{\{X\}}. \quad (\text{B.14b})$$

Pentru un sistem termodinamic de tip *fluid neutru*⁷ care are "n" specii chimice (specificate prin indicele $a = 1, \dots, n$) energia liberă este de forma $\mathcal{F}(T, V, N_1, \dots, N_n) \equiv \mathcal{F}(T, V, \{N\})$, iar forma diferențială (B.11) devine

$$d\mathcal{F} = -S dT - \mathfrak{P} dV + \sum_{a=1}^n \mu_a dN_a; \quad (\text{B.15})$$

atunci, ecuațiile de stare corespunzătoare sunt expresiile entropiei $S(T, V, \{N\})$, ale presiunii $\mathfrak{P}(T, V, \{N\})$ și ale potențialelor chimice $\{\mu_a(T, V, \{N\})\}_{a=1, \dots, n}$.

b) Potențialul grand-canonic este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale energetice *pe gradul termic și pe gradele chimice*⁸: $\Omega \equiv \bar{U}_{T, \mu_1, \dots, \mu_n}$, adică în mod explicit⁹

$$\begin{aligned} \Omega(T, \{X\}', \{\mu\}) \\ = U(S, \{X\}', \{N\}) - T S - \sum_{a=1}^n \mu_a N_a \Big|_{\substack{S=S^0(T, \{X\}', \{N\}) \\ N_a=N_a^0(T, \{X\}', \{N\}), (a=1, \dots, n)}} \end{aligned}, \quad (\text{B.16a})$$

unde $S^0(T, \{X\}', \{\mu\})$ și $\{N_a^0(T, \{X\}', \{\mu\})\}_{a=1, \dots, n}$ sunt soluțiile sistemului de ecuații

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{\{X\}', \{N\}} = T, \quad (\text{B.16b})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_a} \right)_{S, \{X\}', \{N\}'} = \mu_a, \quad (a = 1, \dots, n). \quad (\text{B.16c})$$

În continuare se vor prezenta principalele proprietăți ale potențialului grand-canonic.

i. Expresia explicită (obținută după efectuarea schimbărilor de variabile) este

$$\begin{aligned} \Omega(T, \{X\}', \{\mu\}) \\ = U(T, \{X\}', \{\mu\}) - T S(T, \{X\}', \{\mu\}) - \sum_{a=1}^n \mu_a N_a(T, \{X\}', \{\mu\}), \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

ii. Forma diferențială a potențialului grand-canonic se obține (la fel ca la energia liberă) prin diferențierea definiției, împreună cu utilizarea formei diferențiale termodinamice funda-

⁷În termodinamică se consideră că un *fluid neutru* este un sistem care are următoarele grade de libertate termodinamice: termic, volumic și chimice.

⁸Pentru generalitate se consideră sisteme cu mai multe specii chimice, dar particularizarea la cazul când există o singură specie chimică este facilă.

⁹Se vor utiliza următoarele notații concise: setul parametrilor extensivi netermici și nechimici este notat $\{X_1, \dots, X_{r-n}\} \equiv \{X\}'$, setul numerelor de particule este notat $\{N_1, \dots, N_n\} \equiv \{N\}$, iar setul potențialelor chimice ale speciilor chimice este notat $\{\mu_1, \dots, \mu_n\} \equiv \{\mu\}$.

mentale (B.5), iar apoi efectuând simplificările algebrice; ca urmare, se obțin egalitățile

$$\begin{aligned} d\Omega &= dU - d(TS) - d\left(\sum_{a=1}^n \mu_a N_a\right) \\ &= \left(T dS + \sum_{j=1}^{r-n} P_j dX_j + \sum_{a=1}^n \mu_a dN_a\right) - (T dS + S dT) + \sum_{a=1}^n (\mu_a dN_a + N_a d\mu_a) \\ &= -S dT + \sum_{j=1}^{r-n} P_j dX_j - \sum_{a=1}^n N_a d\mu_a. \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

iii. Din forma diferențială precedentă rezultă că ecuațiile de stare ale reprezentării "Ω" se obțin prin derivări ale potențialului termodinamic

$$S(T, \{X\}', \{\mu\}) = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\{X\}', \{\mu\}}, \quad (\text{B.19a})$$

$$P_j(T, \{X\}', \{\mu\}) = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial X_j}\right)_{T, \{X\}'', \{\mu\}}, \quad (j = 1, \dots, r-n), \quad (\text{B.19b})$$

$$N_a(T, \{X\}', \{\mu\}) = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_a}\right)_{T, \{X\}', \{\mu\}'}, \quad (a = 1, \dots, n). \quad (\text{B.19c})$$

iv. $\Omega(T, \{X\}', \{\mu\})$ este o funcție omogenă de gradul 1, numai în raport cu variabilele extensive $\{X\}'$, adică satisface condiția

$$\Omega(T, \lambda X_1, \dots, \lambda X_{r-n}, \mu_1, \dots, \mu_n) = \lambda \Omega(T, X_1, \dots, X_{r-n}, \mu_1, \dots, \mu_n), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+.$$

v. $\Omega(T, \{X\}', \{\mu\})$ este o funcție convexă în raport cu variabilele extensive $\{X\}'$ și o funcție concavă în raport cu variabilele intensive $\{T, \mu_1, \dots, \mu_n\}$.

Pentru un sistem termodinamic de tip *fluid neutru* există un singur grad de libertate netermic-nechimic (acesta este gradul volumic: $P_V = -\mathfrak{P}$, $X_V = V$), potențialul grand-canonic este de forma $\Omega(T, V, \mu_1, \dots, \mu_n) \equiv \Omega(T, V, \{\mu\})$, iar forma diferențială (B.17) devine

$$d\Omega = -S dT - \mathfrak{P} dV - \sum_{a=1}^n N_a d\mu_a; \quad (\text{B.20})$$

atunci, ecuațiile de stare corespunzătoare sunt expresiile entropiei $S(T, V, \{\mu\})$, a presiunii $\mathfrak{P}(T, V, \{\mu\})$ și ale numerelor de particule $\{N_a(T, V, \{\mu\})\}_{a=1, \dots, n}$.

În cazul fluidului neutru transformarea Legendre este maximală (adică rămâne un singur grad de libertate termodinamic netransformat), astfel încât din relația Euler a energiei interne (B.7) și definiția (B.16) potențialului grand-canonic, se obține relația

$$\Omega = U - TS - \sum_{a=1}^n \mu_a N_a = -\mathfrak{P} V. \quad (\text{B.21})$$

c) **Potențialul Gibbs (definiție generalizată)** este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale energetice *pe gradul termic și pe un grad netermic și nechimic* care este notat cu indicele "l": $\mathcal{G}_l \equiv \bar{U}_{T, P_l}$, adică expresia de definiție este¹⁰

$$\mathcal{G}_l(T, P_l, \{X\}') = U(S, P_l, \{X\}') - TS - P_l X_l \Bigg|_{\substack{S=S^0(T, P_l, \{X\}')}}_{X_l=X_l^0(T, P_l, \{X\}')}}, \quad (\text{B.22a})$$

¹⁰Se vor utiliza următoarea notație concisă: setul parametrilor extensivi netermici pe care nu se efectuează transformarea Legendre este notat $\{X_1, \dots, X_{l-1}, X_{l+1}, \dots, X_r\} \equiv \{X\}'$, (adică se includ extensivii chimici în acest set)

unde $S^0(T, P_l, \{X\}')$ și $X_l^0(T, P_l, \{X\}')$ sunt soluțiile sistemului de ecuații

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_l, \{X\}'} = T, \quad (\text{B.22b})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_l}\right)_{S, \{X\}'} = P_l. \quad (\text{B.22c})$$

În continuare se vor prezenta principalele proprietăți ale potențialului Gibbs.

i. Expresia explicită (obținută după efectuarea schimbărilor de variabile) este

$$\mathcal{G}_l(T, P_l, \{X\}') = U(T, P_l, \{X\}') - T S(T, P_l, \{X\}') - P_l X_l(T, P_l, \{X\}'). \quad (\text{B.23})$$

ii. Forma diferențială a potențialului Gibbs generalizat se obține (la fel ca la energia liberă) prin diferențierea definiției, împreună cu utilizarea formei diferențiale termodinamice fundamentale (B.5), iar apoi efectuând simplificările algebrice; ca urmare, rezultă egalitățile

$$\begin{aligned} d\mathcal{G}_l &= dU - d(TS) - d(P_l X_l) \\ &= \left(T dS + P_l dX_l + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq l)}}^r P_j dX_j\right) - (T dS + S dT) + (P_l dX_l + X_l dP_l) \\ &= -S dT - X_l dP_l + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq l)}}^r P_j dX_j. \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

iii. Pe baza formei diferențiale precedente, ecuațiile de stare ale reprezentării "G_l" se obțin prin derivări ale potențialului termodinamic

$$S(T, P_l, \{X\}') = -\left(\frac{\partial \mathcal{G}_l}{\partial T}\right)_{P_l, \{X\}'}, \quad (\text{B.25a})$$

$$X_l(T, P_l, \{X\}') = \left(\frac{\partial \mathcal{G}_l}{\partial P_l}\right)_{T, \{X\}'}, \quad (\text{B.25b})$$

$$P_j(T, P_l, \{X\}') = -\left(\frac{\partial \mathcal{G}_l}{\partial X_j}\right)_{T, P_l, \{X\}'}, \quad (j = 1, \dots, r; j \neq l). \quad (\text{B.25c})$$

iv. $\mathcal{G}_l(T, P_l, \{X\}')$ este o funcție omogenă de gradul 1, numai în raport cu variabilele extensive $\{X\}'$, adică satisface condiția

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_l(T, \lambda X_1, \dots, \lambda X_{l-1}, P_l, \lambda X_{l+1}, \dots, \lambda X_r) \\ = \lambda \mathcal{G}_l(T, X_1, \dots, X_{l-1}, P_l, X_{l+1}, \dots, X_r), \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}_+. \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Datorită proprietății de omogenitate potențialul Gibbs este egal cu suma produselor constituite din cuplurile de parametri intensiv și extensiv conjugat pe gradele de libertate termodinamice care nu sunt afectate de transformarea Legendre

$$\mathcal{G}_l = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq l)}}^r P_j X_j, \quad (\text{B.27})$$

relația precedentă fiind o consecință directă a relației Euler (B.7) împreună cu definiția potențialului Gibbs (B.24).

v. $\mathcal{G}_l(T, P_l, \{X\}')$ este o funcție convexă în raport cu variabilele extensive $\{X\}'$ și o funcție concavă în raport cu variabilele intensive $\{T, P_l\}$.

Pentru un sistem termodinamic de tip *fluid neutru* există un singur grad de libertate netermic-nechimic (acesta este gradul volumic), astfel încât potențialul Gibbs propriu-zis este transformata Legendre a energiei interne pe gradele termic și volumic, adică

$$G(T, \mathfrak{P}, \{N\}) = U(T, \mathfrak{P}, \{N\}) - T S(T, \mathfrak{P}, \{N\}) + \mathfrak{P} V(T, \mathfrak{P}, \{N\}), \quad (\text{B.28})$$

iar forma diferențială (B.24) devine

$$dG = -S dT + V d\mathfrak{P} + \sum_{a=1}^n \mu_a dN_a ; \quad (\text{B.29})$$

atunci, ecuațiile de stare corespunzătoare sunt expresiile entropiei $S(T, \mathfrak{P}, \{N\})$, ale volumului $V(T, \mathfrak{P}, \{N\})$ și ale potențialelor chimice $\{\mu_a(T, \mathfrak{P}, \{N\})\}_{a=1, \dots, n}$. Deoarece în cazul potențialului Gibbs propriu-zis pentru un fluid neutru singurele grade de libertate neafectate de transformarea Legendre sunt gradele chimice, rezultă că relația (B.27) devine

$$G = \sum_{a=1}^n \mu_a N_a . \quad (\text{B.30})$$

Dacă se consideră că fluidul neutru are o singură specie chimică, atunci transformarea Legendre este maximală (adică rămâne un singur grad de libertate termodinamic netransformat), astfel încât din relația (B.30) devine

$$G(T, \mathfrak{P}, N) = \mu(T, \mathfrak{P}) N . \quad (\text{B.31})$$

B.3.2 Reprezentări termodinamice entropice

A. Reprezentarea termodinamică entropică fundamentală

Ecuația termodinamică fundamentală energetică $\mathcal{U}(S, \{X\})$ este inversabilă în raport cu variabila entropie S , astfel încât prin inversare se obține ecuația entropiei ca funcție de energia internă și de parametrii extensivi netermici¹¹ $S = S(\mathcal{U}, \{X\})$, care este numită *ecuația termodinamică fundamentală entropică*¹². Utilizarea setului de parametri $\{\mathcal{U}, X_1, \dots, X_r\}$ ca variabile pentru stările termodinamice ale sistemelor studiate, în care $S(\mathcal{U}, \{X\})$ este funcția caracteristică constituie *reprezentarea termodinamică entropică fundamentală*.

În continuare se vor prezenta principalele proprietăți ale reprezentării termodinamice fundamentale entropice.

i. Din forma diferențială energetică fundamentală (B.5), prin inversare, se obține

$$dS = \frac{1}{T} d\mathcal{U} - \sum_{j=1}^r \frac{P_j}{T} dX_j \equiv F_0 dX_0 + \sum_{j=1}^r F_j dX_j , \quad (\text{B.32})$$

care este numită *forma diferențială termodinamică entropică fundamentală*.

ii. Pe baza expresiei precedente rezultă definițiile parametrilor de stare entropici:

- parametrul extensiv termic este energia internă $X_0 = \mathcal{U}$, iar parametrii extensivi netermici coincid cu cei energetici $\{X_1, \dots, X_r\}$;
- parametrul intensiv F_0 și parametrii intensivi netermici $\{F_j\}_{j=1, \dots, r}$ sunt legați de parametrii intensivi energetici corespondenți $\{P_0 = T, P_1, \dots, P_r\}$ prin relațiile

$$F_0 = \frac{1}{T} , \quad F_j = \frac{-P_j}{T} , \quad (j = 1, \dots, r) . \quad (\text{B.33})$$

¹¹ Derivata energiei interne în raport cu entropia, conform relației (B.6a), este temperatura absolută: $\left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial S}\right)_{\{X\}} = T$. Datorită faptului că energia internă este o funcție convexă în raport cu entropia, rezultă că această funcție are *cel mult un minim*, astfel încât pot exista numai două situații:

- *sisteme termodinamice normale*, care au numai temperaturi pozitive ($T > 0$); atunci, energia internă este o funcție monoton crescătoare de entropie și inversare este posibilă;
- *sisteme termodinamice anormale*, care au la valori mici ale energiei au temperaturi pozitive, iar la valori mari ale energiei temperaturile sunt negative (în acest caz valorile energiei sunt mărginite superior); atunci, energia internă este o funcție monotonă pe porțiuni și inversare se face pe fiecare porțiune.

¹² În termodinamica neo-gibbsiană se postulează ecuația termodinamică fundamentală entropică și apoi rezultă prin inversare ecuația termodinamică fundamentală energetică. Metoda este mai corect formulată, din punct de vedere strict matematic, în cazul neo-gibbsian, dar în acest manual se va omite în mod intenționat această abordare.

iii. Din ecuația termodinamică fundamentală entropică $S(\mathcal{U}, \{X\})$ se obțin ecuațiile de stare (entropice) prin operații de derivare, după cum rezultă din forma diferențială (B.32):

$$\frac{1}{T}(\mathcal{U}, \{X\}) = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}} \right)_{\{X\}}, \quad (\text{B.34a})$$

$$\frac{-P_j}{T}(\mathcal{U}, \{X\}) = \left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{\mathcal{U}, \{X\}'}, \quad (j = 1, \dots, r). \quad (\text{B.34b})$$

iv. $S(\mathcal{U}, \{X\})$ este o *funcție omogenă de gradul 1* în raport cu toate variabilele; ca urmare, rezultă *relația Euler entropică*

$$S = \frac{1}{T} \mathcal{U} - \sum_{j=1}^r \frac{P_j}{T} X_j, \quad (\text{B.35})$$

care se poate obține, de asemenea, prin inversarea relației Euler energetice (B.7).

v. $S(\mathcal{U}, \{X\})$ este o *funcție concavă* în raport cu toate variabilele sale.

Pentru fluidul neutru cu o singură specie chimică există 2 grade de libertate termodinamice netermice-nechimice, anume gradul volumic și gradul chimic; atunci parametrii de stare energetici sunt: $X_1 = V$, $P_1 = -\mathfrak{P}$; $X_2 = N$, $P_2 = \mu$, ecuația termodinamică fundamentală entropică este de forma $S(\mathcal{U}, V, N)$ și forma diferențială (B.32) devine

$$dS = \frac{1}{T} d\mathcal{U} + \frac{\mathfrak{P}}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (\text{B.36})$$

Pentru corespondența cu mecanica statistică este convenabil să se redefinească parametrii intensivi entropici, utilizând în locul temperaturii mărimea $\beta \equiv 1/(k_B T)$, unde k_B este *constantă Boltzmann*; de asemenea, observând că entropia și constanta Boltzmann au aceeași dimensionalitate fizică, se introduce *entropia adimensională* S/k_B . Atunci forma diferențială entropică fundamentală (B.32) devine

$$d \frac{S}{k_B} = \beta d\mathcal{U} - \sum_{j=1}^r \beta P_j dX_j, \quad (\text{B.37})$$

iar această expresie particularizată pentru fluidul neutru cu o specie chimică, când forma dimensională este (B.36), se rescrie în forma

$$d \frac{S}{k_B} = \beta d\mathcal{U} + \beta \mathfrak{P} dV - \beta \mu dN. \quad (\text{B.38})$$

B. Reprezentări termodinamice entropice derivate

Reprezentările termodinamice entropice derivate sunt analoge cu cele energetice implicând utilizarea unui set de variabile mixte (parțial mărimi intensive și parțial mărimi extensive) și efectuarea unei transformări Legendre prin care rezultă potențiale termodinamice entropice.

În continuare se vor prezenta în mod succint reprezentările termodinamice entropice care sunt importante pentru mecanica statistică și potențialele corespunzătoare.

a) Funcția Massieu (potențialul canonic) este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale entropice *pe gradul termic*: $\Psi \equiv \overline{S}_{1/T}$, adică în mod explicit

$$\Psi \left(\frac{1}{T}, \{X\} \right) = S(\mathcal{U}, \{X\}) - \frac{1}{T} \mathcal{U} \Big|_{\mathcal{U} = \mathcal{U}^0(1/T, \{X\})}, \quad (\text{B.39a})$$

unde $\mathcal{U}^0(1/T, \{X\})$ este soluția ecuației

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}} \right)_{\{X\}} = \frac{1}{T}. \quad (\text{B.39b})$$

Funcția Massieu are următoarele proprietăți importante pentru mecanica statistică.

i. Expresia explicită (obținută după efectuarea schimbării de variabile) este

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, \{X\}\right) = \mathcal{S}\left(\frac{1}{T}, \{X\}\right) - \frac{1}{T} \cdot \mathcal{U}\left(\frac{1}{T}, \{X\}\right). \quad (\text{B.40})$$

ii. Din expresia precedentă și utilizând relația (B.10) rezultă că funcția Massieu este legată în mod direct de energia liberă

$$\Psi = \mathcal{S} - \frac{1}{T} \mathcal{U} = \frac{-1}{T} (\mathcal{U} - T \mathcal{S}) = \frac{-\mathcal{F}}{T}. \quad (\text{B.41})$$

iii. Forma diferențială a funcției Massieu se obține prin diferențierea definiției, împreună cu utilizarea formei diferențiale termodinamice fundamentale (B.32), iar apoi se efectuează simplificările algebrice; ca urmare, se obțin egalitățile

$$d\Psi = d\mathcal{S} - d\left(\frac{1}{T} \mathcal{U}\right) = -\mathcal{U} d\frac{1}{T} - \sum_{j=1}^r \frac{P_j}{T} dX_j. \quad (\text{B.42})$$

iv. Din forma diferențială precedentă rezultă că ecuațiile de stare ale reprezentării "Ψ" se obțin prin derivări ale potențialului termodinamic (funcția Massieu)

$$\mathcal{U}\left(\frac{1}{T}, \{X\}\right) = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial 1/T}\right)_{\{X\}}, \quad (\text{B.43a})$$

$$\frac{P_j}{T}\left(\frac{1}{T}, \{X\}\right) = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial X_j}\right)_{1/T, \{X\}'}, \quad (j = 1, \dots, r). \quad (\text{B.43b})$$

v. $\Psi\left(\frac{1}{T}, \{X\}\right)$ este o *funcție omogenă* de gradul 1, numai în raport cu variabilele extensive $\{X\}$, adică satisface relația

$$\Psi\left(\frac{1}{T}, \lambda X_1, \dots, \lambda X_r\right) = \lambda \Psi\left(\frac{1}{T}, X_1, \dots, X_r\right).$$

vi. $\Psi\left(\frac{1}{T}, \{X\}\right)$ este o *funcție concavă* în raport cu variabilele extensive $\{X\}$ și este o *funcție convexă* în raport cu variabila intensivă $1/T$.

Pentru mecanica statistică este mai convenabilă utilizarea funcției Massieu adimensionalizată $\Psi/k_B(\beta, \{X\})$, care are următoarea formă diferențială:

$$d\frac{\Psi}{k_B} = -\mathcal{U} d\beta - \sum_{j=1}^r \beta P_j dX_j, \quad (\text{B.44})$$

de unde rezultă ecuațiile de stare

$$\mathcal{U}(\beta, \{X\}) = -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Psi}{k_B}\right)_{\{X\}}, \quad (\text{B.45a})$$

$$\beta P_j(\beta, \{X\}) = -\left(\frac{\partial}{\partial X_j} \frac{\Psi}{k_B}\right)_{\beta, \{X\}'}, \quad (j = 1, \dots, r). \quad (\text{B.45b})$$

Pentru un sistem termodinamic de tip *fluid neutru* care este constituit din "n" specii chimice (specificate prin indicele $a = 1, \dots, n$) funcția Massieu (adimensionalizată) este de forma $(\Psi/k_B)(\beta, V, N_1, \dots, N_n) \equiv (\Psi/k_B)(\beta, V, \{N\})$, iar forma diferențială (B.44) devine

$$d\frac{\Psi}{k_B} = -\mathcal{U} d\beta + \beta \mathfrak{P} dV - \sum_{a=1}^n \beta \mu_a dN_a. \quad (\text{B.46})$$

Datorită faptului că funcția Massieu este utilizată în mod direct pentru studiul distribuției statistice canonice acest potențial termodinamic entropic poate fi denumit *potențial canonic*.

b) Funcția Krammers (potențialul grand-canonic entropic) este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale entropice *pe gradul termic și pe gradele chimice*¹³: $\Upsilon \equiv \bar{S}_{1/T, \mu_1/T, \dots, \mu_n/T}$, adică în mod explicit¹⁴

$$\begin{aligned} \Upsilon\left(\frac{1}{T}, \{X\}', \left\{\frac{\mu}{T}\right\}\right) \\ = S(\mathcal{U}, \{X\}', \{N\}) - \frac{1}{T} \mathcal{U} - \sum_{a=1}^n \frac{\mu_a}{T} N_a \Bigg|_{\substack{\mathcal{U} = \mathcal{U}^0(1/T, \{X\}', \{\mu/T\}) \\ N_a = N_a^0(1/T, \{X\}', \{\mu/T\}), (a=1, \dots, n)}} \end{aligned} \quad (\text{B.47a})$$

unde $\mathcal{U}^0(1/T, \{X\}', \{\mu/T\})$ și $\{N_a^0(1/T, \{X\}', \{\mu/T\})\}_{a=1, \dots, n}$ sunt soluțiile sistemului de ecuații

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{U}}\right)_{\{X\}', \{N\}} = \frac{1}{T}, \quad (\text{B.47b})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_a}\right)_{\mathcal{U}, \{X\}', \{N\}'} = \frac{-\mu_a}{T}, \quad (a = 1, \dots, n). \quad (\text{B.47c})$$

În continuare se vor prezenta principalele proprietăți ale funcției Krammers.

i. Expresia explicită (obținută după efectuarea schimbărilor de variabile) este

$$\begin{aligned} \Upsilon\left(\frac{1}{T}, \{X\}', \left\{\frac{\mu}{T}\right\}\right) \\ = S\left(\frac{1}{T}, \{X\}', \left\{\frac{\mu}{T}\right\}\right) - \frac{1}{T} \mathcal{U}\left(\frac{1}{T}, \{X\}', \left\{\frac{\mu}{T}\right\}\right) - \sum_{a=1}^n \frac{\mu_a}{T} N_a\left(\frac{1}{T}, \{X\}', \left\{\frac{\mu}{T}\right\}\right). \end{aligned} \quad (\text{B.48})$$

ii. Din expresia precedentă și utilizând relația (B.16) rezultă că funcția Krammers este legată în mod direct de potențialul grand-canonic (energetic)

$$\Upsilon = S - \frac{1}{T} \mathcal{U} + \sum_{a=1}^n \frac{\mu_a}{T} N_a = \frac{-1}{T} (\mathcal{U} - T S - \sum_{a=1}^n \mu_a N_a) = - \frac{\Omega}{T}. \quad (\text{B.49})$$

iii. Forma diferențială a funcției Krammers se obține (la fel ca la funcția Massieu) prin diferențierea definiției, împreună cu utilizarea formei diferențiale termodinamice fundamentale (B.32), iar apoi se efectuează simplificările algebrice; ca urmare, se obțin egalitățile

$$\begin{aligned} d\Upsilon &= dS - d\left(\frac{1}{T} \mathcal{U}\right) - d\left(\sum_{a=1}^n \frac{\mu_a}{T} N_a\right) \\ &= -\mathcal{U} d\frac{1}{T} - \sum_{j=1}^{r-n} \frac{P_j}{T} dX_j + \sum_{a=1}^n N_a d\frac{\mu_a}{T}. \end{aligned} \quad (\text{B.50})$$

iv. Din forma diferențială precedentă rezultă că ecuațiile de stare ale reprezentării "Y" se obțin prin derivări ale potențialului termodinamic (funcția Krammers)

$$\mathcal{U}\left(\frac{1}{T}, \{X\}', \left\{\frac{\mu}{T}\right\}\right) = - \left(\frac{\partial \Upsilon}{\partial 1/T}\right)_{\{X\}', \{\mu/T\}}, \quad (\text{B.51a})$$

$$\frac{P_j}{T}\left(\frac{1}{T}, \{X\}', \left\{\frac{\mu}{T}\right\}\right) = - \left(\frac{\partial \Upsilon}{\partial X_j}\right)_{1/T, \{X\}'', \{\mu/T\}}, \quad (j = 1, \dots, r-n), \quad (\text{B.51b})$$

$$N_a\left(\frac{1}{T}, \{X\}', \left\{\frac{\mu}{T}\right\}\right) = \left(\frac{\partial \Upsilon}{\partial \mu_a/T}\right)_{1/T, \{X\}'', \{\mu/T\}'}, \quad (a = 1, \dots, n). \quad (\text{B.51c})$$

¹³Pentru generalitate se consideră sisteme cu mai multe specii chimice, dar particularizarea la cazul când există o singură specie chimică este facilă.

