

Calori specifici (isolanti)

• Modello di Einstein per il calore specifico degli isolanti

Modello

Prendiamo come modello un insieme di (molti) *oscillatori armonici unidimensionali* e trattiamo questo modello quantisticamente.

I livelli energetici di ogni componente sono dunque quelli di oscillatore armonico :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

Energia media per componente

L'energia media per componente è data dalla formula :

$$\frac{E}{N} = \langle E \rangle = \frac{\sum_n \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega e^{-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar \omega}{kT}}}{\sum_n e^{-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar \omega}{kT}}}$$

Per scrivere questa formula abbiamo usato la distribuzione di Maxwell - Boltzmann 'normalizzata' (vedi), che ci dà il numero di occupazione di ogni stato

$$N_n = \frac{N e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}$$

e l'espressione dell'energia totale

$$E = \sum_n N_n E_n$$

che dice semplicemente che l'energia totale è uguale alla somma delle energie di ogni singolo stato moltiplicata per il numero di componenti in quello stato (numero di occupazione).

Svolgiamo i conti :

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_n \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) e^{-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar \omega}{kT}}}{\sum_n e^{-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar \omega}{kT}}} + \frac{\hbar \omega \sum_n n e^{-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar \omega}{kT}}}{\sum_n e^{-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar \omega}{kT}}} =$$

- calori specifici (isolanti) -

$$= \frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar e^{-\frac{\hbar}{2KT}} \sum_n n e^{-n\frac{\hbar}{KT}}}{e^{-\frac{\hbar}{2KT}} \sum_n e^{-n\frac{\hbar}{KT}}} =$$
$$= \frac{\hbar}{2} + \hbar \frac{\sum_n n e^{-n\frac{\hbar}{KT}}}{\sum_n e^{-n\frac{\hbar}{KT}}} =$$

posto $X = e^{-\frac{\hbar}{KT}}$ abbiamo

$$= \frac{\hbar}{2} + \hbar \frac{\sum_n n X^n}{\sum_n X^n} =$$

e ricordando la serie geometrica (notare che $|X| < 1$)

$$\sum_n X^n = \frac{1}{1-X}$$

dalla quale, derivando membro a membro, si ottiene anche

$$\sum_n n X^{n-1} = \frac{d}{dX} (1-X)^{-1} = -(1-X)^{-2}(-1) = \frac{1}{(1-X)^2}$$

e moltiplicando ambo i membri per X

$$\sum_n n X^n = \frac{X}{(1-X)^2}$$

da cui, tornando al conto per l'energia media

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar}{2} + \hbar \frac{X}{(1-X)^2} (1-X) =$$

andando a risostituire X

$$= \frac{\hbar}{2} + \hbar \frac{e^{-\frac{\hbar}{KT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar}{KT}}} =$$

moltiplichiamo poi numeratore e denominatore del secondo termine per $e^{\frac{\hbar}{KT}}$

$$= \frac{\hbar}{2} + \hbar \frac{e^{-\frac{\hbar}{KT}} e^{\frac{\hbar}{KT}}}{e^{\frac{\hbar}{KT}} - e^{-\frac{\hbar}{KT}} e^{-\frac{\hbar}{KT}}} =$$

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar}{2} + \hbar \frac{1}{e^{\frac{\hbar}{KT}} - 1} \quad (\text{energia media}).$$

Notiamo che a questo stadio abbiamo ottenuto un risultato diverso da quello ottenuto col modello classico. Nel caso classico abbiamo usato gli integrali al posto delle somme perché classicamente tutte le energie sono possibili.

Tuttavia vedremo che nel limite ad alte temperature riotterremo il risultato classico.

Comportamento a basse e alte temperature

A questo punto possiamo studiare il comportamento al limite di questa quantità per $T \rightarrow 0$ e per $T \rightarrow \infty$.

* A basse temperature l'esponenziale diverge e quindi il secondo termine va a zero, quindi rimane

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar \quad (\text{energia media a basse temperature})$$

che notiamo essere l'energia di stato fondamentale dell'oscillatore armonico unidimensionale.

* Ad alte temperature l'argomento dell'esponenziale diventa piccolo, e quindi possiamo sviluppare in serie l'esponenziale attorno a zero, ottenendo

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar}{2} + \hbar \frac{1}{1 - 1 + \frac{\hbar}{KT}} = \frac{\hbar}{2} + KT$$

poiché stiamo nel limite ad alte temperature, possiamo trascurare il primo termine (tra l'altro \hbar è una quantità molto piccola) e scrivere

$$\langle E \rangle = KT \quad (\text{energia media ad alte temperature}).$$

che è in accordo sia con il calcolo fatto classicamente che col teorema di equipartizione dell'energia.

Calore specifico a volume costante

Conoscendo come varia l'energia media con la temperatura, posso facilmente calcolare il calore specifico (molare) a

volume costante.

Infatti, consideriamo che l'energia totale di una mole è pari all'energia media per particella moltiplicata per il numero di particelle, che per una mole è il numero di Avogadro :

$$E = \mathcal{N} \langle E \rangle.$$

D'altra parte per definizione il calore specifico molare è la derivata rispetto alla temperatura proprio dell'energia totale (calore).

Dapprima vediamo i due comportamenti al limite per alte o basse temperature del calore specifico molare così ricavato.

a) Nel limite ad alte temperature ritroviamo il caso classico :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle E \rangle = K T \quad C_v = \mathcal{N} \frac{d}{dT} \langle E \rangle = \mathcal{N} K = R.$$

b) Nel limite a basse temperature si ha :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \langle E \rangle = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\hbar}{2} + \hbar \frac{1}{e^{\frac{\hbar}{KT}} - 1}.$$

Ora, nel limite per $T \rightarrow 0$, questa quantità diventa una costante indipendente dalla temperatura, e dunque facendone la derivata ottengo zero.

Allora, per calcolare il limite, faccio solo un'approssimazione, e cioè, poiché l'esponenziale cresce, trascuro il -1, e quindi considero per l'energia media l'espressione

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar}{2} + \hbar e^{-\frac{\hbar}{KT}}$$

da cui, derivando

$$C_v = \mathcal{N} \frac{d}{dT} \langle E \rangle = \mathcal{N} \frac{(\hbar)^2}{K T^2} e^{-\frac{\hbar}{KT}} = R \left(\frac{\hbar}{K T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar}{KT}}$$

e poiché l'esponenziale va a zero più velocemente di quanto la potenza vada all'infinito, questa quantità va a zero esponenzialmente nel limite a basse temperature.

