

1 Il problema del corpo nero

1.1 Cosa e' un corpo nero

Un corpo nero e' un contenitore chiuso, ma in equilibrio termico. Per esempio una scatola. Per semplificare la trattazione successiva, considereremo una scatola metallica (così che la temperatura della scatola si possa considerare uniforme e così che la radiazione interna sia schermata da quella esterna) di forma cubica (lato L). All' equilibrio termico, nella scatola sarà presente un campo elettromagnetico che "scambia" energia con gli atomi del metallo a temperatura T . Ricorderete infatti che la temperatura controlla l' energia cinetica degli atomi del metallo, i quali accelerando emettono radiazione elettromagnetica. Un forellino nella scatola consente di studiare la intensità e distribuzione in frequenza della radiazione contenuta nella scatola.

1.2 I risultati sperimentali

Nello studio della radiazione di corpo nero, i risultati accumulatisi a partire dalla fine dell' 800 mostrarono

- Kirchoff (1859): a parità di frequenza e temperatura, materiali diversi si comportano in modo simile. Viene dunque ipotizzato che la radiazione di corpo nero sia una proprietà indipendente dalle proprietà del contenitore, e dunque di interesse generale.
- Stefan (1879): l' integrale della energia emessa scala con la temperatura con la legge

$$\mathcal{U} \sim T^4$$

una legge dunque ben diversa dalla predizione classica, a quei tempi ancora non nota ($\mathcal{U} \sim T$).

- Wien (1894): la distribuzione in frequenza della radiazione ha un massimo (in contrasto con la predizione classica) e la posizione del massimo soddisfa

$$\lambda_{max}T = costante$$

Esperimenti successivi dimostrarono che tale risultato non e' corretto quando λ_{max} e' grande (basse frequenze)

- Rayleigh (1900): calcola la distribuzione aspettata teoricamente sollevando un problema interpretativo che apre le porte alla meccanica quantistica.

1.3 cosa ci aspettiamo utilizzando concetti di fisica classica

Le condizioni al contorno (campo elettrico nullo sulla superficie del metallo) impongono di fatto onde stazionarie, in cui il campo elettrico sia zero (in ogni direzione) sulle facce in 0 ed in L . Questo fa sì che le possibili onde stazionarie siano date da lunghezze d'onda λ che soddisfano la relazione $n\frac{\lambda}{2} = L$ (e quindi $\frac{2\pi}{\lambda}x = \frac{\pi n}{L}x$). Il campo elettrico per uno specifico \vec{k} sarà del tipo

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_{\vec{k}}t}$$

dove $\vec{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$, con n_x, n_y, n_z numeri interi (positivi). Per ogni \vec{k} abbiamo due diverse possibili polarizzazioni ($\epsilon_i, i=1,2$ versori ortogonali a \vec{k}). Una tripletta n_x, n_y, n_z ed un valore di ϵ_i definisce un modo di oscillazione del campo elettromagnetico nella scatola.

In fisica classica, un modo del campo elettrico, in equilibrio termodinamico a temperatura T ha energia pari a $k_B T$ (indipendente da $\omega_{\vec{k}}$). Quindi, tutti i modi hanno in media la stessa energia. Infatti l'energia di un modo può essere scritta come integrale sul volume

$$\mathcal{U} = \int d\tau \left(\frac{\epsilon_0 |E_0|^2}{2} + \frac{|B_0|^2}{2\mu_0} \right)$$

Poiché $E/B = c$ e $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$,

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} L^3 \epsilon_0 |E_0|^2 = \frac{1}{2} L^3 \epsilon_0 (E_R^2 + E_I^2)$$

dove E_R e E_I indicano la parte reale e immaginaria dell'ampiezza del campo.

Troviamo dunque

$$\langle \mathcal{U} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dE_R dE_I \mathcal{U} \exp(-\mathcal{U}/k_B T)}{\int_{-\infty}^{\infty} dE_R dE_I \exp(-\mathcal{U}/k_B T)}$$

per cui

$$\frac{1}{2} L^3 \epsilon_0 (\langle E_R^2 \rangle + \langle E_I^2 \rangle) = \frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2}$$

e

$$\langle \mathcal{U} \rangle = k_B T$$

Supponiamo ora di aprire un forellino nella scatola e misurare la energia della radiazione uscente (che prende il nome di radiazione di corpo nero) e la sua distribuzione in frequenza ω . Ci aspettiamo dunque di misurare una energia proporzionale al numero di modi con frequenza tra ω e $\omega + d\omega$. La relazione che lega k a ω è naturalmente $\omega = ck$.

