

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Calore specifico: il modello di Debye e sue
applicazioni

Relatore

Prof./Dr. Cinzia Sada

Laureando

Emma Sonvico

Anno Accademico 2023/2024

Indice

1	Introduzione	2
2	Capacità termica	5
2.1	Modelli fisici: capacità termica al variare della temperatura	6
2.2	Il modello di Debye	7
2.3	Correzioni al modello di Debye	8
2.4	Correzioni dovute alla dimensionalità del problema	9
3	Capacità termica per modi vibrazionali con un gap nella densità di stati	10
3.1	Impatto del termine di gap	13
3.1.1	Sistema 3D	13
3.2	Ruolo della dimensionalità del problema	16
3.2.1	Sistema 1D	16
3.2.2	Sistema 2D	19
3.2.3	Densità di stati derivati e misurati	22
4	Conclusioni e prospettive	23

1 Introduzione

La capacità termica ha un ruolo importante nello studio delle proprietà dei materiali perchè rappresenta la quantità di calore da fornire ad un sistema per innalzarne la temperatura di una quantità data (1 K) e viene calcolata come variazione dell'energia interna del materiale a volume o pressione costante. Nel presente elaborato si intende studiare la capacità termica per materiali solidi, perciò si considera il calcolo a volume costante. Dividendo la capacità termica per la massa si può calcolare il calore specifico, sempre a volume costante.

Lo studio della capacità termica fornisce nozioni utili riguardo l'abilità di un materiale di immagazzinare e rilasciare energia termica. Le informazioni che si ricavano sono fondamentali in vari campi della fisica, chimica, ingegneria e scienze ambientali. Le applicazioni della capacità termica includono sistemi di riserva di energia termica che possono essere usati come fonti di energia rinnovabili, oltre a sistemi per la regolazione della temperatura (ad esempio, conoscendo quella dell'aria si può regolare la temperatura degli ambienti con sistemi di climatizzazione.) La calorimetria, la scienza che misura il calore scambiato durante processi fisici o chimici, si serve della capacità termica per studiare la termodinamica di tali processi. Le scienze climatiche studiano l'assorbimento e il rilascio di calore da parte degli oceani per predire i conseguenti fenomeni climatici, determinare l'impatto dei gas serra nell'atmosfera e sviluppare modelli per andamenti climatici a lungo termine. Infine, le informazioni riguardanti la capacità termica dei materiali permettono di identificarli e determinarne la composizione, in particolare servendosi della tecnica di Differential Scanning Calorimetry, che studia cambiamenti di capacità termica associati a transizioni di fase per analizzare e identificare materiali. Tale procedimento è utile in scienze dei materiali, geologia e scienze forensi.

I contributi all'energia interna e quindi alla capacità termica in un solido sono dovuti in parte ai moti vibrazionali creati dalle oscillazioni collettive degli atomi in dipendenza dalla temperatura del materiale e in parte alla presenza di elettroni di conduzione. Nel presente elaborato, in particolare, ci si focalizza sul contributo delle vibrazioni indotte dal moto vibrazionale degli atomi rispetto alla posizione di equilibrio. Sperimentalmente si osserva che la capacità termica molare in funzione della temperatura ha un comportamento asintotico a $3K_B N_A$ ad alte temperature, e proporzionale a T^3 a basse temperature (Figura 1).

I modelli che si propongono di studiare la capacità termica di un solido con struttura cristallina assumono che gli atomi del materiale si comportino come oscillatori armonici indipendenti, il cui

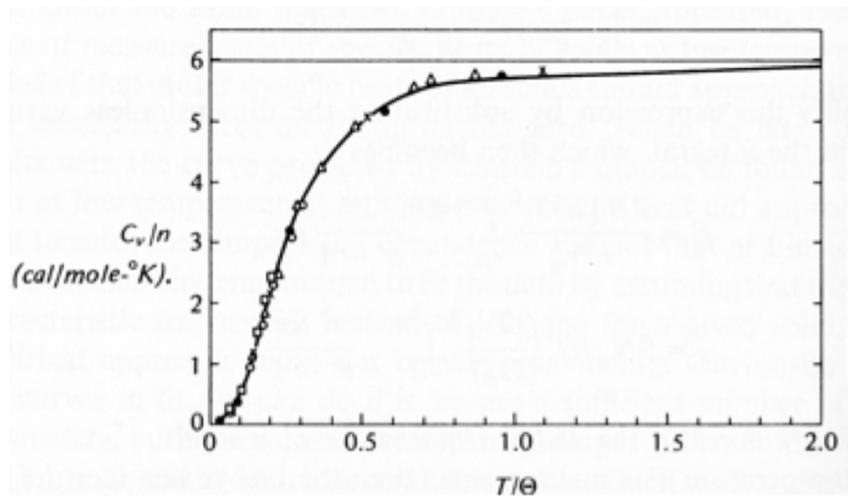


Fig. 3. Comparison of the Debye specific heat curve and the observed specific heats of a number of simple substances. (●) Ag; (△) Al; (□) C (graphite); (○) Al₂O₃; (×) KCl. [From "The Modern Theory of Solids" by F. Seitz. Copyright McGraw-Hill, New York, 1940. Used by permission of McGraw-Hill Book Company.]