((?) domanda : ma allora era la stessa cosa fare prima il limite dell'energia media, che veniva una costante, e poi derivare : si otteneva lo stesso zero!. Dovrei andare a rivedere qualche teorema di analisi II sul passaggio al limite sotto il segno di derivata!)

c) Infine, vediamo che a temperatura qualsiasi, l'espressione del calore specifico è

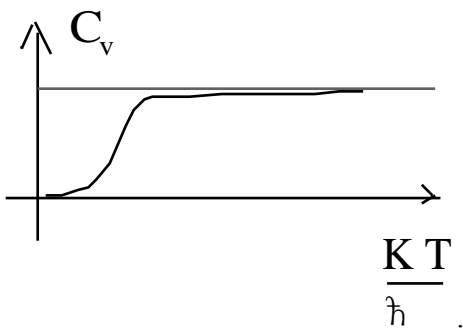
- calori specifici (isolanti) -

$$\begin{aligned}
 C_V &= \mathcal{N} \frac{d}{dT} \langle E \rangle = \mathcal{N} \frac{d}{dT} \left(\frac{\hbar}{2} + \hbar \frac{1}{e^{\frac{\hbar}{KT}} - 1} \right) = \\
 &= \mathcal{N} \hbar \frac{d}{dT} \left(e^{\frac{\hbar}{KT}} - 1 \right)^{-1} = - \left(e^{\frac{\hbar}{KT}} - 1 \right)^{-2} \left(- \frac{\hbar}{K T^2} \right) \mathcal{N} \hbar e^{\frac{\hbar}{KT}} = \\
 &= \mathcal{N} K \left(\frac{\hbar}{K T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar}{KT}}}{\left(e^{\frac{\hbar}{KT}} - 1 \right)^2}
 \end{aligned}$$

in definitiva

$$C_V = R \left(\frac{\hbar}{K T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar}{KT}}}{\left(e^{\frac{\hbar}{KT}} - 1 \right)^2} \quad (\text{calore specifico a qualunque temperatura}).$$

Graficando questo calore specifico in funzione della temperatura si ha



Vibrazioni degli atomi di un solido isolante

Vogliamo utilizzare un modello simile a quello appena visto, ma semplificato, in cui tutti gli atomi del solido oscillano con la stessa frequenza Ω .

Tuttavia gli atomi devono essere descritti da oscillatori armonici tridimensionali, quindi dobbiamo ‘separare’ il moto nelle tre componenti.

Per ogni dimensione otteniamo per il calore specifico lo stesso risultato appena visto, e quindi complessivamente il calore specifico di un isolante, calcolato con questo modello, è tre volte quello ottenuto col modello a oscillatori unidimensionali, e cioè :

$$C_V = 3 R \left(\frac{\hbar}{K T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar}{KT}}}{\left(e^{\frac{\hbar}{KT}} - 1 \right)^2}.$$

Questo risultato rende ragione dei risultati sperimentali, che dicono che il calore specifico di un solido (isolante) tende a zero al tendere a zero della temperatura.

Notiamo che da un punto di vista classico questo non era spiegabile.

Questo modello in cui tutti gli atomi oscillano con la stessa frequenza è ipersemplificato.

Tuttavia, se rimaniamo in un contesto classico (quindi considerando il risultato nel limite ad alte temperature), il risultato è lo stesso anche se uso un modello più sofisticato.

Infatti, con un modello (classico) più sofisticato, posso descrivere il solido (isolante) come un reticolo di atomi che oscillano. Supponendo che le oscillazioni sono abbastanza piccole da essere descritte come moti armonici, posso anche consentire ad ogni atomo di avere una frequenza diversa, anche diverse nelle tre direzioni.

Gli atomi interagiscono tra loro, quindi le equazioni del moto sono accoppiate. Ma se passo a coordinate normali, le equazioni si disaccoppiano, e il moto è descritto usando i modi normali di oscillazione.

Se abbiamo una mole di sostanza, abbiamo $3N$ modi di oscillazione, e nelle coordinate normali le equazioni del moto si separano.

Abbiamo quindi $3N$ oscillatori armonici.

A questo punto posso applicare il *teorema di equipartizione dell'energia* al sistema descritto in coordinate normali. In termini di coordinate normali i contributi all'Hamiltoniana sono due contributi quadratici, e quindi il teorema mi dice che l'energia media per componente è $K T$ per ogni grado di libertà del sistema.

Poiché i gradi di libertà sono $3N$, in definitiva l'energia media per componente, anche usando questo modello più sofisticato, mi viene

$$3 N K T.$$

Derivando rispetto alla temperatura e moltiplicando per il numero di Avogadro, abbiamo il calore specifico, che quindi è una costante.

Insomma, classicamente non si riusciva ad ottenere un risultato che desse conto del fatto sperimentale che a basse temperature il calore specifico va a zero.

(B148)

Commento sul fallimento del modello classico

Diamo una 'spiegazione' quantitativa del perché il modello quantistico riesce a tener conto dell'andamento a zero del calore specifico, mentre quello classico no.

Seguendo il teorema di equipartizione dell'energia, il fatto che il calore specifico (e quindi l'energia media per componente) diminuisce al diminuire della temperatura, suggerisce il fatto che il sistema, al diminuire della temperatura, perde gradi di libertà.

La spiegazione sta nel fatto che quantisticamente i livelli energetici sono quantizzati (appunto) cioè sono discreti.

Mano a mano che la temperatura diminuisce, i livelli più alti sono sempre meno accessibili al sistema. In altre parole i livelli più alti tendono ad essere meno popolati, e dunque, facendo la media (pesata) dell'energia per componente, il 'peso' dei livelli più alti diventa sempre più piccolo. Possiamo dire che diminuiscono i livelli disponibili (cioè i livelli alti diventano proprio inaccessibili). Qualunque modello classico non può tenere conto di questo, in quanto i livelli variano con continuità.

Poiché i livelli energetici classici variano con continuità, ho sempre un numero uguale (infinito) di livelli accessibili e quindi popolati su cui calcolare la media, anche se quelli più alti non lo sono perché l'energia del sistema 'non li raggiunge' (aggiunta mia).

Ad un certo punto la temperatura può diventare talmente piccola che diventa pressoché nulla la probabilità di avere un atomo nel primo stato eccitato.

Dunque tutti gli atomi stanno nello stato fondamentale.

Allora kT , cioè l'energia media scambiata, è molto più piccola della differenza di energia tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato.

Dunque il numero medio di atomi che passano nel primo stato eccitato è proprio (nullo?).

Quindi il sistema non è più in grado di assorbire calore, perché a quella temperatura, la quantità di calore medio scambiato è insufficiente a far passare gli atomi dallo stato fondamentale al primo stato eccitato, e quindi il calore specifico è nullo.

Allora, che sia corretta o meno la mia osservazione che il numero di livelli nel modello classico è sempre infinita, mentre in quello quantistico no, c'è un'altra peculiarità introdotta dalla quantizzazione, e cioè il fatto che se l'energia del sistema è abbastanza bassa, può diventare (quasi) impossibile salire di livello, e quindi viene 'perso' quel grado di libertà, mentre in un modello classico, potendo variare con continuità l'energia, è sempre possibile salire di livello, per quanto bassa sia l'energia.

Quindi si può dire da un altro punto di vista che l'andamento a zero del calore specifico è una dimostrazione della quantizzazione dei livelli energetici.

Tuttavia vediamo che questo modello è troppo rozzo, e infatti prevede un andamento a zero esponenziale (del calore specifico per la temperatura che va a zero), mentre sperimentalmente si osserva un andamento con legge di (terza) potenza.

Calore specifico di un gas biatomico

Prima di passare ad un modello più sofisticato, utilizziamo questo modello rozzo per trovare il calore specifico di un gas biatomico.

Se la molecola del gas è biatomica, dobbiamo tenere però conto anche dell'energia rotazionale, e questo introduce altri gradi di libertà (interni) al sistema.

Come sarà l'energia media?

Facciamo l'ipotesi che i vari tipi di energia siano 'di tipo additivo'.

In tal caso, data la forma (esponenziale) del 'peso statistico' dei vari livelli (distribuzione di Maxwell-Boltzmann) è possibile fare separatamente i conti per l'energia media.