¹⁴Se vor utiliza următoarele notații concise: setul parametrilor extensivi netermici și nechimici este notat $\{X_1, \dots, X_{r-n}\} \equiv \{X\}'$, setul numerelor de particule este notat $\{N_1, \dots, N_n\} \equiv \{N\}$, iar setul potențialelor chimice ale speciilor chimice este notat $\{\mu_1, \dots, \mu_n\} \equiv \{\mu\}$.

v. $\Upsilon\left(\frac{1}{T}, \{X\}', \left\{\frac{\mu}{T}\right\}\right)$ este o *funcție omogenă* de gradul 1, numai în raport cu variabilele extensive $\{X\}'$.

vi. $\Upsilon\left(\frac{1}{T}, \{X\}', \left\{\frac{\mu}{T}\right\}\right)$ este o *funcție concavă* în raport cu variabilele extensive $\{X\}'$ și o *funcție convexă* în raport cu variabilele intensive $\{1/T, \{\mu/T\}\}$.

Pentru mecanica statistică este mai convenabilă utilizarea funcției Krammers adimensionalizată $\Upsilon/k_B(\beta, \{X\}', \{\beta\mu\})$, care are următoarea formă diferențială:

$$d \frac{\Upsilon}{k_B} = -U d\beta - \sum_{j=1}^{r-n} \beta P_j dX_j + \sum_{a=1}^n N_a d(\beta\mu_a), \quad (B.52)$$

de unde rezultă ecuațiile de stare

$$U(\beta, \{X\}', \{\beta\mu\}) = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Upsilon}{k_B} \right)_{\{X\}', \{\beta\mu\}}, \quad (B.53a)$$

$$\beta P_j(\beta, \{X\}', \{\beta\mu\}) = - \left(\frac{\partial}{\partial X_j} \frac{\Upsilon}{k_B} \right)_{\beta, \{X\}', \{\beta\mu\}}, \quad (j = 1, \dots, r-n), \quad (B.53b)$$

$$N_a(\beta, \{X\}', \{\beta\mu\}) = \left(\frac{\partial}{\partial (\beta\mu_a)} \frac{\Upsilon}{k_B} \right)_{\beta, \{X\}', \{\beta\mu\}'}, \quad (a = 1, \dots, n), \quad (B.53c)$$

Pentru un sistem termodinamic de tip *fluid neutru* care este constituit din "n" specii chimice (precizate prin indicele $a = 1, \dots, n$) funcția Krammers (adimensionalizată) este de forma $(\Upsilon/k_B)(\beta, V, \beta\mu_1, \dots, \beta\mu_n) \equiv (\Upsilon/k_B)(\beta, V, \{\beta\mu\})$, iar forma diferențială (B.50) devine

$$d \frac{\Upsilon}{k_B} = -U d\beta + \beta \mathfrak{P} dV + \sum_{a=1}^n N_a d(\beta\mu_a), \quad (B.54a)$$

în plus, deoarece în acest caz transformarea Legendre este maximală, pe baza relației Euler entropice (B.35) și a definiției funcției Krammers, se obține

$$\frac{\Upsilon}{k_B} = \beta \mathfrak{P} V. \quad (B.54b)$$

c) Funcția Planck (potențialul isoterm-isobar entropic) este transformata Legendre a ecuației termodinamice fundamentale entropice *pe gradul termic și pe gradul volumic*¹⁵: $\Phi \equiv \bar{S}_{1/T, \mathfrak{P}/T}$, adică în mod explicit

$$\begin{aligned} \Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, N\right) &= \mathcal{S}(U, V, N) - \frac{1}{T} U - \frac{\mathfrak{P}}{T} V \Bigg|_{\substack{U=U^0(1/T, \mathfrak{P}/T, N) \\ V=V^0(1/T, \mathfrak{P}/T, N)}} \end{aligned} \quad (B.55a)$$

unde $U^0(1/T, \mathfrak{P}/T, N)$ și $V^0(1/T, \mathfrak{P}/T, N)$ sunt soluțiile sistemului de ecuații

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}, \quad (B.55b)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} \right)_{U, N} = \frac{\mathfrak{P}}{T}. \quad (B.55c)$$

În continuare se vor prezenta principalele proprietăți ale funcției Planck care sunt importante pentru mecanica statistică.

i. Expresia explicită (obținută după efectuarea schimbărilor de variabile) este

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, N\right) = \mathcal{S}\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, N\right) - \frac{1}{T} U\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, N\right) - \frac{\mathfrak{P}}{T} V\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, N\right). \quad (B.56)$$

¹⁵ Pentru simplitatea expunerii se consideră sisteme de tip fluid neutru cu o singură specie chimică.

ii. Din expresia precedentă și utilizând relația (B.28) rezultă că funcția Planck este legată în mod direct de potențialul Gibbs

$$\Phi = S - \frac{1}{T} \mathcal{U} - \frac{\mathfrak{P}}{T} V = \frac{-1}{T} (\mathcal{U} - T S + \mathfrak{P} V) = - \frac{\mathcal{G}}{T} . \quad (\text{B.57})$$

iii. Forma diferențială a funcției Planck se obține (la fel ca la funcția Massieu) prin diferențierea definiției, împreună cu utilizarea formei diferențiale termodinamice fundamentale (B.32), iar apoi efectuând simplificările algebrice; ca urmare, se obțin egalitățile

$$d\Phi = dS - d\left(\frac{1}{T} \mathcal{U}\right) - d\left(\frac{\mathfrak{P}}{T} V\right) = -\mathcal{U} d\frac{1}{T} - V d\frac{\mathfrak{P}}{T} - \frac{\mu}{T} dN . \quad (\text{B.58})$$

iv. Din forma diferențială precedentă rezultă că ecuațiile de stare ale reprezentării "Φ" se obțin prin derivări ale potențialului termodinamic (funcția Planck)

$$\mathcal{U}\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, N\right) = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial 1/T}\right)_{\mathfrak{P}/T, N} , \quad (\text{B.59a})$$

$$V\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, N\right) = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mathfrak{P}/T}\right)_{1/T, N} , \quad (\text{B.59b})$$

$$\frac{\mu}{T}\left(\frac{1}{T}, \frac{\mathfrak{P}}{T}, N\right) = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{1/T, \mathfrak{P}/T} . \quad (\text{B.59c})$$

v. $\Phi(1/T, \mathfrak{P}/T, N)$ este o *funcție omogenă* de gradul 1, numai în raport cu variabila extensivă N .

Pe baza definiției și utilizând relația Euler entropică (B.35) se obține

$$\Phi = \frac{-\mu}{T} N , \quad (\text{B.60})$$

deoarece în acest caz funcția Planck este o transformată Legendre maximală (singurul grad de libertate termodinamic care nu este afectat de transformare este gradul chimic).

vi. $\Upsilon(1/T, \mathfrak{P}/T, N)$ este o *funcție concavă* în raport cu variabila extensivă N și o *funcție convexă* în raport cu variabilele intensive $\{1/T, \mathfrak{P}/T\}$.

Pentru mecanica statistică este mai convenabilă utilizarea funcției Planck adimensionalizată $\Phi/k_B(\beta, \beta\mathfrak{P}, N)$, care are următoarea formă diferențială:

$$d \frac{\Phi}{k_B} = -\mathcal{U} d\beta - V d(\beta\mathfrak{P}) - \beta\mu dN , \quad (\text{B.61})$$

de unde rezultă ecuațiile de stare

$$\mathcal{U}(\beta, \beta\mathfrak{P}, N) = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\Phi}{k_B}\right)_{\beta\mathfrak{P}, N} , \quad (\text{B.62a})$$

$$V(\beta, \beta\mathfrak{P}, N) = - \left(\frac{\partial}{\partial (\beta\mathfrak{P})} \frac{\Phi}{k_B}\right)_{\beta, N} , \quad (\text{B.62b})$$

$$\beta\mu(\beta, \beta\mathfrak{P}, N) = - \left(\frac{\partial}{\partial N} \frac{\Phi}{k_B}\right)_{\beta, \beta\mathfrak{P}} \quad (\text{B.62c})$$

Anexa C

Formalismul micro-canonic singular

C.1 Ansamblul statistic micro-canonic singular

C.1.1 Funcția de distribuție

Condițiile micro-canonic singulare implică *un sistem clasic izolat care are energia E și parametrii extensivi netermici $\{N, \dots\}$ constanți și perfect determinați*. Astfel, în acest caz se consideră că imprecizia în cunoașterea energiei este nulă ($\Delta E = 0$), ceea ce impune ca sistemul considerat să fie clasic (este necesar să se excludă sistemele cuantice).

Trebuie să se observe că domeniul din spațiul fazelor corespunzător stărilor permise (de către condițiile externe), care este notat în textul principal prin simbolul \mathcal{X}_a , este hiper-suprafața iso-energetică Σ_E , care este definită prin condiția: $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E$; deoarece \mathcal{X}_a se reduce la o hiper-suprafață (o varietate $2f - 1$ dimensională într-un spațiu $2f$ dimensional) atunci acesta are volumul nul $\mathcal{V}_a = 0$ (este un domeniu de măsură nulă).

Corespunzător condițiilor specificate se introduce un colectiv statistic, în sensul definit în Capitolul 2, cu ajutorul căruia se poate defini conceptual distribuția de probabilitate: *ansamblul statistic micro-canonic (singular) corespunde la o mulțime de puncte figurative din spațiul fazelor, care se află numai pe hiper-suprafața iso-energetică*.

Funcția de distribuție (pentru probabilitățile de apariție a stărilor) se obține prin aplicarea Postulatului 2 al mecanicii statistice clasice (postulatul probabilităților a priori egale), astfel încât această funcție de distribuție este constantă pe hiper-suprafața iso-energetică și este nulă în restul spațiului fazelor:

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \begin{cases} C, & (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \in \Sigma_E, \\ 0, & (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \notin \Sigma_E. \end{cases}$$

Deoarece funcția de distribuție este nenulă numai pe un domeniu de măsură nulă, rezultă că aceasta este o funcție singulară, adică se exprimă printr-o funcție generalizată Dirac; atunci, funcția de distribuție micro-canonică este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = C \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})), \quad (\text{C.1})$$

unde constanta C se determină prin utilizarea *condiției de normare*

$$\int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = 1,$$

astfel că se obține ecuația

$$C \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) = 1. \quad (\text{C.2})$$

Pentru a efectua integrala precedentă se exprimă numărul de stări din interiorul hiper-suprafeței iso-energetice Σ_E cu ajutorul funcției Heaviside, conform relației (1.19)

$$\mathfrak{N}(E) = \int_{\mathcal{H} \leq E} d\Gamma = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})),$$

astfel încât densitatea energetică de stări se exprimă ca o integrală a funcției Dirac

$$\omega(E) = \frac{\partial \mathfrak{N}(E)}{\partial E} = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \frac{\partial}{\partial E} \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})),$$

iar această expresie este identică cu formula (1.20).

Pe baza rezultatelor precedente, integrala din condiția (C.2) este densitatea energetică de stări, iar funcția de distribuție micro-canonică (singulară) este

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\omega(E)} \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})). \quad (\text{C.3})$$

Media unei mărimi dinamice se calculează cu ajutorul funcției de distribuție, conform relației generale (1.29), care în cazul micro-canonic singular devine

$$\langle A \rangle = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \cdot A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\omega(E)} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) \cdot A(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (\text{C.4})$$

Expresia mediei se poate rescrie înlocuind funcția Dirac prin derivata funcției Heaviside

$$\delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) = \frac{\partial}{\partial E} \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})),$$

iar apoi extrăgând operația de derivare în fața integralei, obținându-se expresia

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) \cdot A(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} \leq E} d\Gamma A(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (\text{C.5})$$

Deoarece integralele prin care se exprimă mediile conțin funcții Dirac sau Heaviside legate de hiper-suprafața iso-energetică, este necesar să se transforme aceste integrale astfel încât să se efectueze în mod direct o integrare pe hiper-suprafața iso-energetică.

C.1.2 Transformarea integralelor

Pentru a deduce relația de transformare a integralelor volumice din spațiul fazelor în integrale pe hiper-suprafețele iso-energetice este convenabil să se introducă o notație condensată vectorială, considerând că spațiul fazelor \mathcal{X} este un spațiu euclidian $2f$ dimensional (la fel cum s-a procedat în Secțiunea 1.2.3 din Capitolul 1, pentru demonstrarea teoremei Liouville):

i. setul coordonatelor canonice (de impuls și de poziție) sunt considerate coordonate ale unui vector din spațiul fazelor

$$(p_1, \dots, p_f, q_1, \dots, q_f) = (x_1, \dots, x_f, x_{f+1}, \dots, x_{2f}) \iff (\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \mathbf{x};$$

ii. numărul infinitesimal de stări se exprimă în forma

$$d\Gamma = \frac{d^f \mathbf{p} d^f \mathbf{q}}{\mathcal{G} h^f} = \frac{d^{2f} \mathbf{x}}{\mathcal{G} h^f};$$

iii. dacă se consideră doi vectori din spațiul fazelor $\mathbf{a} = (a_1, \dots, a_{2f})$ și $\mathbf{b} = (b_1, \dots, b_{2f})$, atunci *produsul scalar* al acestor vectori este prin definiție

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_{j=1}^{2f} a_j b_j;$$

dacă produsul scalar dintre doi vectori este nul, atunci vectorii respectivi se consideră *ortogonali*¹

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 0 \iff \mathbf{a} \perp \mathbf{b};$$

iv. dacă se consideră o funcție de coordonatele canonice $\Phi(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv \Phi(\mathbf{x})$, numită *câmp scalar*, atunci *gradientul acestui câmp scalar* este mărimea vectorială având componentele egale cu derivatele funcției în raport cu coordonatele canonice

$$\text{grad } \Phi(\mathbf{x}) = \left(\frac{\partial \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial \Phi(\mathbf{x})}{\partial x_{2f}} \right).$$

Deoarece hiper-suprafața iso-energetică Σ_E este definită prin ecuația $\mathcal{H}(\mathbf{x}) = E$, atunci prin diferențiere, în condiția $E = \text{constant}$, se obține

$$\sum_{j=1}^{2f} \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x})}{\partial x_j} dx_j = \text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = 0;$$

relația precedentă se interpretează în sensul că gradientul hamiltonianului este perpendicular pe hiper-suprafața iso-energetică ($\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x}) \perp \Sigma_E$), deoarece vectorul $d\mathbf{x}$ reprezintă o deplasare infinitesimală pe hiper-suprafața Σ_E ; atunci, gradientul hamiltonianului este paralel cu vectorul deplasării pe direcția normală la hiper-suprafața Σ_E și acesta este notat prin $d\mathbf{l}_\perp$. Situația este ilustrată în figura C.1, unde este reprezentată o porțiune din hiper-suprafața iso-energetică $d\Sigma$ și deplasarea pe direcția normală la acest element de suprafață $d\mathbf{l}_\perp$ (reprezentarea este convențională, pentru că se ilustrează cazul ideal $f = 1$).

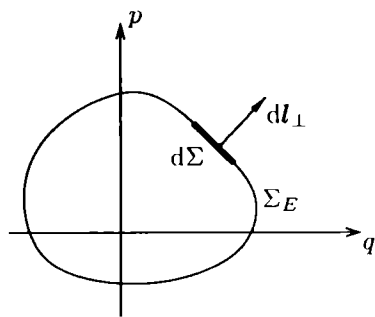


Figura C.1: Figurarea unui element de suprafață iso-energetică.

Pe de altă parte, dacă se efectuează diferențierea ecuației de definiție a hiper-suprafeței iso-energetice, în condiția variației energiei (adică diferențierea se face pe direcția normalei la hiper-suprafața Σ_E), atunci se obțin egalitățile

$$dE = d\mathcal{H}(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^{2f} \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x})}{\partial x_j} dx_j = \text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{l}_\perp = |\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})| dl_\perp.$$

Pe baza rezultatului precedent se exprimă elementul de volum din spațiul fazelor ca produsul dintre elementul de hiper-suprafață iso-energetică și elementul de lungime pe direcția normală la această hiper-suprafață

$$dV \equiv d^{2f} \mathbf{x} = d\Sigma dl_\perp = d\Sigma \frac{dE}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})|},$$

de unde rezultă că numărul infinitesimal de stări din spațiul fazelor se poate scrie în forma următoare

$$d\Gamma = \frac{d^{2f} \mathbf{x}}{\mathcal{G} h^f} = \frac{d\Sigma}{\mathcal{G} h^f} \frac{dE}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})|}, \quad (\text{C.6})$$

unde $d\Sigma$ este elementul infinitesimal din hiper-suprafața iso-energetică Σ_E (acesta este un element diferențial de ordinul $2f - 1$), iar modulul gradientului hamiltonianului este

$$|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})| = \left[\sum_{j=1}^{2f} \left(\frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x})}{\partial x_j} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Dacă se consideră integrale din spațiul fazelor care au integrandul dependent de coordonatele canonice prin intermediul hamiltonianului (sau integrandul este un produs de două funcții de

¹Situația este analogă cazului 3-dimensional, când vectorii sunt vizualizabili și ortogonalitatea este interpretabilă geometric.

coordonatele canonice, iar una dintre aceste funcții depinde de coordonatele canonice numai prin intermediul hamiltonianului), atunci este convenabil să se efectueze integrala în două etape:

- se integrează pe o hiper-suprafață iso-energetică,
- se integrează peste toate valorile posibile ale energiei (pentru sistemele clasice se poate considera că energia sistemului poate avea orice valoare reală pozitivă).

Utilizând rezultatele precedente, se obține următoarea relație de transformare a integralelor de tipul specificat anterior:

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \Phi(\mathbf{x}) \cdot \Psi(\mathcal{H}(\mathbf{x})) &= \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \int_0^\infty dE' \oint_{\Sigma_{E'}} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})|} \Phi(\mathbf{x}) \cdot \Psi(\mathcal{H}(\mathbf{x})) \\ &= \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \int_0^\infty dE' \Psi(E') \oint_{\Sigma_{E'}} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})|} \Phi(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

unde ultima egalitate este bazată pe definiția hiper-suprafeței iso-energetice, ceea ce implică condiția: $\mathcal{H}(\mathbf{x})|_{\Sigma_E} = E$.

Relația precedentă are următoarele particularizări importante:

1. densitatea energetică de stări corespunde cazului când funcția Φ este funcția identitate și funcția Ψ este funcția Dirac, astfel încât din relația (C.7) se obține

$$\begin{aligned} \omega(E) &= \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) = \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \int_0^\infty dE' \delta(E - E') \oint_{\Sigma_{E'}} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})|} \\ &= \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \oint_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})|}; \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

2. integrala corespunzătoare cazului când $\Psi(\mathcal{H}(\mathbf{x})) = [E - \mathcal{H}(\mathbf{x})] \cdot \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x}))$ este nulă

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \Phi(\mathbf{x}) \cdot [E - \mathcal{H}(\mathbf{x})] \cdot \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \\ = \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \int_0^\infty dE' (E - E') \delta(E - E') \oint_{\Sigma_{E'}} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})|} = 0, \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

deoarece $\int_0^\infty dE' (E - E') \delta(E - E') f(E') = 0$, dacă integrala pe hiper-suprafața iso-energetică este finită;

3. media statistică micro-canonice, exprimată prin relația (C.5) se transformă prin utilizarea relației (C.7) pentru cazul când $\Phi = \mathcal{A}$ și $\Psi = \delta$:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{\omega(E)} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot \mathcal{A}(\mathbf{x}) \\ &= \frac{1}{\mathcal{G} h^f \omega(E)} \int_0^\infty dE' \delta(E - E') \oint_{\Sigma_{E'}} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})|} \mathcal{A}(\mathbf{x}), \end{aligned}$$

iar apoi efectuând integrala după energie, conform proprietăților generale ale funcției Dirac, se obține

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \oint_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{\mathcal{G} h^f} \frac{\mathcal{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})|}. \quad (\text{C.10})$$

Relația termodinamică fundamentală adică expresia micro-canonice a entropiei, obținută prin aplicarea Principiului 3 (formula Boltzmann) conduce la o integrală singulară: astfel, utilizând expresia funcției de distribuție micro-canonice singulară (C.3) în formula Boltzmann (1.31) și extrăgând constantele în exteriorul mediei, se obține

$$\frac{\mathcal{S}}{k_B} = -\langle \ln[\rho] \rangle = \ln[\omega(E)] - \langle \ln[\delta] \rangle.$$

Media logaritmului funcției Dirac se exprimă formal utilizând relația (C.7) pentru cazul $\Phi = 1$ și $\Psi = \delta \ln \delta$; observând că integrala pe hiper-suprafața iso-energetică este egală cu densitatea energetică de stări, se obțin egalitățile

$$\begin{aligned} \langle \ln[\delta] \rangle &= \frac{1}{\omega(E)} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot \ln [\delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x}))] \\ &= \frac{1}{\omega(E) \mathcal{G} h^f} \int_0^\infty dE' \delta(E - E') \cdot \ln [\delta(E - E')] \oint_{\Sigma_{E'}} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})|} \\ &= \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \int_0^\infty dE' \delta(E - E') \cdot \ln [\delta(E - E')] , \end{aligned}$$

unde ultima egalitate a rezultat după simplificarea densității energetice de stări. Integrala după energii nu este bine definită, deoarece prin aplicarea formală a proprietăților funcției Dirac se obține $\ln [\delta(0)]$, care este un rezultat absurd.

Atunci, pentru a evita apariția unor integrale singulare (care se manipulează formal), este preferabil să se considere că ansamblul statistic micro-canonice singular se poate obține din ansamblul statistic micro-canonice nesingular, care a fost prezentat în Secțiunea 2.2 din Capitolul 2, prin trecerea la limită la valori nule a impreciziei energiei ($\Delta E \rightarrow 0$).

C.2 Utilizarea distribuției micro-canonice nesingulare

Definirea condițiilor micro-canonice nesingulare: se consideră că sistemul (care va fi notat $\mathfrak{S}^{(\Delta)}$, pentru a face distincție de sistemul corespondent definit în condiții micro-canonice singulare și care va fi notat \mathfrak{S}) este izolat având parametrii extensivi netermici bine determinați și energia este cunoscută cu o imprecizie mică, având o valoare E' în intervalul $[E - \Delta E/2, E + \Delta E/2]$ (adică se consideră că este valabilă condiția $\Delta E \ll E$)². Se observă că la limita impreciziei nule a energiei condițiile micro-canonice nesingulare devin condiții micro-canonice singulare: $\mathfrak{S}^{(\Delta)} \xrightarrow{\Delta E \rightarrow 0} \mathfrak{S}$, astfel că se pot efectua raționamentele utilizând ansamblul statistic nesingular, care implică operații matematice mai simple, iar apoi se efectuează limita $\Delta E \rightarrow 0$ în rezultatele finale.

În condițiile menționate, domeniul din spațiul fazelor al stărilor permise pentru sistemul $\mathfrak{S}^{(\Delta)}$ este

$$\mathcal{X}_a^{(\Delta)} = \{(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \mid E - \frac{1}{2}\Delta E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \frac{1}{2}\Delta E\} ,$$

adică domeniul cuprins între hiper-suprafețele iso-energetice corespunzătoare limitelor de imprecizie pentru energia sistemului.

Formule de transformare a integralelor. Pentru comparație cu rezultatele ansamblului statistic micro-canonice singular, se vor transforma integralele pe domeniul stărilor permise din spațiul fazelor corespunzătoare ansamblului statistic micro-canonice nesingular, care sunt de forma

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{X}_a^{(\Delta)}} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) &= \int_{E - \frac{1}{2}\Delta E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \frac{1}{2}\Delta E} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \\ &= \int_{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \frac{1}{2}\Delta E} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \int_{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E - \frac{1}{2}\Delta E} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) ; \end{aligned}$$

dar cele două integrale depind parametric de limitele domeniului de integrare, astfel încât utilizând definiția

$$\mathcal{F}_F(E) \equiv \int_{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) ,$$

²Se observă că s-a modificat intervalul energiilor permise față de definirea din Secțiunea 2.2, în cazul prezent acest interval fiind simetric față de valoarea E ; redefinirea acestui interval de energii va fi convenabilă pentru unele operații matematice, dar este echivalentă cu definiția anterioară, din punct de vedere fizic.

se obțin aproximațiile

$$\int_{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \frac{1}{2}\Delta E} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - \int_{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E - \frac{1}{2}\Delta E} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \mathcal{F}_F(E + \frac{1}{2}\Delta E) - \mathcal{F}_F(E - \frac{1}{2}\Delta E) \\ \approx \Delta E \cdot \frac{\partial}{\partial E} \mathcal{F}_F(E), \quad (\Delta E \ll E).$$

Atunci integrala anterioară se exprimă în forma următoare:

$$\int_{\mathcal{X}_a^{(\Delta)}} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \approx \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (\text{C.11a})$$

Alături de expresia precedentă sunt importante următoarele expresii echivalente:

i. prin utilizarea funcției Heaviside se extinde integrala la întregul spațiu al fazelor

$$\int_{\mathcal{X}_a^{(\Delta)}} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \approx \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) F(\mathbf{p}, \mathbf{q}); \quad (\text{C.11b})$$

ii. prin efectuarea derivării funcției Heaviside se exprimă în mod formal integrala cu ajutorul funcției Dirac

$$\int_{\mathcal{X}_a^{(\Delta)}} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \approx \Delta E \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) F(\mathbf{p}, \mathbf{q}); \quad (\text{C.11c})$$

iii. în ultima integrală se efectuează operații anologice cu cele făcute pentru obținerea relațiilor (C.7) și (C.10), adică se exprimă integrala de volum ca o integrală pe valorile reale ale energiei și o integrală pe hiper-suprafața iso-energetică, iar apoi se efectuează integrala energetică datorită prezenței funcției Dirac, astfel că rezultă egalitățile următoare

$$\int_{\mathcal{X}_a^{(\Delta)}} d\Gamma F(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \Delta E \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \int_0^\infty dE' \oint_{\Sigma_{E'}} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})|} \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) F(\mathbf{x}) \\ = \Delta E \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \int_0^\infty dE' \delta(E - E') \oint_{\Sigma_{E'}} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{x})|} F(\mathbf{x}) \\ = \Delta E \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \oint_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})|} F(\mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (\text{C.11d})$$

Funcția de distribuție (nesingulară) este constantă în domeniul $\mathcal{X}_a^{(\Delta)}$ și nulă în restul spațiului fazelor, conform relației (2.3), adică are expresia

$$\rho^{(\Delta)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = C P_{E, \Delta E}(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})),$$

unde $P_{E, \Delta E}(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$ este funcția caracteristică a domeniului $\mathcal{X}_a^{(\Delta)}$, adică

$$P_{E, \Delta E}(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) = \begin{cases} 1, & \text{pentru } (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \in \mathcal{X}_a^{(\Delta)}, \\ 0, & \text{pentru } (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \notin \mathcal{X}_a^{(\Delta)}, \end{cases}$$

iar C este o constantă, care se determină prin aplicarea condiției de normare și utilizarea relației (C.11b):

$$1 = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \rho^{(\Delta)} = C \int_{\mathcal{X}} d\Gamma P_{E, \Delta E} = C \int_{\mathcal{X}_a^{(\Delta)}} d\Gamma = C \Delta E \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \theta(E - \mathcal{H}) = C \Delta E \omega(E);$$

atunci funcția de distribuție micro-canonice (nesingulară) este

$$\rho^{(\Delta)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\Delta E \omega(E)} P_{E, \Delta E}(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) \\ = \begin{cases} \frac{1}{\Delta E \omega(E)}, & \text{pentru } E - \frac{1}{2}\Delta E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \frac{1}{2}\Delta E, \\ 0, & \text{pentru } \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E - \frac{1}{2}\Delta E, \text{ sau } \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \geq E + \frac{1}{2}\Delta E. \end{cases}$$

Se observă că la limita $\Delta E \rightarrow 0$ funcția de distribuție nesingulară tinde să devină infinită pe hiper-suprafața iso-energetică Σ_E și este nulă în exteriorul acestei hiper-suprafețe, adică tinde la o comportare de tip “funcție Dirac”, în concordanță cu rezultatul micro-canonic singular care este exprimat prin relația (C.3) ³.

