

## ENERGIA TOTALE VIBRAZIONALE

**Cristallo all'equilibrio alla temperatura T** → distribuzione statistica di Bose-Einstein determina il numero medio di fononi di energia  $\varepsilon = \hbar\omega_k$  presenti nel cristallo:

$$\bar{N}_\varepsilon(T)d\varepsilon = D(\varepsilon)f(\varepsilon,T)d\varepsilon = \frac{D(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} - 1} d\varepsilon$$

$\bar{N}_\varepsilon$

numero medio di particelle con energia fra  $\varepsilon$  ed  $\varepsilon + d\varepsilon$  per intervallo unitario di energia (a rigore, numero più probabile)

$D(\varepsilon)$

densità degli stati, numero di stati con energia fra  $\varepsilon$  ed  $\varepsilon + d\varepsilon$  per intervallo unitario di energia

$f(\varepsilon,T)$

probabilità di occupazione di uno stato con energia  $\varepsilon$  quando il sistema è all'equilibrio alla temperatura T

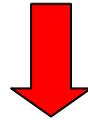
$\mu$

potenziale chimico, specifica variazione in energia dovuta alla variazione del numero di particelle, legato a conservazione del numero di partic. (  $\mu = 0$  )

Che può anche essere espresso in termini di distribuzione sulle frequenze:

$$\bar{N}_\omega(T)d\omega = D(\omega)f(\omega,T)d\omega = \frac{D(\omega)}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} - 1} d\omega$$

**Numero medio di fononi con frequenza fra  $\omega$  e  $\omega+d\omega$  quando il cristallo è all'equilibrio alla temperatura T**



**livello di eccitazione del modo normale per un cristallo a temperatura T**

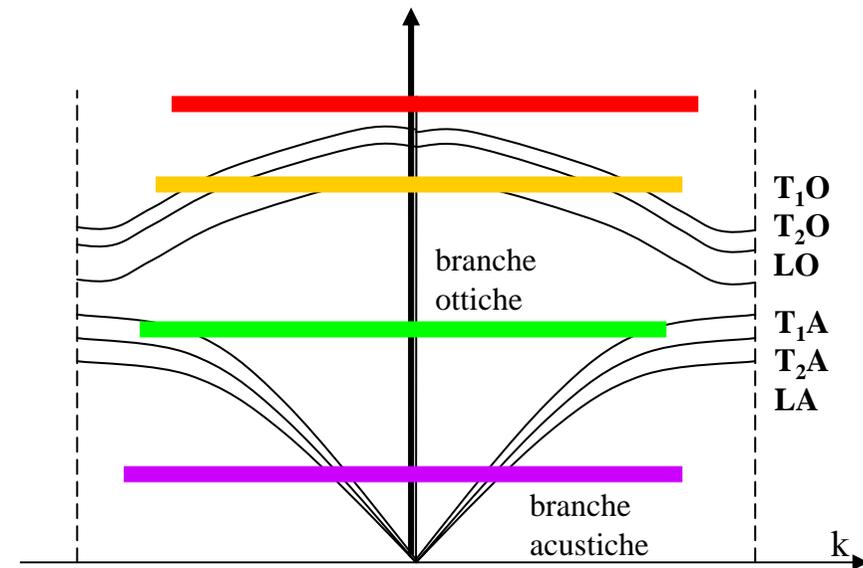
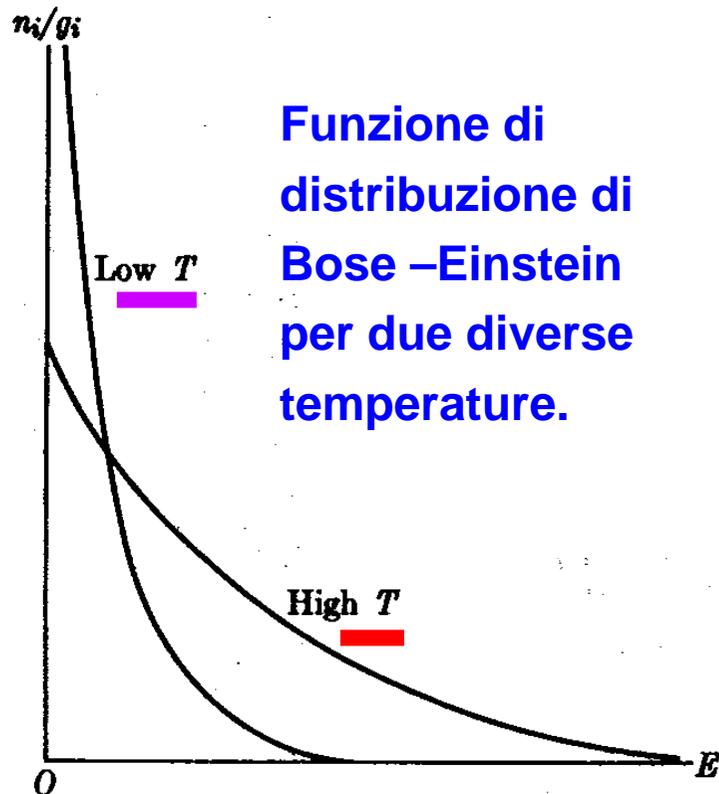
$D(\omega)d\omega$  densità degli stati nello spazio delle frequenze, il numero di modi normali di vibrazione con frequenze comprese fra  $\omega$  e  $\omega+d\omega$