Infatti, l'espressione dell'energia totale si può scrivere come la somma delle energie dei vari livelli moltiplicati per il peso statistico (e opportunamente 'normalizzata'; questo è 'standard', vedi) :

- calori specifici (isolanti) -

$$E = \frac{N \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}$$

Scriviamo poi separatamente i tre tipi di energia : cinetica di traslazione, cinetica di rotazione e potenziale di oscillatore armonico.

Il prof. parla di ‘gradi di libertà’, infatti l’energia cinetica di traslazione corrisponde al grado di libertà traslatorio, quella cinetica di rotazione corrisponde al grado di libertà rotatorio, e l’energia potenziale armonica corrisponde al grado di libertà oscillatorio.

Inoltre vogliamo scrivere le somme come somme su tre indici, perché poi vogliamo ‘spezzare’ le somme.

$$E = N \frac{\sum_{ijk} \binom{(1)}{i} \binom{(2)}{j} \binom{(3)}{k} e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_i^{(1)} + \epsilon_j^{(2)} + \epsilon_k^{(3)})}}{\sum_{ijk} e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_i^{(1)} + \epsilon_j^{(2)} + \epsilon_k^{(3)})}}$$

Nota

attenzione che quando ho visto questa formula per la prima volta non ero d’accordo. credevo fosse più giusta la formula

$$E = \frac{N \sum_i \binom{(1)}{i} \binom{(2)}{i} \binom{(2)}{i} e^{-\frac{(\epsilon_i^{(1)} + \epsilon_i^{(2)} + \epsilon_i^{(2)})}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{(\epsilon_i^{(1)} + \epsilon_i^{(2)} + \epsilon_i^{(2)})}{kT}}}$$

ma mi sbagliavo!. Infatti bisogna ricordare che la somma è sui livelli energetici, e dunque bisogna considerare tutti i modi possibili in cui si sommano i tre tipi di energia (tutte le terne possibili).

Dunque i tre indici scorrono ognuno sui livelli energetici di ognuno dei tre tipi di energia.

Ricordiamo che la somma che compare al denominatore si chiama funzione di partizione.

A questo punto vogliamo ‘spezzare’ le somme :

$$E = N \frac{\sum_{ijk} \binom{(1)}{i} e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_i^{(1)} + \epsilon_j^{(2)} + \epsilon_k^{(3)})} + \sum_{ijk} \binom{(2)}{j} e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_i^{(1)} + \epsilon_j^{(2)} + \epsilon_k^{(3)})} + \sum_{ijk} \binom{(3)}{k} e^{-\frac{1}{kT} (\epsilon_i^{(1)} + \epsilon_j^{(2)} + \epsilon_k^{(3)})}}{\sum_{ijk} e^{-\frac{\epsilon_i^{(1)}}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_j^{(2)}}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_k^{(3)}}{kT}}}}$$

$$= N \frac{\sum_{ijk} \binom{(1)}{i} e^{-\frac{\epsilon_i^{(1)}}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_j^{(2)}}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_k^{(3)}}{kT}} + \sum_{ijk} \binom{(2)}{j} e^{-\frac{\epsilon_i^{(1)}}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_j^{(2)}}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_k^{(3)}}{kT}} + \sum_{ijk} \binom{(3)}{k} e^{-\frac{\epsilon_i^{(1)}}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_j^{(2)}}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_k^{(3)}}{kT}}}}{\sum_{ijk} e^{-\frac{\epsilon_i^{(1)}}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_j^{(2)}}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_k^{(3)}}{kT}}}}$$

- calori specifici (isolanti) -

$$= N \left(\frac{j \quad k \quad i \quad i \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} e^{-\frac{(2)}{KT}} e^{-\frac{(3)}{KT}}}{i \quad j \quad k \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} e^{-\frac{(2)}{KT}} e^{-\frac{(3)}{KT}}} + \frac{k \quad i \quad j \quad j \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} e^{-\frac{(2)}{KT}} e^{-\frac{(3)}{KT}}}{i \quad j \quad k \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} e^{-\frac{(2)}{KT}} e^{-\frac{(3)}{KT}}} + \frac{i \quad j \quad k \quad k \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} e^{-\frac{(2)}{KT}} e^{-\frac{(3)}{KT}}}{i \quad j \quad k \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} e^{-\frac{(2)}{KT}} e^{-\frac{(3)}{KT}}} \right) =$$

adesso possiamo portare fuori da ogni somma i termini con indice diverso da quello su cui si somma :

$$= N \left(\frac{i \quad i \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} \quad j \quad e^{-\frac{(2)}{KT}} \quad k \quad e^{-\frac{(3)}{KT}} + j \quad j \quad e^{-\frac{(2)}{KT}} \quad i \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} \quad k \quad e^{-\frac{(3)}{KT}}}{i \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} \quad j \quad e^{-\frac{(2)}{KT}} \quad k \quad e^{-\frac{(3)}{KT}}} + \frac{k \quad k \quad e^{-\frac{(3)}{KT}} \quad i \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} \quad j \quad e^{-\frac{(2)}{KT}}}{i \quad j \quad k \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} e^{-\frac{(2)}{KT}} e^{-\frac{(3)}{KT}}} \right) =$$

$$= N \frac{i \quad i \quad e^{-\frac{(1)}{KT}} \quad Z^{(2)} \quad Z^{(3)} + j \quad j \quad e^{-\frac{(2)}{KT}} \quad Z^{(1)} \quad Z^{(3)} + k \quad k \quad e^{-\frac{(3)}{KT}} \quad Z^{(1)} \quad Z^{(2)}}{Z^{(1)} \quad Z^{(2)} \quad Z^{(3)}} =$$

$$= N \left(\frac{i \quad i \quad e^{-\frac{(1)}{KT}}}{Z^{(1)}} + \frac{j \quad j \quad e^{-\frac{(2)}{KT}}}{Z^{(2)}} + \frac{k \quad k \quad e^{-\frac{(3)}{KT}}}{Z^{(3)}} \right) =$$

$$= \frac{N \quad i \quad i \quad e^{-\frac{(1)}{KT}}}{i \quad e^{-\frac{(1)}{KT}}} + \frac{N \quad j \quad j \quad e^{-\frac{(2)}{KT}}}{j \quad e^{-\frac{(2)}{KT}}} + \frac{N \quad k \quad k \quad e^{-\frac{(3)}{KT}}}{k \quad e^{-\frac{(3)}{KT}}}.$$

A questo punto possiamo fare dei discorsi del tutto separati, e parlare di energia media di oscillazione (che comprende anche quella cinetica di traslazione, riproducendo il modello di gas monoatomico (vedi)) ed energia media di rotazione.

Dall'energia media, derivando rispetto alla temperatura e moltiplicando per il numero di Avogadro, otteniamo i calori specifici molari a volume costante, che saranno 'vibrazionale' e 'rotazionale'.