Abbiamo visto che i possibili \vec{k} sono dati da

$$\frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$$

con n_x, n_y, n_z interi positivi o nulli. Dunque nello spazio \vec{k} i possibili modi formano un reticolo cubico di periodicità π/L , nel "quadrante" positivo. Ad ogni \vec{k} sono associati due modi (diverse polarizzazioni di \vec{E})

In una sfera di raggio K e volume $\frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi K^3$ (1/8 tiene conto del fatto che siamo interessati solo al "quadrante" positivo) sono presenti un numero di modi $N_{modi}(k < K)$ (con $k < K$) pari a

$$N_{modi}(k < K) = 2 \frac{\frac{4}{3}\pi K^3}{8(\frac{\pi}{L})^3}$$

Il numero di modi compreso tra K e $K + dK$ e'

$$dN_{modi}(K) = 2 \frac{4\pi K^2}{(\frac{2\pi}{L})^3} dK = L^3 \frac{1}{\pi^2} K^2 dK$$

che in frequenza corrisponde a (o con $\omega = 2\pi\nu$)

$$dN_{modi}(\omega) = 2 \frac{4\pi\omega^2}{(\frac{2\pi}{L})^3} \frac{1}{c^3} d\omega = \frac{L^3\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega = L^3 \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$$

La energia per unità di volume u che classicamente ci aspettiamo e' dunque

$$du = \frac{1}{V} k_B T dN_{modi}(\omega) = k_B T \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$$

o equivalentemente una distribuzione in frequenza

$$du = \rho(\nu) d\nu \quad \rho(\nu) = k_B T \frac{8\pi}{c^3} \nu^2$$

o equivalentemente in lunghezza d' onda λ

$$du = \rho(\lambda) d\lambda \quad \rho(\lambda) = k_B T \frac{8\pi}{\lambda^4}$$

Discutiamo il significato di queste predizioni. Classicamente la distribuzione in frequenza deve crescere con ν^2 o equivalentemente con λ^{-4} . Inoltre deve crescere linearmente con T . L' assurdità della predizione nasce dal comportamento ad alta frequenza (storicamente chiamato catastrofe ultravioletta). Infatti viene predetta una accumulazione dell' energia ad alta frequenza, ed una divergenza della energia totale emessa.

1.4 L' energia del campo...

Per meglio capire l' analogia tra la radiazione di corpo nero e l' approccio quantistico, guardiamo il modo lungo \hat{x} del campo elettrico propagantesi lungo z

$$E_x = Aq(t) \sin\left(\frac{\pi m z}{L}\right)$$

Scegliendo $A = \sqrt{2/L}$, $\int_0^L A^2 \sin^2(\frac{\pi mz}{L}) dz = 1$. A questo campo elettrico ondulatorio e' associato un campo magnetico

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

che nella geometria scelta diventa

$$\frac{\partial B_y}{\partial z} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial E_x}{\partial t}$$

Troviamo cosi

$$\frac{\partial B_y}{\partial z} = -\frac{1}{c^2} A \dot{q}(t) \sin(\frac{\pi mz}{L})$$

e

$$B_y = -\frac{1}{c^2} A \dot{q}(t) \int \sin(\frac{\pi mz}{L}) dz = \frac{1}{c^2} A \dot{q}(t) \frac{L}{\pi m} \cos(\frac{\pi mz}{L})$$

Nel caso di onde elettromagnetiche, la velocita' della luce e' fissata a c e dunque $\omega_m = ck$. Dunque

$$c \frac{\pi m}{L} = \omega_m \quad \frac{\pi m}{L} = \frac{\omega_m}{c} \quad \frac{L}{\pi m} = \frac{c}{\omega_m}$$

Abbiamo visto che possiamo scrivere l' energia come

$$\begin{aligned} \mathcal{U} &= \epsilon_0 \int dx dy dz \left(\frac{|E_0|^2}{2} + c^2 \frac{|B_0|^2}{2} \right) \\ &= \frac{L^2}{2} \int dz (E_x^2 + c^2 B_y^2) \end{aligned}$$