Fononi hanno un ruolo molto importante sulle proprietà di equilibrio dei cristalli, sulle loro proprietà di trasporto elettrico e termico, nonché sulle proprietà ottiche

# Distribuzione di Bose – Einstein (BE)

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} - 1}$$

Per fononi  $\mu = 0$   $\varepsilon = \hbar\omega_k$



Ad alte  $T$  tutti i modi normali sono popolati e gli effetti quantistici legati alla statistica BE diventano trascurabili  $\rightarrow$  comportamento classico

## Proprietà di equilibrio

Consideriamo l'energia interna vibrazionale, il valor medio dell' energia totale vibrazionale:

$$U_{vib}(T) \equiv \overline{E}_{vib}(T) = \overline{\left( n_{\omega} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega} =$$
$$\underbrace{\int d\omega D(\omega) f(\omega, T) \hbar \omega}_{\overline{N}_{\omega}} + \frac{1}{2} \underbrace{\int d\omega D(\omega) \hbar \omega}_{\text{punto zero}} = E_{vib}(T) + E_{vib}^0$$

**In meccanica classica**, per un solido 3D composto da  $N_{at}$  atomi, il teorema di equipartizione dell'energia fornisce:

$$\overline{E}_{clas} = 6N_{at} \left( \frac{1}{2} k_B T \right) = 3N_{at} k_B T$$

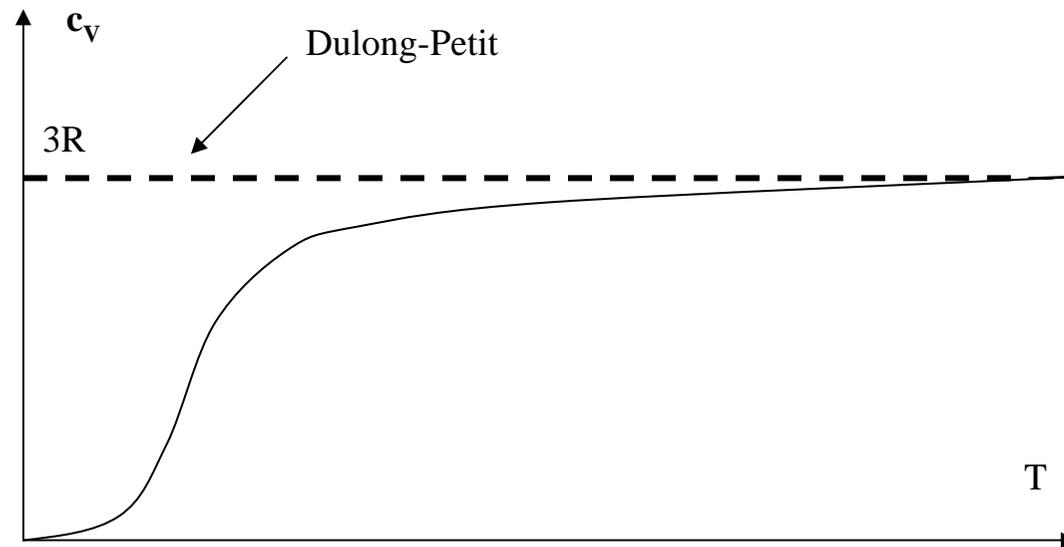
$$c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial \overline{E}_{clas}}{\partial T} \right)_V = 3 \frac{N_{at}}{n} k_B = 3N_A k_B = 3R$$

$$N_A = N_{at} / n$$

$$R = N_A k_B$$

**legge di Dulong-Petit**

Ben soddisfatta ad alte  $T$ , ma fallisce alle basse  $T$ , per le quali gli esperimenti indicano che  $c_V \rightarrow 0$  come una legge a potenza  $c_V \sim T^3$