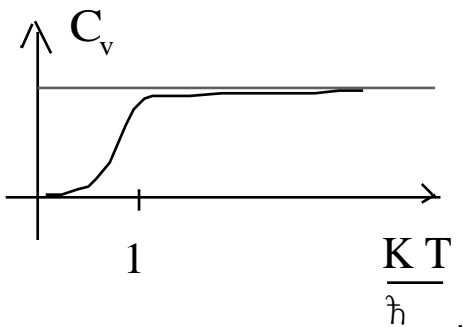
Calore specifico vibrazionale

Per il calore specifico vibrazionale, i conti sono identici a quelli sviluppati per il gas monoatomico (vedi) (ma io ho il dubbio che qui si riferisca al modello di Einstein per i solidi isolanti, più che al gas monoatomico...), e cioè

$$C_{\text{vib}} = R \left(\frac{\hbar}{K T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar}{K T}}}{\left(e^{\frac{\hbar}{K T}} - 1 \right)^2}.$$

Come abbiamo avuto modo di vedere quando abbiamo studiato i solidi (anche qui il prof dice “gas monoatomico”... mah?), questo calore specifico tende a R per $T \rightarrow \infty$ e a zero per $T \rightarrow 0$.

In particolare vediamo come il ‘ginocchio’, cioè il discostamento dal valore asintotico R , compare quando $K T$ diventa dell’ordine di \hbar :



Facendo due conti, poiché le frequenze di vibrazione degli atomi sono tali che $\hbar \approx 1/40 \text{ eV}$, questo succede per $K T \approx 300^\circ \text{K}$.

Questo è in linea con il commento che abbiamo fatto quando abbiamo notato che il modello classico non riusciva a dare conto dell’andamento a zero del calore specifico, mentre quello quantistico sì.

Calore specifico rotazionale

I livelli energetici di rotazione sono

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2 I} j(j+1)$$

che sono gli autovalori dell’energia dell’operatore di momento angolare (modulo quadro).

Si tratta di autovalori degeneri, con degenerazione

$$g_j = 2 j + 1$$

(degenerazione degli autostati di J^2).

Nel calcolare l’energia totale, e dunque l’energia media per componente, bisogna tener conto di questa degenerazione, come osservato a suo tempo (vedi).

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

si ha

$$E_j = B j(j+1).$$

Tenendo conto di questa espressione dei livelli energetici, e della loro degenerazione l'energia media è

$$\text{rot} = \frac{\sum_j (2j+1) B j(j+1) e^{-\frac{Bj(j+1)}{KT}}}{\sum_j (2j+1) e^{-\frac{Bj(j+1)}{KT}}}.$$

Queste sommatorie sono un po' 'difficili', e quindi studiamone il comportamento al limite.

a) Limite ad alte temperature

Per T tale che $KT \gg B$ si ha che per ogni incremento di un unità dell'indice j , l'argomento dell'esponenziale cambia di pochissimo.

Allora possiamo sostituire le somme con degli integrali.

Inoltre (non ho capito bene per quale motivo) trascuriamo il '+1' affianco a j :

$$\text{rot} = \frac{2B \int_0^\infty j^3 e^{-\frac{Bj^2}{KT}} dj}{2 \int_0^\infty j e^{-\frac{Bj^2}{KT}} dj}.$$

Gli integrali si possono calcolare facilmente, perché sono integrali immediati :

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^3 e^{-kx^2} dx &= \int_0^\infty \left(-\frac{\partial}{\partial k} x e^{-kx^2} \right) dx = -\frac{\partial}{\partial k} \int_0^\infty x e^{-kx^2} dx = \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{1}{2k} [e^{-kx^2}]_0^\infty \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{1}{2k} [0 - 1] \right) = \frac{\partial}{\partial k} (-2k)^{-1} = -2 \frac{\partial}{\partial k} k^{-1} = \frac{2}{k^2} \end{aligned}$$

$$\int_0^\infty x e^{-kx^2} dx = \left[-\frac{1}{2k} e^{-kx^2} \right]_0^\infty = \left[0 + \frac{1}{2k} \right] = \frac{1}{2k}.$$

Notare che c'è una differenza con gli integrali gaussiani perché qui l'integrazione è tra zero e ∞ .

Allora l'energia media per particella in questo limite è :

- calori specifici (isolanti) -

$$c_{\text{rot}} = \frac{B \int_0^{\infty} j^3 e^{-\frac{Bj^2}{KT}} dj}{\int_0^{\infty} j e^{-\frac{Bj^2}{KT}} dj} = B 2 \left(\frac{KT}{B} \right)^2 \frac{B}{2KT} = B \frac{KT}{B} = KT,$$

e quindi il calore specifico è

$$C_{\text{rot}} = \mathcal{N} \frac{\partial}{\partial T} c_{\text{rot}} = \mathcal{N} K = R.$$

Dunque anche stavolta nel limite ad alte temperature ritroviamo il risultato classico.

Il caso classico è proprio questo se applichiamo il teorema di equipartizione dell'energia.

Infatti in questo caso, essendo la molecola biatomica, e quindi a simmetria cilindrica, dobbiamo considerare (solo) due termini di energia cinetica di rotazione (attorno a due assi perpendicolari all'asse molecolare).

In questo caso il teorema prevede proprio un'energia media di $KT/2 + KT/2 = KT$.

Notiamo che è stato determinante tenere conto della molteplicità degli autostati di rotatore rigido.

Come già detto in precedenza, la molteplicità (o degenerazione) dei livelli energetici è l'equivalente per casi di spettro discreto della densità degli stati in energia, vista per esempio per il gas perfetto (vedi).

b) Limite a basse temperature

Per temperature basse, tali che $KT \ll B$ dobbiamo per forza usare le sommatorie.

Cominciamo a scrivere i primi termini di entrambe le somme

$$c_{\text{rot}} = \frac{\sum_j (2j+1) B j(j+1) e^{-\frac{Bj(j+1)}{KT}}}{\sum_j (2j+1) e^{-\frac{Bj(j+1)}{KT}}} = \frac{B \left(6 e^{-\frac{2B}{KT}} + 30 e^{-\frac{6B}{KT}} + \dots \right)}{1 + 3 e^{-\frac{2B}{KT}} + 5 e^{-\frac{6B}{KT}} + \dots}$$

a questo punto possiamo moltiplicare numeratore e denominatore per $e^{-2B/KT}$:

$$= \frac{B \left(6 + 30 e^{-\frac{4B}{KT}} + \dots \right)}{e^{\frac{2B}{KT}} + 3 + 5 e^{-\frac{4B}{KT}} + \dots}$$

Gli altri termini avranno tutti un esponenziale con argomento negativo.

Nel limite a bassa temperatura, dunque, il primo termine del denominatore è l'unico che cresce, mentre tutti gli altri vanno a zero tranne il primo del numeratore e il secondo del denominatore che rimangono costanti.

Dunque posso trascurare gli altri termini, e approssimare con:

$$C_{\text{rot}} = 6 B e^{-\frac{2 B}{K T}}$$

da cui il calore specifico molare a volume costante, relativo all'energia rotazionale è :

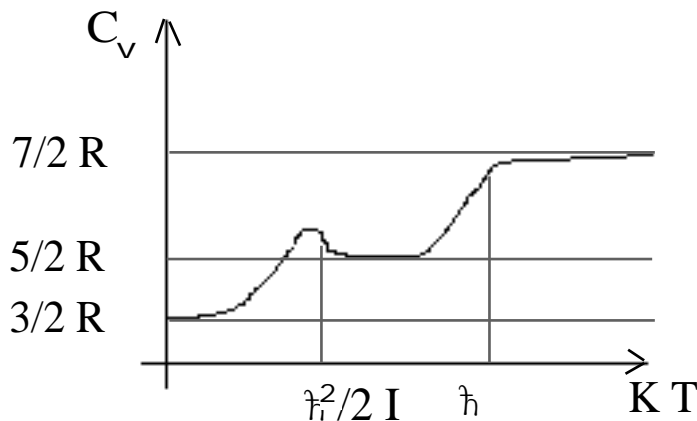
$$C_{\text{rot}} = \mathcal{N} \frac{\partial}{\partial T} C_{\text{rot}} = \mathcal{N} \frac{\partial}{\partial T} \left(6 B e^{-\frac{2 B}{K T}} \right) = 6 \mathcal{N} B e^{-\frac{2 B}{K T}} \left(\frac{2 B}{K T^2} \right) = 6 R \left(\frac{2 B}{K T} \right)^2 e^{-\frac{2 B}{K T}}.$$

Con un ragionamento analogo a quello fatto per l'energia vibrazionale, notiamo che il valore di $K T$ per cui il calore specifico si comincia a discostare dal valore asintotico (ginocchio) è circa $B = \hbar^2/2 I$.