Mediile statistice micro-canonic ale ansamblului statistic nesingular se obțin particularizând relația generală de mediere pentru cazul când funcția de distribuție este cea corespunzătoare ansamblului statistic micro-canonic (nesingular), care a fost discutată anterior⁴. Atunci media statistică micro-canonică pentru observabila dinamică A , care este reprezentată prin funcția de coordonatele canonice $\mathcal{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, are expresia

$$\langle A \rangle = \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \mathcal{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\Delta E \omega(E)} \int_{\mathcal{X}_E^{(\Delta)}} d\Gamma \mathcal{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) ;$$

expresia mediei micro-canonic se poate transforma în forme echivalente prin utilizarea relațiilor (C.11), astfel că se obțin următoarele rezultate:

i. transformând integrala cu ajutorul relației (C.11b) se obține

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H} \leq E} d\Gamma \mathcal{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) ,$$

care este identică cu forma (C.5) a mediei pe ansamblul statistic micro-canonic singular;

ii. dacă se transformă integrala cu ajutorul relației (C.11c), atunci se obține

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) \cdot \mathcal{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) ,$$

care este identică cu forma (C.4) a mediei pe ansamblul statistic micro-canonic singular;

iii. dacă se transformă integrala cu ajutorul relației (C.11d), atunci se obține

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \oint_{\Sigma_E} \frac{d\Sigma}{\mathcal{G} h^f} \frac{\mathcal{A}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{|\text{grad } \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})|} ,$$

care este identică cu forma (C.10) a mediei pe ansamblul statistic micro-canonic singular.

În concluzie, s-a arătat că ansamblul statistic micro-canonic nesingular produce la limita $\Delta E \rightarrow 0$ rezultate echivalente cu ansamblul statistic micro-canonic singular, deoarece atât funcția de distribuție, cât și expresiile mediilor observabilelor dinamice sunt identice (după efectuarea trecerii la limită în expresiile nesingulare).

Relația termodinamică fundamentală este expresia entropiei, conform formulei Boltzmann, particularizată la cazul ansamblului statistic micro-canonic. În Secțiunea 2.2 din Capitolul 2 s-au determinat 3 expresii ale entropiei micro-canonic (pentru ansamblul statistic nesingular), care sunt echivalente la limita termodinamică:

i. expresia determinată prin mediere directă (2.8), adică

$$S(E, \dots) = k_B \ln \mathcal{W}(E, \Delta E; \dots)$$

nu este convenabilă pentru trecerea la cazul micro-canonic singular, deoarece expresia entropiei conține imprecizia energiei ΔE ;

ii. expresia în funcție de densitatea energetică de stări, adică (2.9)

$$S(E, \dots) = k_B \ln \omega(E, \dots) ,$$

³Această comportare implică următoarea relație

$$\frac{1}{\Delta E} P_{E, \Delta E}(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) \xrightarrow{\Delta E \rightarrow 0} \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})) .$$

⁴În Secțiunea 2.2 din Capitolul 2, în care se prezintă în mod detaliat ansamblul statistic micro-canonic (nesingular), media unei observabile clasice este exprimată prin relația (2.4).

are dezavantajul că nu este corectă din punct de vedere dimensional, deoarece densitatea energetică de stări $\omega(E)$ are dimensiunea inversului energiei;

iii. expresia în care este utilizat numărul de stări din interiorul unei hiper-suprafețe iso-energetice, adică relația (2.10)

$$S(E, \dots) = k_B \ln \mathfrak{N}(E, \dots),$$

este singura convenabilă pentru a efectua trecerea la limită $\Delta E \rightarrow 0$, deoarece nu depinde de imprecizia energiei ΔE și este corectă din punct de vedere dimensional.

Ca urmare, se va utiliza relația (2.10) ca relație termodinamică fundamentală, astfel încât rezultă

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln \mathfrak{N}(E, \dots) = \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (\text{C.12})$$

C.3 Lema preliminară a teoremei echipartiției energiei

În secțiunea prezentă se va demonstra Lema preliminară a Teoremei echipartiției energiei utilizând formalismul micro-canonic⁵; această relație a fost demonstrată în textul principal (a se vedea Secțiunea 6.1 din Capitolul 6) utilizând formalismul ansamblului statistic canonic; totuși, metoda micro-canonică are avantajul că oferă ilustrare mai clară a condițiilor de valabilitate a acestei leme.

Lemă: Se consideră mărimea dinamică

$$A(\mathbf{x}) = x_j \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x})}{\partial x_i} = x_j \frac{\partial}{\partial x_i} [\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E],$$

unde x_i este o coordonată care mărește în mod indefinit valoarea hamiltonianului când aceasta tinde către limitele domeniului său de definiție (adică această coordonată are "proprietatea asimptotică"):

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}) \rightarrow \infty, \quad (x_i \rightarrow x_i^m, x_i^M),$$

x_i^m și x_i^M sunt valorile extreme ale domeniului de definiție pentru coordonata canonică x_i ; atunci este valabilă următoarea relație:

$$\left\langle x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T. \quad (\text{C.13})$$

Demonstrație

• În conformitate cu relația (C.5), media din enunțul Lemii se scrie în forma următoare

$$\left\langle x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \right\rangle = \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot x_j \frac{\partial}{\partial x_i} (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E);$$

se utilizează metoda de integrare prin părți, astfel încât integrandul se scrie în forma

$$\begin{aligned} \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot x_j \frac{\partial}{\partial x_i} (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E) &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot x_j (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E) \right] \\ &\quad - \frac{\partial \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x}))}{\partial x_i} x_j (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E) \\ &\quad - \frac{\partial x_j}{\partial x_i} \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E), \end{aligned}$$

iar derivatele din termenii al doilea și al treilea se explicitează în formele următoare

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x}))}{\partial x_i} &= \frac{\partial \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x}))}{\partial (E - \mathcal{H}(\mathbf{x}))} \frac{\partial (E - \mathcal{H}(\mathbf{x}))}{\partial x_i} = - \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x})}{\partial x_i} \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \\ \frac{\partial x_j}{\partial x_i} &= \delta_{ij}. \end{aligned}$$

⁵Expresiile mediilor micro-canonică sunt valabile atât pentru cazul ansamblului statistic nesingular cât și pentru ansamblul statistic singular, așa cum s-a arătat anterior.

Atunci, integrandul se rescrie astfel

$$\begin{aligned} \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot x_j \frac{\partial}{\partial x_i} (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E) &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot x_j \cdot (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E) \right] \\ &\quad - x_j \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x})}{\partial x_i} (E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \\ &\quad + \delta_{ij} \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot (E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) . \end{aligned}$$

În consecință, media considerată se exprimă prin 3 integrale

$$\begin{aligned} \left\langle x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \right\rangle &= \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot x_j \cdot (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E) \right] \right. \\ &\quad \left. - \int_{\mathcal{X}} d\Gamma x_j \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x})}{\partial x_i} (E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \right. \\ &\quad \left. + \delta_{ij} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot (E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \right\} . \end{aligned}$$

- În prima integrală se efectuează inițial integrarea după variabila x_i :

$$\begin{aligned} &\int_{\mathcal{X}} d\Gamma \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot x_j \cdot (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E) \right] \\ &= \int \dots \int_{\mathbf{D}} \frac{dx_1 \dots dx_{2f}}{\mathcal{G} h^f} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot x_j \cdot (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E) \right] \\ &= \frac{1}{\mathcal{G} h^f} \left\{ \prod_{\substack{l=1 \\ (l \neq i)}}^{2f} \int_{x_l^m}^{x_l^M} dx_l \right\} \int_{x_i^m}^{x_i^M} dx_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot x_j \cdot (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E) \right] ; \end{aligned}$$

dar s-a presupus că x_i este o coordonată canonică care are *proprietatea asimptotică*:

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}) \xrightarrow{x_i \rightarrow x_i^m, x_i^M} \infty ,$$

astfel că pentru orice valoare finită a energiei E integrala după variabila x_i este nulă

$$\int_{x_i^m}^{x_i^M} dx_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot x_j \cdot (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E) \right] = \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot x_j \cdot (\mathcal{H}(\mathbf{x}) - E) \Big|_{x_i=x_i^m}^{x_i=x_i^M} = 0 ,$$

deoarece $\mathcal{H}(\mathbf{x}) \Big|_{x_i=x_i^m, x_i^M} > E$ și funcția Heaviside este nulă pentru valori negative ale argumentului; atunci integrala primului termen este nulă.

- Al doilea termen este de asemenea nul, datorită identității (C.9):

$$\int_{\mathcal{X}} d\Gamma x_j \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{x})}{\partial x_i} (E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) = 0 .$$

- Pe baza rezultatelor precedente (anularea primelor două integrale), media se reduce la ultima integrală, care se descompune în 2 termeni prin efectuarea derivării integrandului

$$\begin{aligned} \left\langle x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \right\rangle &= \frac{1}{\omega(E)} \delta_{ij} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot (E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \left[\frac{\partial \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x}))}{\partial E} \cdot (E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) + \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot \frac{\partial (E - \mathcal{H}(\mathbf{x}))}{\partial E} \right] \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \left\{ \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \cdot (E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) + \int_{\mathcal{X}} d\Gamma \theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{x})) \right\} , \end{aligned}$$

dar prima integrală este nulă, datorită identității (C.9), iar a doua integrală este prin definiție numărul de stări din interiorul hiper-suprafeței iso-energetice $\mathfrak{N}(E)$, astfel că se obține

$$\left\langle x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{1}{\omega(E)} \mathfrak{N}(E) = \frac{\delta_{ij}}{\frac{1}{\mathfrak{N}(E)} \frac{\partial \mathfrak{N}(E)}{\partial E}} = \frac{\delta_{ij}}{\frac{\partial \ln [\mathfrak{N}(E)]}{\partial E}} ,$$

deoarece densitatea energetică de stări $\omega(E)$ este prin definiție derivata numărului de stări din interiorul hiper-suprafeței iso-energetice $\mathfrak{N}(E)$.

- În final, utilizând relația (C.12) se exprimă media cerută cu ajutorul temperaturii

$$\left\langle x_j \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_i} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{1}{\beta} = \delta_{ij} k_B T,$$

adică s-a demonstrat egalitatea (C.13). □

Demonstrația micro-canonică este mai complexă decât cea canonică, dar are avantajul că arată mai clar importanța proprietății asimptotice pentru coordonata canonică în raport cu care se derivează hamiltonianul.

Concluzie asupra ansamblului statistic micro-canonic singular. Din prezentarea făcută anterior se observă următoarele caracteristici:

i. ansamblul statistic micro-canonic singular este aplicabil în mod riguros numai pentru sisteme clasice (pentru sisteme cuantice alegerea unei valori perfect cunoscută pentru energie poate fi absurdă, deoarece în general energiile sistemului au un set discret de valori);

ii. aparent acest ansamblu statistic este mai simplu, din punct de vedere conceptual, în raport cu ansamblul statistic micro-canonic nesingular (deoarece nu se introduce o nedeterminare arbitrară a energiei); în realitate s-a arătat că apar dificultăți care se rezolvă numai prin considerarea ansamblului micro-canonic nesingular (urmată de trecerea la limita nulă pentru imprecizia energiei);

iii. formalismul matematic implicat de acest ansamblu statistic este mai complex (se utilizează “funcții Dirac”) și în plus conduce la dificultăți matematice când se particularizează în mod direct formula Boltzmann.

Datorită caracteristicilor prezentate este preferabil (atât din punct de vedere pedagogic, cât și matematic) să se utilizeze ansamblul statistic micro-canonic nesingular.

Anexa D

Paradoxul Gibbs

În această anexă se va discuta variația de entropie în procesul de amestecare isotermă a două gaze ideale clasice.

Inițial se va considera mecanica statistică clasică în care sunt incluse cele două corecții cuantice apriorice la numărul infinitesimal de stări: *factorul Gibbs* (care este datorat identității stărilor rezultate prin permutări ale micro-sistemelor) și *constantă Planck* (care apare considerând că volumul corespunzător unei micro-stări în spațiul fazelor este definit de principiul de imprecizie cuantic); deoarece corecțiile specificate anterior nu sunt explicabile în cadrul fizicii clasice, se va relua discuția variației de entropie la amestecarea isotermă a gazelor considerând mecanica clasică fără corecții asupra numărului de stări, iar în acest ultim caz va apărea un rezultat absurd, care este numit *Paradoxul Gibbs*.

D.1 Utilizarea mecanicii statistice corectate

Se vor discuta două procese de amestecare distincte:

- A. amestecarea a două gaze clasice ideale care sunt constituite din micro-sisteme de specii diferite,
- B. amestecarea a două gaze clasice ideale care sunt constituite din micro-sisteme de aceeași specie.

În ambele cazuri, micro-sistemele au grade de libertate de translație și grade de libertate interne care sunt clasice și precizate, astfel că pentru fiecare specie de micro-sisteme sunt cunoscute sumele de stare uni-particulă de translație $z_1^{\text{tr}}(\beta, V) = \mathcal{J}(\beta) V$ și respectiv internă $z_1^{\text{int}}(\beta)$ [a se vedea relațiile (7.3) - (7.5)]; totuși pentru discuția prezentă nu va fi necesar să se explicitizeze funcțiile dependente de temperatură $\mathcal{J}(\beta)$ și $z_1^{\text{int}}(\beta)$, astfel că entropia unei componente din amestecul de gaze va avea expresia generală (7.10)

$$S(\beta, V, N) = N k_B \left[\ln \left(\frac{eV}{N} \right) + \sigma(\beta) \right],$$

funcția dependentă numai de temperatură fiind

$$\sigma(\beta) = \ln [\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta)] - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln [\mathcal{J}(\beta) z_1^{\text{int}}(\beta)],$$

conform relației (7.10b).

A. Cazul specii diferite de micro-sisteme

Situația este definită astfel: se consideră o incintă cu frontiera exterioară fixă și separată printr-o frontieră internă în două compartimente, iar această frontieră internă poate fi înlăturată.

Inițial frontiera internă împarte incinta, primul compartiment are volumul V_1 și conține un gaz ideal care are N_a micro-sisteme de specia "a", iar al doilea compartiment are volumul V_2 și conține un gaz ideal care are N_b micro-sisteme de specia "b", ambele gaze fiind în stări de echilibru termodinamic corespunzătoare temperaturii T .

Se înlătură frontiera internă, astfel că se produce un proces ireversibil de amestecare ale celor două gaze, temperatura fiind menținută constantă, iar în final se stabilește o stare de echilibru când în incintă există un amestec al celor două specii de gaze.

Situația este ilustrată în mod schematic prin figura D.1, unde sunt specificați parametrii termodinamici corespunzători stării inițiale și stării finale.

Pentru a evalua variația de entropie în procesul de amestecare se procedează astfel:

1. în starea inițială (înainte de amestecare, când cele două componente sunt separate) entropia totală este suma entropiilor celor două gaze, conform proprietății generale de aditivitate a entropiei unui sistem compus

$$\begin{aligned} S_i &= S_a(\beta, V_1, N_a) + S_b(\beta, V_2, N_b) \\ &= N_a k_B \left[\ln \left(\frac{e V_1}{N_a} \right) + \sigma_a(\beta) \right] + N_b k_B \left[\ln \left(\frac{e V_2}{N_b} \right) + \sigma_b(\beta) \right]; \end{aligned}$$

2. în starea finală sistemul este un amestec (ambele componente se află în întreaga incintă), astfel că pe baza relației (7.57) entropia sistemului este suma entropiilor componentelor care ocupă fiecare întreaga incintă

$$\begin{aligned} S_f &= S_a(\beta, V_1 + V_2, N_a) + S_b(\beta, V_1 + V_2, N_b) \\ &= N_a k_B \left[\ln \left(\frac{e (V_1 + V_2)}{N_a} \right) + \sigma_a(\beta) \right] + N_b k_B \left[\ln \left(\frac{e (V_1 + V_2)}{N_b} \right) + \sigma_b(\beta) \right]; \end{aligned}$$

atunci, variația de entropie se obține prin diferența dintre entropia stării finale și entropia stării inițiale (se observă că termenii dependenți de temperatură se simplifică, rămânând numai termenii dependenți de volum)

$$\Delta S \equiv S_f - S_i = N_a k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_b k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0;$$

se observă că această variație de entropie este *pozitivă*, deoarece ambii logaritmi au argumente supra-unitare.

B. Cazul specii identice de micro-sisteme

Situația este asemănătoare cazului anterior: se consideră o incintă cu frontiera exterioră fixă și care este separată printr-o frontieră internă în două compartimente, iar această frontieră internă poate fi înlăturată.

Inițial este prezentă frontiera internă care împarte incinta, primul compartiment cu volumul V_1 conține un gaz ideal care are N_1 micro-sisteme, iar al doilea compartiment cu volumul V_2 conține un gaz ideal care are N_2 micro-sisteme, ambele gaze fiind constituite din aceeași specie de micro-sisteme și sunt în stări de echilibru termodinamic având temperatura T .

Se înlătură frontiera internă, temperatura fiind menținută constantă; ca urmare, deoarece ambele gaze conțin același tip de micro-sisteme, există două

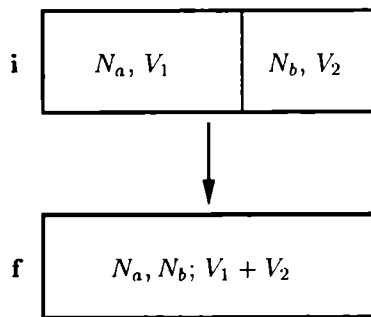


Figura D.1: Amestecarea celor două gaze care sunt constituite din micro-sisteme de specii diferite.

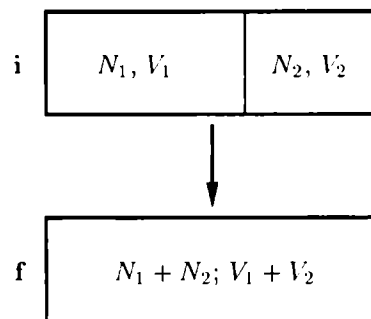


Figura D.2: Amestecarea celor două gaze care sunt constituite din micro-sisteme de specii identice.

posibilități: fie se produce un proces ireversibil de evoluție spre o stare de echilibru final, fie starea inițială este deja starea finală, caz în care nu mai există procese (această situație este realizată numai dacă cele două gaze au presiuni și potențiale chimice egale, pe lângă temperaturi egale).

Situația prezentată anterior este ilustrată în mod schematic prin figura D.2, unde sunt specificați parametrii termodinamici corespunzători stării inițiale și stării finale.

Pentru a evalua variația de entropie în procesul de amestecare se procedează astfel:

1. în starea inițială (înainte de amestecare, când cele două subsisteme sunt separate) entropia totală este suma entropiilor celor două gaze, conform proprietății generale de aditivitate a entropiei unui sistem compus

$$\begin{aligned} S_i &= S(\beta, V_1, N_1) + S(\beta, V_2, N_2) \\ &= N_1 k_B \left[\ln \left(\frac{e V_1}{N_1} \right) + \sigma(\beta) \right] + N_2 k_B \left[\ln \left(\frac{e V_2}{N_2} \right) + \sigma(\beta) \right]; \end{aligned}$$

[se observă că ambele gaze sunt caracterizate de aceeași funcție entropie (cu alte valori ale argumentelor), deoarece există numai o singură specie de micro-sisteme];

2. în starea finală sistemul este un gaz ideal (cu o singură specie de micro-sisteme), astfel că entropia sa este

$$S_f = S(\beta, V_1 + V_2, N_1 + N_2) = (N_1 + N_2) k_B \left[\ln \left(\frac{e (V_1 + V_2)}{N_1 + N_2} \right) + \sigma(\beta) \right];$$

atunci, variația de entropie se obține prin diferența dintre entropia stării finale și entropia stării inițiale (se observă că termenii dependenți de temperatură se simplifică, rămânând numai termenii dependenți de volum și de numerele micro-sistemelor)

$$\Delta S \equiv S_f - S_i = N_1 k_B \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \frac{N_1}{V_1} \right) + N_2 k_B \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \frac{N_2}{V_2} \right).$$

În expresia variației de entropie este convenabil să se introducă presiunile, în locul volumelor, utilizând ecuația de stare Clapeyron - Mendeleev

$$\beta \mathfrak{P}_1 = \frac{N_1}{V_1}, \quad \beta \mathfrak{P}_2 = \frac{N_2}{V_2}, \quad \beta \mathfrak{P}_f = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2};$$

astfel că se obține

$$\Delta S = N_1 k_B \ln \frac{\mathfrak{P}_1}{\mathfrak{P}_f} + N_2 k_B \ln \frac{\mathfrak{P}_2}{\mathfrak{P}_f}.$$

Se consideră cazul particular când, înainte de amestecare cele două subsisteme se aflau la aceeași presiune: $\mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}_2$; atunci, deoarece subsistemele aveau aceeași temperatură ($T_1 = T_2 \equiv T$) și cum potențialul chimic al unui gaz este dependent numai de temperatură și de presiune $\mu(T, \mathfrak{P})$, rezultă că inițial subsistemele aveau potențiale chimice egale: $\mu_1 = \mu_2$, astfel că starea inițială era o stare de echilibru termodinamic pentru cele două subsisteme. În aceste condiții prin eliminarea frontierei interne nu se produc schimbări macroscopice (adică nu apar procese termodinamice) și stările sistemelor sunt compatibile cu starea finală, astfel încât presiunea finală este egală cu presiunile inițiale: $\mathfrak{P}_f = \mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}_2$. Egalitatea presiunilor are drept consecință o variație nulă de entropie:

$$\Delta S = 0,$$

care este un rezultat normal, deoarece sistemul nu are o evoluție termodinamică, rămânând în aceeași stare macroscopică.

Din prezentarea anterioară se observă că mecanica statistică clasică bazată pe cele două corecții ale numerelor de stări explică corect procesul de amestecare a gazelor ideale clasice și nu apar rezultate absurde.

D.2 Utilizarea mecanicii statistice pur clasice

În secțiunea precedentă s-a utilizat mecanica statistică clasică în care s-au efectuat corecțiile asupra numărului infinitesimal de stări în spațiul fazelor, astfel încât acesta este definit conform relațiilor (1.11) – (1.12), adică pentru un gaz este: $d\Gamma = \frac{d^f \mathbf{p} d^f \mathbf{q}}{N! h^f}$.

Pentru discuția ulterioară sunt importante următoarele consecințe directe ale definirii corectate a numărului infinitesimal de stări, aplicată la un gaz ideal:

– suma de stare este de forma (datorită teoremei de factorizare)

$$Z(\beta, V, N) = \frac{1}{N!} [z_1(\beta, V)]^N;$$

– potențialul termodinamic (funcția Massieu) are expresia

$$\frac{\Psi}{k_B}(\beta, V, N) = \ln Z(\beta, V, N) = N \ln \left[\frac{e}{N} z_1(\beta, V) \right];$$

– entropia are expresia generală (în care s-au explicitat numai dependențele de volum și numere de micro-sisteme)

$$S(\beta, V, N) = N k_B \left\{ \ln \frac{eV}{N} + \sigma(\beta) \right\}.$$

În expresia numărului de stări $d\Gamma$ există două corecții neclasice: volumul corespunzător unei stări $\mathcal{V}_1 = h^f$ și factorul Gibbs $\mathcal{G}_N = N!$. Trebuie să se remarce faptul că acestea au fost singurele corecții aplicate mecanicii statistice clasice, dar mecanica clasică este în contradicție cu argumentele care au condus la aceste corecții; ca urmare, dacă se utilizează în mod exclusiv fizica clasică (fără să se ia în considerare nici un argument cuantic), atunci trebuie definit numărul infinitesimal de stări în spațiul fazelor astfel:

i. volumul corespunzător unei stări \mathcal{V}_1 este o constantă cu dimensiuni de acțiune la puterea numărului de grade de libertate dinamice ale sistemului, dar nu se poate preciza această constantă (pentru majoritatea mărimilor termodinamice ale sistemului valoarea acestei constante este fără importanță): în continuare se va nota $\mathcal{V}_1 \equiv \mathbf{v}^f$;

ii. factorul Gibbs provine din tratarea stărilor sistemului obținute prin permutări ca fiind identice din punct de vedere fizic, ceea ce este în contradicție cu mecanica clasică (în care particulele identice sunt discernabile); ca urmare, această corecție *nu poate apărea într-o tratare exclusiv clasică*.

Astfel se definește *numărul infinitesimal de stări clasice în spațiul fazelor* prin expresia¹

$$d\tilde{\Gamma} = \frac{d^f \mathbf{p} d^f \mathbf{q}}{\mathcal{V}_1},$$

unde, pentru a diferenția mărimile bazate pe corecțiile cuantice de mărimile corespondente bazate numai pe fizica clasică, se vor nota în mod sistematic mărimile complet clasice cu simbolul tilda ($\tilde{}$).