D'altra parte, il fatto che  $c_V \rightarrow 0$  a basse  $T$  è richiesto anche dal **terzo principio della termodinamica** (Nerst, 1905). Infatti se  $S \rightarrow 0$  per  $T \rightarrow 0$ , allora nello stesso limite:

$$S(T) = \int_0^T \left( \frac{dQ}{T'} \right)_{V,rev} = \int_0^T \frac{1}{T'} \left( \frac{dQ}{dT'} \right)_{V,rev} dT' = \int_0^T \frac{c_V}{T'} dT' \rightarrow 0$$

**Il comportamento a basse  $T$  del calore specifico si può comprendere solo considerando la quantizzazione dell'energia dei modi vibrazionali.**

Riprendiamo in esame l'espressione quantistica dell'energia interna vibrazionale, ossia il valor medio dell'energia totale vibrazionale:

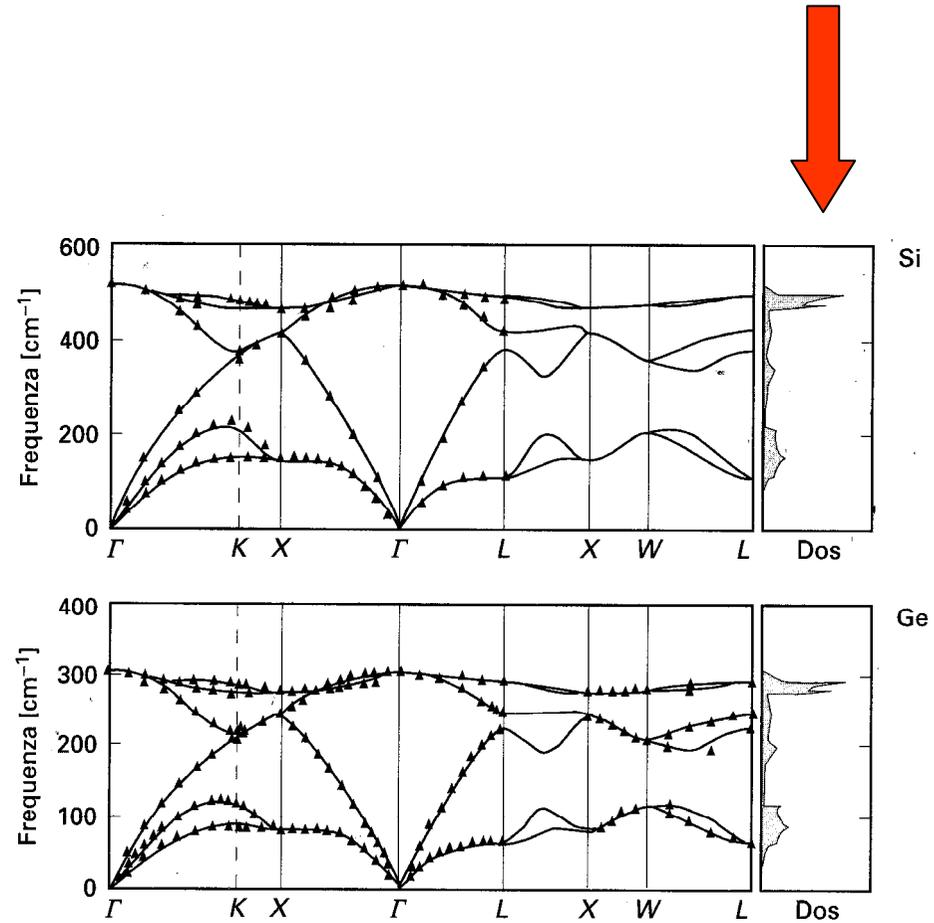
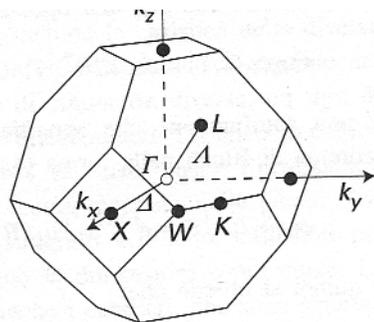
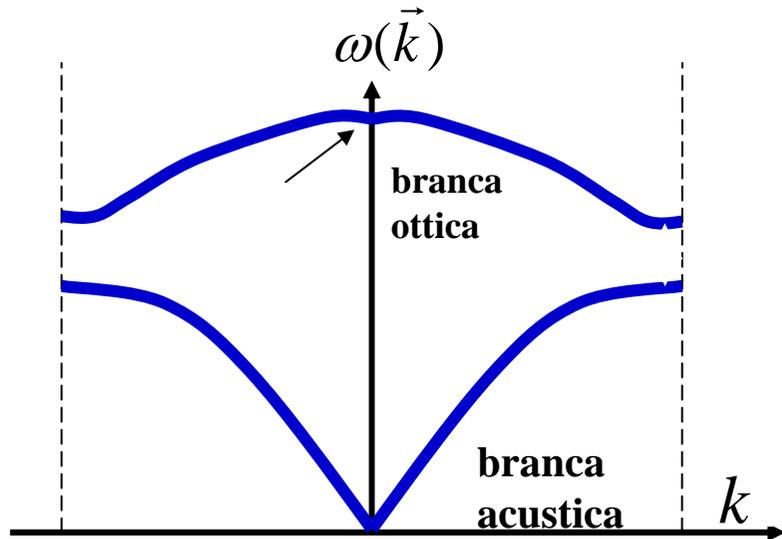
$$U_{vib}(T) \equiv \overline{E_{vib}}(T) = \overline{\left( n_{\omega} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega} =$$
$$\int d\omega D(\omega) f(\omega, T) \hbar \omega + \frac{1}{2} \int d\omega D(\omega) \hbar \omega = E_{vib}(T) + E_{vib}^0$$