Per avere un quadro generale, dovremmo valutare l'andamento a temperature intermedie tra i due limiti qui considerati.

Sommerfeld ne da una valutazione numerica.

Mettendo insieme i vari risultati, ricordando che abbiamo supposto che le energia si sommano, e ricordando che il ginocchio per il calore specifico di vibrazione si ha per valori più alti di $K T$, e cioè per $K T \gg \hbar$, si ha il seguente grafico :



Notiamo che le due temperature a cui si hanno i 'ginocchi' differiscono per un fattore 100, che è il fattore per cui differiscono le energie rotazionali e vibrazionali delle molecole.

Il valore asintotico per basse temperature di $3/2 R$ è quello dovuto all'energia cinetica traslazionale, che è lo stesso a qualunque temperatura.

Per capacitarsi di questo valore basta pensare al teorema di equipartizione dell'energia : l'energia media per particella è $1/2 K T$ per ogni grado di libertà, e poichè quelli traslazionali ne sono tre, viene $3/2 K T$. Derivando rispetto a T e moltiplicando per il n° di Avogadro \mathcal{N} otteniamo il suddetto valore asintotico.

Commenti

- La descrizione di questo modello non deve essere presa per buona a temperature troppo basse o troppo alte.

Infatti questo modello presuppone che il sistema si mantenga sempre allo stato gassoso, mentre in realtà non è mai così.

Andando a zero la temperatura, il gas diventa liquido e poi solido, e abbiamo visto che il calore specifico dei solidi va a zero con la temperatura.

(?) Qui poi il prof fa un commento che non ho capito bene, riguardo al fatto che il terzo principio della termodinamica ha come conseguenza che i calori specifici dovrebbero andare a zero per la temperatura che tende a zero.

Viceversa, per temperature molto alte l'energia scambiata diventa dell'ordine di grandezza dell'energia di legame degli elettroni, e quindi il gas comincia ad ionizzarsi, diventando un plasma, e il modello dovrebbe essere un altro, che tenga conto delle interazioni elettrostatiche.

• Altra questione. Il prof ribadisce qual'è il motivo per cui il modello classico non riesce a descrivere il 'ginocchio'.

Un modello classico che descriva il gas biatomico ha un'Hamiltoniana che descrive la singola molecola che ha 7 termini quadratici (se ho capito bene sono i 6 cinetici dei due atomi più quello potenziale di legame, ma non sono sicuro : potrebbero essere tre cinetici del CM, due rotazionali (solo due per via della simmetria cilindrica) e però poi non mi trovo perché ce ne ho solo un'altro vibrazionale e quindi me ne manca uno...).

Dunque il teorema di equipartizione dell'energia prevede un calore specifico di $7/2 R$.

Il modello classico non prevede nessun motivo per cui al diminuire della temperatura questi gradi di libertà dovrebbero diminuire.

Il modello quantistico prevede appunto livelli di energia discreti, e questo comporta due fatti.

In entrambi i casi al diminuire dell'energia del sistema, gli stati ad energia più alta sono sempre meno popolati.

Tuttavia nel caso classico i livelli disponibili sono sempre infiniti, perché l'energia varia con continuità (questa cosa il prof. non l'ha mai detta esplicitamente, e quindi potrebbe anche non essere pertinente).

Quindi questo, in termini di equipartizione dell'energia, suggerisce una sorta di 'diminuzione' di peso statistico del grado di libertà (possiamo pensare di stare a cavallo di kT e quindi stanno diminuendo i livelli del 'grado di libertà rotazionale'.

Secondo fatto, quando l'energia del sistema diventa minore del primo livello energetico di quel 'grado di libertà' (nell'esempio, il livello fondamentale di rotatore rigido), non è più possibile avere salti di livello vibrazionale, ed è come se quel grado di libertà venisse meno (si 'congelasse').

Invece, in un modello classico, poiché il livello energetico minimo è sempre 'nullo', e poi varia con continuità, anche se l'energia è bassissima, posso sempre farla variare (ad esempio aumentando la velocità angolare di rotazione, che può assumere qualunque valore, e/o passare da zero a qualunque valore, anche piccolo).

Allora concludiamo che il comportamento del calore specifico è una dimostrazione della quantizzazione dei livelli energetici, e il loro studio ci dà informazione sulla struttura di questi livelli.

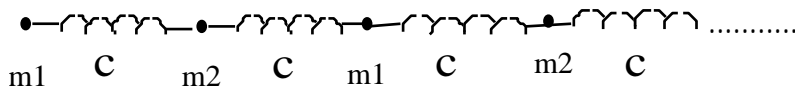
• Modello di Debye

Vogliamo utilizzare un modello (quantistico) più sofisticato per descrivere i solidi isolanti, sempre al fine di calcolarne il calore specifico.

Cominciamo con un modello unidimensionale, per poi estendere i risultati anche a tre dimensioni.

Il modello è quello che abbiamo utilizzato per studiare la struttura dei solidi, e consiste in una catena lineare di atomi (ioni uguali) in un 'reticolo lineare', cioè una catena, di passo costante pari ad a .

Questi atomi hanno tra loro un'interazione di tipo elastico, ognuna con la stessa costante elastica C :



Utilizzando l'apparato teorico dello studio dei solidi, consideriamo la relazione di dispersione che abbiamo trovato a suo tempo :

$$= 2 \sqrt{\frac{c}{M}} \left| \sin \frac{k a}{2} \right|$$

The graph shows the dispersion relation on a coordinate system. The vertical axis represents frequency or energy, and the horizontal axis is labeled \vec{k} . The curve is a periodic absolute sine wave, $\omega = 2 \sqrt{\frac{c}{M}} \left| \sin \frac{k a}{2} \right|$, with a central minimum at $k=0$ and vertical asymptotes at $k = \pm \pi/a$.

usiamo per le autofunzioni la forma 'tipo Bloch' (alternativamente possiamo dire che assumiamo l'ipotesi di piccole oscillazioni armoniche, da cui la forma delle autofunzioni) :

$$u_s = u_0 e^{i(k s a - t)}$$

Se utilizziamo condizioni al contorno periodiche (di Born - von Karman), i valori di \vec{k} possibili per il sistema sono :

$$k_s = \frac{2\pi}{N a} s \quad \text{con } -N/2 < s < N/2,$$

(valori permessi di \vec{k})

e quindi sono un numero di valori possibili pari al numero di atomi nel reticolo.

I fononi

Per applicare la meccanica statistica a questo modello possiamo dunque descrivere le vibrazioni del reticolo in termini di **fononi**.

