

Capacitats calorífiques en sòlids. Model d'Einstein.

És un fet experimental que, a temperatura ambient, els calors molars dels elements en estat sòlid presenten un valor de 6 cal/mol·K (lleï de Dulong i Petit). A molt baixes temperatures aquesta capacitat calorífica comença a minvar i, finalment, s'anul·la a $T = 0K$. També és conegut que les discrepàncies més grans amb aquesta llei la presenten els elements amb menor pes atòmic.

Amb l'objectiu d'explicar aquests resultats Einstein va proposar un model que es basa amb les següents hipòtesis:

- En els sòlids no hi ha translació ni rotació de les seves individualitats. Aleshores únicament la vibració contribueix a la capacitat calorífica.
- El àtoms d'una xarxa vibren independentment uns dels altres. Cada vibració atòmica es descompon a la vegada en tres modes normals també independents i que representen oscil·lacions al llarg dels tres eixos.
- Les vibracions són harmòniques. A més a més, com el model és homogèni i isòtrop, els tres modes normals de cada àtom oscil·len amb la mateixa freqüència de vibració ν . Com també és la mateixa, la freqüència en que oscil·len tots els àtoms de la xarxa.

Aleshores aquest model no és més que la col·lecció d'àtoms independents oscil·lant segons tres modes normals. La funció de partició serà doncs,

$$f_v = f_x \cdot f_y \cdot f_z; \quad \text{amb} \quad f_x = f_y = f_z = \frac{1}{1 - e^{-\Theta/T}}, \quad \text{i} \quad \Theta = h\nu/k \quad (1)$$

En altres paraules, hi ha tres contribucions iguals a la capacitat calorífica: $c_v = c_v(x) + c_v(y) + c_v(z) = 3c_v(x)$. Per substitució de la funció de partició en la fórmula que relaciona la capacitat calorífica molar d'un mode normal i la funció de partició,

$$c_v(x) = 2RT \left(\frac{\partial \ln f_x}{\partial T} \right)_v + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln f_x}{\partial T^2} \right)_v, \quad (2)$$

obtenim, després d'operar, que

$$c_v = 3Ru^2 \frac{e^u}{(e^u - 1)^2} \quad \text{amb} \quad u = \frac{\Theta}{T}. \quad (3)$$

La representació d'aquesta funció és una corba que arranca de zero si $T = 0$, creix fortament en un petit interval de temperatures i, després, tendeix asimptòticament a $3R \approx 6$ cal/mol·K. La constant Θ s'anomena temperatura caracterísitica d'Einstein del sòlid.

Acudint a la fórmula (3) veiem que (a) En el límit $T \gg \Theta$, el quocient $\Theta/T \rightarrow 0$ i $c_v \rightarrow 3R$. (b) En el límit $T \ll \Theta$, el quocient $\Theta/T \rightarrow \infty$ i $c_v \rightarrow 0$, cosa que descriu el comportament experimental de manera correcta.

Cal notar que des de la dependència de la freqüència amb la massa i la constant de força, $\nu = \sqrt{k/m}$, podem inferir una proporcionalitat directa entre la temperatura caracterísitica d'Einstein, $\Theta = h\nu/kT$, i la rel quadrada de la constant de força, així com una proporcionalitat inversa amb la rel quadrada de la massa. En altres paraules, els sòlids amb els enllaços més forts i les masses atòmiques més petites presentaran una major temperatura caracterísitica d'Einstein. Aleshores, compostos com ara el diamant amb una massa atòmica molt petita (12) i forts enllaços covalents, presenten una temperatura caracterísitica d'Einstein Θ gran, mentre que altres com el plom, amb una massa atòmica molt gran (207.2) i amb enllaços que presenten una petita constant de força (l'enllaç metal·lic permet una maleabilitat, cosa que denota poca cohesió entre àtoms) presenten una temperatura caracterísitica d'Einstein Θ petita. En conseqüència, el diamant, amb una Θ gran, començarà a tenir una discrepància significativa entre la seva capacitat calorífica molar i allò que indica la llei de Dulong i Petit a una temperatura més elevada que el plom. En altres paraules, a temperatures elevades tots dos tenen una capacitat calorífica molar d'acord amb la llei de Dulong i Petit. Aleshores, comencem a baixar la temperatura fins que, a una certa temperatura, el diamant començarà a discrepar amb aquesta llei mentre que el plom encara mostrarà un acord perfecte. Aquesta predicció del model torna a estar en perfecte acord amb l'experimentació.