Datorită faptului că $d\tilde{\Gamma}$ diferă de $d\Gamma$ numai prin absența factorului Gibbs și prin existența mărimii $\mathcal{V}_1 = \mathbf{v}^f$ în locul mărimii h^f , rezultă următoarele consecințe asupra mărimilor gazului ideal:

i. suma de stare are forma

$$\tilde{Z}(\beta, V, N) = [\tilde{z}_1(\beta, V)]^N,$$

unde $\tilde{z}_1(\beta, V)$ este suma de stare uni-particulă pur clasică, care coincide cu suna de stare uni-particulă corectată $z_1(\beta, V)$, dacă se face substituția $\mathbf{v}^s \rightarrow h^s$ (unde s este numărul de grade de libertate dinamice ale unui micro-sistem); ca urmare, $\tilde{z}_1(\beta, V)$ este proporțională cu volumul: $\tilde{z}_1(\beta, V) = V \tilde{\mathcal{J}}(\beta) \cdot \tilde{z}_1^{\text{int}}(\beta)$;

¹A se vedea discuția făcută în Capitolul 1 pentru relația (1.8).

ii. potențialul termodinamic (funcția Massieu) este

$$\frac{\tilde{\Psi}}{k_B}(\beta, V, N) = \ln \tilde{Z}(\beta, V, N) = N \ln \tilde{z}_1(\beta, V) = N \ln [V \tilde{J}(\beta) \cdot \tilde{z}_1^{\text{int}}(\beta)] ;$$

se observă că potențialul termodinamic $\tilde{\Psi}$ nu este o funcție omogenă de gradul 1 în raport cu variabilele extensive V și N , deci are o expresie incorectă din punct de vedere termodinamic (în cazul utilizării corecției Gibbs, în urma efectuării limitei termodinamice, prin utilizarea aproximației Stirling, apărea termenul e/N , care făcea ca argumentul logaritmului să depindă de raportul V/N);

iii. entropia, dedusă din potențialul $\tilde{\Psi}$ este

$$\tilde{S}(\beta, V, N) = Nk_B \{ \ln V + \tilde{\sigma}(\beta) \} ,$$

care este analoagă entropiei corectate \mathcal{S} , dar lipsește consecința factorului Gibbs (termenul e/N din argumentul logaritmului, produs prin aplicarea aproximației Stirling), iar termenul dependent numai de temperatură $\tilde{\sigma}$ diferă de termenul analog corectat σ prin prezența mărimii v^s în locul lui h^s ; se observă de asemenea că entropia pur clasică $\tilde{S}(\beta, V, N)$ nu este o funcție omogenă de gradul 1 în raport cu variabilele extensive V și N , adică nu este corectă din punct de vedere termodinamic².

Pe baza rezultatelor anterioare se va relua analiza procesului de amestecare a gazelor ideale utilizând expresia pur clasică a entropiei; se vor discuta în mod separat cele două cazuri calitativ distincte:

- cazul când gazele sunt constituite din specii diferite de micro-sisteme,
- cazul când gazele sunt constituite din specii identice de micro-sisteme.

A. Cazul specii diferite de micro-sisteme

Situația a fost definită anterior (când s-a utilizat mecanica statistică clasică corectată) fiind ilustrată în mod schematic prin figura D.1, unde sunt specificați parametrii termodinamici corespunzători stării inițiale și stării finale.

Pentru a evalua variația de entropie în procesul de amestecare se procedează în mod similar discuției din secțiunea precedentă:

1. în starea inițială (înainte de amestecare, când cele două componente sunt separate) entropia totală este suma entropiilor celor două gaze, conform proprietății generale de aditivitate a entropiei unui sistem compus

$$\begin{aligned} \tilde{S}_i &= \tilde{S}_a(\beta, V_1, N_a) + \tilde{S}_b(\beta, V_2, N_b) \\ &= N_a k_B [\ln V_1 + \tilde{\sigma}_a(\beta)] + N_b k_B [\ln V_2 + \tilde{\sigma}_b(\beta)] ; \end{aligned}$$

2. în starea finală sistemul este un amestec (ambele componente se află în întreaga incintă), astfel că pe baza relației (7.57) entropia sistemului este suma entropiilor componentelor care ocupă fiecare întreaga incintă

$$\begin{aligned} \tilde{S}_f &= \tilde{S}_a(\beta, V_1 + V_2, N_a) + \tilde{S}_b(\beta, V_1 + V_2, N_b) \\ &= N_a k_B [\ln(V_1 + V_2) + \tilde{\sigma}_a(\beta)] + N_b k_B [\ln(V_1 + V_2) + \tilde{\sigma}_b(\beta)] ; \end{aligned}$$

atunci, variația de entropie egală cu diferența dintre entropia stării finale și entropia stării inițiale are expresia (se observă că termenii dependenți de temperatură se simplifică, rămând numai termenii dependenți de volum)

$$\Delta \tilde{S} \equiv \tilde{S}_f - \tilde{S}_i = N_a k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_b k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} .$$

²Caracterul incorect al entropiei clasice nu este evident dacă se studiază transformări ale gazului ideal ca sistem închis; în acest caz are importanță fizică variația de entropie între două stări, care conform relației anterioare este

$$\Delta \tilde{S}_{if} \equiv \tilde{S}(\beta_f, V_f, N) - \tilde{S}(\beta_i, V_i, N) = Nk_B \{ \ln (V_f/V_i) + [\tilde{\sigma}(\beta_f) - \tilde{\sigma}(\beta_i)] \} .$$

Se observă expresia variației de entropie are proprietățile de omogenitate corecte din punct de vedere termodinamic.

Se observă că această variație de entropie este identică cu cea calculată utilizând corecția cuantică: $\Delta \tilde{S} = \Delta S$, astfel că în cazul amestecării gazelor constituite din micro-sisteme de specii diferite nu apar efecte termodinamice ale corecțiilor cuantice (adică efecte datorate factorului Gibbs).

B. Cazul specii identice de micro-sisteme

Situația a fost definită anterior, în secțiunea precedentă, fiind ilustrată în mod schematic prin figura D.2, unde sunt specificați parametrii termodinamici corespunzători stării inițiale și stării finale.

Pentru a evalua variația de entropie în procesul de amestecare se procedează astfel:

1. în starea inițială (înainte de amestecare, când cele două subsisteme sunt separate) entropia totală este suma entropiilor celor două gaze, conform proprietății generale de aditivitate a entropiei unui sistem compus

$$\begin{aligned}\tilde{S}_i &= \tilde{S}(\beta, V_1, N_1) + \tilde{S}(\beta, V_2, N_2) \\ &= N_1 k_B [\ln V_1 + \tilde{\sigma}(\beta)] + N_2 k_B [\ln V_2 + \tilde{\sigma}(\beta)] ;\end{aligned}$$

[se observă că ambele gaze sunt caracterizate de aceeași funcție entropie (cu alte valori ale argumentelor), deoarece există numai o singură specie de micro-sisteme];

2. în starea finală sistemul este un gaz ideal (cu o singură specie de micro-sisteme), astfel că entropia sa este

$$\tilde{S}_f = \tilde{S}(\beta, V_1 + V_2, N_1 + N_2) = (N_1 + N_2)k_B [\ln(V_1 + V_2) + \tilde{\sigma}(\beta)]$$

atunci, variația de entropie se obține prin diferența dintre entropia stării finale și entropia stării inițiale (se observă că termenii dependenți de temperatură se simplifică, rămânând numai termenii dependenți de volum)

$$\Delta \tilde{S} \equiv \tilde{S}_f - \tilde{S}_i = N_1 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 k_B \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0 .$$

Rezultatul precedent este în mod evident fals, deoarece:

- i. expresia variației de entropie este independentă de presiunile inițiale ale gazelor;
- ii. rezultatul este identic cu cel obținut pentru amestecarea gazelor constituite din micro-sisteme de specii diferite;
- iii. în cazul particular când inițial cele două gaze se aflau în stări de echilibru mutual (adică presiunile inițiale erau egale $\mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}_2$), din punct de vedere fizic entropia ar trebui să rămână constantă, deoarece nu se produce nici un proces termodinamic; totuși, rezultatul pur clasic conduce în mod obligatoriu la o creștere de entropie, ceea ce este numit *paradoxul Gibbs* (deoarece J. W. Gibbs a analizat primul această situație).

Din prezentarea anterioară se observă că mecanica statistică clasică bazată în mod exclusiv pe principiile fizicii clasice (în primul rând pe principiul discernabilității particulelor identice, care este o consecință obligatorie a principiului cauzalității laplaceane) conduce la rezultate în contradicție cu cerințele termodinamicii:

- mărimile termodinamice nu au proprietățile de omogenitate corecte,
- existența paradoxului Gibbs (creșterea entropiei al contactul a două gaze identice aflate inițial în stări de echilibru termodinamic).

Relativ la discuția prezentată în această anexă, trebuie să se evidențieze că, din punct de vedere istoric, procesul de amestecare a două gaze ideale a fost primul care a evidențiat necesitatea introducerii corecției reprezentate prin factorul Gibbs, încă înainte de elaborarea mecanicii cuantice.

Anexa E

Teorema van Hove pentru limita termodinamică

E.1 Formularea problemei

Introducere

Efectuarea *limitei termodinamice* (LT) pentru mecanica statistică implică următoarele etape:

– se formulează modelul mecanic al sistemului, când toți parametrii extensivi $\{X\}$ (de exemplu $\{N, V, \dots\}$) sunt *finiți*;

– se efectuează calculele statistice prin care se obține expresia *sunei de stare* $\Xi(\{X\}, \dots)$ ca funcție de parametrii extensivi și de parametrii intensivi corespunzători rezervorului (tipul sunei de stare este dependentă de ansamblul statistic utilizat);

– se efectuează trecerea la limită prin care toate mărimile extensive ale sistemului cresc la valori infinite, dar rapoartele acestora rămân finite; dacă parametrii extensivi caracteristici sistemului sunt numărul de micro-sisteme N și volumul V , atunci condițiile de trecere la limita termodinamică sunt:

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad \frac{N}{V} = \text{finit};$$

atunci mărirea cu semnificație termodinamică este raportul dintre logaritmul sunei de stare și unul dintre parametrii extensivi caracteristici (care este notat X)

$$\frac{\bar{s}}{k_B} = \lim_{X \rightarrow \infty} \frac{\ln \Xi(X)}{X},$$

iar această mărime este interpretată ca *potențialul termodinamic entropic redus, corespunzător rezervorului ales* (adică raportat la extensivul utilizat)

$$\bar{s} = \frac{\bar{S}}{X}.$$

Problema limitei termodinamice (în sensul van Hove) este constituită din următoarele sub-probleme:

1. existența limitei termodinamice pentru potențialul termodinamic redus (dedus din suma de stare);

2. potențialul termodinamic obținut prin trecerea la limită trebuie să aibă proprietăți termodinamice corecte;

3. stabilirea claselor de modele care satisfac condițiile de trecere la limita termodinamică.

Trebuie să se remarce că există demonstrații ale problemei limitei termodinamice pentru:

- diferite distribuții statistice (micro-canonică, canonică sau grand-canonică),
- diferite variante de construcție explicită a procedurii de tindere către limita termodinamică.

– anbelor tipuri de sisteme mecanice (clasice sau cuantice) și diferitelor tipuri de clase de sisteme (gaze sau rețele), respectiv diferitelor tipuri de interacții mutuale între micro-sisteme.

Aceste demonstrații au fost date în lucrări datorate în primul rând lui L. van Hove, D. Ruelle, M. E. Fisher, R. B. Griffith, F. D. Dyson, A. Lenard, T. D. Lee, C. N. Yang, J. L. Lebowitz și E. H. Lieb.

În această Anexă se va prezenta o demonstrație datorată lui L. van Hove (în varianta corectată de D. Ruelle), care este un caz particular în care:

- ansamblul statistic este canonic pentru sisteme clasice,
- sistemul este de tip gaz fără grade de libertate interne,
- interacțiile mutuale dintre micro-sisteme (particule) sunt de tip sfere rigide și cu rază scurtă de acțiune.

Asupra diferitelor variante ale teoremei se vor evidenția următoarele observații:

- i. variantele corespunzătoare ansamblurilor statistice micro-canonic și grand-canonic se discută în mod similar,
- ii. cazul unui model de sistem mai general implică raționamente mult mai complicate (dar dacă sistemul este de tip rețea raționamentele se simplifică),
- iii. cazul unui sistem cuantic implică un raționament modificat și mai dificil.

Modelul van Hove pentru un gaz clasic

a. Sistemul este în condiții *canonice*:

- se află în contact cu un rezervor termic care are temperatura T ,
- incinta are volumul V ,
- conține N micro-sisteme care nu au structură internă (ca urmare micro-sistemele vor fi numite “particule”).

Se va considera temperatura fixată și la limita termodinamică se vor mări în mod indefinit, dar concertat, volumul și numărul de particule

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad n \equiv \frac{N}{V} = \text{fixat}.$$

b. Hamiltonianul sistemului (clasic) care conține N particule este

$$\mathcal{H}_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \mathcal{H}_N^0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + U_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}), \quad (\text{E.1})$$

unde $\mathcal{H}_N^0(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ este hamiltonianul sistemului liber (corespunzător particulelor fără interacții mutuale)

$$\mathcal{H}_N^0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{2M} \mathbf{P}_j^2 + w_p(\mathbf{R}_j) \right\}, \quad (\text{E.2a})$$

și $U_N(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ hamiltonianul corespunzător interacțiilor mutuale dintre particulele sistemului

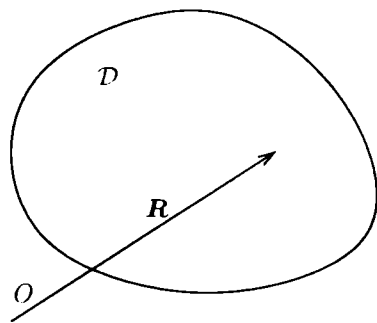


Figura E.1: Domeniul incintei.

$$U_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} u(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|); \quad (\text{E.2b})$$

în expresiile anterioare $w_p(\mathbf{R}_j)$ este energia potențială de interacție dintre o particulă și pereții incintei, care sunt reflectanți ideali (atunci incinta, aflându-se în domeniul \mathcal{D} , se modelează ca o groapă infinită de potențial)

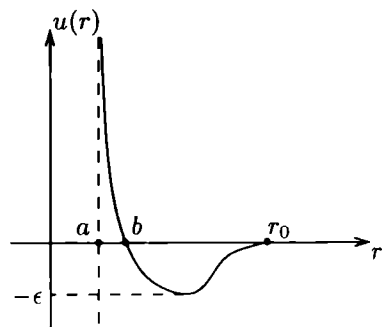
$$w_p(\mathbf{R}_j) = \begin{cases} 0, & \text{dacă } \mathbf{R}_j \in \mathcal{D}, \\ \infty, & \text{dacă } \mathbf{R}_j \notin \mathcal{D}, \end{cases}$$

iar $u(r)$ este energia potențială de interacție bi-particulă, care este modelată astfel:

la distanțe foarte mici ($r < a$) interacția este infinit repulsivă, adică particulele se comportă ca *sfere rigide*,

- în domeniul $a < r < b$ interacția este puternic repulsivă, energia potențială fiind pozitivă și rapid descrescătoare în raport cu distanța inter-particulă,
- în domeniul $b < r < r_0$ interacția este slabă (la distanțe mai mici este repulsivă și la distanțe mai mari este atractivă), iar energia potențială este *negativă*, având minimumul $-\epsilon$,
- la distanțe mari ($r > r_0$) interacția este neglijabilă, energia potențială fiind *nulă*, adică interacția mutuală dintre particule are *rază finită de acțiune*; atunci $u(r)$ se reprezintă analitic prin funcția

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < a \\ > 0, & a < r < b \\ < 0, & b < r < r_0 \\ = 0, & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{E.3})$$



În figura E.2 este ilustrat graficul calitativ al energiei potențiale bi-particulă.

c. Metoda de trecere la limită este o metodă recurentă prin care se construiește un șir de cuburi spațiale, numit *secvența standard de cuburi*:

- în etapa "k" domeniul incintei \mathcal{D}_k este un cub de latură L_k (volumul cubului este $V_k = L_k^3$), iar sistemul conține N_k particule;
- în etapa "k + 1" domeniul incintei \mathcal{D}_{k+1} este un cub construit din 8 cuburi \mathcal{D}_k care sunt separate prin "coridoare" de grosime b (distanța la care se anulează energia potențială bi-particulă), așa cum este ilustrat în figura E.3; atunci, volumul cubului "k + 1" este V_{k+1} și în acest domeniu se află N_{k+1} particule:

$$V_{k+1} = L_{k+1}^3 = 8(L_k + b)^3, \quad (\text{E.4a})$$

$$N_{k+1} = 8 N_k. \quad (\text{E.4b})$$

Se fixează pentru primul cub valorile numărului de particule N_1 și ale volumului $V_1 = L_1^3$ și apoi se efectuează trecerea la limită (prin metoda recurentă care utilizează secvența standard de cuburi); atunci, în mod automat numărul de particule și volumul cresc în mod indefinit:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} N_k = \infty,$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} V_k = \infty;$$

iar rapoartele acestor mărimi sunt *volumul specific* $v_k \equiv V_k/N_k$ și respectiv *densitatea (volumică) de particule* $n_k \equiv N_k/V_k = 1/v_k$, dar nu este evidentă existența limitelor pentru șirurile acestor mărimi.

d. Suma de stare canonică a sistemului (în etapa "k") este

$$Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, N_k) = \int_{\mathcal{X}_{N_k}} d\Gamma_{N_k} e^{-\beta \mathcal{H}_{N_k}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}; \quad (\text{E.5})$$

se introduce mărimea auxiliară

$$\psi_k \equiv \frac{\ln Z_k}{N_k}, \quad (\text{E.6})$$

care la limita termodinamică (dacă există această limită) devine potențialul termodinamic entropic redus adimensionalizat canonic (adică funcția Masssieu adimensionalizată per particulă). Este de asemenea util să se introducă densitatea volumică a mărimii care la limita termodinamică (dacă există această limită) va fi potențialul energetic (energia liberă)

$$f_k \equiv \frac{-1}{\beta} \frac{\ln \Xi_k}{V_k} = \frac{-n_k}{\beta} \psi_k. \quad (\text{E.7})$$

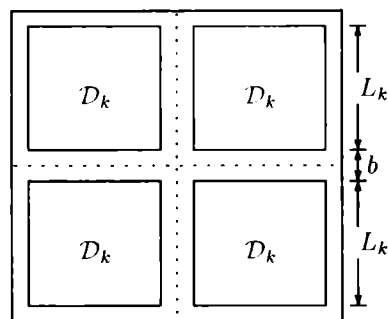


Figura E.3: Secvența standard de cuburi.

E.2 Teorema van Hove

Mărimile caracteristice ale sistemului definit anterior au următoarea comportare la limita termodinamică:

I. La limita termodinamică există volumul specific v și potențialul termodinamic entropic $\psi(\beta, v)$ sau în varianta energetică (și utilizând densitatea de particule $n = 1/v$, în locul volumului specific) potențialul $f(\beta, n)$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} v_k = v > 0, \quad (\text{E.8a})$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \psi_k = \psi(\beta, v), \quad (\text{E.8b})$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} f_k = f(\beta, n). \quad (\text{E.8c})$$

II. Densitatea volumică de energie liberă este o funcție convexă în raport cu densitatea de particule (la o valoare fixată a temperaturii β), adică este satisfăcută condiția

$$f\left(\beta, \frac{1}{2}(n' + n'')\right) \leq \frac{1}{2} \left\{ f(\beta, n') + f(\beta, n'') \right\}. \quad (\text{E.9})$$

Demonstrație

I a. Comportarea șirului $\{v_k\}_k$ se obține pe baza definiției volumului specific în una dintre etapele trecerii la limita termodinamică:

$$v_k = \frac{V_k}{N_k} = \frac{L_k^3}{N_k}.$$

• Utilizând expresia (E.4a), raportul volumelor din două etape succesive este

$$\frac{v_{k+1}}{v_k} = \frac{V_{k+1}}{N_{k+1}} \frac{N_k}{V_k} = \frac{N_k}{N_{k+1}} \frac{V_{k+1}}{V_k} = \frac{1}{8} \frac{8(L_k + b)^3}{L_k^3} = \left(1 + \frac{b}{L_k}\right)^3 > 1, \quad (\text{E.10})$$

de unde rezultă că $\{v_k\}_{k=1, \dots, \infty}$ este un șir pozitiv și monoton crescător.

• Lungimea cubului din etapa "k" se poate estima prin recurență

$$L_k = 2(L_{k-1} + b) > 2L_{k-1} \implies L_k > 2L_{k-1} > 2^2L_{k-2} > \dots > 2^{k-1}L_1;$$

atunci volumul specific satisface inegalitatea

$$v_{k+1} = v_k \left(1 + \frac{b}{L_k}\right)^3 < v_k \left(1 + \frac{b}{2^{k-1}L_1}\right)^3,$$

astfel încât, prin recurență se obține

$$v_{k+1} < \left(1 + \frac{b}{2^{k-1}L_1}\right)^3 \left(1 + \frac{b}{2^{k-2}L_1}\right)^3 v_{k-1} < \dots < \prod_{i=1}^{k-1} \left(1 + \frac{b}{2^i L_1}\right)^3 v_1. \quad (\text{E.11})$$

Deoarece prin trecere la limită produsul este finit

$$\prod_{i=1}^{\infty} \left(1 + \frac{a}{2^i}\right) = A = \text{finit}, \quad (\text{E.12})$$

se obține

$$\lim_{k \rightarrow \infty} v_k < A^3 v_1 = \text{finit}, \quad (\text{E.13})$$

adică șirul $\{v_k\}_{k=1, \dots, \infty}$ este mărginit superior.

Conform teoremei Cauchy (din analiza matematică): un șir monoton și mărginit este convergent; atunci, șirul volumelor specifice $\{v_k\}_{k=1, \dots, \infty}$ are o limită finită:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} v_k = v.$$

I b. Comportarea șirului $\{Z_k\}_k$ rezultă prin explicitarea parțială a sumei de stare canonică în una dintre etapele de trecere la limită

$$\begin{aligned} Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, N_k) &= \int_{\mathcal{X}_k} d\Gamma_{N_k} e^{-\beta \mathcal{H}_{N_k}(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \\ &= \frac{1}{N_k! h^{3N_k}} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P}_1 \cdots \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{P}_{N_k} \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{R}_{N_k} \\ &\quad \times \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=1}^{N_k} \left\{ \frac{1}{2M} \mathbf{P}_j^2 + w_p(\mathbf{R}_j) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N_k} u(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \right] \right\}; \end{aligned}$$

integralele după impulsuri se factorizează, reducându-se la integrale Poisson (3 – dimensionale), iar integralele după vectorii de poziție se reduc la integrări în interiorul domeniului incintei (datorită potențialelor de interacție cu pereții), rămânând astfel o integrală $3N_k$ – dimensională a exponențialei energiei potențiale corespunzătoare interacțiilor mutuale¹

$$\begin{aligned} Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, N_k) &= \frac{1}{N_k! h^{3N_k}} \left(\frac{2\pi M}{\beta} \right)^{\frac{3}{2} N_k} \int_{\mathcal{D}_k} d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_{\mathcal{D}_k} d^3 \mathbf{R}_{N_k} \exp \left\{ \frac{-\beta}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N_k} u(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \right\} \\ &= \frac{1}{N_k!} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2} N_k} \int \cdots \int_{\mathcal{D}_k^{N_k}} d^{3N_k} \mathbf{q} e^{-\beta U_{N_k}(\mathbf{q})}. \end{aligned} \quad (\text{E.14})$$

Se observă că integrandul este pozitiv (deoarece este o exponențială reală); ca urmare, suma de stare Z_k scade dacă se restrânge domeniul de integrare spațial, prin impunerea unor restricții asupra valorilor coordonatelor.

• Suma de stare pentru etapa "k + 1" se exprimă prin adaptarea relației (E.14):

$$Z_{k+1}(\beta, \mathcal{D}_{k+1}, N_{k+1}) = \frac{1}{N_{k+1}!} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2} N_{k+1}} \int \cdots \int_{\mathcal{D}_{k+1}^{N_{k+1}}} d^{3N_{k+1}} \mathbf{q} e^{-\beta U_{N_{k+1}}(\mathbf{q})}.$$

Pentru a determina relația dintre sumele de stare succesive ale trecerii la limita termodinamică prin utilizarea "secvenței standard de cuburi" se introduc următoarele restricții asupra valorilor coordonatelor particulelor sistemului (ceea ce implică un sistem auxiliar care satisface aceste restricții suplimentare).

i. Se consideră că cele $N_{k+1} = 8 N_k$ particule sunt distribuite câte N_k în fiecare dintre cele 8 cuburi (corespunzătoare domeniilor \mathcal{D}_k); atunci numărul de moduri de plasare pentru N_{k+1} particule în 8 cuburi este

$$\mathcal{N}_{k+1} = \frac{N_{k+1}!}{(N_k!)^8},$$

care este *factorul multiplicativ* pentru transformarea sumei de stare (adică numărul de termeni egali obținuți la transformarea sumei de stare corespunzător distribuției particulelor în cele 8 cuburi)².

ii. În "coridoarele" care înconjoară cuburile de ordinul "k" se consideră că *nu există particule*, ceea ce implică o micșorare a domeniului spațial; în plus, deoarece lărgimea acestor "coridoare" este b [aceasta este distanța minimă pentru care potențialele de interacții mutuale dintre particule sunt negative $u(r) < 0$], rezultă că între particulele din cuburi diferite interacția este *atractivă*. Atunci, dacă se elimină interacția dintre particulele aflate în cuburi diferite, *scade integrandul și se realizează factorizarea integralei (în 8 integrale identice și independente)*.

Pe baza argumentărilor precedente se obține următoarea inegalitate care leagă sumele de stare corespunzătoare etapei "k + 1" și etapei precedente "k" din procedura de trecere la limita

¹Explicitarea parțială a sumei de stare, prin efectuarea integralelor după impulsuri și restrângerea integralelor după vectorii de poziție la domeniul incintei, este asemănătoare cu cea efectuată în Secțiunea 2.1 din Capitolul 2.

²Introducerea factorului multiplicativ corespunzător plasării particulelor în 8 cuburi este echivalentă cu modificarea factorului de identitate a stărilor obținute prin permutări ale particulelor identice (adică factorul Gibbs), care se modifică în modul următor:

$$\mathcal{G}_{N_{k+1}} = N_{k+1}! = (8N_k)! \quad \Rightarrow \quad \bar{\mathcal{G}}_{N_{k+1}} = (N_k!)^8.$$

termodinamică:

$$\begin{aligned} Z_{k+1}(\beta, \mathcal{D}_{k+1}, N_{k+1}) &> \frac{1}{N_{k+1}!} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2} N_{k+1}} \cdot N_{k+1} \prod_{n=1}^8 \int \cdots \int_{\mathcal{D}_k^{N_k}} d^{3N_k} \mathbf{q}_n e^{-\beta U_{N_k}(\mathbf{q}_n)} \\ &= \frac{1}{(N_k!)^8} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2} 8 N_k} \left\{ \int \cdots \int_{\mathcal{D}_k^{N_k}} d^{3N_k} \mathbf{q} e^{-\beta U_{N_k}(\mathbf{q})} \right\}^8 \\ &= [Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, N_k)]^8. \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

Utilizând relația precedentă, se obține pentru mărimea corespunzătoare potențialului entropic redus (adimensional) inegalitatea

$$\psi_{k+1} = \frac{\ln Z_{k+1}}{N_{k+1}} > \frac{8 \ln Z_k}{8 N_k} = \psi_k, \quad (\text{E.16})$$

de unde rezultă că $\{\psi_k\}_k$ este un șir monoton crescător.

• Datorită formei potențialului bi-particulă (E.3), energia potențială de interacție (E.2b) satisface condiția de stabilitate

$$U_N(\mathbf{q}) \geq -B N, \quad (\text{E.17})$$

pentru orice configurație $\mathbf{q} \equiv \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$, unde B este o mărime pozitivă și independentă de numărul particulelor N .