Abbiamo visto come i fononi si possono infatti in certe circostanze interpretare come particelle che si propagano nel reticolo con una certa velocità (velocità di gruppo), dalla quale si può poi passare a definire il 'quasi-momento', che vale $\hbar \vec{k}$, e che trasportano una certa energia che vale $\hbar \omega(\vec{k})$.

Bisogna tenere conto del fatto che queste 'quasi-particelle' possono essere create o distrutte.

Un gran numero di fenomeni fisici, e in particolare di comportamenti dei solidi, possono essere descritti trattando i fononi come particelle.

L'origine del nome viene dal fatto che possono essere considerati come i quanti delle vibrazioni, così come i fotoni sono i quanti del campo elettromagnetico.

I fononi devono essere trattati come **bosoni**, in quanto il loro spin è nullo.

Dunque per il teorema di spin-statistica, possono condividere lo stesso stato, e quindi seguono la statistica di Bose-Einstein.

Il modello di Einstein è facilmente recuperabile utilizzando i fononi, come quanti delle vibrazioni reticolari.

Calore specifico dei solidi isolanti col modello di Debye

Per calcolare il calore specifico calcoliamo l'energia media per particella utilizzando la distribuzione di Bose-Einstein, e poi deriviamo rispetto alla temperatura e moltiplichiamo per il n° di Avogadro.

La statistica di Bose-Einstein è descritta dalla seguente distribuzione di numeri di occupazione

$$N = \frac{1}{e^{E} - 1}.$$

In generale, imponendo le due condizioni sul numero totale di particelle e l'energia totale, è possibile esprimere i due parametri e e μ in termini di parametri macroscopici. In questo modo si arriva ad assegnare a e l'espressione $e = -1/K T$, mentre ad μ l'espressione $\mu = e^{-\mu}$ dove μ è il potenziale chimico.

Dunque la distribuzione di Bose-Einstein assume la forma

$$N = \frac{1}{e^{\frac{(E-\mu)}{KT}} - 1}.$$

Tuttavia nel nostro caso la condizione sulla conservazione del numero totale di componenti del sistema (fononi) non è valida, in quanto i fononi possono essere creati e distrutti, e dunque il loro numero totale non è una costante.

Quindi non dobbiamo tenere conto del parametro μ (potenziale chimico).

In altri termini non è possibile 'normalizzare' la distribuzione dei fononi.

Abbiamo detto che l'energia di un fonone è $\hbar \omega(\mathbf{k})$, dunque abbiamo i cosiddetti 'livelli di banda', cioè i livelli che può assumere quest'energia, determinati dai valori di \mathbf{k}_s (e quindi di $\omega(\mathbf{k}_s)$) permessi dalle condizioni al contorno.

In definitiva la distribuzione dei fononi nei livelli, cioè il peso statistico di ogni livello energetico $\hbar \omega(\mathbf{k}_s)$ (il prof, più avanti, dirà 'numero medio per modo') è

$$N = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{KT}} - 1} \quad (\text{peso statistico dei livelli energetici}).$$

Tuttavia non siamo ancora pronti a scrivere l'energia totale, perché dobbiamo tenere conto di una sorta di *degenerazione* di questi livelli energetici.

Infatti ci possono essere più modi di oscillazione che hanno la stessa frequenza, e quindi la stessa energia. Questo è precisa espressione del comportamento bosonico (e non fermionico) dei fononi!

Dobbiamo dunque considerare una certa funzione di distribuzione

$$\mathcal{D}(\omega) \quad (\text{distribuzione dei fononi in frequenza})$$

che esprime il numero di modi di oscillazione (fononi) con frequenza compresa tra ω e $\omega + d\omega$.

nota

la funzione \mathcal{D} esprime la distribuzione di modi, mentre la distribuzione di Bose-Einstein esprime la popolazione dei livelli energetici.

Un modo di oscillazione è una ‘possibilità’, un modo possibile, mentre un fonone è una oscillazione ‘reale’ del reticolo.

Dunque la distribuzione di Bose-Einstein dice ad una data temperatura e fissato un determinato livello energetico, qual’è il numero medio di oscillazioni (reali) del reticolo che hanno quell’energia. Poi la \mathcal{D} dice che a quell’energia ci sono disponibili diversi stati per il fonone.

Questa osservazione è sostenuta anche dal fatto (detto più avanti dal prof.) che non è possibile ‘normalizzare’ i fononi, che possono essere ‘creati’ e ‘distrutti’, mentre il numero di modi di oscillazione è sempre pari al numero di atomi del reticolo.

Per ulteriori commenti al riguardo vedi anche la nota all’inizio dello studio delle distribuzioni statistiche (vedi).

Ciò posto, un’espressione dell’energia totale del sistema è :

$$E = \int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega$$

dove ω_{\max} è la frequenza massima posseduta da un fonone del reticolo.

Dunque la questione adesso è trovare $\mathcal{D}(\omega)$.

Innanzitutto, poichè il numero totale di modi di oscillazione è pari al numero N di atomi nel reticolo, deve essere

$$\int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) d\omega = N$$

dove abbiamo esteso l’integrazione all’infinito, intendendo nulla la \mathcal{D} per frequenze maggiori di ω_{\max} .

Commento : confronto col modello di Einstein

In questo formalismo possiamo facilmente esprimere il modello ‘più rozzo’ di Einstein visto prima, quello degli oscillatori armonici tutti con la stessa frequenza.

Infatti basta porre la distribuzione \mathcal{D} pari ad una delta di Dirac centrata su una certa frequenza

$$\mathcal{D}(\omega) = N \left(\frac{\hbar \omega_0}{e^{K T} - 1} \right),$$

in modo da descrivere un modello in cui tutti gli atomi vibrano alla stessa frequenza.

Avendo messo il fattore N abbiamo salvaguardato la richiesta che il numero totale di modi sia pari al numero di atomi nel reticolo.

Usando il linguaggio dei fononi possiamo dire che ci sono N modi di scillazione, tutti con la stessa frequenza.

A questo punto l'energia totale è

$$E = N \frac{\hbar \omega_0}{e^{\frac{\hbar \omega_0}{K T}} - 1}$$

da cui, dividendo per N otteniamo l'energia media per particella, e derivando rispetto a T e moltiplicando per il n° di Avogadro, otteniamo il calore specifico molare previsto dal modello di Einstein (a parte l'energia di punto zero, messa a zero).

Funzione di distribuzione dei modi in frequenza

Per ottenere un'espressione della distribuzione dei modi in frequenza cominciamo col calcolare il numero di modi di oscillazione presenti tra due valori consentiti di k .

Per fare questo consideriamo la 'distanza' tra due valori 'consentiti' di k (vedi), che è

$$k = k_{s+1} - k_s = \frac{2}{N a}.$$

Supponendo poi continui sia n che k , chiamiamo dn il numero di stati compresi tra k e $k+dk$. In tal modo si ha

$$\frac{dn}{dk} = \frac{n}{k} = \frac{1}{k_{s+1} - k_s} = \frac{N a}{2}$$

(distribuzione dei modi rispetto a k)

dove abbiamo usato il fatto che tra due valori consecutivi di k permessi c'è un solo stato ($n=1$).

Questa è la 'densità degli stati nello spazio k ' ossia la densità dei modi di oscillazione rispetto a k .

Passiamo dunque al numero di modi compresi tra k e $k+dk$.