Essa fornisce una maniera di calcolare l'espressione quantistica del calore specifico associato alle vibrazioni reticolari:

$$c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial \overline{E_{vib}}}{\partial T} \right)_V$$

Tuttavia per calcolare entrambi,  $\overline{E_{vib}}(T)$  e  $c_V$  devo conoscere  $D(\omega)$

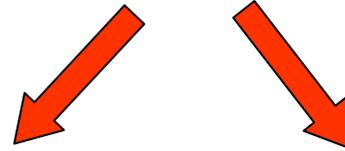
# Conosco $D(\omega)$ ?



**Figura 6.14**

Curve di dispersione dei modi normali di vibrazione e densità degli stati (DOS) di tipici semiconduttori calcolati da P. Giannozzi, S. De Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, Phys. Rev. **B43**, 7231 (1991). I dati sperimentali sono stati misurati da G. Nilsson e G. Nelin (Phys. Rev. **B6**, 3777 (1972) per il Si e Phys. Rev. **B3**, 364 (1971) per il Ge).

Il calcolo di  $D(\omega)$  per quanto possibile è abbastanza complicato e dipendente dal particolare materiale  $\longrightarrow$  Al fine di comprendere alcune proprietà dei cristalli, è conveniente introdurre dei modelli semplificati:



Modello di Einstein

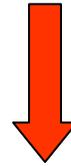
Modello di Debye

## Modello di Einstein

Si assume l'ipotesi semplificatrice che tutti gli atomi del cristallo vibrino con un'unica frequenza  $\bar{\omega}$   $\longrightarrow$  tutti i modi di vibrazione hanno la stessa frequenza

$$D(\omega) = N_{\text{mod}} \delta(\omega - \bar{\omega})$$

$$\bar{E}_{vib}(T) = \int d\omega D(\omega) f(\omega, T) \hbar\omega + \frac{1}{2} \int d\omega D(\omega) \hbar\omega$$



$$D(\omega) = N_{\text{mod}} \delta(\omega - \bar{\omega})$$

$$\bar{E}_{vib}(T) = N_{\text{mod}} \left[ \frac{\hbar\bar{\omega}}{e^{\frac{\hbar\bar{\omega}}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \hbar\bar{\omega} \right] \equiv N_{\text{mod}} \bar{\mathcal{E}}$$

$\bar{\mathcal{E}}$

rappresenta l'energia media da attribuire ad ogni modo vibrazionale

Per cristallo a 3D, composto da  $N$  celle, con  $N_B$  atomi per cella:

$$N_{\text{mod}} = 3NN_B = 3N_{\text{at}}$$

$N_{\text{at}}$  = numero di atomi componenti il cristallo

$$c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial \bar{E}_{vib}}{\partial T} \right)_V = \frac{3N_{at}}{n} \left( \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \right)_V = 3N_A \left( \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \right)_V$$