Troviamo cosi'

$$\begin{aligned} \mathcal{U} &= \epsilon_0 \frac{L^2}{2} \left[\int_0^L dz \left\{ A^2 q^2(t) \sin^2(\frac{\pi mz}{L}) + A^2 c^2 \frac{1}{c^4} \dot{q}^2(t) \left(\frac{c}{\omega_m}\right)^2 \cos^2(\frac{\pi mz}{L}) \right\} \right] = \\ &= \epsilon_0 \frac{L^2}{2} \frac{c}{\omega_m} A^2 \left[\int_0^{m\pi} dt \{ q^2(t) \sin^2(t) + \dot{q}^2(t) \omega_m^{-2} \cos^2(t) \} \right] = \end{aligned}$$

e poiche' $\int_0^{m\pi} dt \sin^2(t) = \frac{m\pi}{2}$,

$$\epsilon_0 \frac{L^2}{2} \frac{c}{\omega_m} A^2 \frac{m\pi}{2} [q^2(t) + \omega_m^{-2} \dot{q}^2(t)] =$$

$$\epsilon_0 \frac{L^3}{2} \frac{c}{\omega_m} A^2 \frac{m\pi}{2L} [q^2(t) + \omega_m^{-2} \dot{q}^2(t)] = \epsilon_0 \frac{L^3 A^2}{4} [q^2(t) + \omega_m^{-2} \dot{q}^2(t)] = C \left[\frac{q^2(t)}{2} + \frac{\dot{q}^2(t)}{2\omega^2} \right]$$

Se ora definissimo due nuove variabili

$$q_X = \frac{\sqrt{C}}{\sqrt{\hbar\omega}}q \quad p_X = \frac{\sqrt{C}}{\sqrt{\hbar\omega^{3/2}}}\dot{q}$$

e quindi

$$q = \frac{\sqrt{\hbar\omega}}{\sqrt{C}}q_X \quad \dot{q} = \frac{\sqrt{\hbar\omega^{3/2}}}{\sqrt{C}}p_X$$

troveremmo

$$\mathcal{U} = \hbar\omega \left(\frac{q_X^2}{2} + \frac{p_X^2}{2} \right)$$

Identificando \mathcal{U} con la Hamiltoniana, q_X e p_X agiscono da momenti coniugati e riproducono la corretta equazione dinamica del sistema

$$\ddot{q}(t) - \omega^2 q = 0$$

Infatti

$$\frac{1}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial p_X} = \omega p_X = -\dot{q}_X$$

e

$$\frac{1}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial q_X} = \omega q_X = \dot{p}_X$$

per cui

$$\ddot{q}_X(t) - \omega^2 q_X = 0$$

e sostituendo

$$\ddot{q}(t) - \omega^2 q = 0$$

Quindi, ogni modo del campo e' a tutti gli effetti un oscillatore armonico in cui di fatto q e p sono l'energia associata al campo elettrico e al campo magnetico.

1.4.1 Quantizzare l' energia del campo: Canonico e Gran Canonico

La catastrofe ultravioletta dimostra che c'e' un problema sicuramente ad alte frequenze. La legge di Wien (valida ad alta frequenza) e di Stefan confermano questo problema. Dal confronto tra il calcolo classico e i dati sperimentali si vede che il calcolo classico e' consistente solo con i dati solo a bassa frequenza. Occorre dunque in qualche modo cambiare lo schema interpretativo alle alte frequenza. Planck, motivato solo da intuizione, postula che le energie possibili di un modo sono tutte multiple di una energia base, proporzionale ad ω . La costante di proporzionalita' dimensionalmente un rapporto tra energia e frequenza, prende oggi il nome di costante di Planck. Quindi Planck ipotizza che

$$\mathcal{U}_k = n\hbar\omega_k$$

Dobbiamo ora calcolare statisticamente quale sarà l'energia di un modo del campo elettromagnetico se le energie possibili non sono più distribuite in modo continuo, bensì in modo discreto, con $n = 0, 1, \dots, \infty$