Per fare questo innanzitutto teniamo conto del fatto che la relazione di dispersione è simmetrica, e cioè in corrispondenza di un certo valore della ω ci sono due valori opposti di k .

Allora si ha che

$$\mathcal{D}(\omega) dk = 2 dn$$

cioè il numero di stati compresi tra k e $k+dk$ è il doppio degli stati compresi tra k e $k+dk$.

D'altra parte

$$dn = \frac{dn}{dk} \frac{dk}{d} d$$

e quindi

$$\mathcal{D}(\) d = \frac{N a}{d} \frac{dk}{d} d$$

da cui

$$\mathcal{D}(\) = \frac{N a}{d} \frac{dk}{d}.$$

Siamo dunque passati dalla densità nello spazio \mathbf{k} alla densità nello spazio \mathbf{k} .

A questo punto ci serve l'inversa della funzione di dispersione, di cui poi calcolare la derivata.

Partendo dalla relazione di dispersione

$$= 2 \sqrt{\frac{c}{m}} \left| \sin \frac{k a}{2} \right| = \max \left| \sin \frac{k a}{2} \right|$$

dove abbiamo posto

$$\max = 2 \sqrt{\frac{c}{m}} \quad (\text{espressione di } \max)$$

si ha

$$\frac{\quad}{\max} = \left| \sin \frac{k a}{2} \right|.$$

Se consideriamo solo i \mathbf{k} compresi tra 0 e π/a (valori positivi della prima zona di Brillouin), possiamo togliere il valore assoluto

$$\frac{\quad}{\max} = \sin \frac{k a}{2}$$

$$\arcsin \frac{\quad}{\max} = \frac{k a}{2}$$

- calori specifici (isolanti) -

$$k(\omega) = \frac{2}{a} \arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}}$$

Allora derivando (ricorda che $\frac{d}{dx} \arcsin x = \frac{1}{(1-x^2)^{1/2}}$) si ha

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{2}{a} \frac{1}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{\max}}\right)^2\right]^{1/2}} \frac{1}{\omega_{\max}} = \frac{2}{a} \frac{1}{\left(\frac{\omega^2}{\omega_{\max}^2} - \frac{\omega^2}{\omega_{\max}^2}\right)^{1/2}}$$

Allora in definitiva

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{2N}{a} \frac{1}{\left(\frac{\omega^2}{\omega_{\max}^2} - \frac{\omega^2}{\omega_{\max}^2}\right)^{1/2}}$$

(distribuzione dei modi in frequenza).

Normalizzazione

Se integriamo la funzione di distribuzione $\mathcal{D}(\omega)$ tra zero e ω_{\max} otteniamo N , e quindi è rispettata la condizione che il numero totale di modi di oscillazione sia pari al numero di atomi nel reticolo.

Infatti

$$\begin{aligned} \int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) d\omega &= \frac{2N}{a} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{\left(\frac{\omega^2}{\omega_{\max}^2} - \frac{\omega^2}{\omega_{\max}^2}\right)^{1/2}} d\omega = \\ &= \frac{2N}{a} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_{\max}^2}\right)^{1/2}} \frac{1}{\omega_{\max}} d\omega \end{aligned}$$

Notiamo che in $\omega = \omega_{\max}$ c'è una discontinuità.

Tuttavia osserviamo che l'integrando è la derivata di un arcoseno (l'abbiamo ottenuto proprio derivando un arcoseno) e quindi integrando riporteremo l'arcoseno. In altre parole la discontinuità è integrabile :

$$\int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{2N}{a} \left[\arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}} \right]_0^{\omega_{\max}} = \frac{2N}{a} [\arcsin x]_0^1 = \frac{2N}{a} \left[\frac{\pi}{2} - 0 \right] = N.$$

Questo tipo di singolarità compare ogni volta che la velocità di gruppo va a zero.

Questa singolarità nella fisica dei solidi, si chiama 'singolarità di van Hove'.

Approssimazione di Debye

Ora che ci siamo procurati la $\mathcal{D}(\omega)$ possiamo calcolare esplicitamente l'energia media per particella utilizzando la formula

$$E = \int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} d\omega$$

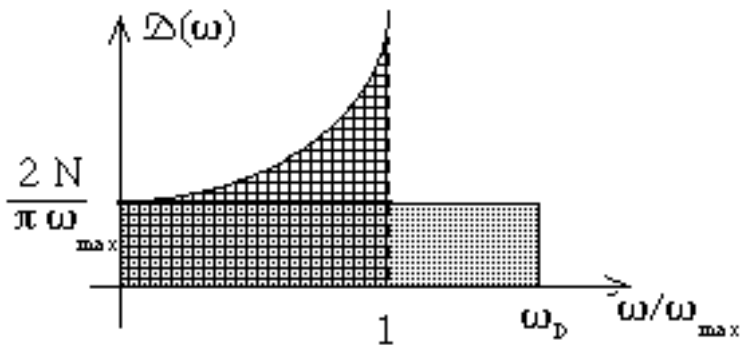
in cui sostituiamo l'espressione di $\mathcal{D}(\omega)$ trovata.

Tuttavia l'integrale che otteniamo è difficile, e quindi conviene utilizzare un'approssimazione.

Notiamo che la $\mathcal{D}(\omega)$, per $\omega = 0$ assume il valore $2N/\omega_{\max}$.

Allora possiamo approssimare $\mathcal{D}(\omega)$ col suo valore nell'origine, a patto di utilizzare come estremo superiore dell'integrazione non ω_{\max} , ma un valore più alto, detto ω_D (di Debye) e tale che sia comunque rispettata la 'normalizzazione', cioè che il numero totale di modi sia sempre pari al numero di atomi nel reticolo.

Possiamo descrivere questa richiesta graficamente :



richiediamo che ω_D sia tale da rendere uguali le due aree.

Imponendo che valga la normalizzazione possiamo calcolare ω_D :

$$\int_0^{\omega_D} \frac{2N}{\omega_{\max}} d\omega = N = \frac{2N}{\omega_{\max}} \omega_D$$

da cui

$$\omega_D = \frac{\omega_{\max}}{2} \quad (\text{espressione di } \omega_D)$$

Calcolo del calore specifico

Finalmente possiamo calcolare l'integrale che esprime l'energia totale, che è :

$$E = \int_0^D \frac{2N}{\max} \frac{\hbar}{e^{\frac{\hbar}{kT}} - 1} d$$

da cui l'energia media per componente è

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = \int_0^D \frac{2}{\max} \frac{\hbar}{e^{\frac{\hbar}{kT}} - 1} d$$

A questo punto non resta che calcolare quest'integrale, ricordando le espressioni di \max (vedi) e di D (vedi), e poi derivare rispetto alla temperatura e moltiplicare per il n° di Avogadro, per ottenere il calore specifico.

[...]

Modello a tre dimensioni

Vediamo come passare ad un modello tridimensionale.

I conti sono analoghi, ma quello che è molto più complicato è la relazione di dispersione.

Infatti a tre dimensioni \mathbf{k} è un vettore tridimensionale, e la prima zona di Brillouin è un poliedro.

Inoltre la $E(\mathbf{k})$ e quindi la $\mathbf{k}(\omega)$ sono molto più complicate del caso a una dimensione che abbiamo visto.

La $\mathbf{k}(\omega)$ più complicata comporta una $\mathbf{k}(\omega)$ più complicata, e in definitiva una $\mathcal{D}(\omega)$ più complicata.