$N_A$  numero di Avogadro

$$\left( \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \right)_V = \hbar \bar{\omega} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T}} - 1} \right) = -\hbar \bar{\omega} \frac{e^{\frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T}} - 1 \right)^2} \frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B} \left( -\frac{1}{T^2} \right)$$

$$= k_B \left( \frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

$$c_V = 3N_A \left( \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \right)_V = 3 \underbrace{N_A k_B}_R \left( \frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

$$c_V = 3R \left( \frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

**Definisco:**

$$\theta_E \equiv \frac{\hbar \bar{\omega}}{k_B}$$

**Temperatura di Einstein**

$$c_V = 3R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left( e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2} \equiv 3R F_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right)$$

$$F_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right)$$

**Funzione di Einstein, funzione universale**

$$c_V = 3R \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left( e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2} \equiv 3R F_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right)$$

$$x \equiv \frac{\theta_E}{T}$$

per  $x \gg 1$   $F_E(x) \approx \frac{x^2 e^x}{(e^x)^2} = x^2 e^{-x} \rightarrow 0$  per  $x \rightarrow \infty$

per  $x \ll 1$   $F_E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \approx \frac{x^2}{(1 + x - 1)^2} \rightarrow 1$  per  $x \rightarrow 0$

$$F_E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{per } T \gg \theta_E \\ 0 & \text{per } T \ll \theta_E \end{cases}$$



$$c_V \rightarrow 3R$$



$$c_V \rightarrow 0$$

$$c_V \sim e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

**Nonostante una certa discrepanza, il modello di Einstein spiega qualitativamente i dati sperimentali**

**Tale modello fa comprendere in maniera semplice come il fallimento della teoria classica a basse T sia dovuto al fatto che essa non tiene conto di:**

- **Quantizzazione dell'energia dei modi normali di vibrazione**
- **I modi normali non sono equi-popolati ma occupati in base alla statistica di Bose –Einstein**
- **Individua una temperatura  $\theta_E$  che separa due regimi: quello a basse T, ossia  $T \ll \theta_E$  dove le proprietà vibrazionali sono dominate da effetti quantistici e quello ad alte T, ossia  $T > \theta_E$  dove la descrizione classica fornisce un valido schema interpretativo**

# Modello di Debye

Ci limiteremo a introdurre i risultati del modello, per ulteriori approfondimenti vedi: *Solid State Physics*, Ashcroft e Mermin e/o Bassani-Grassano, *Fisica dello Stato Solido*, Boringhieri)

$$c_V = 3RF_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$$

$$F_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^{-3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{3e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx$$

$F_D \equiv$  Funzione di Debye, funzione universale

$$\theta_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

$$\omega_D \equiv v \left[ 6\pi^2 \left( \frac{N_{at}}{V} \right) \right]^{1/3} \equiv vk_D$$

$\theta_D$  Temperatura di Debye

$\omega_D$  Frequenza di Debye  
 $v =$  velocità del suono

$$F_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{per } T \gg \theta_D \\ 0 & \text{per } T \ll \theta_D \end{cases}$$



