Approfondimento Lezione 6

Mara Bruzzi

1. Contributo elettronico al calore specifico dei solidi a volume costante

La meccanica statistica classica (teorema di equipartizione dell'energia) prevede che la particella puntiforme abbia energia pari a :

$$U = \frac{3}{2} K_B T$$

Quindi il calore specifico di una mole di gas perfetto monoatomico è:

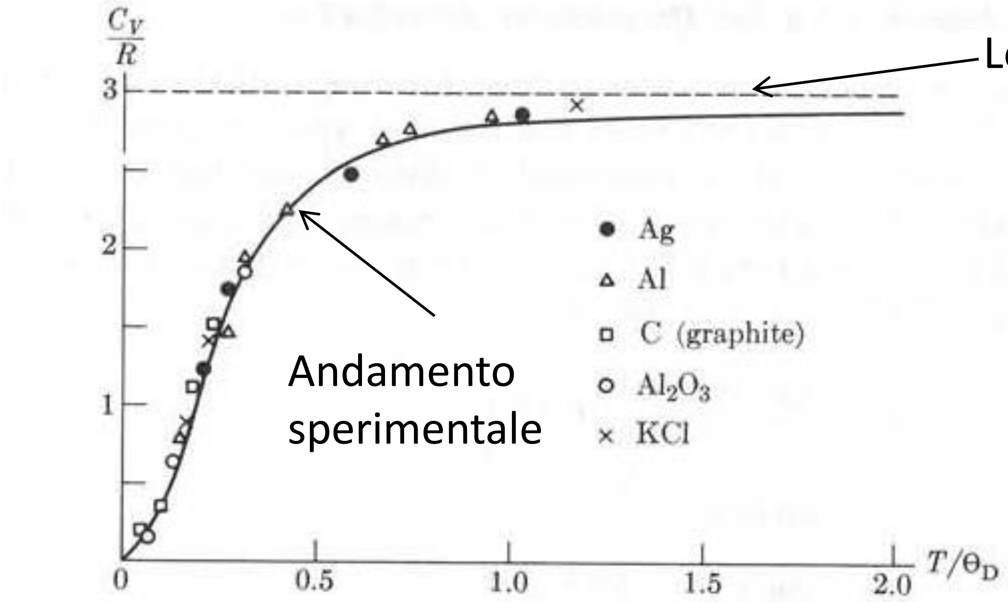
$$C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V = \frac{3}{2} K_B N_{AV}$$

$\Rightarrow$ **C_v indipendente dalla temperatura. Drude applica la teoria cinetica dei gas perfetti agli elettroni di conduzione del metallo, prevedendo che essi contribuiscano al calore specifico elettronico con un termine indipendente da T. Ricordiamo anche la legge di Dulong-Petit, per cui, dato che in un solido per gli atomi del reticolo i gradi di libertà sono 6 (3 cinetici e 3 elastici) avremo:**

$$C_V = \frac{6}{2} K_B N_{AV} = 3R$$

Quindi classicamente sia gli ioni che gli elettroni di conduzione contribuiscono al calore specifico con termini indipendenti dalla temperatura.

Nella realtà il calore specifico dei materiali,a basse temperature ($T < \Theta_D$) risulta dipendente dalla temperatura con andamento illustrato nella figura sotto.



Legge di Dulong Petit

Calore specifico dei solidi misurato sperimentalmente con diversi materiali (spiegheremo il significato di θ_D = temperatura di Debye, parametro di normalizzazione sull'ascissa in una lezione successiva)

$$C_V = AT^3 + \gamma T$$

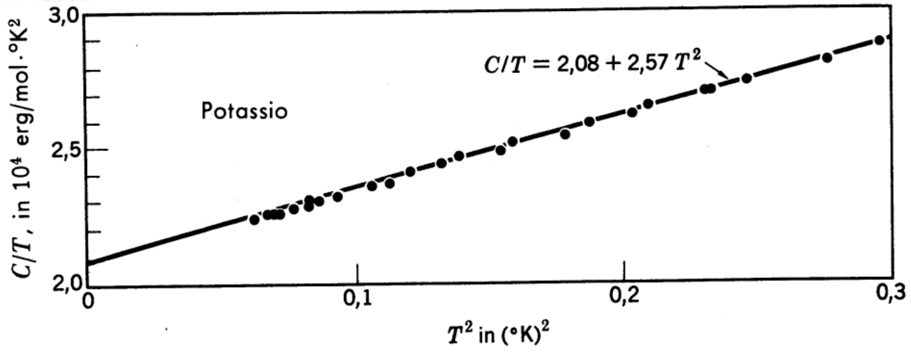
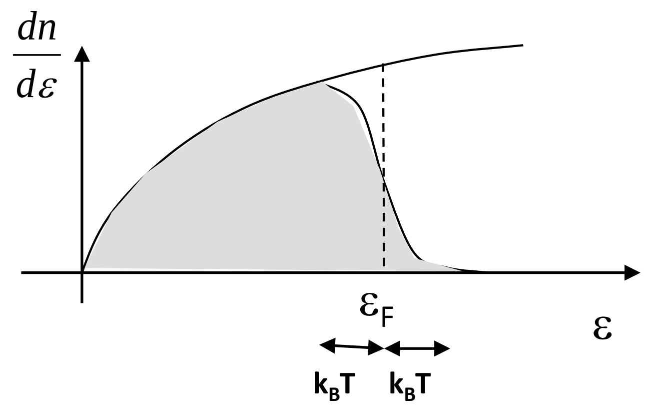


Figura 8 Valori sperimentali della capacità termica per il potassio, riportati come C/T in funzione di T^2. I punti sono stati determinati con un criostato a smagnetizzazione adiabatica [Da W. H. Lien e N. E. Phillips, Phys. Rev. **133,** A1370 (1964)].