Poiché è così complicata, non studiamo l'estensione a più dimensioni, ma ci limitiamo a studiare l'approssimazione di Debye a tre dimensioni.

Dunque vogliamo calcolare la $\mathcal{D}(\omega)$ solo nell'intorno di $\omega = 0$, e poi fare i conti estendendo questo valore per ogni ω . Dobbiamo però trovare anche la ω_D , cioè l'estremo di integrazione 'modificato', che compensa quest'approssimazione garantendo che il numero totale di modi sia sempre pari a tre volte il numero di atomi nel reticolo (numero di gradi di libertà).

Distribuzione dei modi in frequenza

Per cominciare, dobbiamo calcolare il numero dn di stati il cui $|\vec{k}|$ è compreso tra $|\vec{k}|$ e $|\vec{k}| + d|\vec{k}|$.

Per fare questo, nello spazio dei \mathbf{k} consideriamo uno strato sferico di spessore $d|\vec{k}|$, il cui volume è $4\pi k^2 dk$ (misurato in unità k).

Il numero di stati contenuti in questo volume è $8\pi^3/V$.

Questo si ottiene generalizzando il fatto che ad una dimensione si ha uno stato in un intervallo di k pari a $2\pi/a$, e quindi a tre dimensioni si ha uno stato in un volume di $8\pi^3/a^3$; mentre al posto di Na , che in una dimensione rappresentava la lunghezza del reticolo, usiamo il volume V del reticolo tridimensionale.

(io questa cosa di moltiplicare per il volume non la digerisco. La stessa cosa è capitata per il gas perfetto (vedi)).

Dunque, a questo stadio abbiamo

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{dn}{dk} dk = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2}$$

(distribuzione dei modi rispetto a k (3 dim.))

che però è scritta in funzione di k e non di ω .

Per avere l'espressione in ω abbiamo bisogno della relazione di dispersione, per poi invertirla.

Ma abbiamo detto che a tre dimensioni la relazione di dispersione è una cosa complicata.

Allora possiamo usare l'approssimazione di Debye, e cioè estendiamo a tutti i k la relazione che c'è nei pressi di $k=0$.

Poiché le onde elastiche, nel limite di $k \rightarrow 0$ sono come onde in un continuo, usiamo una relazione di dispersione lineare, cioè

$$\omega = c k$$

dove quindi C rappresenta la velocità di propagazione (velocità del suono nel mezzo).

(infatti ricordiamo che per definizione la derivata della relazione di dispersione, cioè la derivata di ω rispetto a k è la velocità di gruppo (velocità di propagazione)).

Allora

$$k = \frac{\omega}{c} \quad dk = \frac{1}{c} d\omega$$

e quindi

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{V \omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3}$$

Notiamo che nonostante l'approssimazione (di Debye) di usare il valore nell'origine, otteniamo per $\mathcal{D}(\omega)$ non una costante come nel caso unidimensionale, ma una funzione di ω .

A questo punto scriviamo la condizione di 'normalizzazione' (numero totale di modi pari a tre volte il numero di atomi) per ricavare il valore della frequenza di Debye ω_D .

Dobbiamo considerare che le onde elastiche tridimensionali possono avere per ogni frequenza tre polarizzazioni, due trasverse e una longitudinale (nell'ipotesi di reticolo omogeneo).

Dunque

- calori specifici (isolanti) -

$$3 N = 3 \int_0^D \frac{V}{2^2 c^3} d = \frac{3 V}{6^2 c^3} D^3$$

(tra parentesi il prof fa notare che questa è la stessa formula che si ottiene per il numero di modi di oscillazione della radiazione elettromagnetica in una cavità a pareti riflettenti)

Dalla relazione precedente si ha :

$$D = \left(6 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} c.$$

A questo punto siamo in grado di ottenere un'espressione dell'energia totale, da cui calcolare l'energia media per particella e quindi il calore specifico.

$$E = \int_0^D \frac{3 V}{2^2 c^3} \frac{\hbar}{e^{\frac{\hbar}{K T}} - 1} d = \frac{9 \hbar N}{D^3} \int_0^D \frac{d^3}{e^{\frac{\hbar}{K T}} - 1} d =$$

facciamo un cambio di variabile, ponendo

$$x = \frac{\hbar}{K T} \quad d = \frac{K T}{\hbar} dx$$

$$\text{e, posto} \quad T_D \equiv \frac{\hbar D}{K} \text{ (temperatura di Debye)}$$

il limite superiore diventa

$$= D \rightarrow x = \frac{\hbar D}{K T} = \frac{T_D}{T}$$

quindi, tornando all'integrale

$$E = \frac{9 \hbar N}{D^3} \left(\frac{K T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 9 K T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx.$$

A questo punto, essendo l'integrale un pò complicato, studiamo che succede per temperature molto maggiori o molto minori di quella di Debye.

a) Limite ad alte temperature

Per $T \gg T_D$ possiamo sviluppare in serie l'esponenziale al denominatore, e quindi si ha :

- calori specifici (isolanti) -

$$E = 9 N K T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_b/T} \frac{x^3}{1 + x - 1} dx = 9 N K T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \frac{1}{3} [x^3]_0^{T_b/T} = 3 K T.$$

Allora l'energia media per componente è

$$= 3 K T$$

e quindi il calore specifico molare a volume costante è

$$C_V = 3 R \quad (\text{calore specifico}).$$

Questo risultato conferma la legge di Dulong-Petit.

b) Limite a basse temperature

Per $T \ll T_D$ possiamo approssimare il limite superiore dell'integrale con .

Allora

$$= \frac{E}{N} = \frac{9 \hbar}{3 D} \left(\frac{K T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\frac{x^3}{e^x - 1}} dx = 9 K T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{x^3}{e^x - 1}} dx.$$

A questo punto si utilizza il fatto che

$$\sum_{s=1} e^{-s x} = \frac{1}{e^x - 1}$$

e quindi

$$\int_0^{\frac{x^3}{e^x - 1}} dx = \int_0^{\frac{x^3}{e^x - 1}} \sum_{s=1} e^{-s x} dx$$

Poi, supponendo che la convergenza di questa serie sia uniforme, portiamo la serie fuori dal segno di integrale

$$= \sum_{s=1} \int_0^{\frac{x^3}{e^x - 1}} x^3 e^{-s x} dx.$$

Integrando (credo per parti) [...]

$$6 \sum_{s=1} \frac{1}{s^4} = \frac{4}{15}$$

e quindi

$$\frac{E}{N} = 9 K T_D \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \frac{4}{15}$$

da cui, sostituendo il valore di T_D , il calore specifico è

$$C_V = 234 K \left(\frac{T}{T_D} \right)^3.$$

Vediamo che con questo modello più sofisticato otteniamo un andamento a zero del calore specifico a basse temperature che va come la terza potenza della temperatura, cosa che è in buon accordo con i dati sperimentali.

(A353)

Capacità termica della radiazione di corpo nero (cenni)

Sostituendo i fotoni ai fononi avremmo potuto studiare la radiazione di corpo nero.

La differenza è che le onde elettromagnetiche, a differenza di quelle elastiche, possono essere solo trasversali, e quindi devo mettere un fattore 2, e non 3.

(B018)

Manterremo la discussione sul microcanonico, senza l'estensione al canonico e al grancanonico.

Il prof accenna a come si potrebbe fare l'estensione dei risultati ottenuti.

(potenziale chimico)

(B281)