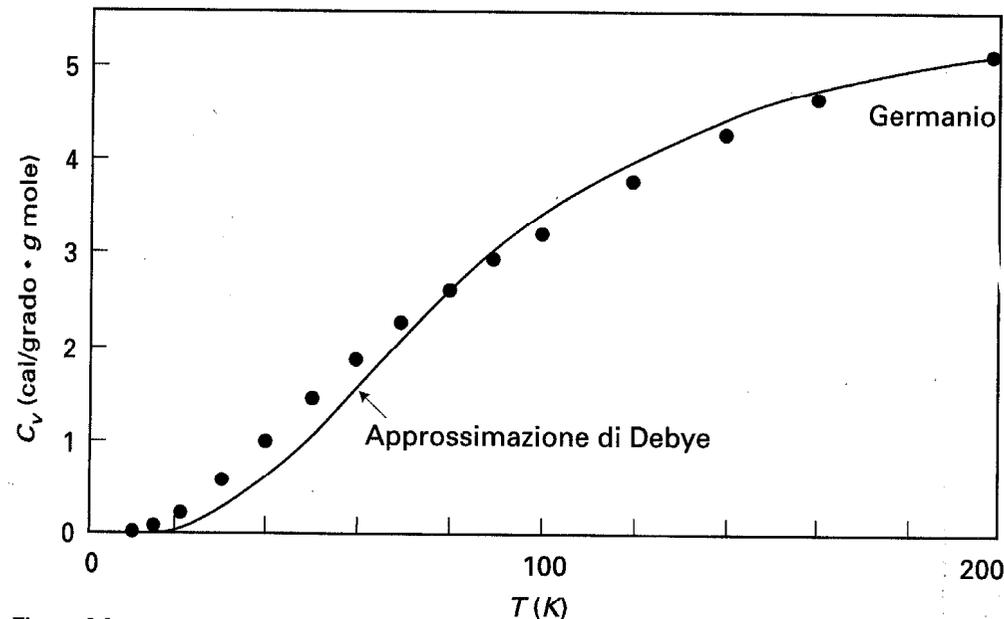
$$c_V \rightarrow 3R$$



$$c_V \sim T^3$$

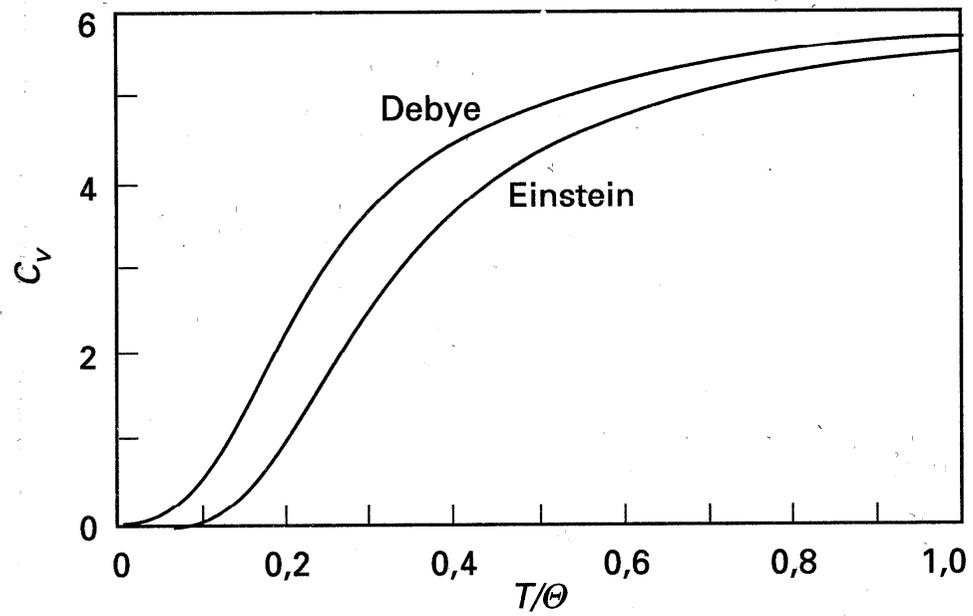
**Il modello di Debye predice correttamente l'andamento a basse T, ossia  $c_V \sim T^3$**

La temperatura di Debye è importante perché al pari di quella di Einstein determina il valore di **temperatura al di sotto del quale dominano gli effetti quantistici**