En general el model d'Einstein mostra un acord molt bo amb l'experimentació, excepte que a temperatures molt baixes on no reproduceix be la dependència cúbica amb la temperatura de la capacitat calorífica ($c_v \propto T^3$). La millora del model d'Einstein fou proporcionada per Debye, en considerar que els modes normals de vibració en el sòlid s'extenen en tota la xarxa i que presenten diferents freqüències de vibració. El model de Debye, que estudiarem en l'apartat següent, fins i tot presenta, a temperatures molt baixes, una bona dependència (cúbica) de la capacitat calorífica amb la temperatura.

Capacitats calorífiques en sòlids. Model de Debye.

Hem vist que en model d'Einstein s'assumeix que tots els àtoms d'un cristall vibren amb una mateixa freqüència i que aquesta freqüència és la mateixa per a cadascuna de les tres direccions de l'espai. El model de Debye considera l'existència dels modes normals del cristall i, aleshores, suma les contribucions d'aquests modes normals. En altres paraules, si escrivim la capacitat calorífica molar d'un sòlid com la suma de les contribucions $c_v(\nu_i)$ de les diferents freqüències que, eventualment, poden estar $g(\nu_i)$ vegades degenerades,

$$c_v = \sum_i g(\nu_i) c_v(\nu_i), \quad (4)$$

on

$$c_v(\nu_i) = k u_i^2 \frac{e^{u_i}}{(e^{u_i} - 1)^2} ; \quad u_i = \frac{h\nu_i}{kT}, \quad (5)$$

el model d'Einstein assumeix que $g(\nu_i) = 3N_A \delta_{\nu_i, \nu_E}$. Aleshores la capacitat calorífica molar c_v és simplement:

$$c_v = \sum_i 3N_A c_v(\nu_i) \delta_{\nu_i, \nu_E} = 3 R u_E^2 \frac{e^{u_E}}{(e^{u_E} - 1)^2}. \quad (6)$$

En el model de Debye, considerem que el sòlid és un medi continu i elàstic. Hi ha $3N_A$ modes normals de vibració amb freqüències que van des d'un valor mínim $\nu_m \approx 0$ fins a un valor màxim ν_M (que, òbviament, ha de ser finit). Aquest valor màxim és diferent en els diferents materials i depen de les forces d'enllaç entre àtoms de cada cristall particular. En conseqüència les diferents freqüències formen un quasi continu i quan parlem de degeneració $g(\nu)d\nu$ ens referim al nombre de freqüències que hi ha entre ν i $\nu + d\nu$. Aquesta ve calculada a l'apèndix i val:

$$g(\nu)d\nu = \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) 4\pi V \nu^2 d\nu = A V \nu^2 d\nu \quad (7)$$

on V és el volum molar del cristall, v_t és la velocitat a la qual es propaga l'ona elàstica transversal¹ a través del cristall i v_l és la velocitat a la qual es propaga l'ona elàstica longitudinal². El fet que hi ha un factor 2 sobre v_t i un factor 1 sobre v_l deriva del fet que hi ha dues direccions transversals linealment independents i sols una longitudinal.

La capacitat calorífica molar segons el model de Debye és doncs:

$$c_v = \int_0^{\nu_M} A V \nu^2 c_v(\nu) d\nu. \quad (8)$$

Podem determinar fàcilment ν_M si ens adonem que la suma de degeneracions és el nombre total de modes normals³. Aleshores,

$$3N_A = \int_0^{\nu_M} g(\nu) d\nu = A V \int_0^{\nu_M} \nu^2 d\nu = \frac{A V \nu_M^3}{3} \quad (9)$$

aleshores $\nu_M^3 = \frac{9N_A}{AV}$, amb la qual cosa la degeneració queda,

$$g(\nu) = \nu^2 \frac{9N_A}{\nu_M^3} = \left(\frac{kT}{h} \right)^2 u^2 \frac{9N_A}{\nu_M^3} \quad (10)$$

¹El medi vibra perpendicular a la direcció de propagació de l'ona elàstica.