$$E_{\vec{k},n} = n\hbar\omega_{\vec{k}}$$

1.4.2 Canonico

Facciamo il calcolo nel sistema canonico. Come prima, dobbiamo assumere che la probabilità che un modo di oscillazione in equilibrio termodinamico a temperatura T abbia energia E_n e' proporzionale a $\exp(-E_n/k_B T)$. Eliminando il pedice \vec{k} per semplicità, la funzione di partizione e'

$$Q = \sum_0^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega} = \sum_0^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Analogamente, l'energia media $\langle U(\omega, T) \rangle$ a temperatura T sarà data da

$$\begin{aligned} \langle U(\omega, T) \rangle &= \frac{\sum_0^{\infty} n\hbar\omega e^{-\beta n\hbar\omega}}{\sum_0^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega}} = \hbar\omega \frac{\sum_0^{\infty} nx^n}{\sum_0^{\infty} x^n} = \hbar\omega x \frac{\sum_0^{\infty} \frac{dx^n}{dx}}{\sum_0^{\infty} x^n} = \\ &= \hbar\omega \frac{x \frac{d}{dx} \sum_0^{\infty} x^n}{\sum_0^{\infty} x^n} = \hbar\omega \frac{x \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x}}{\frac{1}{1-x}} = \hbar\omega x \frac{d \ln \left[\frac{1}{1-x} \right]}{dx} = \\ &= -x \frac{d \ln(1-x)}{dx} = \hbar\omega \frac{x}{1-x} = \hbar\omega \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \hbar\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \end{aligned}$$

dove $x = e^{-\beta\hbar\omega}$

1.4.3 Gran Canonico

Possiamo fare anche un cambio "linguistico" e dire che il modo ha energia $\hbar\omega$ e che il modo e' popolato da n particelle che chiamiamo fotoni. Dobbiamo accompagnare questo cambio, in cui l'energia del modo e' fissata ma il numero di particelle e' variabile, col passaggio alla descrizione nel gran canonico

$$Q_{gc} = \sum_n z^n e^{-\beta n\hbar\omega}$$

A differenza con quanto fatto precedentemente con lo studio delle particelle quantistiche, dove le particelle avevano una loro identità (e quindi non potevano essere distrutte o create ma solo scambiate con il reservoir, adesso abbiamo un sistema di particelle in cui il numero

di particelle e' scelto dal sistema minimizzando l' energia libera di Gibbs. Deve dunque valere

$$\frac{dG}{dn} = 0$$

Quindi, essendo $\frac{dG}{dn} = \mu$, dobbiamo concludere che $\mu = 0$ sempre (e che, di conseguenza, $G = 0$). Se $\mu = 0$, $z = 1$ e

$$Q_{gc} = \sum_n e^{-\beta n \hbar \omega} = Q_{canonico}$$

e il numero di particelle medio nel modo ω e'

$$n_\omega(T) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

e l' energia del modo e'

$$\langle U \rangle_\omega = \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

esattamente lo stesso risultato trovato con il trattamento nel canonico.

Possiamo verificare che G e' effettivamente zero considerando che

$$\beta G = \beta U - \frac{S}{k_B} + \beta PV$$

ma

$$\beta PV = \ln Q^{grancanonico} = \ln Q^{canonico} = -\beta A = -\beta U + \frac{S}{k_B}$$

che conferma il risultato $G = 0$.

La identita' tra i due approcci offre due maniere complementari di leggere lo stesso processo fisico. Un sistema di livelli equispaziati o un livello singolo popolato da un numero arbitrario di fotoni.

Il fotone e' un bosone, come mostra la sua statistica $n_\omega(T)$ e ha spin $S = 1$. Infatti ogni modo del campo ha (teoricamente) 3 direzioni dove esistere, corrispondenti ai 3 stati di spin. Poiche' il campo elettrico pero' non puo' esistere nella direzione di propagazione, lo stato con spin 0 non e' popolabile (non esiste). I due stati di spin possono essere identificati con la polarizzazione circolare destrorsa e sinistrorsa.