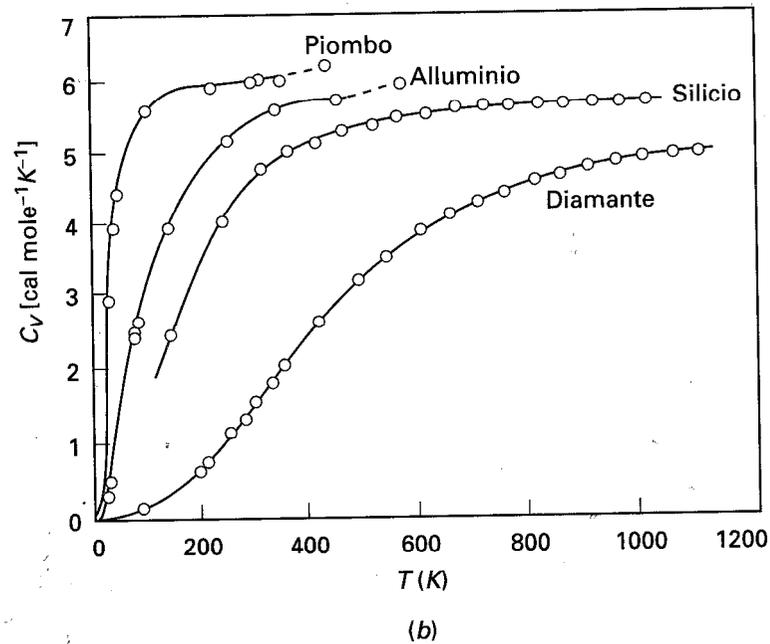
**Figura 8.3**

Calore specifico del germanio. Confronto fra i dati sperimentali. (Da R.W. Hill e D.H. Parkinson, Phil. Mag. **43** 309 (1952)) ed i valori dell'approssimazione di Debye con  $\theta = 360$  K. Notare che con questo valore vengono ben approssimati i dati in una regione ove  $c_V$  è circa la metà del valore di Dulong e Petit. Altri valori di  $\theta$  approssimerebbero meglio i dati sperimentali ad altre temperature, cosicché è usuale riportare i dati sperimentali sui calori specifici mediante il grafico di  $\theta(T)$  anziché di  $c_V(T)$ .



**Figura 8.2**

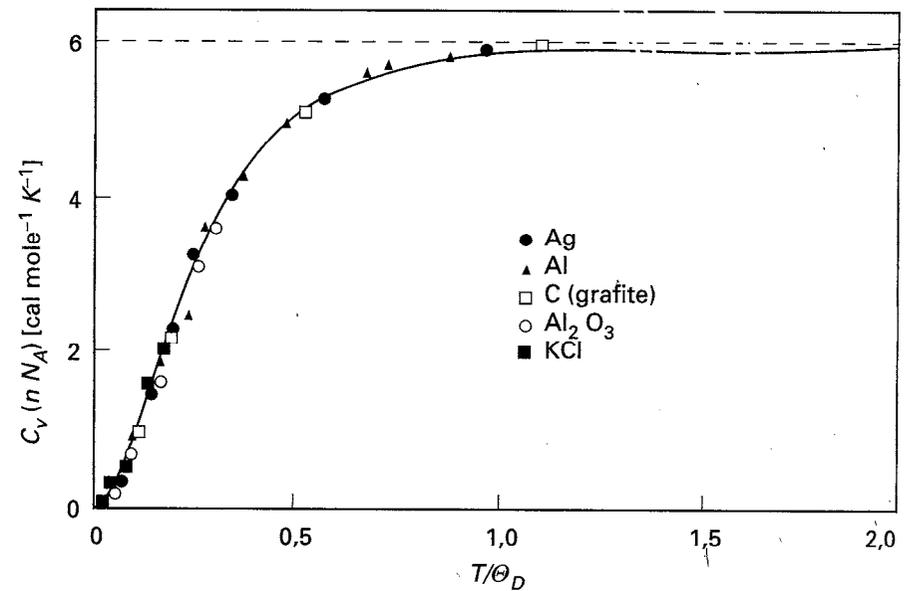
Calore specifico di un solido nelle approssimazioni di Einstein e di Debye. Le funzioni rappresentate dalle equazioni (8.9) e (8.21) sono riportate in funzione di  $T/\theta$ .



**Figura 8.1**  
 (a) Calore specifico molare del germanio in funzione della temperatura da 0, a 300 K. I. Esterman e J.R. Weertman, J. Chem. Phys. **20** 972 (1952). La quantità misurata è il calore specifico a pressione costante,  $C_p$ , ma la differenza fra  $C_p$  e  $C_V$  è piccola e generalmente essere trascurata. (b) Calore specifico molare a volume costante per vari elementi in funzione della temperatura su un intervallo da 0 a 1200 K. Si noti che per Al e Pb si raggiunge il valore classico a temperature più basse che in silicio e diamante. (Da M.K. Richtmyer e E.H. Kennel, *Introduction to Modern Physics*, McGraw-Hill, New York, 1947).