Nel modello di Sommerfeld si considera invece un gas di fermioni. In questo caso solo gli elettroni con energia vicina a ε_F acquistano un'energia pari a K_BT venendo eccitati termicamente. La quantità di elettroni eccitati rispetto al totale N è:



$$N_F \approx N\frac{T}{T_F} \quad \text{con} \quad T_F = \frac{\varepsilon_F}{K_B} \qquad N = n_{moli}N_{AV}$$

l'energia di questi elettroni è: $U \approx N\frac{T}{T_F}K_BT = \frac{NK_B}{T_F}T^2$

Quindi il contributo al calore specifico molare degli elettroni dipende linearmente dalla temperatura:

$$C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_V = \gamma\, T$$

	γ mJ/(mole K)
Li	1.63
Na	1.38
Cu	0.695
Ag	0.646
Au	0.729
Fe	4.98

il calore specifico elettronico dipende direttamente dalla densità degli stati sulla superficie di Fermi g(ε_F) ed è lineare in T:

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} g(\varepsilon_F) K_B^2 T = \gamma\, T$$

Come vedremo più avanti (lezione 10) che il calore specifico risente anche del contributo delle vibrazioni reticolari , che dipendono da T^3.

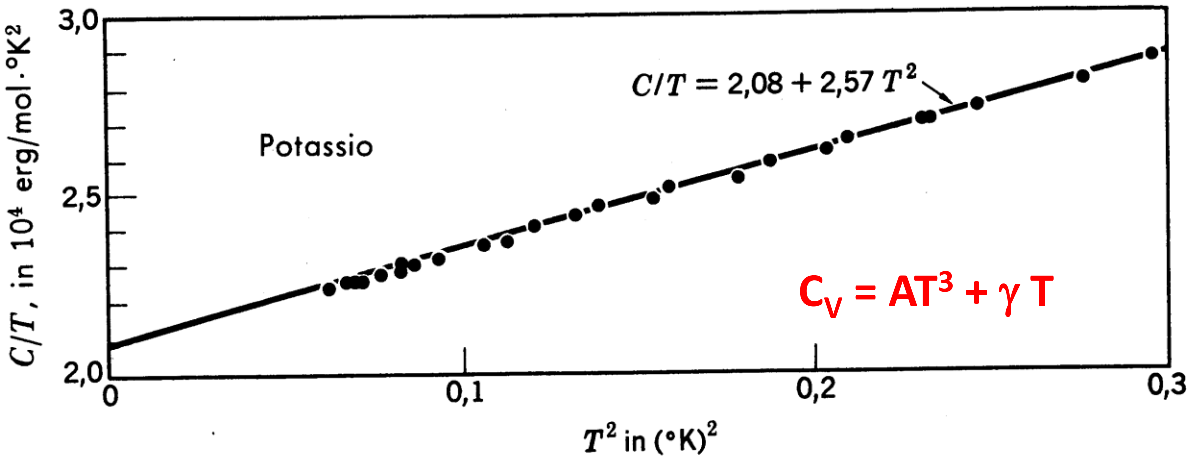


Figura 8 Valori sperimentali della capacità termica per il potassio, riportati come C/T in funzione di T^2. I punti sono stati determinati con un criostato a smagnetizzazione adiabatica [Da W. H. Lien e N. E. Phillips, Phys. Rev. **133**, A1370 (1964)].

2. Densità di corrente termoionica

La densità di corrente termoionica **J** in funzione della temperatura del metallo è data dalla equazione Richardson- Dushman:

$$J = \frac{4\pi m_e}{h^3}(KT)^2 e^{-\frac{e\phi}{KT}} = AT^2 e^{-\frac{e\phi}{KT}}$$

si ottiene dalla legge di distribuzione di Fermi-Dirac, con cui si calcola il numero di elettroni che giungono alla superficie del metallo con energia e direzione di moto tali da sfuggire al metallo.

Valori sperimentali della funzione lavoro e della costante termoionica A di vari metalli

Metal	ϕ, eV	A, A cm^{-2} °K^{-2}
Cs	1.8	120
Cr	4.4	48
W	4.5	75
Pt	6.2	32
Ta	4.1	55
Ni	4.6	30
Ca	3.2	60
Th	3.4	60
Mo	4.3	60

Attenzione, nella realtà l'equazione non viene soddisfatta rigorosamente per varie ragioni:

(a) l'emissione elettronica è molto sensibile alle condizioni della superficie ed alla sua orientazione rispetto agli assi cristallografici (b) all'aumentare di T la funzione lavoro varia a causa dell'aumento del numero di elettroni sopra il livello di Fermi. L'uso della statistica di Maxwell Boltzmann per discutere questo effetto darebbe dipendenza diversa da quella sperimentale, il che costituisce una prova indiretta del fatto che gli elettroni obbediscono alla statistica di Fermi Dirac.