Demonstrație:

a) Dacă se consideră un cuplu de indici (j, l) , astfel încât $|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l| < a$, atunci potențialul bi-particulă corespunzător acestui cuplu de indici este infinit și în consecință energia potențială totală este infinită: $U_N(\mathbf{q}) = +\infty$; atunci, este suficient să se considere numai cazurile când toți vectorii de poziție satisfac condiția

$$|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l| > a, \quad \forall (j, l).$$

b) În expresia (E.2b) energiei potențiale se separă sumările corespunzătoare unui indice fixat

$$U_N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, l \\ (j \neq l)}}^{1, N} u(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{\substack{l=1 \\ (l \neq j)}}^N u(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \right\}.$$

Deoarece $u(r) = 0$ pentru $r > r_0$, la energia potențială nu există contribuții de la cuplurile de particule depărtate; pe de altă parte, în domeniul $a < r < r_0$ energia potențială bi-particulă este mărginită inferior $u(r) \geq -\epsilon$. Pe baza argumentelor precedente rezultă inegalitatea

$$\sum_{\substack{l=1 \\ (l \neq j)}}^N u(|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|) \geq -\epsilon \alpha,$$

unde α este numărul maxim de sfere rigide cu raza a , care pot fi introduse în sfera cu raza r_0 (prin modul de definire se observă că α este independent de numărul total al particulelor din sistem N).

Atunci energia potențială totală a sistemului constituit din N particule (pentru toate configurațiile) satisface inegalitatea

$$U_N(\mathbf{q}) \geq \frac{N}{2} (-\epsilon \alpha) = -B N,$$

unde $B = \frac{1}{2} \epsilon \alpha$; adică s-a obținut condiția de stabilitate. □

• Prin utilizarea condiției de stabilitate rezultă

$$e^{-\beta U_N(\mathbf{q})} \leq e^{\beta B N},$$

astfel încât suma de stare este majorabilă

$$\begin{aligned} Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, N_k) &= \frac{1}{N_k!} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2} N_k} \int_{\mathcal{D}_k} d^3 \mathbf{R}_1 \cdots \int_{\mathcal{D}_k} d^3 \mathbf{R}_{N_k} e^{-\beta U_{N_k}(\mathbf{q})} \\ &\leq \frac{1}{N_k!} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2} N_k} V_k^{N_k} e^{\beta B N_k}. \end{aligned} \quad (\text{E.18})$$

Prin logaritizarea inegalității (E.18) se obține

$$\ln Z_k \leq N_k \ln \left[\left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2} N_k} V_k e^{\beta B} \right] - \ln(N_k!);$$

dar $\ln(N!) > N \ln(N/e)$, astfel încât inegalitatea precedentă devine

$$\ln Z_k \leq N_k \ln \left[\left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2} N_k} \frac{e V_k}{N_k} e^{\beta B} \right].$$

Atunci, utilizând majorarea logaritmului sumei de stare și majorarea volumului specific, exprimată prin relația (E.13), potențialul entropic adimensionalizat redus satisface inegalitatea

$$\psi_k = \frac{\ln Z_k}{N_k} \leq \ln \left[\left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2} N_k} e A v_1 e^{\beta B} \right] \equiv M, \quad (\text{E.19})$$

unde M este o mărime finită și independentă de caracteristicile etapelor de trecere la limita termodinamică. Atunci rezultă că $\{\psi_k\}_{k=1, \dots, \infty}$ este un șir mărginit superior; deoarece anterior s-a arătat că acest șir este monoton crescător, aplicând teorema Cauchy rezultă că șirul este *convergent*. Astfel s-a arătat că există limita

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \psi_k(\beta, v_k) = \psi(\beta, v). \quad (\text{E.20})$$

Densitatea volumică de energie liberă se exprimă prin logaritmul sumei de stare conform relației

$$f_k = \frac{-n_k}{\beta} \psi_k = \frac{-1}{\beta} \frac{\ln Z_k}{V_k}; \quad (\text{E.21})$$

deoarece s-a arătat anterior că atât volumul specific, cât și potențialul entropic sunt șiruri convergente cu limitele $v = 1/n$ și respectiv $\psi(\beta, v)$, rezultă că șirul $\{f_k\}$ are limita $f(\beta, n)$.

Astfel s-a demonstrat prima parte a teoremei van Hove, anume existența limitei termodinamice pentru potențialul redus (energetic sau entropic). \square

II. Demonstrarea concavității densității de energie liberă în raport cu densitatea de particule se face utilizând secvența standard de cuburi în mod similar cu demonstrația precedentă.

Astfel, se introduc următoarele restricții asupra valorilor coordonatelor particulelor sistemului (ceea ce implică un sistem auxiliar care satisface aceste restricții suplimentare).

i. Se consideră că cele $N_{k+1} = 8 N_k$ particule sunt distribuite câte $N'_k = (1 + \delta) N_k$ în 4 cuburi și câte $N''_k = (1 - \delta) N_k$ în celelalte 4 cuburi (unde δ este un număr pozitiv și sub-unitar arbitrar, dar fixat); atunci numărul de moduri de plasare pentru N_{k+1} particule în 8 cuburi este

$$\mathcal{N}'_{k+1} = \frac{N_{k+1}!}{(N'_k!)^4 (N''_k!)^4},$$

care este *factorul multiplicativ* pentru transformarea sumei de stare (adică numărul de termeni egali obținuți la transformarea sumei de stare corespunzător distribuiri particulelor în cele 8 cuburi).

ii. În "coridoarele" care înconjoară cuburile de ordinul " k " se consideră că *nu există particule*, ceea ce implică o micșorare a domeniului spațial; în plus, deoarece lărgimea acestor "coridoare" este b [care este distanța minimă pentru care potențialele de interacții mutuale dintre particule sunt negative $u(r) < 0$], rezultă că între particulele din cuburi diferite interacția este *atractivă*. Atunci, dacă se elimină interacția dintre particulele aflate în cuburi diferite, *scade integrandul și se realizează factorizarea integralei (în 8 integrale independente)*, dintre care primele 4 și respectiv ultimele 4 sunt egale între ele.

Pe baza argumentărilor precedente se obține următoarea inegalitate care leagă sumele de stare corespunzătoare etapei " $k + 1$ " și etapei precedente " k " din procedura de trecere la limita termodinamică:

$$\begin{aligned} Z_{k+1}(\beta, \mathcal{D}_{k+1}, N_{k+1}) &> \frac{1}{N_{k+1}!} \left(\frac{2\pi M}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2} N_{k+1}} \mathcal{N}'_{k+1} \prod_{n=1}^8 \int \dots \int_{\mathcal{D}_k^{N_k^{(n)}}} d^{3N_k^{(n)}} \mathbf{q}_n e^{-\beta U_{N_k^{(n)}}(\mathbf{q}_n)} \\ &= [Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, N'_k)]^4 \cdot [Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, N''_k)]^4. \end{aligned} \quad (\text{E.22})$$

Din inegalitatea precedentă, prin logaritmare, multiplicare cu constanta negativă $-1/\beta$ și divizare prin volumul cubului mare V_{k+1} se obține

$$\begin{aligned} \frac{-1}{\beta} \frac{\ln Z_{k+1}(\beta, \mathcal{D}_{k+1}, N_{k+1})}{V_{k+1}} &< \frac{-1}{\beta} \frac{4 \ln Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, N'_k) + 4 \ln Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, N''_k)}{V_{k+1}} \\ &= \frac{8 V_k}{V_{k+1}} \frac{1}{2} \left[\frac{-1}{\beta} \frac{\ln Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, N'_k)}{V_k} + \frac{-1}{\beta} \frac{\ln Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, N''_k)}{V_k} \right]. \end{aligned} \quad (\text{E.23})$$

În inegalitatea (E.23) se efectuează trecerea la limită $k \rightarrow \infty$; utilizând rezultatele anterioare se obțin egalitățile

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{8 V_k}{V_{k+1}} &= \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{8 L_k^3}{8 (L + k + b)^3} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{\left(1 + \frac{b}{L_k}\right)^3}, \\ \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{-1}{\beta} \frac{\ln Z_{k+1}(\beta, \mathcal{D}_{k+1}, N_{k+1})}{V_{k+1}} &= f(\beta, n), \\ \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{-1}{\beta} \frac{\ln Z_k(\beta, \mathcal{D}_k, \bar{N}_k)}{V_k} &= f(\beta, \bar{n}). \end{aligned}$$

Atunci, prin substituirea limitelor precedente în inegalitatea (E.23) rezultă

$$f(\beta, n) < \frac{1}{2} [f(\beta, n') + f(\beta, n'')] ; \quad (\text{E.24})$$

conform definițiilor densităților de particule din cele două tipuri de celule, acestea tind către următoarele cantități:

$$\begin{aligned} n'_k = \frac{N'_k}{V_k} = (1 - \delta) \frac{N_k}{V_k} &\xrightarrow{k \rightarrow \infty} (1 - \delta) n \equiv n', \\ n''_k = \frac{N''_k}{V_k} = (1 + \delta) \frac{N_k}{V_k} &\xrightarrow{k \rightarrow \infty} (1 + \delta) n \equiv n'', \end{aligned}$$

iar aceste densități limită satisfac relația

$$n = \frac{1}{2} (n' + n''),$$

astfel încât inegalitatea (E.24) se rescrie în forma

$$f\left(\beta, \frac{1}{2}(n' + n'')\right) < \frac{1}{2} [f(\beta, n') + f(\beta, n'')] ,$$

care este relația de definiție a convexității densității de energie liberă (E.9). □

În figura E.4 este reprezentată o funcție convexă $f(n)$ și se evidențiază proprietatea: *între punctele de intersecție cu o secantă, funcția convexă este deasupra secantei*, ceea ce corespunde geometric proprietății analitice de convexitate (E.9); pe grafic s-au utilizat notațiile următoare $f_c \equiv f\left(\frac{1}{2}(n' + n'')\right)$ și $f_s \equiv \frac{1}{2}[f(n') + f(n'')]$.

Trebuie să se remarce că demonstrația simplă, prezentată anterior, poate fi generalizată (pentru ansamblul statistic canonic și sistem clasic de tip gaz) în modurile următoare:

se poate considera că interacția mutuală este slab atractivă la distanțe mari (în loc să fie nulă), dar atunci se modifică dimensiunea "coridoarelor";

– se pot considera domenii de forme aproape arbitrare (totuși este necesar să se excludă formele patologice, când suprafața crește mai repede ca $V^{2/3}$); atunci se aproximează în mod adecvat domeniul incintei cu un set de cuburi și apar termeni de suprafață, care tind la zero în limita termodinamică;

– interacția coulombiană conduce la dificultăți datorate comportării potențialului bi-particulă la distanțe mici, când nu se mai poate satisface condiția de stabilitate a energiei potențiale (mărginirea inferioară); în acest caz problema poate fi corectată numai prin includerea unui potențial de tip sferă rigidă, sau prin tratarea cuantică a sistemului.

Deoarece generalizările menționate anterior implică raționamente matematice complicate și laborioase, se va omite prezentarea lor.

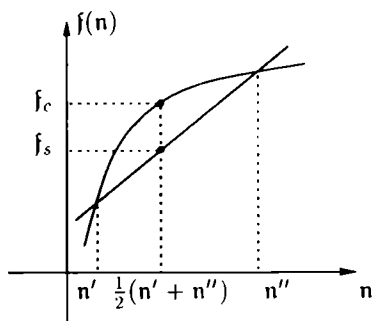


Figura E.4: Ilustrarea proprietății de convexitate.

Anexa F

Limita clasică a sumei de stare canonice

F.1 Formularea problemei

În Capitolul 1, când s-au introdus numerele de stări clasice, s-a evidențiat faptul că sunt necesare elemente ne-clasice (mai mult, acestea sunt în contradicție cu fizica clasică): celula din spațiul fazelor (exprimată prin constanta Planck) și factorul Gibbs; ambele aceste elemente sunt explicabile prin utilizarea teoriei cuantice. Pe de altă parte, expresiile statistice clasice și cuantice corespunzătoare unui sistem (care poate fi modelat clasic sau cuantic) sunt foarte diferite, astfel că nu este evidentă o relație simplă între aceste mărimi statistice. Pentru mai multe cazuri particulare (translații, rotații, vibrații, etc.) s-a arătat că la limita temperaturilor mari rezultatele cuantice se pot aproxima cu rezultatele clasice corespondente¹, dar este necesară o abordare mai generală a condițiilor în care mecanica statistică cuantică poate fi aproximată prin mecanica statistică clasică și să se deducă corecțiile cuantice dominante la limita cuasi-clasică.

În această Anexă se va prezenta în mod detaliat aproximarea cuasi-clasică a sumei de stare canonice în condiții destul de generale, rezultat cunoscut sub numele *teorema E. Wigner. G. E. Uhlenbeck, L. Gropper (1932)*.

Sistemul studiat este constituit din micro-sisteme cuantice identice² care au grade de libertate de translație (și eventuale grade de libertate interne), iar condițiile externe sunt *canonice*: temperatura este T , volumul incintei este V și numărul de micro-sisteme este N .

Astfel, se va considera că micro-sistemele au următoarele caracteristici:

- i. particulele sunt identice și au grade de libertate de translație (putând fi bosoni sau fermioni) și grade de libertate interne (în primul rând grade de spin);
- ii. nu există un cuplaj între gradele de libertate de translație și gradele de libertate interne;
- iii. există interacții mutuale între micro-sisteme, care sunt independente de gradele de libertate interne (adică aceste interacții implică numai gradele de libertate translaționale), sunt binare și scalare (descrise prin potențiale bi-particule dependente numai de vectorii de poziție relativi ai Centrelor de Masă corespunzători unei perechi de micro-sisteme).

Pentru caracterizarea stărilor micro-sistemelor și a sistemului total se vor utiliza următoarele notații:

a) pentru un micro-sistem (având indicele "j")

– coordonatele de poziție sunt (\mathbf{r}_j, q_j) , unde \mathbf{r}_j este vectorul de poziție al Centrului de Masă (coordonata pentru gradele de libertate translaționale) și q_j este setul coordonatelor

¹A se vedea "Limita clasică a gazelor cuantice ideale" în Secțiunea 9.2 Capitolul 9, pentru aproximarea clasică a translațiilor și "Contribuția gradelor interne" în Subsecțiunea 7.2.2 Capitolul 7, pentru aproximarea clasică a rotațiilor și a vibrațiilor.

²Considerarea mai multor specii de micro-sisteme complică din punct de vedere matematic problema, fără să aducă elemente fundamentale suplimentare.

de poziție corespunzătoare gradelor de libertate interne³,

– indicii stărilor proprii uni-particulă sunt (\mathbf{p}_j, s_j) unde \mathbf{p}_j este vectorul impuls (setul de indici ai stării de translație) și s_j este setul indicilor de stare internă;

b) pentru sistemul total (care este constituit din N micro-sisteme)

– setul tuturor coordonatelor de poziție (de translație – care este notat \mathcal{R} și interne – care este notat \mathcal{Q}) este $(\mathcal{R}, \mathcal{Q}) \equiv (\mathbf{r}_1, q_1; \dots; \mathbf{r}_N, q_N)$,

– setul indicilor de stare este $(\mathcal{P}, \mathcal{S}) \equiv (\mathbf{p}_1, s_1; \dots; \mathbf{p}_N, s_N)$, unde \mathcal{P} este setul indicilor de stare translaționali (adică impulsurile micro-sistemelor) și \mathcal{S} este setul indicilor stărilor interne.

Conform modelului specificat anterior, hamiltonianul sistemului este de forma⁴

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}, \quad (\text{F.1})$$

unde \hat{H}_0 este hamiltonianul sistemului fără interacții mutuale între micro-sistemele componente (fiind astfel o sumă de termeni corespunzători fiecărui micro-sistem), iar \hat{U} este hamiltonianul corespunzător interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme (fiind o sumă de termeni corespunzători fiecărei perechi de micro-sisteme):

$$\hat{H}_0 = \sum_{j=1}^N \hat{H}_1^{(j)}, \quad (\text{F.2})$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} \hat{v}^{(jl)}; \quad (\text{F.3})$$

în expresiile anterioare $H_1^{(j)}$ este hamiltonianul micro-sistemului "j" fără interacții, având partea cinetică (de translație) $\hat{\mathbf{p}}_j^2/(2m)$ și partea internă $\hat{H}_{j \text{ int}}$ (în discuția prezentă nu este necesară explicitare hamiltonianului intern uni-particulă), iar $\hat{v}^{(jl)}$ este hamiltonianul de interacție dintre micro-sistemele "j" și "l" (fiind de tipul unei energii potențiale de interacție bi-particulă):

$$\hat{H}_1^{(j)} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m} + \hat{H}_{1 \text{ int}}^{(j)} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \hat{H}_{1 \text{ int}}^{(j)}, \quad (\text{F.4a})$$

$$\hat{v}^{(jl)} = v(|\hat{\mathbf{r}}_j - \hat{\mathbf{r}}_l|). \quad (\text{F.4b})$$

Ecuția cu valori proprii a energiei sistemului este de forma

$$\hat{H} \Psi_\alpha(\mathcal{R}, \mathcal{Q}) = E_\alpha \Psi_\alpha(\mathcal{R}, \mathcal{Q}). \quad (\text{F.5})$$

Trebuie să se observe că prezența interacției mutuale dintre micro-sisteme face imposibilă rezolvarea explicită a ecuației cu valori proprii a energiei (F.5) și nu se pot defini stări uni-particulă (corespunzătoare unui micro-sistem); pe de altă parte, evaluarea sumei de stare canonice a sistemului necesită utilizarea unei baze de funcții a spațiului Hilbert de stări ale sistemului, astfel încât se va considera o bază a acestui spațiu de funcții, notată $\{\Phi_\nu(\mathcal{R}, \mathcal{Q})\}_\nu$ (aceasta este diferită de baza stărilor proprii ale energiei sistemului – care nu este cunoscută).

Cu ajutorul acestor observații preliminare, suma de stare canonică a sistemului, care are expresia (2.16) se evaluează în baza $\{\Phi_\nu(\mathcal{R}, \mathcal{Q})\}_\nu$, rezultând expresia formală

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \text{Sp} \{e^{-\beta \hat{H}}\} = \sum_\nu (\Phi_\nu, e^{-\beta \hat{H}} \Phi_\nu) \\ &= \sum_\nu \int d^3N \mathcal{R} \int_{\mathcal{Q}} \Phi_\nu^*(\mathcal{R}, \mathcal{Q}) e^{-\beta \hat{H}} \Phi_\nu(\mathcal{R}, \mathcal{Q}), \end{aligned} \quad (\text{F.6})$$

³ Aceste coordonate pot fi atât variabile continue (în cazul gradelor de libertate interne de rotație sau de vibrație) sau discrete (în cazul gradelor de libertate de spin).

⁴ În această Anexă (ca de altfel și în restul lucrării) se utilizează numai "reprezentarea coordonate" a operatorilor, conform căreia operatorii de poziție (corespunzători Centrelor de Masă ale micro-sistemelor) sunt operatori multiplicativi $\hat{\mathbf{r}}_j = \mathbf{r}_j$, iar operatorii de impuls (ai micro-sistemelor) sunt operatori diferențiali $\hat{\mathbf{p}}_j = -i\hbar \nabla_j$; pentru gradele de libertate interne ale micro-sistemelor operatorii corespunzători sunt analogi operatorilor translaționali, dar nu va fi necesară explicitarea acestora. Spre deosebire de restul lucrării în această Anexă se notează vectorii Centrului de Masă ai micro-sistemelor cu litere minuscule \mathbf{r} și \mathbf{p} .

unde $\int_{\mathcal{Q}}$... reprezintă sumare (pentru coordonatele interne de poziție discrete), sau/și integrare (pentru coordonatele interne de poziție continue).

Pentru a simplifica discuția, se va considera că numai gradele de libertate de translație se aproximează clasic, dar gradele de libertate interne ale micro-sistemelor pot rămâne cuantice⁵; atunci, *limita semi-clasică* semnifică deducerea limitei asimptotice de temperaturi mari ($\beta \approx 0$) pentru gradele de libertate translaționale, astfel, încât suma de stare canonică să se reducă la *expresia semi-clasică*

$$Z(\beta, V, N) \approx_{\text{cl}} \int \frac{d^{3N}\mathcal{P} d^{3N}\mathcal{R}}{N! h^{3N}} \sum_S e^{-\beta \mathcal{H}(\mathcal{P}, \mathcal{R}; S)}, \quad (\text{F.7})$$

unde $\mathcal{H}(\mathcal{P}, \mathcal{R}; S)$ este limita semi-clasică a hamiltonianului uni-particulă (aproximat clasic pentru gradele de libertate translaționale), adică

$$\mathcal{H}(\mathcal{P}, \mathcal{R}; S) = \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R}) + E_{\text{int}}(S), \quad (\text{F.8})$$

adică cei doi termeni, translațional și intern, au expresiile

$$\mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R}) = \sum_{j=1}^n \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} v(|r_j - r_l|), \quad (\text{F.9})$$

$$E_{\text{int}}(S) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{s_j}^{\text{int}}. \quad (\text{F.10})$$

F.2 Baza de stări libere

Dacă se consideră "sistemul liber", adică se presupune că micro-sistemele nu au interacții mutuale, atunci hamiltonianul sistemului este \hat{H}_0 fiind o sumă de termeni independenți, corespunzători fiecărui micro-sistem, conform relației (F.2). Ecuația cu valori proprii a energiei sistemului liber se scrie în forma

$$\hat{H}_0 \Phi_\nu(\mathcal{R}, \mathcal{Q}) = E_\nu^0 \Phi_\nu(\mathcal{R}, \mathcal{Q}); \quad (\text{F.11})$$

asupra problemei cu valori proprii a sistemului liber sunt necesare următoarele observații:

- i. prezența interacției dintre micro-sisteme (reprezentată de hamiltonianul \hat{U}) nu introduce grade de libertate dinamice suplimentare, astfel că spațiul Hilbert al stărilor sistemului cu interacții mutuale coincide cu spațiul Hilbert al stărilor sistemului liber: $\mathfrak{H}^0 = \mathfrak{H}$;
- ii. datorită faptului că hamiltonianul sistemului liber este o sumă de termeni independenți, problema cu valori proprii asociată acestui hamiltonian *este decompozabilă în probleme cu valori proprii uni-particulă*, iar spațiul Hilbert al stărilor sistemului se descompune într-un produs direct de spații Hilbert uni-particulă

$$\mathfrak{H} = \bigotimes_{j=1}^N \mathfrak{H}_1^{(j)},$$

unde $\mathfrak{H}_1^{(j)}$ este spațiul Hilbert al stărilor micro-sistemului "j" (considerat liber, adică fără să aibă interacții cu celelalte micro-sisteme);

- iii. deoarece s-a presupus că sistemul are o singură specie de micro-sisteme, atunci operatorii hamiltonieni uni-particulă $\{\hat{H}_1^{(j)}\}_{j=1, \dots, N}$ au același tip de acțiune și spațiile Hilbert uni-particulă $\{\mathfrak{H}_1^{(j)}\}_{j=1, \dots, N}$ au structură identică.

⁵Generalizarea la cazul când unele grade de libertate interne se aproximează clasic introduce complicații matematice, fără să aducă aspecte suplimentare esențiale.

Ecuția cu valori proprii a energiei uni-particulă este de forma

$$\hat{H}_1 \varphi_n(\mathbf{r}, q) = \varepsilon_n \varphi_n(\mathbf{r}, q). \quad (\text{F.12})$$

Se vor semnală caracteristicile acestei ecuații, care vor fi utilizate la construcția aproximației clasice a sumei de stare canonice.

i. Problema cu valori proprii a energiei uni-particulă este identică pentru toate micro-sistemele, astfel încât:

– funcțiile proprii au aceeași formă funcțională (diferă numai variabilele, care sunt coordonatele de poziție ale unui micro-sistem),

– spectrele energiilor proprii uni-particulă sunt identice;

în consecință, în ecuația (F.12) nu s-a mai notat indicele specific micro-sistemului considerat (adică "j").

ii. Hamiltonianul uni-particulă are expresia (F.4a), fiind o sumă dintre partea de translație și partea internă (iar aceste părți acționează asupra unor coordonate de poziție distincte): $\hat{H}_1 = \hat{H}_{1\text{tr}} + \hat{H}_{1\text{int}}$; atunci spațiul Hilbert al stărilor uni-particulă se descompune în produsul direct dintre spațiul Hilbert a stărilor de translație uni-particulă și spațiul Hilbert al stărilor interne uni-particulă: $\mathfrak{H}_1 = \mathfrak{H}_{1\text{tr}} \times \mathfrak{H}_{1\text{int}}$. Datorită proprietății anterioare, problema cu valori proprii a energiei uni-particulă se descompune în două sub-probleme independente:

– partea de translație,

– partea internă.

iii. Sub-problema cu valori proprii pentru partea de translație a energiei uni-particulă corespunde hamiltonianului $\hat{H}_{1\text{tr}} = -\hbar^2 \nabla^2 / (2m)$, astfel încât ecuația cu valori proprii corespunzătoare este

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{p}}^0 u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}); \quad (\text{F.13})$$

pentru a obține soluția ecuației precedente este convenabil să se utilizeze funcții proprii normate la volumul incintei (V) și care satisfac condiții la limită (pe frontiera incintei) periodice (adică *condiții de ciclicitate Born - von Kármán*⁶), astfel că funcțiile proprii și energiile proprii de translație sunt

$$u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{F.14a})$$

$$\varepsilon_{\mathbf{p}}^0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad (\text{F.14b})$$

Trebuie să se remarce că utilizarea condițiilor de ciclicitate Born - von Kármán implică următoarele consecințe:

componentele cartesiene ale impulsului (indicele vectorial al stărilor uni-particulă translaționale) sunt multipli întregi ale mărimii h/L (unde $h = 2\pi\hbar$ este *constantă Planck* și s-a ales o incintă cubică cu latura L):

$$p_a = \frac{2\pi\hbar}{V^{1/3}} l_a, \quad (l_a = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad a = x, y, z; \quad (\text{F.15a})$$

– sumele după indicii translaționali sunt egale la limita termodinamică cu integrale, conform relației

$$\sum_{\mathbf{p}} f(\mathbf{p}) = \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \sum_{p_x, p_y, p_z} f(p_x, p_y, p_z) \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \stackrel{V}{\underset{LT}{\equiv}} \frac{V}{h^3} \int_{\mathbf{R}^3} d^3\mathbf{p} f(\mathbf{p}). \quad (\text{F.15b})$$

iv. Sub-problema cu valori proprii pentru partea de internă a energiei uni-particulă implică următoare ecuație cu valori proprii:

$$\hat{H}_{1\text{int}} \chi_s(q) = \varepsilon_s^{\text{int}} \chi_s(q); \quad (\text{F.16})$$

⁶Definierea explicită și argumentarea condițiilor Born - von Kármán sunt prezentate în Secțiunea 9.1.5 din Capitolul 9; trebuie să se observe că, spre deosebire de Capitolul 9, în această Anexă se utilizează vectorul impuls ca indice (în locul vectorului de undă) și se consideră că micro-sistemele au structură internă complexă.

pentru discuția ulterioară nu este necesar să se explicitizeze funcțiile proprii și energiile proprii corespunzătoare stărilor proprii ale energiilor interne uni-particulă.