²El medi vibra en la mateixa direcció de propagació de l'ona elàstica.

³El nombre de modes vibracionals d'un sistema de N partícules és $3N - 6 \approx 3N$ atès que el nombre d'àtoms del cristall N és molt gran.

on hem tingut en compte la definició de u , Eq. (5).

Substituint $c_v(\nu)$, Eq. (5), i $g(\nu)$, Eq. (10) en Eq. (8) obtenim:

$$c_v = \frac{9R}{\nu_M^3} \int_0^{\nu_M} u^4 \left(\frac{kT}{h}\right)^2 \frac{e^u}{(e^u - 1)^2} \left(\frac{kT}{h}\right) du = 9R \left(\frac{kT}{\nu_M h}\right)^3 \int_0^{u_M} \frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} du = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \mathcal{I} \quad (11)$$

on definim la temperatura característica de Debye $\Theta_D = h\nu_M/k$. Podem escriure, doncs, que $u_M = \Theta_D/T$.

En el límit d'altres temperatures ($u \rightarrow 0$) podem desenvolupar l'integrand de la integral $\mathcal{I}$ en sèrie Taylor:

$$\frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} = \frac{u^4(1 + u + u^2 + \dots)}{(u + u^2 + \dots)^2} \approx u^2. \quad (12)$$

Aleshores, en aquest límit, l'Eq. (11) se simplifica:

$$c_v = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} u^2 du = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 = 3R \approx 6 \text{ cal/molK} \quad (13)$$

En el límit de baixes temperatures (si $T \rightarrow 0$, aleshores, $u \rightarrow \infty$) podem calcular l'integral:

$$\int_0^{u_M} \frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} du \approx \int_0^{\infty} \frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} du = \frac{4}{15} \pi^4. \quad (14)$$

Aquesta darrera integral no és elemental de fer (Vegeu e.g. Arfken p.336 on la calcula en termes de la funció z de Riemann). La podeu calcular però sense problemes fent ús d'un programa de càlcul simbòlic com ara el Mathematica. Portant l'Eq. (14) a l'Eq. (11) obtenim

$$c_v = 9R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{4}{15} \pi^4 = \frac{36}{15} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3. \quad (15)$$

equació que revela una proporcionalitat amb T^3 en el límit de baixes temperatures, com es comprova experimentalment que succeeix.

Apèndix: Degeneració de les ones longitudinals d'un cristall

L'equació de l'amplitud Ψ d'una ona longitudinal que es propaga en un cristall és $\Psi = A \sin \vec{k} \cdot \vec{r}$ amb $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ i $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$. Considerem, per simplificar, que el nostre cristall té forma cúbica d'aresta L . La condició de contorn en cada paret per a les ones elàstiques estacionàries és que la seua amplitud siga nula, aleshores: $k_i L = n_i \pi$, amb $n_i = 0, 1, 2, \dots$.

El nombre d'ones estacionàries amb una freqüència menor que ν_0 la podem calcular de manera anàloga a quan contavem estats quàntics d'una partícula en una caixa cúbica amb una energia menor que E_0 :

$$N(\nu < \nu_0) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{3/2} = \frac{4\pi}{24} \frac{L^3 k^3}{\pi^3} = \frac{4\pi}{24} \frac{V k^3}{\pi^3}. \quad (16)$$

Si tenim en compte que $1/\lambda = \nu_l \cdot \nu$ i $1/\lambda = 2\pi/|k|$, trobem que $|k| = 2\pi\nu/\nu_l$. Aleshores,

$$N(\nu < \nu_0) = \frac{4}{3} \pi V \frac{\nu^3}{\nu_l^3}. \quad (17)$$

Entre ν i $\nu + d\nu$ hi ha doncs,

$$g(\nu) d\nu \equiv dN(\nu) = \frac{4\pi\nu^2}{\nu_l^3} V d\nu. \quad (18)$$