CALORE SPECIFICO DEI SOLIDI

Da teorema equipartizione → legge sperimentale di Dulong-Petit
$C_v \simeq 3R$

Solido → insieme di oscillatori con 6 gdl $\Rightarrow U = \frac{1}{2} kT \cdot 6 \cdot N_A = 3RT$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R$$

Ma sperimentalmente $C_v \to 0 \ (T \to 0) \sim T^3$

MODELLO DI EINSTEIN PER IL CALORE SPECIFICO DEI SOLIDI

Einstein recupera l'ipotesi di Planck sulla quantizzazione dell'energia dell'oscillatore armonico e la applica al calore specifico dei solidi.

Solido: N atomi → moti armonici

Hp:
1) Solido composto da oscillatori (atomi) indipendenti tra di loro
2) le 3 dimensioni sono indipendenti
3) Tutti gli oscillatori hanno la stessa frequenza $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$

costante molla

Ad ogni oscillatore si associa un'energia media in equilibrio termico T

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$ ∀ oscillatore monodimensionale

$U = 3N \cdot \bar{E}$ (N atomi ⇒ 3N oscillatori monodimensionali)

$$\rightarrow U = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad N = N_A \cdot n_{moli} \qquad R = N_A k_B$$

$$C_v = \frac{1}{n_{moli}}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3N_A h\nu \frac{(-e^{h\nu/kT})}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}\left(-\frac{h\nu}{kT^2}\right)\frac{k}{k}$$

$$C_v = 3R = \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

Si può definire $\theta_E = \frac{h\nu}{k}$ → temperatura caratteristica di Einstein

$$C_V = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T}-1)^2}$$

1) LIMITE CLASSICO $T \gg \theta_E$

$$C_V \sim 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{1}{\left(1+\frac{\theta_E}{T}-1\right)^2} \approx 3R \quad \text{(Dulong-Petit)}$$

2) LIMITE QUANTISTICO $T \ll \theta_E$ $\quad C_V \sim 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{-\theta_E/T})^2} \sim 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}$

$C_V \to 0 \quad \sim e^{-\theta_E/T}$ e non come T^3

Quindi il modello di Einstein non è soddisfacente pienamente

MODELLO DEBYE

Il modello di Debye estende l'analogia con la trattazione del corpo nero

↳ Debye considera il solido come un CONTINUO ELASTICO con condizioni al contorno che rendono possibili SOLO certe frequenze come per la cavità del corpo nero

Debye capisce che è possibile propagare in un solido onde dalle onde sonore (basse frequenze) alle alte frequenze

Debye considera i modi vibrazionali del cristallo nel suo insieme

↳ Se gli atomi sono vincolati ai vertici di un reticolo cristallino mediante un potenziale di interazione ⇒ non possono vibrare indip.

Modi collettivi che si propagano → onde sonore nel materiale

1) Le vibrazioni termiche ∼ onde sonore
2) Solido → continuo elastico
3) Esistono modi di vibrazioni

Espandiamo il potenziale di interazione su piccoli spostamenti → armonico

↳ analisi in modi normali ⇒ 3N modi ≠ di oscillazione del solido

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\left(p_i^2 + w_i^2 q_i^2\right) \rightarrow \text{equivalente a } 3N \text{ oscillatori 1D indip}$$

Onda sonora/elastica si propaga in un solido di volume V
se $d \gg a$ (distanza interatomica) il cristallo appare come un continuo all'onda

Considero $V = L^3 \rightarrow$ cavità in cui si instaurano onde elastiche stazionarie

CALCOLO N° DI MODI PER INTERVALLO DI FREQUENZA

$$G(\nu)d\nu = \frac{4\pi}{v^3} V \nu^2 d\nu$$

$v^3 \rightarrow$ velocità di propagazione suono nel mezzo

$$G(\nu)d\nu = 4\pi V\left[\frac{1}{v_e^3} + \frac{2}{v_T^3}\right]\nu^2 d\nu$$

la velocità di propagazione delle onde sonore può essere diversa se sono longitudinali (1 polarizzazione) o trasversali (v_T, 2 polarizzazioni)