Figura 1: In figura è presente l'andamento della capacità termica in funzione della temperatura ottenuto dalle osservazioni sperimentali a confronto con le previsioni del modello di Debye per vari solidi.

contributo all'energia interna vibrazionale sia pari a $K_B T$ per ogni dimensione, come conseguenza del teorema di equipartizione. Storicamente, il primo modello con tali intenzioni che si considera è quello di Dulong Petit (1819), il quale assume che il solido si comporti come un insieme di N particelle che vibrano secondo un potenziale armonico portando ciascuna un contributo $3K_B T$ all'energia interna e che gli oscillatori siano completamente indipendenti. Tale modello presenta dei risultati in accordo con le osservazioni sperimentali ad alte temperature, ma non a basse.

A seguito della mancata coerenza tra dati sperimentali e previsioni teoriche a basse temperature, Einstein propone una nuova spiegazione. Infatti, considera i fononi, quasi particelle con energia $\hbar\omega_k$ che si propagano nel cristallo con velocità di gruppo $\mathbf{v}_g = \nabla_k \omega_k$. Poichè nell'approssimazione armonica i modi normali sono indipendenti, i fononi non interagiscono tra loro e possono essere descritti come gas di bosoni. Il numero di fononi in un modo normale di vibrazione specifica il livello di eccitazione del modo stesso. Il modello di Einstein predice correttamente l'andamento ad

alte temperature ma non adeguatamente a basse.

Il modello di Debye rappresenta un'evoluzione dei precedenti. Esso intende stimare la capacità termica dei solidi assumendo che essi siano cristallini, ovvero riconoscendo come Einstein che le vibrazioni atomiche descritte in funzione di modi normali di vibrazione possano essere considerate quantizzate e i modi trattati come un gas di fononi. Tuttavia Debye, rispetto ad Einstein, riesce a ricavare il corretto andamento della capacità termica in funzione della temperatura cambiando il modo di calcolare il numero di modi di vibrazione. Infatti, non si serve più del teorema di equipartizione, ma integra la densità dei modi di vibrazione sulle frequenze. Il problema del calcolo della capacità termica si riduce quindi alla corretta stima della densità di modi vibrazionali per unità di frequenza. Per tale stima, Debye si serve di un'analogia con lo studio di Planck sulle radiazioni di un corpo nero [4], assume cioè che la densità sia proporzionale alla frequenza al quadrato.

Pur essendo coerente con le osservazioni sperimentali per quanto riguarda l'andamento della capacità termica in funzione della temperatura, il modello di Debye presenta alcuni limiti. Esso, infatti, risulta valido per solidi cristallini isolanti, mostrando delle inesattezze in altri casi.

Innanzitutto, la teoria considera come materiali dei cristalli armonici i cui oscillatori armonici associati agli atomi sono perfettamente indipendenti. Nella realtà, se il gap di energia tra la banda di conduzione e la banda di valenza risulta molto piccolo o addirittura nullo gli oscillatori sono effettivamente accoppiati. Il modello di Debye è infatti valido solo per materiali isolanti, mentre per i casi appena descritti si tratta di materiali conduttori o semiconduttori per i quali al contributo vibrazionale all'energia interna del sistema bisogna aggiungerne uno per gli elettroni di conduzione che sarà proporzionale alla temperatura. Un piccolo gap di energia tra le due bande che permette di accoppiare in energia dei modi, può essere presente inoltre per solidi ad alte temperature, i quali avranno allo stesso modo bisogno di un termine ulteriore nella stima dell'energia interna. Si osserva sperimentalmente che un ulteriore termine lineare in T per la capacità termica a basse temperature va considerato anche per materiali isolanti, come mostrato da Jacob M. Schliesser e Brian F. Woodfield [5], a causa della presenza di vacanze nel reticolo (Figura 2). In secondo luogo, i materiali cristallini come considerati da Debye devono essere isotropi. Tuttavia, molti materiali reali non lo sono e presentano proprietà diverse in direzioni diverse. Tale anisotropia può essere ad esempio dovuta alla presenza di vacanze nel reticolo che causano delle discontinuità nel calcolo della capacità termica. L'effetto considerato risulta importante ad alte temperature a causa delle numerose eccitazioni.

