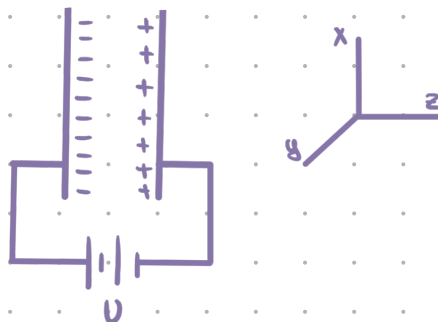


# CONTROL 2 (2022)

## TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA ELECTRODO - ELECTROLITO

Consideremos un modelo muy simplificado de transistor MOSFET de un determinado material consistente en un condensador plano-paralelo de área  $A$  e capacidade  $C$ , con  $N_0$  electrones confinados nunha rexión de anchura despreciable na parte interna da placa cargada negativamente.



a) Obténase a enerxía de Fermi en ausencia e en presenza dun potencial externo aplicado  $U$ , co que o transistor adquire unha carga  $q$ .

Temos un gas de  $e^-$  bidimensional  $\Leftrightarrow$  Rexión de anchura despreciable

$$\bar{N} = \sum_r \bar{n}_r \stackrel{\text{Fermi-Dirac}}{=} \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1} \stackrel{\text{paso ao cuasi-contínuo}}{=} \int_0^\infty d\epsilon \frac{g(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$$

A  $T=0$  o potencial químico coincide coa enerxía de Fermi ( $\mu(T=0) = \epsilon_F$ ) e a distribución de Fermi-Dirac convértese nunha función escalón:

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = \begin{cases} 1 & \text{se } \epsilon < \epsilon_F \\ 0 & \text{se } \epsilon > \epsilon_F \end{cases}$$

E polo tanto:  $\bar{N} = \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon g(\epsilon)$

Calculamos a densidade de estados:

$$N(k) = \frac{V_2(k)}{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2} \cdot \underset{\substack{\text{Degeneración} \\ \text{de spin}}}{g_s} = \frac{A}{4\pi^2} \cdot \pi k^2 \cdot \overset{=2}{g_s} = \frac{2A}{4\pi} k^2 = \frac{A}{2\pi} k^2$$

Empregando a relación de dispersión para  $e^-$  non relativistas:  $\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k^2 = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}$



$$H = \frac{p^2}{2m} + z_+ \cdot e \left[ \frac{\sigma}{2\epsilon_0} z + U \right]$$

A densidade de probabilidade de que uma partícula se atope a uma distancia entre  $z$  e  $z + \Delta z$  é:

$$p(z) = \int \frac{d\vec{p}}{h^3} \int dx dy \frac{e^{-\beta H(\vec{p}, \vec{p})}}{Z} \quad \Leftarrow \quad Z = \int \frac{d\vec{p}}{h^3} \int dx dy dz e^{-\beta H(\vec{p}, \vec{p})}$$

$$p(z) = \int \frac{d\vec{p}}{h^3} \int dx dy \frac{e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} + e \frac{\sigma}{2\epsilon_0} z + U \right)}}{Z} = \frac{e^{-\beta z_+ e \frac{\sigma}{2\epsilon_0} z}}{\int_0^s dz e^{-\beta z_+ e \frac{\sigma}{2\epsilon_0} z}} = \beta z_+ e \frac{\sigma}{2\epsilon_0} e^{-\beta z_+ e \frac{\sigma}{2\epsilon_0} z}$$

Pdo. que o número de partículas entre 0 e  $s$ :

$$N^* = \int_0^s N p(z) dz = N \left( 1 - e^{-\beta z_+ e \frac{\sigma}{2\epsilon_0} s} \right) \Rightarrow \frac{N^*}{N} = 1 - e^{-\beta z_+ e \frac{\sigma}{2\epsilon_0} s}$$