Pe baza rezultatelor precedente, soluția problemei cu valori proprii a energiei uni-particulă are următoarele caracteristici:

i. indicele de stare este ansamblul constituit din vectorul impuls și din indicii interni: $n = (\mathbf{p}, s)$;

ii. funcțiile proprii sunt produsul dintre funcția de translație și funcția internă:

$$\varphi_n(\mathbf{r}, q) = u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \cdot \chi_s(q) ; \tag{F.17a}$$

iii. valorile proprii ale energiei sunt suma dintre partea de translație și partea internă

$$\varepsilon_n = \varepsilon_{\mathbf{p}}^0 + \varepsilon_s^{\text{int}} ; \tag{F.17b}$$

iv. setul funcțiilor proprii ale energiei uni-particulă $\{\varphi_n(\mathbf{r}, q)\}_n$ este un sistem ortonormat și complet în spațiul Hilbert \mathfrak{H}_1 (adică acest set este o bază a spațiului Hilbert de stări uni-particulă).

Soluția problemei cu valori proprii pentru sistemul total (liber) se obține pe baza rezultatelor problemei uni-particulă în modul următor.

i. Indicele de stare este setul indicilor de stare uni-particulă (ale micro-sistemelor componente): $\nu = (n_1, \dots, n_N) = (\mathbf{p}_1, s_1; \dots; \mathbf{p}_N, s_N) \equiv (\mathcal{P}, \mathcal{S})$.

ii. Valorile proprii ale energiei sunt egale cu sumele valorilor proprii ale energiilor uni-particule corespunzătoare indicilor de stare aleși

$$E_{\nu}^0 = E_{n_1, \dots, n_N}^0 = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{n_j} = \sum_{j=1}^N (\varepsilon_{\mathbf{p}_j}^0 + \varepsilon_{s_j}^{\text{int}}) ; \tag{F.18}$$

este convenabil să se facă separarea între energia de translație și energia gradelor dinamice interne, astfel că expresia energiilor proprii (F.18) se rescrie în forma

$$E_{\nu}^0 = E_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}) + E_{\text{int}}(\mathcal{S}) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{\mathbf{p}_j}^0 = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} , \\ E_{\text{int}}(\mathcal{S}) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{s_j}^{\text{int}} . \end{array} \right. \tag{F.19}$$

iii. Funcțiile proprii ale energiei sistemului liber (care vor fi utilizate ca funcții de bază în spațiul Hilbert total \mathfrak{H}), notate $\Phi_{\nu}(\mathcal{R}, \mathcal{Q})$, sunt combinații liniare simetrizate (dacă micro-sistemele sunt bosoni) sau anti-simetrizate (dacă micro-sistemele sunt fermioni) de produse ale funcțiilor proprii uni-particulă, deoarece Principiul de identitate cuantic impune ca funcțiile proprii ale energiei unui sistem constituit din particule identice să fie simetrice sau anti-simetrice la permutările particulelor:

$$\begin{aligned} \Phi_{\nu}(\mathcal{R}, \mathcal{Q}) &\equiv \Phi_{n_1, \dots, n_N}(\mathbf{r}_1, q_1; \dots; \mathbf{r}_N, q_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} \varphi_{\mathbf{p}_1, s_1}(\mathbf{r}_{\pi_1}, q_{\pi_1}) \cdots \varphi_{\mathbf{p}_N, s_N}(\mathbf{r}_{\pi_N}, q_{\pi_N}) , \end{aligned} \tag{F.20}$$

unde $\pi = \left(\begin{smallmatrix} 1 & \dots & N \\ \pi_1 & \dots & \pi_N \end{smallmatrix} \right)$, este o permutare a setului $\{1, \dots, N\}$, σ_{π} este paritatea permutării, sumarea se face pe toate cele $N!$ permutări, iar $(N!)^{-1/2}$ este un factor de normare.

Este convenabil să se explicitizeze funcțiile proprii uni-particulă și să se separe părțile translaționale de părțile interne, astfel că expresia unei funcții proprii a sistemului devine

$$\begin{aligned} \Phi_{\nu}(\mathcal{R}, \mathcal{Q}) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} u_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{r}_{\pi_1}) \chi_{s_1}(q_{\pi_1}) \cdots u_{\mathbf{p}_N}(\mathbf{r}_{\pi_N}) \chi_{s_N}(q_{\pi_N}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!} V^N} \sum_{\pi} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{\pi_j}} \prod_{j=1}^N \chi_{s_j}(q_{\pi_j}) . \end{aligned} \tag{F.21}$$

Deoarece funcțiile proprii Φ_{n_1, \dots, n_N} sunt *simetrice* (cazul bosonic) sau *anti-simetrice* (cazul fermionic) la permutări ale indicilor de stare uni-particulă, atunci pentru evitarea ambiguităților se efectuează o ordonare a indicilor de stare.

Ordonarea apriorică a indicilor de stare uni-particulă conduce la următoarea particularitate a regulii de sumare pe stări proprii uni-particulă la limita termodinamică (când componentele cartesiene ale impulsurilor uni-particulă devin cuasi-continue și sumele corespunzătoare se transformă în integrale):

$$\sum_{\nu} f_{\nu} = \sum_{\mathcal{P}, \mathcal{S}} f_{\mathcal{P}, \mathcal{S}} = \sum_{\mathcal{P}_1, \dots, \mathcal{P}_N}^{\text{ord.}} \sum_{s_1, \dots, s_N}^{\text{ord.}} f_{\mathcal{P}_1, \dots, \mathcal{P}_N; s_1, \dots, s_N};$$

dar cele două tipuri de sumări se prelucrează astfel:

– sumarea peste indicii uni-particulă rămâne neexplicitată, astfel că se va utiliza forma condensată (simbolică)

$$\sum_{s_1, \dots, s_N}^{\text{ord.}} \dots = \sum_{\mathcal{S}} \dots$$

– sumările după impulsurile uni-particulă (ordonate) se transformă în integrale, conform relației (F.15b), dar ordonarea implică restricții; dacă se relaxează ordonarea (în forma integrală) apar $N!$ termeni suplimentari egali cu termenul inițial (când variabilele de impuls erau ordonate), astfel că rezultă

$$\sum_{\mathcal{P}_1, \dots, \mathcal{P}_N}^{\text{ord.}} \stackrel{\text{LT}}{=} \frac{V^N}{h^{3N}} \int \dots \int_{\mathbf{R}^{3N}}^{\text{ord.}} d^{3N} \mathcal{P} \dots = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int \dots \int_{\mathbf{R}^{3N}} d^{3N} \mathcal{P} \dots;$$

atunci, regula de transformare a sumelor pe stările proprii libere, în integrale *neordonate* (și sume interne), la limita termodinamică, este

$$\sum_{\nu} f_{\nu} \stackrel{\text{LT}}{=} \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int \dots \int_{\mathbf{R}^{3N}} d^{3N} \mathcal{P} \sum_{\mathcal{S}} f_{\mathcal{P}, \mathcal{S}}. \quad (\text{F.22})$$

F.3 Evaluarea aproximativă a sumei de stare canonică

Suma de stare canonică are expresia (F.6), în care funcțiile de bază $\Phi_{\nu}(\mathcal{R}, \mathcal{Q})$ sunt funcțiile proprii ale energiei sistemului liber, iar apoi substituind expresia (F.20) pentru funcțiile proprii libere și transformând sumarea pe stările proprii cu relația (F.22) se obțin egalitățile

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \sum_{\nu} \int d^{3N} \mathcal{R} \int_{\mathcal{Q}} \Phi_{\nu}^*(\mathcal{R}, \mathcal{Q}) e^{-\beta \hat{H}} \Phi_{\nu}(\mathcal{R}, \mathcal{Q}) \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int d^{3N} \mathcal{P} \sum_{\mathcal{S}} \int d^{3N} \mathcal{R} \int_{\mathcal{Q}} \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} \varphi_{\mathcal{P}_1, s_1}^*(\mathbf{r}_{\pi_1}, q_{\pi_1}) \cdots \varphi_{\mathcal{P}_N, s_N}^*(\mathbf{r}_{\pi_N}, q_{\pi_N}) \right\} \\ &\quad \times e^{-\beta \hat{H}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi'} (\pm 1)^{\sigma_{\pi'}} \varphi_{\mathcal{P}_1, s_1}(\mathbf{r}_{\pi'_1}, q_{\pi'_1}) \cdots \varphi_{\mathcal{P}_N, s_N}(\mathbf{r}_{\pi'_N}, q_{\pi'_N}) \right\} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N} (N!)^2} \sum_{\pi, \pi'} (\pm 1)^{\sigma_{\pi} + \sigma_{\pi'}} \int d^{3N} \mathcal{P} \int d^{3N} \mathcal{R} \int_{\mathcal{Q}} \sum_{\mathcal{S}} \\ &\quad \times \left\{ \varphi_{\mathcal{P}_1, s_1}^*(\mathbf{r}_{\pi_1}, q_{\pi_1}) \cdots \varphi_{\mathcal{P}_N, s_N}^*(\mathbf{r}_{\pi_N}, q_{\pi_N}) \right\} \\ &\quad \times e^{-\beta \hat{H}} \left\{ \varphi_{\mathcal{P}_1, s_1}(\mathbf{r}_{\pi'_1}, q_{\pi'_1}) \cdots \varphi_{\mathcal{P}_N, s_N}(\mathbf{r}_{\pi'_N}, q_{\pi'_N}) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{F.23})$$

În ultima expresie $(\mathbf{r}_{\pi'_1}, q_{\pi'_1}; \dots; \mathbf{r}_{\pi'_N}, q_{\pi'_N})$ sunt variabile de integrare / sumare, iar hamiltonianul sistemului \hat{H} este un operator invariant la permutări ale coordonatelor micro-sistemelor; atunci, pentru fiecare permutare π' se efectuează re-indicierea variabilelor:

$$\begin{cases} (\mathbf{r}_{\pi'_j}, q_{\pi'_j}) = (\mathbf{r}'_j, q'_j) \\ (\mathbf{r}_{\pi_j}, q_{\pi_j}) = (\mathbf{r}'_{\pi''_j}, q'_{\pi''_j}) \end{cases} \quad (j = 1, \dots, N),$$

unde $\pi'' = \pi \cdot \pi'^{-1}$ este compunerea permutărilor. Prin introducerea schimbărilor de variabile anterioare și a permutării compuse, rezultă următoarele consecințe:

- suma parităților celor două permutări este egală cu paritatea permutării compuse, adică $\sigma_\pi + \sigma_{\pi'} = \sigma_{\pi''}$,
- cele $N!$ permutări (π') produc (după efectuarea integralelor) *termeni egali*, adică

$$\begin{aligned} & \sum_{\pi, \pi'} (\pm 1)^{\sigma_\pi + \sigma_{\pi'}} \int d^{3N} \mathcal{R} \int_{\mathcal{Q}} F(\mathcal{R}_\pi, \mathcal{Q}_\pi; \mathcal{R}_{\pi'}, \mathcal{Q}_{\pi'}) \\ & = N! \sum_{\pi''} (\pm 1)^{\sigma_{\pi''}} \int d^{3N} \mathcal{R} \int_{\mathcal{Q}} F(\mathcal{R}_{\pi''}, \mathcal{Q}_{\pi''}; \mathcal{R}, \mathcal{Q}). \end{aligned}$$

Efectuând operațiile specificate anterior în expresia (F.23) și apoi notând permutarea compusă prin π , suma de stare devine:

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \sum_{\pi} (\pm 1)^{\sigma_\pi} \int d^{3N} \mathcal{P} \int d^{3N} \mathcal{R} \int_{\mathcal{Q}} \sum_S \\ & \left\{ \varphi_{\mathbf{p}_1, s_1}^*(\mathbf{r}_{\pi_1}, q_{\pi_1}) \cdots \varphi_{\mathbf{p}_N, s_N}^*(\mathbf{r}_{\pi_N}, q_{\pi_N}) \right\} e^{-\beta \hat{H}} \left\{ \varphi_{\mathbf{p}_1, s_1}(\mathbf{r}_1, q_1) \cdots \varphi_{\mathbf{p}_N, s_N}(\mathbf{r}_N, q_N) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{F.24})$$

În continuare se explicitează funcțiile proprii uni-particulă, conform relațiilor (F.17) și (F.14), iar apoi se separă partea translațională de partea internă, rezultând că suma de stare este egală cu produse de părți translaționale și interne sumate după diferitele permutări ale coordonatelor:

$$\begin{aligned} Z(\beta, V, N) &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \sum_{\pi} (\pm 1)^{\sigma_\pi} \int d^{3N} \mathcal{P} \int d^{3N} \mathcal{R} \int_{\mathcal{Q}} \sum_S \\ & \times \frac{e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{\pi_j}}}{\sqrt{V^N}} \prod_{j=1}^N \chi_{s_j}^*(q_{\pi_j}) e^{-\beta(\hat{H}_{\text{tr}} + \hat{H}_{\text{int}})} e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_j} \prod_{j=1}^N \chi_{s_j}(q_j) \\ & = \sum_{\pi} (\pm 1)^{\sigma_\pi} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} \mathcal{P} \int d^{3N} \mathcal{R} e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{\pi_j}} e^{-\beta \hat{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_j} \\ & \times \int_{\mathcal{Q}} \sum_S \left\{ \prod_{j=1}^N \chi_{s_j}^*(q_{\pi_j}) \right\} e^{-\beta \hat{H}_{\text{int}}} \left\{ \prod_{j=1}^N \chi_{s_j}(q_j) \right\} \\ & = \sum_{\pi} (\pm 1)^{\sigma_\pi} Z_{\text{tr}}^{(\pi)}(\beta, V, N) \cdot Z_{\text{int}}^{(\pi)}(\beta, N), \end{aligned} \quad (\text{F.25})$$

unde partea translațională $Z_{\text{tr}}^{(\pi)}(\beta, V, N)$ și partea internă $Z_{\text{int}}^{(\pi)}(\beta, N)$ ale sumei de stare, corespunzătoare permutării π au expresiile

$$Z_{\text{tr}}^{(\pi)}(\beta, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} \mathcal{P} \int d^{3N} \mathcal{R} e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{\pi_j}} e^{-\beta \hat{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (\text{F.26a})$$

$$Z_{\text{int}}^{(\pi)}(\beta, N) = \int_{\mathcal{Q}} \sum_S \left\{ \prod_{j=1}^N \chi_{s_j}^*(q_{\pi_j}) \right\} e^{-\beta \hat{H}_{\text{int}}} \left\{ \prod_{j=1}^N \chi_{s_j}(q_j) \right\}. \quad (\text{F.26b})$$

În continuare se vor prelucra cele două tipuri de părți ale sumei de stare (translațională și internă, pentru permutări fixate) în condiția când sistemul are comportare cuasi-clasică.

a) Partea internă a sumei de stare (pentru o permutare fixată)

Considerând permutarea π a coordonatelor și luând în considerare că hamiltonianul intern este decompozabil în termeni uni-particulă, partea internă a sumei de stare (F.26b) se exprimă în mod explicit în forma

$$Z_{\text{int}}^{(\pi)}(\beta, N) = \int_{\mathcal{Q}} \sum_{\mathcal{S}} \chi_{s_1}^*(q_{\pi_1}) \cdots \chi_{s_N}^*(q_{\pi_N}) e^{-\beta \sum_{j=1}^N \hat{H}_{\text{int}}^{(j)}} \chi_{s_1}(q_1) \cdots \chi_{s_N}(q_N).$$

Dar $\chi_s(q)$ sunt funcții proprii ale hamiltonianului intern uni-particulă $\hat{H}_{\text{int}}^{(j)}$, conform ecuației cu valori proprii (F.16), astfel că sunt valabile egalitățile:

$$\begin{aligned} e^{-\beta \sum_{j=1}^N \hat{H}_{\text{int}}^{(j)}} \chi_{s_1}(q_1) \cdots \chi_{s_N}(q_N) &= \prod_{j=1}^N e^{-\beta \hat{H}_{\text{int}}^{(j)}} \chi_{s_j}(q_j) = \prod_{j=1}^N e^{-\beta \epsilon_{s_j}^{\text{int}}} \chi_{s_j}(q_j) \\ &= e^{-\beta \left(\sum_{j=1}^N \epsilon_{s_j}^{\text{int}} \right)} \prod_{j=1}^N \chi_{s_j}(q_j), \end{aligned}$$

iar suma de stare internă (pentru o permutare fixată) devine

$$Z_{\text{int}}^{(\pi)}(\beta, N) = \sum_{s_1, \dots, s_N} e^{-\beta \left(\sum_{j=1}^N \epsilon_{s_j}^{\text{int}} \right)} \int_{q_1, \dots, q_N} \chi_{s_1}^*(q_{\pi_1}) \cdots \chi_{s_N}^*(q_{\pi_N}) \cdot \chi_{s_1}(q_1) \cdots \chi_{s_N}(q_N);$$

în ultima expresie a sumei de stare interne se efectuează următoarele operații:

i. suma valorilor proprii ale energiilor interne uni-particulă este valoarea proprie a energiei interne a sistemului total, conform relațiilor (F.19)

$$E_{\text{int}}(S) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{s_j}^{\text{int}};$$

ii. în suma peste produsele de funcții proprii uni-particulă se transferă permutările coordonatelor la permutări ale indicilor, iar apoi se utilizează relațiile de orto-normare ale funcțiilor proprii uni-particulă

$$\begin{aligned} &\int_{q_1, \dots, q_N} \chi_{s_1}^*(q_{\pi_1}) \cdots \chi_{s_N}^*(q_{\pi_N}) \cdot \chi_{s_1}(q_1) \cdots \chi_{s_N}(q_N) \\ &= \int_{q_1, \dots, q_N} \chi_{s_{(\pi^{-1})_1}}^*(q_1) \cdots \chi_{s_{(\pi^{-1})_N}}^*(q_N) \cdot \chi_{s_1}(q_1) \cdots \chi_{s_N}(q_N) \\ &= \prod_{j=1}^N \left\{ \int_{q_j} \chi_{s_{(\pi^{-1})_j}}^*(q_j) \cdot \chi_{s_j}(q_j) \right\} = \prod_{j=1}^N \delta_{s_j, s_{(\pi^{-1})_j}}; \end{aligned}$$

atunci suma de stare internă (pentru o permutare dată) se scrie în forma

$$Z_{\text{int}}^{(\pi)}(\beta, N) = \sum_{\mathcal{S}} e^{-\beta E_{\text{int}}(S)} \prod_{j=1}^N \delta_{s_j, s_{(\pi^{-1})_j}}. \quad (\text{F.27})$$

Din expresia precedentă a sumei de stare interne rezultă următoarele observații:

i. Dacă se consideră permutarea identică $\pi = I$, atunci $\pi_j = j$ și în consecință permutarea inversă este de asemenea identitatea: $s_{(\pi^{-1})_j} = s_j$, astfel că simbolurile Kronecker dau un rezultat banal

$$\prod_{j=1}^N \delta_{s_j, s_{(\pi^{-1})_j}} \Big|_{\pi=I} = 1,$$

iar suma de stare internă are expresia (semi-)clasică

$$Z_{\text{int}}^{(I)}(\beta, N) = \sum_{\mathcal{S}} e^{-\beta E_{\text{int}}(S)} = Z_{\text{int}}^{(c1)}(\beta, N). \quad (\text{F.28a})$$

ii. Dacă se consideră permutarea simplă π_{kl} , în care se permută numai termenii perechii (k, l) , adică

$$\pi_j = \begin{cases} j, & j \neq k, l \\ l, & j = k \\ k, & j = l \end{cases}$$

atunci indicii interni ai permutării inverse sunt

$$s_{(\pi^{-1})_j} = \begin{cases} s_j, & j \neq k, l \\ s_l, & j = k \\ s_k, & j = l \end{cases}$$

astfel că produsul simbolurilor Kronecker din relația (F.27) devine

$$\prod_{j=1}^N \delta_{s_j, s_{(\pi^{-1})_j}} = \prod_{\substack{j=1 \\ (j \neq k, l)}}^N \delta_{s_j, s_j} \cdot \delta_{s_k, s_l} \delta_{s_l, s_k} = \delta_{s_k, s_l},$$

deoarece produsul primelor $(N - 2)$ simboluri Kronecker produce rezultat banal; cu aceste rezultate, suma de stare internă corespunzătoare unei permutări simple se scrie

$$Z_{\text{int}}^{(\pi_{kl})}(\beta, N) = \sum_{s_1, \dots, s_N} e^{-\beta \sum_{j=1}^N \epsilon_{s_j}^{\text{int}}} \delta_{s_k, s_l}.$$

iii. Deoarece suma de stare internă clasică se obține pentru permutarea identică, conform relației (F.28a), atunci *media clasică* a unei mărimi dependente de stările interne ale micro-sistemelor este

$$\langle f \rangle_{\text{int}} = \frac{1}{Z_{\text{int}}^{(\text{id})}} \sum_S e^{-\beta E_{\text{int}}(S)} f(S), \tag{F.28b}$$

astfel încât expresia (F.27) a sumei de stare interne (pentru o permutare fixată) se poate scrie în forma

$$Z_{\text{int}}^{(\pi)}(\beta, N) = Z_{\text{int}}^{(\text{id})}(\beta, N) \left\langle \prod_{j=1}^N \delta_{s_j, s_{(\pi^{-1})_j}} \right\rangle_{\text{int}} \tag{F.29}$$

b) Partea translațională a sumei de stare (pentru o permutare fixată)

Pentru o permutare π , este convenabil să se introducă notațiile

$$\int \frac{d^{3N} \mathcal{P} d^{3N} \mathcal{R}}{N! h^{3N}} \dots \underset{\text{not}}{=} \int d\Gamma_N \dots$$

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_j \underset{\text{not}}{=} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}$$

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{\pi_j} \underset{\text{not}}{=} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}_\pi$$

asfel încât partea translațională a sumei de stare, care are expresia (F.26a), se exprimă în mod compact

$$Z_{\text{tr}}^{(\pi)}(\beta, V, N) = \int d\Gamma_N e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}_\pi} e^{-\beta \hat{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}}.$$

În continuare se introduc *funcțiile Wigner - Uhlenbeck - Groppert*, notate $u(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta)$ și $w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta)$, prin relațiile:

$$u(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) \equiv e^{-\beta \hat{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}}, \tag{F.30a}$$

$$w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) \equiv e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta), \tag{F.30b}$$

unde $\mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})$ este hamiltonianul de translație clasic, definit prin relația (F.6); atunci suma de stare translațională se rescrie în forma

$$\begin{aligned} Z_{\text{tr}}^{(\pi)}(\beta, V, N) &= \int d\Gamma_N e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}_*} u(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta), \\ &= \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot (\mathcal{R} - \mathcal{R}_*)} w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta). \end{aligned} \quad (\text{F.31})$$

Conform metodei Wigner - Uhlenbeck - Groppert, se va determina perturbational funcția $w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta)$, ca serie de puteri ale constantei Planck \hbar , rezultând pentru termenii de ordin inferior (0 și 1) *aproximația semi-clasică*.

Determinarea funcției Wigner - Uhlenbeck - Groppert se obține pe baza ecuației diferențiale în raport cu parametrul β , satisfăcută de funcția $w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta)$ (pentru simplificarea scrierii se omit variabilele canonice ale funcțiilor):

$$\frac{\partial w}{\partial \beta} = \mathcal{H}_{\text{tr}} w - e^{\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \hat{H}_{\text{tr}} \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w \right), \quad (\text{F.32a})$$

$$w|_{\beta=0} = 1. \quad (\text{F.32b})$$

Demonstrație:

- Pentru a obține ecuația diferențială satisfăcută de funcția w , se derivează relația (F.30a), iar apoi se înlocuiește funcția u cu ajutorul relației (F.30b)

$$\frac{\partial u}{\partial \beta} = -\hat{H}_{\text{tr}} \left(e^{-\beta \hat{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \right) = -\hat{H}_{\text{tr}} u = -\hat{H}_{\text{tr}} \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w \right);$$

pe de altă parte, derivând direct relația (F.30b), rezultă egalitățile

$$\frac{\partial u}{\partial \beta} = -\mathcal{H}_{\text{tr}} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w + e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \frac{\partial w}{\partial \beta} = e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \left(-\mathcal{H}_{\text{tr}} w + \frac{\partial w}{\partial \beta} \right).$$

Atunci, prin egalarea celor două expresii ale derivatei funcției u și apoi efectuând operații algebrice simple, se obține ecuația (F.32a). \square

- Pentru a obține condiția la limită, se observă că pe de o parte relația (F.30a) produce egalitatea

$$u|_{\beta=0} = e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}},$$

iar pe de altă parte, utilizând relația (F.30b) se obține

$$u|_{\beta=0} = e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w|_{\beta=0};$$

atunci, egalând rezultatele precedente și efectuând simplificări banale, rezultă relația (F.30b).

Ecuația diferențială împreună cu condiția la limită sunt echivalente cu ecuația integrală

$$w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) = 1 + \int_0^\beta d\tau \frac{\partial w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \tau)}{\partial \tau}, \quad (\text{F.33})$$

(se va arăta ulterior că este mai convenabilă ecuația integrală, pentru a obține o rezolvare aproximativă de tip perturbativ).