Chiamo $\frac{1}{v_e^3} + \frac{1}{v_T^3} = \frac{1}{v_s^3} \rightarrow$ velocità delle onde sonore medie

A differenza della cavità di corpo nero, qui il numero totale di modi è finito perché il numero totale di gradi di libertà è $3N$
Devo quindi limitare le frequenze:

$$\int_0^{\nu_D} G(\nu)d\nu = 3N \iff \exists \text{ frequenza massima} = \text{frequenza di Debye}$$

$$= \int_0^{\nu_D} \frac{4\pi V}{v_s^3}\nu^2 d\nu = \frac{4\pi}{v_s^3}\frac{1}{3}\nu_D^3 = 3N$$

$$\Rightarrow \nu_D^3 = \frac{9N}{4\pi V}v_s^3 = \frac{9}{4\pi} n\, v_s^3$$ con $\frac{n}{N}$ densità di atomi del reticolo $\sim 10^{22}$ atomi/cm^3

Assumo che v_T e v_e siano indipendente da ν (non vero per cristalli reali)
A frequenze basse va bene, ma per frequenze alte la spaziatura atomica è dell'ordine della lunghezza d'onda

CALCOLO ENERGIA TOTALE INTERNA

$$U = \int_0^{\nu_D} \underbrace{G(\nu)}_{\text{numero di modi acustici in } (\nu,\, \nu+d\nu)} \underbrace{\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}}_{\langle E\rangle \ \forall \text{ modo}} d\nu = \frac{4\pi V h}{v_s^3}\int_0^{\nu_D}\frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1}d\nu$$

Pongo $x=\frac{h\nu}{KT}$ $\quad dx=\frac{h}{KT}d\nu$ $\quad \bar{x}=\frac{h\nu_D}{KT}$ $\quad \nu=\frac{KT}{h}\cdot x$

Allora: $$u=\frac{4\pi V h}{v_s^3}\int_0^{\bar x}\left(\frac{KT}{h}\right)^3\frac{x^3}{e^x-1}\left(\frac{KT}{h}\right)dx = \underbrace{\frac{4\pi V h}{v_s^3}}_{\frac{9N}{\nu_D^3}}\left(\frac{KT}{h}\right)^4\int_0^{\bar x}\frac{x^3}{e^x-1}dx$$

$$u= 9N\left(\frac{KT}{h\nu_D}\right)^3 KT\int_0^{\bar x}\frac{x^3}{e^x-1}dx$$

Pongo $\theta_D=\frac{h\nu_D}{K}$ TEMPERATURA CARATTERISTICA DI DEBYE

- $T\gg\theta_D \to x\ll 1$ (limite classico)

$$u\sim 9N\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 KT\int_0^{\theta_D/T}\frac{x^3}{(1+x-1)}dx = 9N\cancel{\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3}KT\,\frac{1}{3}\cancel{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} = 3NKT$$

$$C_V=\frac{1}{n_{mol}}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3N_A K = 3R$$

- $T\ll\theta_D$ $\quad \frac{\theta_D}{T}\to\infty$

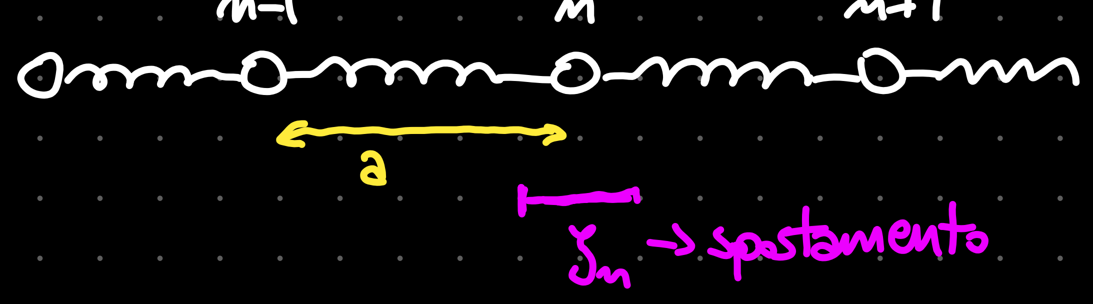
$$u\sim 9N\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 KT\overbrace{\int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}}^{\frac{\pi^4}{15}\text{ come corpo nero}}dx$$

$$u\sim\frac{3}{15}\pi^4 NKT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \Rightarrow C_V=\frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{4\cdot 3}{5}\pi^4 R\frac{T^3}{\theta_D^3}$$