1.5 Predizioni della teoria di Planck

La densita' di energia $\rho(\omega)d\omega$ tra ω e $\omega + d\omega$ e' dunque

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{1}{V} \langle U(\omega, T) \rangle dN_{modi}(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \quad \rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\beta h \nu} - 1}$$

(dove $\hbar = h/2\pi$) Iniziamo con il guardare l'energia totale, integrata su tutte le frequenze.

$$U = \int_0^\infty \rho(\nu) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{1}{(\beta h)^4} \int_0^\infty x^3 \frac{1}{e^x - 1} dx$$

L' integrale a destra e' un numero puro. Dunque non c'e' piu' un problema di catastrofe ultravioletta e inoltre la dipendenza dalla temperatura e' tutta inclusa nel termine β^{-4} , cioe' T^4 (Stefan).

Guardiamo adesso la funzione $\rho(\nu)$ per determinarne il massimo. Effettivamente un massimo sara' presente, perche' a bassi ν la funzione si comporta come ν^2 ($e^{\beta h\nu} - 1 \approx \beta h\nu$) mentre per grandi ν si comporta come $\nu^3 e^{-\beta h\nu}$. Se esprimiamo la funzione nella variabile adimensionale $\beta h\nu$, automaticamente dimostriamo che il massimo in frequenza sara' $(\beta h\nu)_{max} = \text{costante}$. Poiche' $\lambda\nu = c$, avremo $\frac{1}{T\lambda_{max}} = \text{costante}$, cioe' la legge di Wien. Se determiniamo il massimo esattamente, troviamo

$$T\lambda_{max} = \frac{hc}{5k_B}$$

che consenti' di determinare il valore di h , visto che c e k_B erano gia' noti. Il valore di $h \approx 6.7 \times 10^{-34}$ J s. Per una frequenza di 1 Hz, i valori di energia distano dunque tra di loro 10^{-34} J, praticamente un continuo. Per frequenze nel visibile, $\nu = 10^{15}$ Hz, la differenza tra i livelli di energia cresce a 10^{-19} J, un valore significativo.

Torniamo per concludere al comportamento a bassa frequenza

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\beta h\nu} = k_B T \frac{8\pi\nu^2}{c^3}$$

che coincide con il risultato classico. La teoria di Planck funziona perfettamente, fornendo un grosso impulso alle meccanica quantistica.

2 Calore Specifico dei Solidi

2.1 cosa ci aspettiamo utilizzando concetti di fisica classica

Dal punto di vista classico, un solido puo' essere in prima approssimazione considerato come un sistema di atomi interagenti con un potenziale armonico. Espandendo il potenziale intorno al minimo dell' energia possiamo espanderlo al secondo ordine come

$$V(\mathbf{r}^N) \approx V(\mathbf{r}^N_{min}) + \frac{1}{2} \sum_{i\alpha} \sum_{j\beta} \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{r}^N)}{\partial r_{i\alpha} \partial r_{j\beta}} \right)_{min} (r_{i\alpha} - r_{i\alpha,min})(r_{j\beta} - r_{j\beta,min})$$

dove il termine di primo grado manca essendo le forze per ipotesi nulle nel minimo.

Figura schematica di un solido armonico bi-dimensionale

L' Hamiltoniana del sistema, se diagonalizzata, puo' essere scritta come la somma di $3N - 6$ modi normali armonici di differenti frequenze. Il termine 6 indica i 3 modi

di pura traslazione ed i 3 modi di pura rotazione. Poiche' sia l' energia potenziale che cinetica sono forme quadratiche, ancora una volta classicamente ci aspettiamo che ogni modo contribuisca con $k_B T$ e trascurando la costante 6 per N grandi

$$U = 3Nk_B T$$

Il calore specifico, definito come la derivata di U rispetto a T e' dunque

$$C_V = 3Nk_B$$

indipendente da T e uguale per tutti i materiali.

2.2 I risultati sperimentali

Le prime misure di calore specifico di solidi (1819) portarono Dulong e Petit a postulare che tutti i materiali hanno lo stesso calore specifico. Quando furono pero' compiute (tardo 800) misure del calore specifico a temperature piu' basse della temperatura ambiente ci si accorse che C_V tendeva a diminuire, fino a raggiungere valori nulli a temperature basse. Sembrava dunque paradossale che andando a temperature dove l' approssimazione armonica dei solidi doveva funzionare meglio, la predizione classica diveniva sempre piu' inesatta.