Pentru a rezolva ecuația integrală este necesar să se explicitizeze derivata $\partial w / \partial \tau$ ca funcție de w și se obține

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = e^{\beta U} \left[\frac{i\hbar}{m} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j (e^{-\beta U} w) + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 (e^{-\beta U} w) \right], \quad (\text{F.34a})$$

unde $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{j,l}^{1,N} v(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l|)$ este energia potențială de interacție dintre micro-sisteme; atunci ecuația integrală are următoarea formă explicită:

$$w = 1 + \frac{i\hbar}{m} \sum_{j=1}^N \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j (e^{-\tau U} w) + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \nabla_j^2 (e^{-\tau U} w). \quad (\text{F.34b})$$

Demonstrație:

- Hamiltonianul clasic de translație, conform relației (F.6) are expresia

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{tr}(\mathcal{P}, \mathcal{R}) &= \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} v(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l|) \\ &\equiv \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \end{aligned}$$

iar operatorul hamiltonian de translație, conform relațiilor (F.1) – (F.4), este în reprezentarea coordonatelor operatorul

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tr} &= \sum_{j=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,l \\ (j \neq l)}}^{1,N} v(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l|) \\ &\equiv \hat{H}_{tr}^0 + \hat{U}. \end{aligned}$$

- Datorită faptului că hamiltonianul clasic de translație $\mathcal{H}_{tr}(\mathcal{P}, \mathcal{R})$, exponențiala $e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}}$ și funcția $w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta)$ sunt dependente de vectorii de poziție corespunzători Centrelor de Masă ale micro-sistemelor și utilizând identitatea

$$\begin{aligned} \nabla^2(\phi \cdot \psi) &= \text{div} [\text{grad}(\phi \cdot \psi)] = \text{div}(\phi \cdot \text{grad} \psi + \psi \cdot \text{grad} \phi) \\ &= \phi \nabla^2 \psi + \psi \nabla^2 \phi + 2 \nabla \phi \cdot \nabla \psi, \end{aligned}$$

(unde ϕ și ψ sunt câmpuri scalare, adică funcții de vectorul de poziție \mathbf{r}), se obține

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tr}^0 \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w \right) &= \sum_{j=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w \right) \\ &= \sum_{j=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \nabla_j^2 \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} w \right) + e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} w \nabla_j^2 \left(e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \right) \right. \\ &\quad \left. + 2 \left(\nabla_j e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \right) \cdot \left(\nabla_j e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} w \right) \right\}; \end{aligned}$$

dar derivatele asupra exponențialei liniare au următoarele expresii explicite

$$\begin{aligned} \nabla_j e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} &= \nabla_j e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{l=1}^N \mathbf{p}_l \cdot \mathbf{r}_l} = \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_j e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{l=1}^N \mathbf{p}_l \cdot \mathbf{r}_l} \equiv \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_j e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}}, \\ \nabla_j^2 e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} &= \nabla_j \left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_j e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{l=1}^N \mathbf{p}_l \cdot \mathbf{r}_l} \right) = \frac{-1}{\hbar^2} \mathbf{p}_j^2 e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{l=1}^N \mathbf{p}_l \cdot \mathbf{r}_l} \equiv \frac{-1}{\hbar^2} \mathbf{p}_j^2 e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}}, \end{aligned}$$

astfel că acțiunea hamiltonianului de translație liber asupra funcției considerate anterior produce rezultatul

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tr}^0 \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w \right) &= e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \left\{ \sum_{j=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} w \right) + e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} w \sum_{j=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{-1}{\hbar^2} \mathbf{p}_j^2 \right) \right. \\ &\quad \left. + 2 \sum_{j=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} w \right) \right\} \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \left\{ \sum_{j=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} w \right) + e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} w \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} \right. \\ &\quad \left. - \frac{i\hbar}{m} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}} w \right) \right\}. \end{aligned}$$

- Pe baza rezultatului precedent și observând că \hat{U} este un operator multiplicativ (nu conține operații de derivare), expresia (F.32a) a derivatei funcției Wigner - Uhlenbeck - Gropper,

după simplificări evidente, devine:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial w}{\partial \beta} &= \mathcal{H}_{\text{tr}} w - e^{\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \hat{H}_{\text{tr}} \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w \right) \\
&= \left[\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + U \right] w - e^{\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \left\{ \hat{H}_{\text{tr}}^0 \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w \right) + U \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w \right) \right\} \\
&= \left[\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + U \right] w - e^{\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{-\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \left\{ e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} \left[\sum_{j=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} w \right) \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} w \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} - \frac{i\hbar}{m} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} w \right) \right] + U \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} e^{\frac{1}{\hbar} \mathcal{P} \cdot \mathcal{R}} w \right) \right\} \\
&= \left[\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + U \right] w + e^{\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} w \right) \\
&\quad - w \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \frac{i\hbar}{m} e^{\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} w \right) - U w .
\end{aligned}$$

În ultima expresie se observă că primul termen este anihilat de termenii 3 și 5, astfel că rămân numai termenul al doilea și al patrulea (care au un factor exponențial comun); atunci, se obține

$$\frac{\partial w}{\partial \beta} = e^{\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} \left[\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} w \right) + \frac{i\hbar}{m} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} w \right) \right] ;$$

în final, se utilizează faptul că hamiltonianul clasic este suma dintre partea cinetică (care depinde numai de impulsuri, dar este independent de coordonate) și partea potențială (care depinde numai de coordonate): $\mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R}) = \mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}) + U(\mathcal{R})$, astfel încât la derivările în raport cu coordonatele de poziție exponențiala hamiltonianului liber (cinetic) nu se modifică și este valabilă identitatea

$$\nabla_j \left(e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}} w \right) = \nabla_j \left(e^{-\beta [\mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}) + U(\mathcal{R})]} w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) \right) = e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P})} \nabla_j \left(e^{-\beta U(\mathcal{R})} w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) \right) ;$$

atunci, prin efectuarea simplificării exponențialei hamiltonianului cinetic, se obține expresia (F.34a). \square

Pentru rezolvarea ecuației integrale (F.34b) se utilizează o metodă perturbativă; astfel, pentru a obține o soluție aproximativă pentru cazul cuasi-clasic, se dezvoltă funcția Wigner - Uhlenbeck - Groppert în serie de puteri ale constantei Planck

$$w(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) = \sum_{n=0}^{\infty} \hbar^n w_n(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) , \quad (\text{F.35})$$

și, după substituire în ecuația integrală, se egalează coeficienții corespunzători la puteri egale ale constantei Planck, rezultând un set (infini) de ecuații pentru mărimile $\{w_n\}_n$; deoarece limita clasică a teoriei cuantice se obține în mod formal la limita valorii nule a constantei Planck, rezultă că pentru aproximația cuasi-clasică se rețin numai termenii de ordine inferioare (se va lucra în aproximația de ordinul 2).

Conform metodei specificate, prin înlocuirea expresiei (F.35) în ecuația (F.34b), se obține

$$\begin{aligned}
\sum_{n=0}^{\infty} \hbar^n w_n &= 1 + \frac{i\hbar}{m} \sum_{j=1}^N \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j \left(e^{-\tau U} \sum_{n=0}^{\infty} \hbar^n w_n \right) \\
&\quad + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \nabla_j^2 \left(e^{-\tau U} \sum_{n=0}^{\infty} \hbar^n w_n \right) \\
&= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \hbar^n \frac{i}{m} \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j \left(e^{-\tau U} w_{n-1} \right) \\
&\quad + \sum_{n=2}^{\infty} \hbar^n \frac{1}{2m} \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 \left(e^{-\tau U} w_{n-2} \right) ;
\end{aligned}$$

în ultima relație se egalează, pentru ambii membri, coeficienții puterilor egale ale constantei Planck, astfel că rezultă, pentru primele ordine⁷, următoarele ecuații:

$$w_0 = 1,$$

$$w_1 = \frac{i}{m} \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j (e^{-\tau U} w_0),$$

$$w_2 = \frac{i}{m} \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j (e^{-\tau U} w_1) + \frac{1}{2m} \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 (e^{-\tau U} w_0).$$

Aceste ecuații se rezolvă iterativ astfel:

- i. în ordinul zero rezultatul este banal $w_0 = 1$;
- ii. utilizând rezultatul anterior, se obține

$$\nabla_j (e^{-\tau U} w_0) = \nabla_j e^{-\tau U} = -\tau e^{-\tau U} \nabla_j U,$$

astfel încât termenul de primul ordin se obține în forma

$$w_1 = \frac{-i}{m} \int_0^\beta d\tau \tau \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U = \frac{-i\beta^2}{2m} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U;$$

- iii. termenul de ordinul 2 are două contribuții:

$$w_2 = w_2^{(1)} + w_2^{(2)};$$

- în primul termen, utilizând rezultatul precedent se obține

$$\begin{aligned} w_2^{(1)} &\equiv \frac{i}{m} \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j (e^{-\tau U} w_1) \\ &= \frac{i}{m} \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j \left(e^{-\tau U} \frac{-i\tau^2}{2m} \sum_{l=1}^N \mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U \right) \\ &= \frac{1}{2m} \sum_{j,l}^{1,N} \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \tau^2 \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j (e^{-\tau U} \mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U), \end{aligned}$$

dar în expresia precedentă, efectuând operația de derivare, se obține

$$\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j (e^{-\tau U} \mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U) = -\tau e^{-\tau U} (\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U) (\mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U) + e^{-\tau U} (\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j) (\mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U);$$

astfel, după simplificarea exponențialei, termenul considerat are expresia

$$\begin{aligned} w_2^{(1)} &= \frac{1}{2m^2} \left[- \int_0^\beta d\tau \tau^3 \left(\sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U \right) \left(\sum_{l=1}^N \mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U \right) \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\beta d\tau \tau^2 \sum_{j,l}^{1,N} (\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j) (\mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U) \right] \\ &= \frac{1}{2m^2} \left[\frac{-\beta^4}{4} \left(\sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U \right) \left(\sum_{l=1}^N \mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U \right) + \frac{\beta^3}{3} \sum_{j,l}^{1,N} (\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j) (\mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U) \right], \end{aligned}$$

⁷Se va arăta ulterior că pentru a obține rezultatul clasic și corecția cuantică de ordin minim sunt suficienți termenii de ordinul zero (care va corespunde rezultatului clasic) și termenii de primele două ordine; ca urmare se vor omite termenii de ordine superioare.

• al doilea termen este

$$w_2^{(2)} = \frac{1}{2m} \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 (e^{-\tau U} w_0) = \frac{1}{2m} \int_0^\beta d\tau e^{\tau U} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 (e^{-\tau U}) ;$$

efectuarea derivărilor termenului exponențial conduce la expresia

$$\nabla_j^2 (e^{-\tau U}) = \nabla_j \left(-\tau e^{-\tau U} \nabla_j U \right) = e^{-\tau U} \left(-\tau \nabla_j^2 U + \tau^2 \nabla_j U \cdot \nabla_j U \right) ,$$

astfel încât, după efectuarea simplificărilor termenilor exponențiali, se obține

$$\begin{aligned} w_2^{(2)} &= \frac{1}{2m} \left[- \int_0^\beta d\tau \tau \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 U + \int_0^\beta d\tau \tau^2 \sum_{j=1}^N (\nabla_j U)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2m} \left[- \frac{\beta^2}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 U + \frac{\beta^3}{3} \sum_{j=1}^N (\nabla_j U)^2 \right] . \end{aligned}$$

Pe baza rezultatelor anterioare, termenii perturbativi ai soluției au expresiile

$$w_0 = 1 , \tag{F.36a}$$

$$w_1 = \frac{-i\beta^2}{2m} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U , \tag{F.36b}$$

$$\begin{aligned} w_2 &= -\frac{\beta^2}{4m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 U + \frac{\beta^3}{6m} \sum_{j=1}^N (\nabla_j U)^2 + \frac{\beta^3}{6m^2} \sum_{j,l}^{1,N} (\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j) (\mathbf{p}_l \cdot \nabla_l) U \\ &\quad - \frac{\beta^4}{8m^2} \left(\sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U \right) \left(\sum_{l=1}^N \mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U \right) , \end{aligned} \tag{F.36c}$$

iar funcția Wigner - Uhlenbeck - Gropper, în aproximația de ordinul 2, este

$$w = 1 + \hbar w_1 + \hbar^2 w_2 + \dots$$

Explicitarea părții translaționale a sumei de stare se obține pe baza observației că expresia (F.31) diferă de expresia clasică prin prezența exponențialei (care dispare pentru permutarea identică) și a funcției Wigner - Uhlenbeck - Groppert (care dispare dacă nu există interacții mutuale între micro-sisteme); atunci, pentru a obține limita clasică (împreună cu corecțiile dominante), este convenabil să se separe partea clasică de termenii de corecție cuantică - reprezentați prin efecte de schimb (datorate permutărilor ne-identice) și prin termenii superiori din seria de puteri a funcției Wigner - Uhlenbeck - Groppert. Ca urmare, se va scrie suma de stare translațională corespunzătoare unei permutări utilizând dezvoltarea în serie (F.35):

$$Z_{\text{tr}}^{(\pi)}(\beta, V, N) = \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot (\mathcal{R} - \mathcal{R}_\pi)} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \hbar^n w_n(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) \right] ;$$

se observă că există 2 cazuri distincte:

i. permutarea este identică ($\pi = I$), când dispare factorul exponențial permutațional și separând termenul de ordinul 0 de termenii superiori, se obține

$$\begin{aligned} Z_{\text{tr}}^{(I)} &= \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} + \sum_{n=1}^{\infty} \hbar^n \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} w_n(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) \\ &\equiv Z_{\text{tr}}^{(I,0)} + \sum_{n=1}^{\infty} Z_{\text{tr}}^{(I,n)} ; \end{aligned} \tag{F.37a}$$

ii. permutarea este neidentică ($\pi \neq I$), când este prezent factorul exponențial permutațional și se efectuează, de asemenea, separarea termenului de ordinul 0 de termenii superiori, astfel încât se obține

$$\begin{aligned} Z_{\text{tr}}^{(\pi)} &= \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot (\mathcal{R} - \mathcal{R}_\pi)} \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \hbar^n \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot (\mathcal{R} - \mathcal{R}_\pi)} w_n(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) \\ &\equiv Z_{\text{tr}}^{(\pi, 0)} + \sum_{n=1}^{\infty} Z_{\text{tr}}^{(\pi, n)}; \end{aligned} \quad (\text{F.37b})$$

În continuare se vor evalua cele 4 tipuri de contribuții la suma de stare translațională care apar în expresiile (F.37).

a) Termenul corespunzător permutării identice și ordinului 0 din dezvoltarea Wigner - Uhlenbeck - Groppert este

$$Z_{\text{tr}}^{(I, 0)} = \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} = Z_{\text{tr}}^{(\text{cl})}, \quad (\text{F.38})$$

adică este *suma de stare translațională clasică*.

b) Termenii corespunzători permutării identice și ordinelor superioare din dezvoltarea Wigner - Uhlenbeck - Groppert au expresia generală

$$\sum_{n=1}^{\infty} Z_{\text{tr}}^{(I, n)} = \sum_{n=1}^{\infty} \hbar^n \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} w_n(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) = Z_{\text{tr}}^{(\text{q, int})}, \quad (\text{F.39})$$

care este *corecția cuantică datorată numai interacțiilor mutuale* (reprezentate de energia potențială U), dar fără a considera efecte de schimb (când nu se efectuează permutări).

Se vor explicita, cu ajutorul expresiilor (F.36), corecțiile primelor două ordine.

1. Pentru primul ordin, se utilizează expresia (F.36b) pentru funcția $w_1(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta)$, se explicitază hamiltonianul cinetic și apoi se separă integralele după impulsuri, rezultând egalitățile:

$$\begin{aligned} Z_{\text{tr}}^{(I, 1)} &= \hbar \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} w_1(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) \\ &= \hbar \frac{-i\beta^2}{2m} \sum_{j=1}^N \int \frac{d^{3N} \mathcal{P} d^{3N} \mathcal{R}}{N! \hbar^{3N}} e^{-\beta[\mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}) + U(\mathcal{R})]} \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U(\mathcal{R}) \\ &= \frac{-i\beta^2 \hbar}{2m} \sum_{j=1}^N \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int d^{3N} \mathcal{R} e^{-\beta U(\mathcal{R})} \prod_{\substack{l=1 \\ (l \neq j)}}^N \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p}_l e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_l^2} \\ &\quad \times \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p}_j e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_j^2} \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U(\mathcal{R}); \end{aligned}$$

dar ultima integrală este nulă, deoarece integrandul este o funcție impară în variabila de integrare \mathbf{p}_j , astfel încât *corecția de ordinul 1 este nulă*:

$$Z_{\text{tr}}^{(I, 1)} = 0.$$

2. Termenul corespunzător ordinului 2 se obține utilizând expresia (F.36c) pentru funcția

$w_2(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta)$, rezultând

$$\begin{aligned} Z_{\text{tr}}^{(I,2)} &= \hbar^2 \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} w_2(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) \\ &= \hbar^2 \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} \left\{ -\frac{\beta^2}{4m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 U + \frac{\beta^3}{6m} \sum_{j=1}^N (\nabla_j U)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta^3}{6m^2} \sum_{j,l}^{1,N} (\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j)(\mathbf{p}_l \cdot \nabla_l) U - \frac{\beta^4}{8m^2} \left(\sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U \right) \left(\sum_{l=1}^N \mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U \right) \right\}. \end{aligned}$$

Pentru a prelucra expresia precedentă a corecției de ordinul 2 se introduc următoarele mărimi:

i. media clasică pe stările de translație (a unei funcții de coordonatele translaționale ale micro-sistemelor) este prin definiție

$$\langle f \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{Z_{\text{tr}}^{(\text{cl})}} \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} f(\mathcal{P}, \mathcal{R}); \quad (\text{F.40a})$$

ii. deoarece hamiltonianul clasic de translație este o sumă de termeni independenți (hamiltonianul cinetic $\mathcal{H}_{\text{tr}}^0$ care depinde numai de impulsuri și hamiltonianul potențial corespunzător interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme U care este dependent numai de coordonatele de poziție): $\mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R}) = \mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}) + U(\mathcal{R})$, atunci distribuția de probabilitate canonică clasică de translație se factorizează în parte de impulsuri și parte de poziții:

$$\begin{aligned} dw(\mathcal{P}, \mathcal{R}) &= \frac{1}{Z_{\text{tr}}^{(\text{cl})}} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} d\Gamma_N = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P})}}{P_{\text{tr}}^{(\text{cl})}} \frac{d^{3N} \mathcal{P}}{N! \hbar^{3N}} \cdot \frac{e^{-\beta U(\mathcal{R})}}{Q_{\text{tr}}^{(\text{cl})}} d^{3N} \mathcal{R} \\ &\equiv dw_{\mathcal{P}}(\mathcal{P}) \cdot dw_{\mathcal{R}}(\mathcal{R}); \end{aligned}$$

în consecință, dacă se consideră un produs dintre o funcție dependentă numai de impulsuri $f(\mathcal{P})$ și o funcție dependentă numai de coordonatele de poziție $g(\mathcal{R})$ atunci, media clasică translațională se factorizează în media pe impulsuri și media pe coordonatele de poziție

$$\langle f(\mathcal{P}) \cdot g(\mathcal{R}) \rangle = \langle f \rangle_{\mathcal{P}} \cdot \langle g \rangle_{\mathcal{R}}; \quad (\text{F.40b})$$

iii. pe baza factorizării precedente a mediilor se poate arăta că media unui produs de două coordonate cartesiene de impuls este

$$\langle p_{j\mu} p_{l\nu} \rangle = \delta_{jl} \delta_{\mu\nu} \langle p_{j\mu}^2 \rangle = \delta_{jl} \delta_{\mu\nu} \frac{m}{\beta}, \quad (j, l = 1, \dots, N; \mu, \nu = x, y, z). \quad (\text{F.40c})$$

Demonstrație:

Dacă cele două coordonate de impuls sunt diferite, atunci după operații simple se factorizează integralele, astfel că se obțin două integrale 1-dimensionale independente, care sunt ambele de tipul

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2/(2m)} p = 0,$$

(integrala este nulă deoarece funcția integrand este impară, iar intervalul de integrare este simetric).

Dacă cele două coordonate de impuls sunt identice ($j = l$ și $\mu = \nu$), atunci media se calculează numai cu distribuția de probabilitate după impulsuri (media după coordonatele de poziție este unitatea)

$$\begin{aligned} \langle p_{j\mu}^2 \rangle &= \langle p_{j\mu}^2 \rangle_{\mathcal{P}} = \frac{1}{P_{\text{tr}}^{(\text{cl})}} \int_{\mathbf{R}^{3N}} \frac{d^{3N} \mathcal{P}}{N! \hbar^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P})} p_{j\mu}^2 \\ &= \frac{1}{P_{\text{tr}}^{(\text{cl})}} \int_{\mathbf{R}^{3N}} \frac{\prod_{l=1}^N \prod_{\nu=x,y,z} dp_{l\nu}}{N! \hbar^{3N}} e^{-\beta \sum_{l=1}^N \sum_{\nu}^{(x,y,z)} p_{l\nu}^2/(2m)} p_{j\mu}^2, \end{aligned}$$

unde partea translațională de impuls a sumei de stare clasice este

$$P_{\text{tr}}^{(\text{cl})} \equiv \int_{\mathbf{R}^{3N}} \frac{d^{3N} \mathcal{P}}{N! \hbar^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P})} = \int_{\mathbf{R}^{3N}} \frac{\prod_{l=1}^N \prod_{\nu=x,y,z} dp_{l\nu}}{N! \hbar^{3N}} e^{-\beta \sum_{l=1}^N \sum_{\nu}^{(x,y,z)} p_{l\nu}^2/(2m)}.$$

Se observă că integralele mediei și ale sumei de stare (părțile translaționale de impulsuri) se factorizează în integrale 1-dimensionale independente, care sunt de tip Poisson

$$P^{(c1)} = \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \prod_{l=1}^N \prod_{\nu=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{l\nu} e^{-\frac{\beta}{2m} p_{l\nu}^2} = \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2},$$

$$\langle p_{j\mu}^2 \rangle = \frac{1}{P_{tr}^{(c1)}} \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \prod_{l=1}^N \prod_{\substack{\nu=x,y,z \\ (l\nu \neq j\mu)}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{l\nu} e^{-\frac{\beta}{2m} p_{l\nu}^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp_{j\mu} e^{-\frac{\beta}{2m} p_{j\mu}^2} p_{j\mu}^2$$

$$= \frac{1}{P_{tr}^{(c1)}} \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{(3N-1)/2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp_{j\mu} e^{-\frac{\beta}{2m} p_{j\mu}^2} p_{j\mu}^2.$$

Ultima integrală se calculează cu ajutorul integralei Poisson, conform relațiilor

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} x^2 = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}};$$

atunci, utilizând ultimul rezultat și efectuând simplificările, se obține

$$\langle p_{j\mu}^2 \rangle = \frac{m}{\beta},$$

adică rezultatul cerut. □

Utilizând definiția mediei clasice (F.40a), expresia corecției de ordinul 2 a sumei de stare $Z_{tr}^{(I,2)}$ se rescrie în forma

$$Z_{tr}^{(I,2)} = h^2 Z_{tr}^{(c1)} \left\{ -\frac{\beta^2}{4m} \sum_{j=1}^N \langle \nabla_j^2 U \rangle + \frac{\beta^3}{6m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle \right. \\ \left. + \frac{\beta^3}{6m^2} \sum_{j,l}^{1,N} \langle (\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j)(\mathbf{p}_l \cdot \nabla_l) U \rangle - \frac{\beta^4}{8m^2} \sum_{j,l}^{1,N} \langle (\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U) \rangle \langle (\mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U) \rangle \right\}.$$

Cu ajutorul proprietăților mediei clasice se prelucrează termenii mediați din expresia precedentă astfel:

i. primele două medii implică funcții dependente numai de coordonatele de poziție, astfel încât medierile după impulsuri se simplifică

$$\langle \nabla_j^2 U \rangle = \langle \nabla_j^2 U \rangle_{\mathcal{R}},$$

$$\langle (\nabla_j U)^2 \rangle = \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}};$$

ii. în ultimii doi termeni se factorizează mediile și se aplică relația (F.40c) pentru mediile produselor de impulsuri:

$$\langle (\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j)(\mathbf{p}_l \cdot \nabla_l) U \rangle = \sum_{\mu,\nu}^{(x,y,z)} \langle p_{j\mu} p_{l\nu} \rangle_{\mathcal{P}} \langle \nabla_{j\mu} \nabla_{l\nu} U \rangle_{\mathcal{R}}$$

$$= \delta_{jl} \frac{m}{\beta} \sum_{\mu=x,y,z} \langle \nabla_{j\mu}^2 U \rangle = \delta_{jl} \frac{m}{\beta} \langle \nabla_j^2 U \rangle,$$

$$\langle (\mathbf{p}_j \cdot \nabla_j U) \rangle \langle (\mathbf{p}_l \cdot \nabla_l U) \rangle = \sum_{\mu,\nu}^{(x,y,z)} \langle p_{j\mu} p_{l\nu} \rangle_{\mathcal{P}} \langle \nabla_{j\mu} U \cdot \nabla_{l\nu} U \rangle_{\mathcal{R}}$$

$$= \delta_{jl} \frac{m}{\beta} \sum_{\mu=x,y,z} \langle (\nabla_{j\mu} U)^2 \rangle = \delta_{jl} \frac{m}{\beta} \langle (\nabla_j U)^2 \rangle.$$

Prin substituirea rezultatelor precedente în expresia anterioară a sumei de stare $Z_{tr}^{(I,2)}$ și

efectuând simplifică algebrice simple, se obține:

$$\begin{aligned} Z_{\text{tr}}^{(I,2)} &= \hbar^2 Z_{\text{tr}}^{(\text{cl})} \left\{ -\frac{\beta^2}{4m} \sum_{j=1}^N \langle \nabla_j^2 U \rangle_{\mathcal{R}} + \frac{\beta^3}{6m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta^2}{6m} \sum_{j=1}^N \langle \nabla_j^2 U \rangle_{\mathcal{R}} - \frac{\beta^3}{8m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} \right\} \\ &= \hbar^2 Z_{\text{tr}}^{(\text{cl})} \left\{ -\frac{\beta^2}{12m} \sum_{j=1}^N \langle \nabla_j^2 U \rangle_{\mathcal{R}} + \frac{\beta^3}{24m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} \right\}. \end{aligned}$$

Media laplaceanului (față de coordonatele unui micro-sistem) a energiei potențiale corespunzătoare interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme se transformă separând integrala pe coordonatele celui micro-sistem și exprimând laplaceanul prin divergența gradientului

$$\begin{aligned} \langle \nabla_j^2 U \rangle_{\mathcal{R}} &= \frac{1}{Q_{\text{tr}}^{(\text{cl})}} \int_{V^N} d^{3N} \mathcal{R} e^{-\beta U(\mathcal{R})} \nabla_j^2 U(\mathcal{R}) \\ &= \frac{1}{Q_{\text{tr}}^{(\text{cl})}} \int_{V^{N-1}} d^{3(N-1)} \mathcal{R} \int_V d^3 \mathbf{r}_j e^{-\beta U(\mathcal{R})} \text{div}_j [\text{grad}_j U(\mathcal{R})]; \end{aligned}$$

apoi în integrala separată se efectuează o integrare prin părți și se aplică teorema Gauss

$$\begin{aligned} &\int_V d^3 \mathbf{r}_j e^{-\beta U(\mathcal{R})} \text{div}_j [\text{grad}_j U(\mathcal{R})] \\ &= \int_V d^3 \mathbf{r}_j \text{div}_j [e^{-\beta U(\mathcal{R})} \text{grad}_j U(\mathcal{R})] - \int_V d^3 \mathbf{r}_j \text{grad}_j U(\mathcal{R}) \cdot \text{grad}_j (e^{-\beta U(\mathcal{R})}) \\ &= \oint_{\text{tr}V} d^2 \mathcal{A}_j e^{-\beta U(\mathcal{R})} \text{grad}_j U(\mathcal{R}) + \beta \int_V d^3 \mathbf{r}_j e^{-\beta U(\mathcal{R})} (\text{grad}_j U)^2; \end{aligned}$$

în ultima relație integrala de suprafață este nulă, deoarece energia potențială și derivatele sale se anulează pe frontiera incintei, astfel că rămâne numai al doilea termen și apoi utilizând definiția mediei clasice translaționale, se obține

$$\begin{aligned} \langle \nabla_j^2 U \rangle_{\mathcal{R}} &= \frac{1}{Q_{\text{tr}}^{(\text{cl})}} \int_{V^{N-1}} d^{3(N-1)} \mathcal{R} \cdot \beta \int_V d^3 \mathbf{r}_j e^{-\beta U(\mathcal{R})} (\text{grad}_j U)^2 \\ &= \beta \frac{1}{Q_{\text{tr}}^{(\text{cl})}} \int_{V^N} d^{3N} \mathcal{R} e^{-\beta U(\mathcal{R})} (\text{grad}_j U)^2 = \beta \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}}. \end{aligned}$$