2 Capacità termica

La capacità termica rappresenta la quantità di calore da fornire ad un sistema per innalzarne la temperatura di una quantità data (1 K) e può essere calcolato a pressione o volume costante:

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

con U energia interna del sistema. Nel presente elaborato ci si concentra sull'analisi a volume costante, poiché in primo luogo si vuole proporre una stima della capacità termica per materiali solidi.

I contributi all'energia interna e quindi alla capacità termica in un solido derivano sia dalla presenza di portatori di carica che nel moto trasportano energia termica, sia da moti vibrazionali promossi dalle oscillazioni collettive degli atomi in virtù della temperatura a cui si trova il solido. Il primo è specifico dei materiali conduttori, in quanto corrisponde all'energia cinetica degli elettroni liberi in banda di conduzione, ed è proporzionale alla temperatura: $C_{el.} = \gamma T$ con γ costante. Il secondo contributo, sull'analisi del quale ci si concentra, è legato ai modi vibrazionali del reticolo. I modi normali di vibrazione si possono intendere come onde vibrazionali che rappresentano i moti collettivi del sistema in cui tutti gli oscillatori vibrano alla stessa frequenza e l'onda si propaga con un vettore d'onda legato alla frequenza della relazione di dispersione $\omega(k)$. Il sistema fisico è quindi equivalente ad un sistema di oscillatori armonici accoppiati e si possono trattare i modi collettivi degli atomi come degli oscillatori armonici, in modo che l'energia interna del sistema può essere calcolata come

$$U = -\frac{d}{d\beta} \ln(Z)$$

con Z funzione di partizione data da $Z = \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_{\nu}}$ con ϵ_{ν} autovalori dell'oscillatore armonico, dove ν corrisponde ad un atomo ad esso associato. La funzione di partizione è una quantità che esprime le proprietà statistiche di un sistema in equilibrio termodinamico fornendo una misura della probabilità di ogni configurazione di microstati e permettendo di calcolare le proprietà termodinamiche macroscopiche del sistema.

L'approssimazione dei modi collettivi a oscillatori armonici può essere fatta perchè la variazione

dell'energia interna rispetto alla temperatura è indotta dal modo vibrazionale degli atomi rispetto alla posizione di equilibrio, la quale è descritta in termini dei vettori del reticolo diretto (reticolo di Bravais). Lo spostamento dell'atomo dalla posizione di equilibrio è piccolo rispetto alle spazature interatomiche, quindi si può approssimare il potenziale di interazione con andamento parabolico ottenendo un cristallo armonico.

Dalle osservazioni sperimentali si ottiene il grafico in figura 3 della capacità termica in funzione della temperatura: si osserva che a basse temperature l'andamento è proporzionale a T^3 mentre ad alte temperature è asintotico a $3K_B N_A$ con K_B costante di Boltzmann e N_A numero di Avogadro.

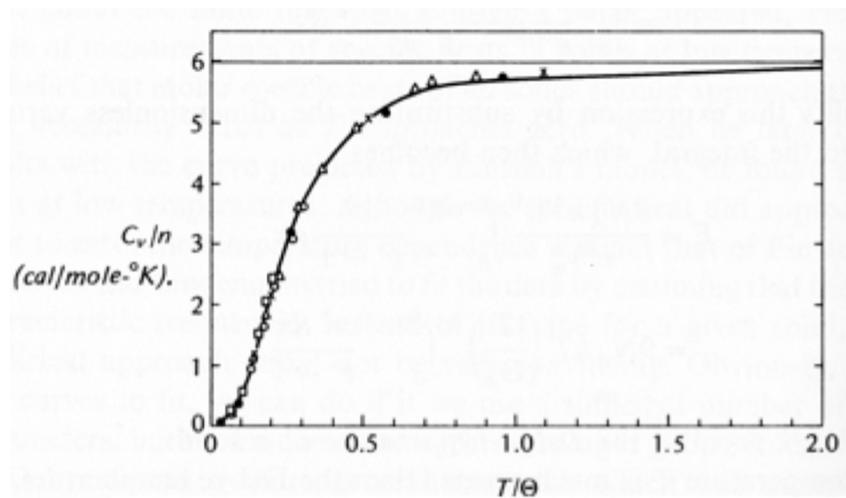


Fig. 3. Comparison of the Debye specific heat curve and the observed specific heats of a number of simple substances. (●) Ag; (△) Al; (□) C(graphite); (○) Al_2O_3 ; (×) KCl. [From "The Modern Theory of Solids" by F. Seitz. Copyright McGraw-Hill, New York, 1940. Used by permission of McGraw-Hill Book Company.]