2.3 Il modello di Einstein

Nel 1906, Einstein riconobbe l' analogia tra le oscillazioni nei solidi e l' idea di Planck. Anche egli dunque postulo' che l' energia dei modi di vibrazione di un solido fosse quantizzata esattamente come quella del campo elettromagnetico

$$E_n = n\hbar\omega$$

Come abbiamo calcolato precedentemente, questo implica che l' energia media sia

$$\langle U(\omega, T) \rangle = \hbar\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

un valore che passa dall' essere $k_B T$ ad alta T ($e^{\beta\hbar\omega} - 1 \approx \beta\hbar\omega$) a zero a bassa T . Una curva siffatta, ha dunque derivata non nulla. Ipotizzando per semplicita' che tutti i modi normali del solido abbiano la stessa frequenza ω

$$\langle U(T) \rangle = 3N \langle U(\omega, T) \rangle = 3N \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

e

$$C_V = \frac{d}{dT} \langle U(T) \rangle = 3N \frac{(\hbar\omega)^2}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \frac{1}{k_B T^2} e^{\beta\hbar\omega}$$

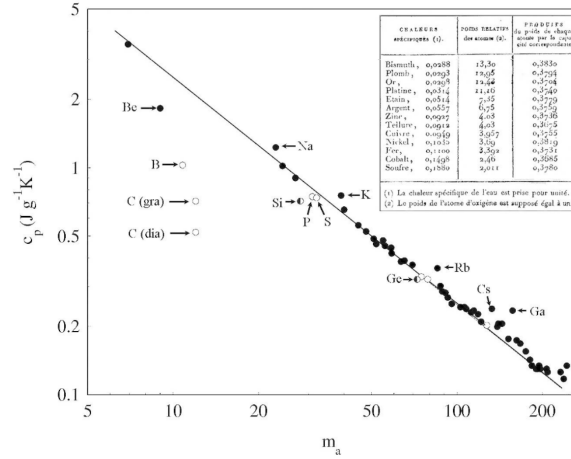


Fig. 3.2 Specific heat per unit mass c_p of those elements that are solids at $T = 25^\circ$. Full and open circles respectively indicate metals and nonmetals, while the semiconductors silicon and germanium are shown by half-full dots. In this double-log plot, the Dulong–Petit law is given by the straight line. Those elements whose heat capacity deviates appreciably from the DP law are explicitly indicated, with two allotropes of carbon, diamond and graphite, marked by C(dia) and C(gra). The original table for the 13 elements studied by Petit and Dulong is shown in the inset

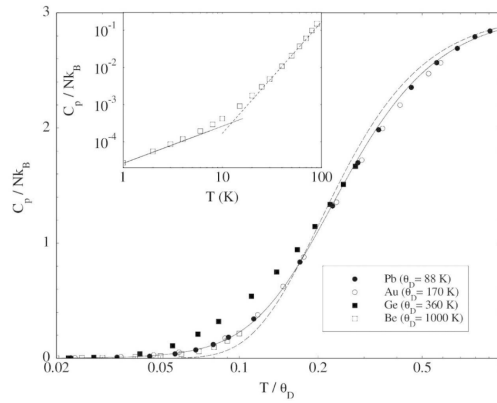


Fig. 3.5 Best fit to the Debye model of the heat capacity for the elements in Fig. 3.3, using the values of θ_D given in the legend. The double-log plot in the inset shows the low- T behavior of C_V for beryllium, with the full and broken lines respectively indicating the limiting linear and cubic behaviour in T

Figure 1: Dati originali di Dulong e Petit e Debye fit

che storicamente, definendo $\theta_E = \hbar\omega/k_B$, viene scritta come

$$C_V^E = \frac{d}{dT} \langle U(T) \rangle = 3Nk_B \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \frac{\theta_E^2}{T^2}$$

A basse T ,

$$C_V^E \sim 3Nk_B e^{-\theta_E/T} \frac{\theta_E^2}{T^2}$$

che non descrive propriamente la dipendenza sperimentale. Il modello di Einsteins cattura dunque l' andamento di C_V e suggerisce che la discretizzazione dei livelli energetici e' importante anche per il calore specifico dei solidi.