$C_V\to 0 \sim T^3$ come osservato sperimentalmente

Anche modello di Debye ha limitazioni → per alcuni solidi θ_D dipende da T

EFFETTO DISCREPANZA



costante armonica β

punto equilibrio $\Rightarrow x_n = n\cdot a$

Forza su atomo n-esimo $\rightarrow$ $\beta(\xi_{m+1}-\xi_m)$ $\beta(\xi_m-\xi_{m-1})$

EQUAZIONE MOTO $\rightarrow$ $M\frac{d^2}{dt^2}\xi_m$

$$\Rightarrow M\frac{d^2}{dt^2}\xi_m = \beta(\xi_{m+1}-\xi_m)-\beta(\xi_m-\xi_{m-1}) = \beta(\xi_{m+1}+\xi_{m-1}-2\xi_m)$$

Cerco una soluzione del tipo $\xi_m = \xi_0 e^{i(wt+Kx_m)}$
↳ sostituisco nell'equazione

$$-Mw^2\xi_0 e^{i(Kma+wt)} = \beta(\xi_0 e^{i(wt+(m+1)aK)} + e^{i(wt+Ka(m-1))} - 2e^{i(wt+Kna)})$$

$$-Mw^2 = 2\beta(\underbrace{e^{iKa}+e^{-iKa}}_{2\cos(Ka)}-2) = 2\beta(\cos(Ka)-1) = -2\beta(1-\cos(Ka))$$

$$\Rightarrow -Mw^2 = -4\beta\sin^2\left(\frac{Ka}{2}\right) \rightarrow w^2 = \frac{4\beta}{M}\sin^2\left(\frac{Ka}{2}\right)$$

$w = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}\left|\sin\left(\frac{Ka}{2}\right)\right|$ Relazione di dispersione fra la pulsazione e il vettore d'onda

↳ questa equazione fornisce la frequenza "permanente" ? nel cristallo

① $w_{max} \rightarrow \frac{1}{2}Ka = \frac{\pi}{2} \Rightarrow K = \frac{\pi}{a}$

$w_{max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{M}}$ → frequenza massima per onde acustiche in un solido

② $K \simeq 0 \Rightarrow \sin\left(\frac{Ka}{2}\right) \simeq \frac{Ka}{2} \Rightarrow w \simeq \sqrt{\frac{\beta}{M}}Ka$ → RELAZIONE LINEARE alla Debye
↳ $\lambda \rightarrow \infty$

Per una stringa continua $K \sim V \rightarrow w = v_s K$

$K \sim \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{a} \Rightarrow \lambda = 2a$ λ "piccolo" ⇒ modi non si propagano
↳ velocità propagazione nulla

$w = f(x) \rightarrow$ relazione di dispersione $\Rightarrow \sin(wt-Kx) = \sin(f(x)t-Kx)$

$f(x) = w_0 + (K-K_0)w_0' \Rightarrow \sin(wt-Kx) = \sin(w_0t + (K-K_0)tw_0' - Kx + K_0x - K_0x)$

$$= \sin[\overset{\alpha}{(\omega_0 t - k_0 x)} - \overset{\beta}{(k - k_0)(x - \omega_0' t)}] = \sin\alpha \cos\beta - \cos\alpha \sin\beta$$

$$\psi(x,t) = \int dk \left[\sin(\omega_0 t - k_0 x) \cos[(k - k_0)(x - \omega_0' t)] - \cos(\omega_0 t - k_0 x) \sin((k - k_0)(x - \omega_0' t)) \right]$$

$$\psi(x,t) = \underbrace{\sin(\omega_0 t - k_0 x)}_{v = \frac{\omega_0}{k_0}} \int dk \cos((k - k_0)(x - \omega_0' t))$$

$$v_g = \omega_0'$$