Atunci, cu ajutorul rezultatului anterior, corecția de ordinul 2 la suma de stare devine

$$\begin{aligned} Z_{\text{tr}}^{(I,2)} &= \hbar^2 Z_{\text{tr}}^{(\text{cl})} \left\{ -\frac{\beta^2}{12m} \sum_{j=1}^N \langle \nabla_j^2 U \rangle_{\mathcal{R}} + \frac{\beta^3}{24m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} \right\} \\ &= \hbar^2 Z_{\text{tr}}^{(\text{cl})} \left\{ -\frac{\beta^3}{12m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} \right\} + \frac{\beta^3}{24m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} \left\{ \right. \\ &= -Z_{\text{tr}}^{(\text{cl})} \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}}, \end{aligned} \tag{F.41}$$

care este *corecția cuantică de ordin minim datorată interacțiilor mutuale* (adică ordinul 2).

c) Termenul corespunzător corecției cuantice de permutare în ordinul minim implică prezența exponențialei permutaționale și a funcției Wignet - Uhlenbeck - Groppert în ordinul minim (adică ordinul 0, când această funcție este unitatea), adică este dat de relația (F.37b): pentru a exprima acest termen cu ajutorul mediilor clasice este convenabil să se prelucreze

factorul exponențial, care conține efectele de schimb (datorate permutării), astfel că se separă integrala după impulsuri:

$$\begin{aligned} Z_{\text{tr}}^{(\pi,0)} &= \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot (\mathcal{R} - \mathcal{R}_\pi)} \\ &= \int \frac{d^{3N} \mathcal{P} d^{3N} \mathcal{R}}{N! \hbar^{3N}} e^{-\beta [\mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}) + U(\mathcal{R})]} e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot (\mathcal{R} - \mathcal{R}_\pi)} \\ &= \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int d^{3N} \mathcal{R} e^{-\beta U(\mathcal{R})} \int d^{3N} \mathcal{P} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}) + \frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot (\mathcal{R} - \mathcal{R}_\pi)}. \end{aligned}$$

Deoarece $\mathcal{P} \cdot (\mathcal{R} - \mathcal{R}_\pi) \equiv \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\pi_j})$ și hamiltonianul cinetic, conform relației (F.9), este $\mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}, \mathcal{R}) = \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j^2 / (2m)$ integrala $3N$ -dimensională după impulsuri se factorizează în N integrale 3-dimensionale

$$\begin{aligned} \int d^{3N} \mathcal{P} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}) + \frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot (\mathcal{R} - \mathcal{R}_\pi)} &= \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p}_1 \cdots \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p}_N e^{-\beta \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j^2 / (2m) + \frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\pi_j})} \\ &= \prod_{j=1}^N \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p}_j e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_j^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_j \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\pi_j})}; \end{aligned}$$

pentru exprimarea integralelor după impulsuri, se introduce funcția⁸

$$f(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p} e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}}{\int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p} e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}^2}} = \exp \left\{ -\frac{m}{2\hbar^2 \beta} |\mathbf{r}|^2 \right\}, \quad (\text{F.42a})$$

astfel încât se obține

$$\begin{aligned} \int d^{3N} \mathcal{P} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}) + \frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot (\mathcal{R} - \mathcal{R}_\pi)} &= \prod_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\pi_j}) \int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p}_j e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_j^2} \\ &= \int d^{3N} \mathcal{P} e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P})} \prod_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\pi_j}). \end{aligned}$$

Cu ajutorul transformării anterioare a integralelor de impulsuri, termenul de corecție cuantică de schimb la suma de stare translațională se scrie în forma

$$\begin{aligned} Z_{\text{tr}}^{(\pi,0)} &= \int \frac{d^{3N} \mathcal{P} d^{3N} \mathcal{R}}{N! \hbar^{3N}} e^{-\beta [\mathcal{H}_{\text{tr}}^0(\mathcal{P}) + U(\mathcal{R})]} \prod_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\pi_j}) \\ &= \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} \prod_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\pi_j}), \end{aligned} \quad (\text{F.42b})$$

astfel încât, utilizând definiția mediei clasice translaționale (F.40a), expresia precedentă se poate scrie ca media produsului de funcții permutaționale $f(\mathbf{r})$:

$$Z_{\text{tr}}^{(\pi,0)} = Z_{\text{tr}}^{(\text{cl})} \left\langle \prod_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\pi_j}) \right\rangle \equiv Z_{\text{tr}}^{(\text{q.sch})}, \quad (\text{F.42c})$$

aceasta fiind corecția cuantică datorată numai efectelor de schimb (corespunzătoare unei permutări ne-identice și când se neglijează interacția mutuală dintre micro-sisteme)⁹.

⁸Numitorul funcției $f(\mathbf{r})$ este un produs de 3 integrale Poisson, care se calculează conform relației (A.3)

$$\int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p} e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}^2} = \prod_{\alpha=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\alpha e^{-\frac{\beta}{2m} p_\alpha^2} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2},$$

iar numărătorul este un produs de 3 integrale Poisson translatate, care au rezultatul dat de relația (A.4)

$$\int_{\mathbf{R}^3} d^3 \mathbf{p} e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} = \prod_{\alpha=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\alpha e^{-\frac{\beta}{2m} p_\alpha^2 + \frac{i}{\hbar} p_\alpha r_\alpha} = \prod_{\alpha=x,y,z} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} e^{-\frac{m r_\alpha^2}{2\hbar^2 \beta}} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} e^{-\frac{m \mathbf{r}^2}{2\hbar^2 \beta}},$$

atunci, făcând raportul, se obține rezultatul (F.42a).

⁹Se observă că aceasta este corecția cuantică minimală pentru suma de stare translațională a unui gaz ideal.

d) Termenii corespunzători atât permutărilor, cât și ordinelor superioare din dezvoltarea funcției Wigner - Uhlenbeck - Groppert, conform relației (F.37b), sunt reprezentați de suma

$$\sum_{n=1}^{\infty} Z_{\text{tr}}^{(\pi, n)} = \sum_{n=1}^{\infty} \hbar^n \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{P} \cdot (\mathcal{R} - \mathcal{R}_n)} w_n(\mathcal{P}, \mathcal{R}; \beta) \equiv Z_{\text{tr}}^{(\text{q, int} + \text{sch})}, \quad (\text{F.43})$$

care este *corecția cuantică la suma de stare translațională, datorată efectelor combinate de schimb și ale interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme* (adică termeni de interferență a efectelor cuantice). Explicitarea acestor termeni, chiar pentru ordinele inferioare, conduce la calcule foarte laborioase, iar pe de altă parte aceștia reprezintă corecții de ordin superior față de termenii discutați anterior; ca urmare, se va omite explicitarea acestor termeni.

c) Corecțiile cuantice ale sumei de stare la limita clasică

În această subsecțiune se vor utiliza explicitările determinate anterior pentru diferitele corecții cuantice, astfel încât să se obțină o exprimare condensată și hierarhizată a sumei de stare canonică la limita cuasi-clasică. Astfel, utilizând relația (F.25), se efectuează succesiv următoarele operații:

i. se separă termenii corespunzători efectelor de schimb (adică se separă termenul corespunzător permutării identice de restul termenilor)

$$Z = \sum_{\pi} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} Z_{\text{tr}}^{(\pi)} \cdot Z_{\text{int}}^{(\pi)} = Z_{\text{tr}}^{(I)} \cdot Z_{\text{int}}^{(I)} + \sum_{\pi(\neq I)} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} Z_{\text{tr}}^{(\pi)} \cdot Z_{\text{int}}^{(\pi)};$$

ii. se separă termenii corespunzători interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme, adică se utilizează dezvoltările (F.37) pentru părțile translaționale ale sumei de stare

$$Z = \left(Z_{\text{tr}}^{(I, 0)} + \sum_{n=1}^{\infty} Z_{\text{tr}}^{(I, n)} \right) \cdot Z_{\text{int}}^{(I)} + \sum_{\pi(\neq I)} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} \left(Z_{\text{tr}}^{(\pi, 0)} + \sum_{n=1}^{\infty} Z_{\text{tr}}^{(\pi, n)} \right) \cdot Z_{\text{int}}^{(\pi)};$$

iii. se regroupează termenii corespunzător termenului clasic și tipurilor de corecții

$$Z = Z_{\text{tr}}^{(I, 0)} \cdot Z_{\text{int}}^{(I)} + \sum_{n=1}^{\infty} Z_{\text{tr}}^{(I, n)} \cdot Z_{\text{int}}^{(I)} + \sum_{\pi(\neq I)} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} Z_{\text{tr}}^{(\pi, 0)} \cdot Z_{\text{int}}^{(\pi)} + \sum_{\pi(\neq I)} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} Z_{\text{tr}}^{(\pi, n)} \cdot Z_{\text{int}}^{(\pi)}$$

iar cele 4 grupuri de termeni au următoarele semnificații:

- primul grup, conform relațiilor (F.29) și (F.38), reprezintă *termenul clasic*

$$Z_{\text{tr}}^{(I, 0)} \cdot Z_{\text{int}}^{(I)} = Z_{\text{tr}}^{(\text{cl})} \cdot Z_{\text{int}}^{(\text{cl})} \equiv Z^{(\text{cl})},$$

- al doilea grup, conform relațiilor (F.29) și (F.39), reprezintă *corecția cuantică datorată numai interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme* (fără să existe efecte cuantice de schimb)

$$\sum_{n=1}^{\infty} Z_{\text{tr}}^{(I, n)} \cdot Z_{\text{int}}^{(I)} = Z_{\text{tr}}^{(\text{q, int})} \cdot Z_{\text{int}}^{(\text{cl})} \equiv Z^{(\text{q, int})},$$

- al treilea grup, conform relației (F.42c), reprezintă *corecția cuantică datorată numai efectelor de schimb* (când se neglijează interacțiile mutuale dintre micro-sisteme)

$$\sum_{\pi(\neq I)} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} Z_{\text{tr}}^{(\pi, 0)} \cdot Z_{\text{int}}^{(\pi)} \equiv Z^{(\text{q, sch})},$$

- ultimul grup, conform relației (F.43), este *corecția cuantică combinată corespunzătoare atât efectelor de schimb, cât și interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme*

$$\sum_{\pi(\neq I)} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} \sum_{n=1}^{\infty} Z_{\text{tr}}^{(\pi, n)} \cdot Z_{\text{int}}^{(\pi)} \equiv Z^{(\text{q, sch} + \text{int})}.$$

Atunci, luând în considerare toate argumentele anterioare, suma de stare se scrie în forma

$$Z = Z^{(cl)} + Z^{(q.int)} + Z^{(q.sch)} + Z^{(q.sch+int)} . \tag{F.44}$$

În continuare se vor explicita cele 4 tipuri de termeni, efectuând eventuale aproximații, pentru a obține suma de stare cuasi-clasică cu corecțiile cuantice de ordin minim.

1. Termenul clasic este dat de expresiile (F.28a), pentru partea internă și respectiv (F.38), pentru partea translațională:

$$Z^{(cl)} = Z_{tr}^{(cl)} \cdot Z_{int}^{(cl)} = \int d\Gamma_N e^{-\beta \mathcal{H}_{tr}(\mathcal{P}, \mathcal{R})} \sum_S e^{-\beta E_{int}(S)} ;$$

utilizând hamiltonianul total, definit prin relația (F.8), expresia anterioară se scrie în formă compactă:

$$Z^{(cl)} = \int \frac{d^{3N} \mathcal{P} d^{3N} \mathcal{R}}{N! \hbar^{3N}} \sum_S e^{-\beta \mathcal{H}(\mathcal{P}, \mathcal{R}; S)} , \tag{F.45}$$

care este expresia sumei de stare semi-clasice (F.7).

2. Corecția cuantică datorată interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme este prezentă numai pentru gaze ne-ideale și se explicitează în ordinul minim utilizând expresia (F.41) a părții translaționale

$$Z^{(q.int)} = \sum_{n=1}^{\infty} Z_{tr}^{(I,n)} \cdot Z_{int}^{(I)} \approx Z_{tr}^{(I,2)} \cdot Z_{int}^{(I)} = - Z_{tr}^{(cl)} \frac{\hbar^2 \beta^3}{24 m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} \cdot Z_{int}^{(cl)} ;$$

rezultatul anterior se exprimă mai compact utilizând suma de stare clasică totală (de translație și internă) $Z^{(cl)} = Z_{tr}^{(cl)} \cdot Z_{int}^{(cl)}$, astfel că rezultă

$$Z^{(q.int)} \approx Z^{(cl)} \cdot \frac{-\hbar^2 \beta^3}{24 m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} . \tag{F.46}$$

3. Corecția cuantică datorată efectelor de schimb este prezentă pentru toate gazele (atât cele ideale, cât și cele ne-ideale) și se explicitează utilizând mediile clasice, conform relațiilor (F.29) pentru $Z_{int}^{(\pi)}$ și respectiv (F.42c) pentru $Z_{tr}^{(\pi,0)}$:

$$\begin{aligned} Z^{(q.sch)} &= \sum_{\pi(\neq I)} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} Z_{tr}^{(\pi,0)} \cdot Z_{int}^{(\pi)} \\ &= \sum_{\pi(\neq I)} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} Z_{tr}^{(cl)} \left\langle \prod_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\pi_j}) \right\rangle \cdot Z_{int}^{(cl)} \left\langle \prod_{j=1}^N \delta_{s_j, s_{(\pi^{-1})_j}} \right\rangle_{int} \\ &= Z^{(cl)} \sum_{\pi(\neq I)} (\pm 1)^{\sigma_{\pi}} \left\langle \prod_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\pi_j}) \cdot \delta_{s_j, s_{(\pi^{-1})_j}} \right\rangle , \end{aligned}$$

unde ultima expresie s-a obținut condensând cele două părți ale sumei de stare clasice și operația de mediere se face atât pe stările translaționale, cât și pe stările interne.

Pentru a obține contribuția de ordinul minim al acestui tip de corecție, se separă termenii corespunzători la permutări simple (permutările care implică numai o pereche de elemente); considerând π_{kl} permutarea care implică numai perechea "(k, l)", atunci rezultă următoarele consecințe:

- vectorii de poziție permutați și coordonatele permutate invers sunt

$$\mathbf{r}_{\pi_j} = \begin{cases} \mathbf{r}_j , & j \neq k, l \\ \mathbf{r}_l , & j = k \\ \mathbf{r}_k , & j = l \end{cases} \quad \& \quad s_{(\pi^{-1})_j} = \begin{cases} s_j , & j \neq k, l \\ s_l , & j = k \\ s_k , & j = l \end{cases}$$

- deoarece funcția permutațională de argument nul este $f(0) = 1$, conform relației (F.42a), iar simbolul Kronecker de indici egali este $\delta_{ss} = 1$, atunci pentru permutarea simplă se obține

$$\prod_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{\pi_j}) \cdot \delta_{s_j, s_{(\pi^{-1})_j}} = f(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \delta_{s_k, s_l} \cdot f(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_k) \delta_{s_l, s_k} = f^2(\mathbf{r}_{kl}) \cdot \delta_{s_k, s_l},$$

unde ultima egalitate este datorată faptului că funcția permutațională depinde numai de modulul argumentului vectorial $f(\mathbf{r}_{jk}) = f(\mathbf{r}_{kl})$ și a proprietății de idempotență a simbolului Kronecker: $\delta_{ss'}^2 = \delta_{ss'}$;

- sumarea peste toate permutările simple este echivalentă cu sumarea peste toate perechile distincte

$$\sum_{\pi_{kl}} \dots = \sum_{\substack{k, l \\ (k < l)}}^{1, N} \dots$$

Prin utilizarea observațiilor anterioare și deoarece permutările complexe (care implică cel puțin 3 elemente) constituie corecții de ordin superior, rezultă că în ordinul minim corecția datorată efectelor de schimb are expresia

$$Z^{(q.sch)} = Z^{(cl)} \left\{ \sum_{\substack{k, l \\ (k < l)}}^{1, N} (\pm 1) \langle f^2(\mathbf{r}_{kl}) \cdot \delta_{s_k, s_l} \rangle + \dots \right\}. \quad (F.47)$$

4. Corecția cuantică combinată, datorată interferenței dintre efectele de schimb și efectele interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme implică termeni de ordin superior, astfel încât va fi neglijată.

Conform evaluărilor anterioare, suma de stare cuasi-clasică (considerând numai corecțiile cuantice de ordin minim) are expresia

$$\begin{aligned} Z &= Z^{(cl)} + Z^{(cl)} \left\{ \frac{-\hbar^2 \beta^3}{24 m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} + \dots \right\} \\ &\quad + Z^{(cl)} \left\{ \sum_{\substack{k, l \\ (k < l)}}^{1, N} (\pm 1) \langle f^2(\mathbf{r}_{kl}) \cdot \delta_{s_k, s_l} \rangle + \dots \right\} + \dots \\ &= Z^{(cl)} \left\{ 1 - \frac{\hbar^2 \beta^3}{24 m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} \pm \sum_{\substack{k, l \\ (k < l)}}^{1, N} \langle f^2(\mathbf{r}_{kl}) \cdot \delta_{s_k, s_l} \rangle + \dots \right\}. \quad (F.48) \end{aligned}$$

Expresia cuasi-clasică a sumei de stare canonice are următoarele consecințe importante.

a) Condițiile de valabilitate ale limitei clasice se obțin considerând că cele două corecții (datorate interacțiilor mutuale și efectelor de schimb) sunt mici; atunci sunt satisfăcute următoarele condiții:

$$\frac{\hbar^2 \beta^3}{24 m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} \ll 1, \quad (F.49a)$$

$$\sum_{\substack{k, l \\ (k < l)}}^{1, N} \langle f^2(\mathbf{r}_{kl}) \cdot \delta_{s_k, s_l} \rangle \ll 1. \quad (F.49b)$$

Pentru interpretarea calitativă a condițiilor anterioare se introduce *lungimea de undă termică*

$$\lambda_T \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\frac{\hbar^2 \beta}{m}},$$

care este considerată o unitate de lungime caracteristică problemei canonice; atunci rezultă următoarele:

– funcția permutațională, definită prin relația (F.42a), se rescrie în forma

$$f(r) = e^{-mr^2/(2\hbar^2\beta)} = e^{-r^2/(2\lambda_T^2)},$$

– termenul de corecție cuantică datorată interacțiilor mutuale este

$$\frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} = \frac{1}{24} (\lambda_T \beta)^2 \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle.$$

Cu ajutorul observațiilor precedente și utilizând lungimea termică, condițiile (F.49) se interpretează astfel:

1. în prima condiție (care este determinată de corecția cuantică minimă datorată interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme) mărimea $\sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle$ are dimensiunea fizică egală cu $(\text{energie}/\text{lungime})^2$; atunci se introduce lungimea caracteristică a prin relația¹⁰

$$\beta^2 \sum_{j=1}^N \langle (\nabla_j U)^2 \rangle_{\mathcal{R}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{a^2},$$

astfel încât condiția (F.49a) devine

$$\lambda_T^2 \frac{1}{a^2} \ll 1 \quad \implies \quad \lambda_T \ll a;$$

2. a doua condiție (care este determinată de corecția cuantică datorată efectelor de schimb) implică valori mici ale mediei funcției permutaționale

$$\sum_{\substack{k,l \\ (k<l)}}^{1,N} \langle f^2(r_{kl}) \cdot \delta_{s_k, s_l} \rangle \approx \frac{N^2}{2} \langle f^2(r) \rangle \ll 1;$$

dacă se face aproximația

$$\langle f^2(r) \rangle = \langle e^{r^2/(\lambda_T^2)} \rangle \approx e^{\langle r \rangle^2/\lambda_T^2} \ll 1,$$

se obține condiția

$$\langle r \rangle \ll \lambda_T,$$

adică distanța medie inter-particule trebuie să fie mare în comparație cu lungimea termică.

b) Interpretarea efectelor cuantice de ordin minim prin pseudo-potențiale se face observând că aceste corecții sunt mici (în condiții cuasi-clasice), explicitând medierile clasice conform definiției (F.40a) și (F.28b), iar apoi utilizând aproximația $1 + x \underset{x \ll 1}{\approx} e^x$; atunci, din relația (F.48), rezultă aproximațiile următoare pentru suma de stare:

$$\begin{aligned} Z &= Z^{(c1)} \left\langle 1 - \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \sum_{j=1}^N (\nabla_j U)^2 \pm \sum_{\substack{k,l \\ (k<l)}}^{1,N} f^2(r_{kl}) \cdot \delta_{s_k, s_l} + \dots \right\rangle \\ &\approx \int d\Gamma_N \sum_S e^{-\beta \mathcal{H}} \left\{ 1 + \left[-\frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \sum_{j=1}^N (\nabla_j U)^2 \pm \sum_{\substack{k,l \\ (k<l)}}^{1,N} f^2(r_{kl}) \cdot \delta_{s_k, s_l} \right] \right\} \\ &\approx \int d\Gamma_N \sum_S e^{-\beta \mathcal{H}} \cdot \exp \left[-\frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \sum_{j=1}^N (\nabla_j U)^2 \pm \sum_{\substack{k,l \\ (k<l)}}^{1,N} f^2(r_{kl}) \cdot \delta_{s_k, s_l} \right]; \end{aligned}$$

¹⁰ Din definiție, se observă că "a" este interpretabilă ca o rază de acțiune efectivă a interacțiilor dintre micro-sisteme.

în consecință, suma de stare se poate exprima formal ca o sumă de stare pur clasică:

$$Z = \int d\Gamma_N \sum_S e^{-\beta \mathcal{H}_{\text{ef}}} , \quad (\text{F.50a})$$

unde *hamiltonianul efectiv* (numit de asemenea *pseudo-hamiltonian*) este

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ef}}(\mathcal{P}, \mathcal{R}; S) &= \left[\mathcal{H}_{\text{tr}}(\mathcal{P}, \mathcal{R}) + E_{\text{int}}(S) \right] + \left[\frac{\hbar^2 \beta^2}{24m} \sum_{j=1}^N (\nabla_j U)^2 \mp \frac{1}{\beta} \sum_{\substack{k,l \\ (k < l)}}^{1,N} f^2(r_{kl}) \cdot \delta_{s_k, s_l} \right] \\ &= \mathcal{H}(\mathcal{P}, \mathcal{R}; S) + \left[\tilde{\mathcal{H}}^{(\text{q.int})}(\mathcal{R}; \beta) + \tilde{\mathcal{H}}^{(\text{q.sch})}(\mathcal{R}; S; \beta) \right] , \end{aligned} \quad (\text{F.50b})$$

fiind suma dintre hamiltonianul dinamic (de translație și intern) $\mathcal{H}(\mathcal{P}, \mathcal{R}; S)$ și termenii corectivi: *pseudo-potențialul interacțiilor mutuale* $\tilde{\mathcal{H}}^{(\text{int})}(\mathcal{R}; \beta)$ și *pseudo-hamiltonianul de schimb* $\tilde{\mathcal{H}}^{(\text{sch})}(\mathcal{R}; S)$.

Se observă următoarele caracteristici ale pseudo-hamiltonienilor:

– pseudo-potențialul interacțiilor mutuale este *pozitiv*, ceea ce înseamnă că această corecție cuantică (datorată interacțiilor mutuale dintre micro-sisteme) este echivalentă cu o *interacție repulsivă*;

– pseudo-potențialul de schimb este dependent de tipul micro-sistemelor; astfel în cazul când sistemul este *bosonic*, $\tilde{\mathcal{H}}^{(\text{sch})} < 0$ deci efectul este echivalent unei *interacții atractive*, dar dacă sistemul este *fermionic*, atunci $\tilde{\mathcal{H}}^{(\text{sch})} > 0$ și efectul este echivalent unei *interacții repulsive*.

Indicații bibliografice

Se vor lista cele mai importante lucrări de fizică statistică care pot fi consultate de către studenți, grupate în funcție de caracteristici. Trebuie însă să se remarce faptul că această listă nu este exhaustivă (unele lucrări sunt omise în mod intenționat, fiind considerate de către autor ca nerecomandabile, dar există lucrări probabil foarte bune despre care autorul nu are informații).

A. Lucrări elementare

1. F. Reif, *Fizica Statistică* [Cursul de fizică Berkeley, volumul V] (traducere din limba engleză), Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983.
2. F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, 1965.
3. V. G. Levici, *Introducere în fizica statistică*, (traducere din limba rusă), Editura Tehnică, București, 1954.
4. Ș. Țițeica, *Elemente de mecanică statistică*, Editura Tehnică, București, 1956.
5. Z. Gábos & O. Gherman, *Termodinamica și Fizica statistică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1967.
6. C. Kittel, *Elementary Statistical Physics*, Wiley, New York, 1958.
7. G. H. Wannier, *Statistical Physics*, Wiley, New York, 1966.
8. A. S. Kompaneyets, *Theoretical Physics*, MIR Publishers, Moscow, 1965.
9. L. G. Grechko, V. I. Sugakov, O. F. Tomasevich & A. M. Fedorchenko, *Problems in Theoretical Physics*, MIR publishers, Moscow, 1977.

B. Lucrări fundamentale

1. Kerson Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley, New York, 1963.
2. G. Ciobanu, *Curs de termodinamică și fizică statistică* (partea a II-a), Universitatea București, 1982.
3. A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, New York, 1956.
4. D. Ter Haar, *Elements of Statistical Mechanics*, Holt, Rinehart & Winston, New York, 1961.
5. R. H. Fowler & E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1952.
6. J. E. Mayer & M. G. Mayer, *Statistical Mechanics*, Wiley, New York, 1940.
7. T. L. Hill, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, 1956.
8. R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley, New York, 1975.
9. E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1948.
10. A. Ishihara, *Statistical Physics*, Academic Press, New York, 1971.
11. L. D. Landau & E. M. Lifșitș, *Fizica statistică* (traducere din limba rusă), Editura Tehnică, București, 1988.
12. O. Gherman, L. Saliu, *Fizica statistică*, Editura Tehnică, București, 1976.

C. Lucrări speciale

1. R. Kubo, H. Ichimura, T. Usui & N. Hashizume, *Statistical Mechanics*, North-Holland Publishing, Amsterdam, 1965.
2. A. Münster, *Statistical Thermodynamics*, Springer Verlag, 1969.
3. R. H. Fowler, *Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1936.
4. G. E. Uhlenbeck & G. W. Ford, *Lectures in Statistical Mechanics*, American Mathematical Society, Providence, 1963.
5. R. P. Feynman, *Statistical Mechanics*, W. A. Benjamin Inc., Reading, Massachusetts, 1972.
6. R. C. Tolman, *Principles of Statistical Mechanics*, Oxford Press, Oxford, 1938.
7. R. Jancel, *Foundations of Classical and Quantum Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford, 1969.
8. A. Khinchin, *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, Dover, New York, 1949.
9. O. Penrose, *Foundations of Statistical Mechanics*, Pergamon, Oxford, 1970.
10. C. Thompson, *Mathematical Statistical Mechanics*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1979.
11. D. Ruelle, *Statistical Mechanics*, W. A. Benjamin, Inc., Amsterdam, 1969.
12. H. L. Stanley, *Introduction to the Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1969.

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1051/2003 la
Tipografia Editurii Universității din București

ISBN 973-575-755-9

Lei 260000