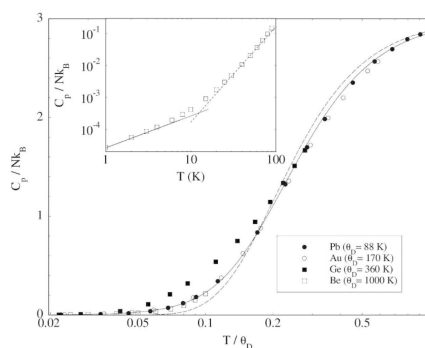


Fig. 3.5 Best fit to the Debye model of the heat capacity for the elements in Fig. 3.3, using the values of θ_D given in the legend. The double-log plot in the inset shows the low- T behavior of C_V for beryllium, with the full and broken lines respectively indicating the limiting linear and cubic behaviour in T

Figure 2: Confronto tra la teoria di Debye e i dati sperimentali. La parte lineare a bassa T si osserva solo nei metalli ed origina dal calore specifico elettronico

2.4 Il modello di Debye

Un miglioramento rispetto alla teoria di Einstein, che migliora l' accordo con i dati sperimentali fu proposto da Debye, il quale sostituì la frequenza singola scelta da Einstein con una densità di modi, calcolata in modo analogo a quanto abbiamo fatto per la radiazione in una cavità'.

Ripartiamo dalla distribuzione in frequenza del numero di modi per onde stazionarie in un volume L^3

$$\rho(\nu) = \frac{4\pi}{v_s^3} \nu^2$$

dove, rispetto alla radiazione di corpo nero, abbiamo sostituito c con la velocità del suono v_s ed eliminato il 2 della polarizzazione del campo elettrico. Nel caso delle vibrazioni,

possiamo avere 2 modi trasversi (come nel caso del campo elettrico) che propagano con velocità v_t ma anche un modo longitudinale che propaga con velocità v_l . Se scegliamo una velocità media tra le due, usando la relazione

$$\frac{3}{v^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}$$

possiamo scrivere

$$\rho(\nu) = \frac{12\pi}{v^3} \nu^2$$

A differenza della radiazione di corpo nero, un solido ha un numero di modi fissato ($3N - 6$). Infatti essendo gli atomi distanziati di una distanza reticolare, deve esistere una lunghezza d'onda minima. Debye propose di scegliere la frequenza massima ν_{max} utilizzando la relazione

$$\int_0^{\nu_{max}} \rho(\nu) d\nu = 3N$$

Si trova così che ν_{max} , chiamata anche frequenza di Debye, è

$$\nu_{max} = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} v$$

Moltiplicando la densità degli stati per la energia media di un modo a frequenza ν , calcolata esattamente come Planck, troviamo

$$C_V^D = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(1 - e^x)^2}$$

dove $\theta_D = h\nu_{max}/k_B$. Questa espressione riproduce correttamente i risultati sperimentali e indica come comportamento ad alte T ($x \rightarrow 0$ poiché il limite di integrazione tende a zero)

$$C_V^D(T \rightarrow \infty) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4(1 + x + \dots) dx}{[1 - (1 + x + \dots)]^2} dx = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = 3Nk_B$$

e a basse T , questa volta portando il limite di integrazione ad infinito

$$C_V^D(T \rightarrow 0) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(1 - e^x)^2}$$

L' integrale sulla destra vale $4\pi^4/15$ per cui

$$C_V^D(T \rightarrow 0) = Nk_B \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

che costituisce la famosa legge T^3 e sancì il grande trionfo della teoria di Debye.

Vale la pena osservare che sia la teoria di Einstein che quella di Debye prevedono anche una legge di stati corrispondenti. Tutti i materiali, una volta che la temperatura è scalata dal θ , mostrano lo stesso andamento.

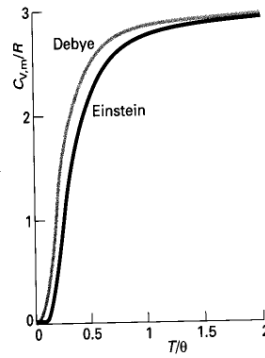


Fig. 0.3 The Einstein and Debye molar heat capacities. The symbol θ denotes the Einstein and Debye temperatures, respectively. Close to $T = 0$ the Debye heat capacity is proportional to T^3 .

Figure 3: Confronto tra le predizioni delle due teorie