Figura 3: In figura è presente l'andamento della capacità termica in funzione della temperatura ottenuto dalle osservazioni sperimentali a confronto con le previsioni del modello di Debye per vari solidi.

2.1 Modelli fisici: capacità termica al variare della temperatura

L'andamento ad alte temperature è correttamente riprodotto dai modelli di Dulong-Petit e di Einstein.

Il primo assume che il solido si comporti come un gas di N particelle con potenziale armonico in modo che per la legge di equipartizione, che associa ad ognuno dei $3N$ oscillatori un contributo all'energia interna pari in media a $K_B T$, si ottiene, in 3 dimensioni,

$$U = 3NK_B T$$

quindi

$$C^{DP} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3NK_B = 3N_A K_B$$

dove l'ultima equivalenza vale per sistemi con $N = N_A$ dando perciò la capacità termica molare.

Il secondo considera che l'energia interna del solido abbia contributi dati dai fononi, quasi particelle di energia $\hbar\omega_k$ (con ω_k frequenza associata all'oscillatore armonico), che si possono descrivere come gas ideale di bosoni. In questo caso

$$U = 3N\bar{E}$$

con

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1}$$

energia media per oscillatore con ν frequenza di oscillazione. Nel caso di $N = N_A$ quindi si ottiene

$$C^E = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A \left(\frac{h\nu}{K_B T} \right)^2 K_B \frac{e^{\frac{h\nu}{K_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1 \right)^2}$$

Nonostante il modello di Dulong-Petit fosse stato ideato in particolare per le alte temperature, mentre quello di Einstein per le basse temperature, si osserva effettivamente che entrambi derivano accuratamente le previsioni sperimentali per alte temperature, ma non per $T \rightarrow 0$, che è invece spiegabile con effetti quantistici.

2.2 Il modello di Debye

Debye riconosce nel modello di Einstein la valenza di considerare le vibrazioni come quantizzate e i fononi come quanti che si comportano come bosoni, perciò calcola

$$U = N\bar{E}$$

dove però calcola il numero di oscillatori come

$$N = \int_{D_\nu} g(\nu) d\nu$$

dove D_ν è dominio delle frequenze di vibrazioni ν , $g(\nu)$ la densità dei modi per unità di frequenza che viene assunta da Debye come proporzionale a ν^2 : $g(\nu) = \frac{dN}{d\nu} \propto \nu^2$. Questo risultato si ottiene da un'analogia con la derivazione di Planck per il corpo nero, per cui si assume che i fononi siano caratterizzati da una densità di modi di oscillazione analoga a quella dei modi del campo elettromagnetico nella cavità del corpo nero [4]. Quindi

$$N = \int_{D_\nu} g(\nu) d\nu = \int_0^{\nu_m} A\nu^2 d\nu$$

con $\nu_m = \frac{\omega_m}{2\pi}$ frequenza massima, A costante.

Di conseguenza, in tre dimensioni, per una mole, si ha $N = 3N_A = \int_0^{\nu_m} A\nu^2 d\nu$ da cui si trova

$$A = \frac{3N_A}{\int_0^{\nu_m} A\nu^2 d\nu} = \frac{9N_A}{\nu_m^3}$$

e quindi

$$g(\nu) = \frac{9N_A}{\nu_m^3} \nu^2$$

Si può quindi calcolare l'energia interna molare

$$\begin{aligned} U_{mol} &= \frac{9N_A}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \nu^2 \bar{E} d\nu = \\ &= \frac{9N_A}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \nu^2 \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu = \end{aligned}$$

usando la sostituzione $x = \frac{h\nu}{K_B T}$, con $\theta_D = \frac{h\nu_m}{K_B T}$ temperatura di Debye, che si determina a partire dai dati sperimentali,

$$\begin{aligned} &= \frac{9N_A}{\nu_m^3} \int_0^{\theta_D} \frac{(xK_B T)^4}{h^3} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \\ &= \frac{9N_A}{\nu_m^3 h^3} K_B^4 T^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \end{aligned}$$

Le approssimazioni a bassa e alta temperatura quindi risultano:

- per $T \rightarrow 0$, $\theta_D/T \rightarrow \infty$:

$$\int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \rightarrow \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

quindi

$$\begin{aligned} U_{mol} &\rightarrow \frac{9N_A}{\nu_m^3 h^3} K_B^4 T^4 \frac{\pi^4}{15} = \frac{3}{5} N_A K_B T \pi^4 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \\ C &\rightarrow \frac{3}{5} \pi^4 K_B N_A 4 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \propto T^3 \end{aligned}$$