### GAS IDEAL EM CONTACTO COM A PAREDE: ADSORÇÃO DESLOCALIZADA.

Consideremos um gás ideal formado por  $N$  partículas independentes de massa  $m$  em equilíbrio térmico à temperatura  $T$  no interior de um recipiente de volume  $V$  situado numa região do espaço onde existe um campo eléctrico  $\vec{E}$ . Cada uma das partículas do sistema possui um dipolo eléctrico  $\vec{p}$  que se acopla ao campo eléctrico. Assim, o hamiltoniano de uma partícula do gás é:

$$H_i = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \vec{p}_i \cdot \vec{E}$$

Supondo que os graus de liberdade translacionais e os de orientação dos dipolos eléctricos podem tratar-se classicamente, calcule-se:

1) A função de partição canónica do sistema.

$$\text{Gas ideal} \Rightarrow Z_N = \frac{z_1^N}{N!} \rightarrow \text{Calculamos } z_1^N$$

$$z_1 = \int \frac{d\vec{p}}{h^3} \int d\Omega \frac{e^{-\beta H}}{Z} = \int \frac{d\vec{p}}{h^3} \int d\Omega e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} - \vec{p} \cdot \vec{E} \right)} = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \int d\Omega e^{-\beta p E \cos\theta}$$

$$= \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} 2\pi \frac{e^{\beta p E} - e^{-\beta p E}}{\beta p E} = \frac{4\pi V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{\sinh(\beta p E)}{\beta p E}$$

Pelo tanto a función de partición será:

$$Z_N = \frac{(4\pi V)^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} \left(\frac{\sinh(\beta p E)}{\beta p E}\right)^N$$

2) A polarización media do sistema

$$\langle p \rangle = N \langle p_x \rangle \Rightarrow \langle p_x \rangle = -\frac{\partial F}{\partial E} = k_B T \frac{\partial \ln(Z_N)}{\partial E} = p \left[ \coth(\beta p E) - \frac{1}{\beta p E} \right] = p \alpha(\beta p E)$$

$$\langle p \rangle = N p \alpha(\beta p E)$$

Outra forma de cálculo é facer o valor medio de cada unha das compoñentes de  $p$ .

Por simetría  $\langle p_x \rangle = \langle p_y \rangle = 0$ , e polo tanto  $\langle p \rangle = \langle p_z \rangle = p \langle \cos \theta \rangle$

$$\langle p \rangle = p \frac{\int d\Omega \cos \theta e^{-\beta p E \cos \theta}}{\int d\Omega e^{-\beta p E \cos \theta}}$$

3) Consideremos agora a superficie  $A$  do recipiente que pode adsorber, de maneira independente e non localizada, partículas do adsorbato constituído polo gas ideal anterior en contacto coa superficie. Estando o gas tridimensional e o gas bidimensional á mesma temperatura, aplicar a condición de equilibrio para determinar o número medio de partículas adsorbidas por unidade de área  $\bar{N}/A$  en función de  $T$  e  $N/V$ , e a enerxía media por partícula adsorbida.

Condición de equilibrio:  $\mu^{3D} = \mu^{2D}$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \frac{\partial \ln(Z_N)}{\partial N}$$

$$\circ \mu^{3D} = -k_B T \ln \left[ \left( \frac{4\pi V}{N} \frac{\sinh(\beta p E)}{\beta p E} \right) \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right]$$

Para calcular  $\mu^{2D}$  temos que calcular a función de partición do gas bidimensional:

$$Z_{N_a}^{2D} = \frac{A}{h^2} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{2/2} \frac{4\pi \sinh(\beta p E)}{\beta p E} \Rightarrow Z_{N_a}^{2D} = \frac{(Z_{1,2D})^{N_a}}{N_a!}$$

$$\circ \mu^{2D} = -k_B T \ln \left( \frac{4\pi A}{N_a h^2} \frac{2\pi m}{\beta} \frac{\sinh(\beta p E)}{\beta p E} \right)$$

Aplicando a condición de equilibrio

$$\frac{N_a}{A} = \frac{N_h}{V} \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

Por último calculamos a enerxía media por partícula adsorbida:

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln(Z_{\text{Gas 2D}})}{\partial \beta} = - \left( - \frac{N_a}{\beta} - \frac{N_h}{\beta} + N_a P E \coth(\beta P E) \right)$$

$$\frac{\bar{E}}{N_a} = 2k_B T - P E \coth(\beta P E)$$