$$C_V = 3R F_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right)$$

## Funzione di Debye: funzione universale



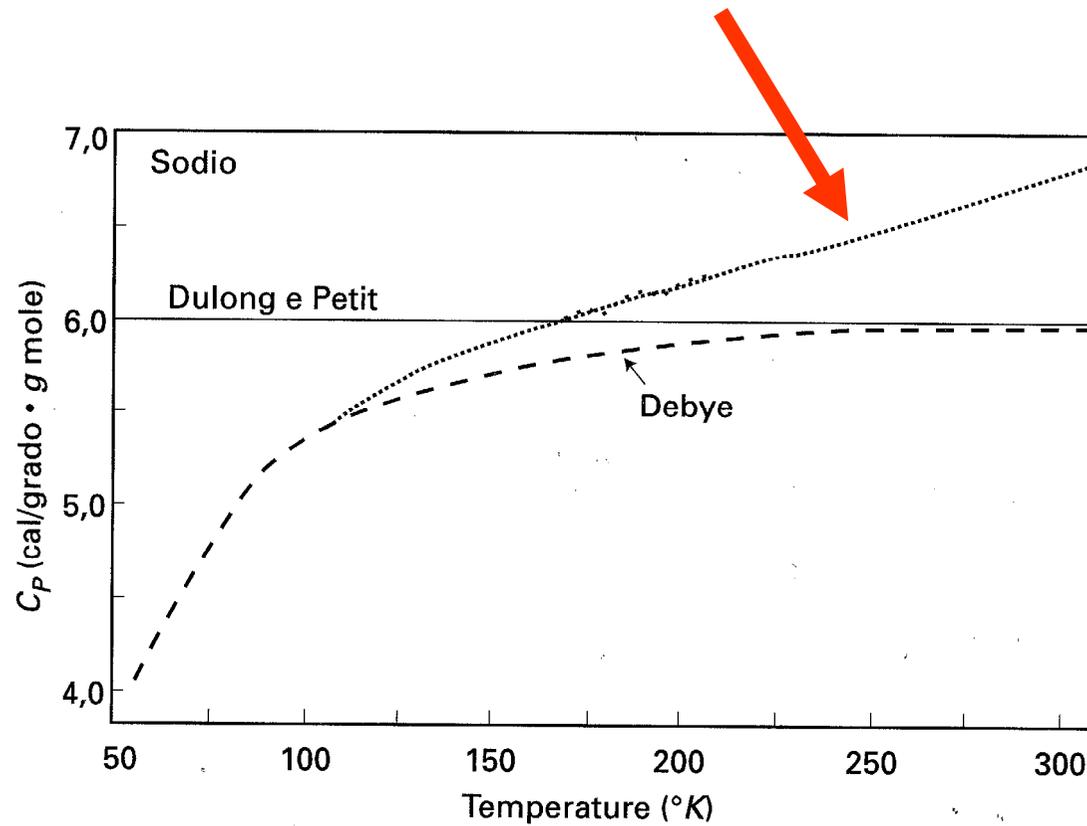
**Figura 8.4**  
 Calori specifici di varie sostanze, per numero di atomi per mole, in funzione di  $T/\theta_D$ , dove  $\theta_D$  è ottenuto adattando al meglio le misure. (Da F. Bassani e G. Grosso, *Enciclopedia delle Scienze Fisiche*, vol. I, Istituto della Enciclopedia Italiana, Roma, 1992).

Table 23.3  
**DEBYE TEMPERATURES FOR SELECTED ELEMENTS<sup>a</sup>**

ELEMENT	$\Theta_D$ (K)	ELEMENT	$\Theta_D$ (K)
Li	400	A	85
Na	150	Ne	63
K	100		
		Cu	315
Be	1000	Ag	215
Mg	318	Au	170
Ca	230		
		Zn	234
B	1250	Cd	120
Al	394	Hg	100
Ga	240		
In	129	Cr	460
Tl	96	Mo	380
		W	310
C (diamond)	1860	Mn	400
Si	625	Fe	420
Ge	360	Co	385
Sn (grey)	260	Ni	375
Sn (white)	170	Pd	275
Pb	88	Pt	230
		La	132
As	285	Gd	152
Sb	200	Pr	74
Bi	120		

<sup>a</sup> The temperatures were determined by fitting the observed specific heats  $c_v$  to the Debye formula (23.26) at the point where  $c_v = 3nk_B/2$ . Source: J. de Launay, *Solid State Physics*, vol. 2, F. Seitz and D. Turnbull, eds., Academic Press, New York, 1956.

## Termini anarmonici e contributo elettronico al calore specifico $\propto T$



**Figura 8.11**

Calore specifico del sodio in funzione della temperatura. (Da T.M. Dauphinee, D.K.C. Mac Donald e H. Preston-Thomas, Proc. Royal Soc. **A221** 267 (1951)). Per confronto sono riportati il valore classico (Dulong e Petit) e quello dell'approssimazione di Debye per oscillatori armonici. Occorre notare che i termini lineari in  $T$  derivano non solo dai termini anarmonici dell'eq. 8.52, ma anche dalla differenza  $C_P - C_V$  che non è trascurabile vicino al punto di fusione ( $T_{\text{fus}}(\text{Na})=371$  K) e dal contributo elettronico al calore specifico (v. eq. 8.84a).