- per $T \rightarrow \infty$, $K_B T \gg h\nu \implies x = \frac{h\nu}{K_B T} \ll 1 \implies \frac{x^3}{e^x - 1} \rightarrow x^2$ quindi

$$\begin{aligned} U_{mol} &\rightarrow \frac{9N_A}{\nu_m^3 h^3} (K_B T)^4 \int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = \frac{3N_A}{\nu_m^3 h^3} (K_B T)^4 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 \\ C &\rightarrow \frac{3N_A K_B^4 \theta_D^3}{\nu_m^3 h^3} \propto 3N_A K_B \end{aligned}$$

Come ci si aspettava, il modello di Debye rappresenta il comportamento della capacità termica per solidi cristallini isolanti. Per quanto riguarda i conduttori bisogna aggiungere il termine legato all'energia cinetica degli elettroni liberi in banda di conduzione dato da $C_{el.} = \gamma T$.

2.3 Correzioni al modello di Debye

Un ulteriore modello convenzionale per il calcolo della capacità termica nei solidi cristallini è la teoria quantistica in approssimazione armonica delle vibrazioni reticolari, che è utile per materiali la cui densità di stati non è proporzionale a ν^2 a basse frequenze. Questa teoria è simile a quella

di Debye, ma include anche termini che sono un'espansione in ν^2 : $g(\nu) = b_2\nu^2 + b_4\nu^4 + b_6\nu^6 + \dots$ dove i termini aggiunti restituiscono una capacità termica a basse temperature della forma

$$C^{ret.arm.} = A_3T^3 + A_5T^5 + A_7T^7 + \dots$$

con $A_{2n+1} = \pi k \left(\frac{K_B}{n}\right)^{2n+1} B_{2n} b_{2n}$ dove $B_{2n} = -\frac{1}{2n+1} \sum_{j=0}^{2n-1} 2n-1 \binom{2n+1}{j} B_j$ sono i numeri di Bernoulli, una sequenza di numeri razionali, e i termini b_{2n} sono associati alla densità di modi normali e possono essere approssimati come $b_2 = \frac{9N}{8\pi^3} \left(\frac{h}{K_B\theta_D}\right)^3$, che inserita nel calcolo della capacità termica restituisce l'andamento per Debye a basse temperature. Inoltre dato che i numeri di Bernoulli in A_5 e A_9 sono negativi, i termini T^5 e T^9 saranno negativi. I termini oltre T^3 descrivono le deviazioni da un cristallo di Debye nella forma di dispersione di fononi, mentre il modello di Debye vuole tener conto di tali deviazioni imponendo la temperatura di Debye variabile. I termini ulteriori, inoltre, estendono il range di temperatura su cui un fit sia valido: per fit di dati sotto 10K dovrebbero essere necessari solo i termini T^3 e T^5 , mentre T^7 è accettabile per θ_D piccola. Nonostante questo modello tende a interpolare meglio i dati sperimentali rispetto a Debye, le informazioni in più fornite sulla dispersione di fononi sono molto limitate .

2.4 Correzioni dovute alla dimensionalità del problema

I risultati fino ad ora ottenuti sono associati al caso in 3 dimensioni, mentre in 1 e 2 dimensioni si ottiene :

- 1D: $g(\nu) \propto \theta_D \implies C_{vibr.}(1D) = \pi^2 N K_B \frac{T}{\theta_D}$
- 2D: $g(\nu) \propto \nu \implies C_{vibr.}(2D) = 36\zeta(3) N K_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2$ con ζ funzione zeta di Riemann¹.

¹La funzione zeta di Riemann si definisce come la serie infinita $\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}$ dove s è la variabile complessa, $n \in \mathbb{N}^{>0}$.

3 Capacità termica per modi vibrazionali con un gap nella densità di stati

J.M. Schlisser e B.F. Woodfield nel loro articolo "Development of a Debye heat capacity model for vibrational modes with a gap in the density of states"[1] studiano i casi di materiali per cui i livelli di bassa energia relativi ai modi vibrazionali presentano dei gap nella densità di stati. Generalmente tali gap si osservano sotto forma di picchi di bosoni all'interno di grafici di CT^3 in funzione di $\ln T/K$ (Figura 4), che corrispondono all'eccesso di modi vibrazionali che contribuiscono alla capacità termica. Questo rende necessario lo sviluppo di una nuova funzione che meglio interpoli

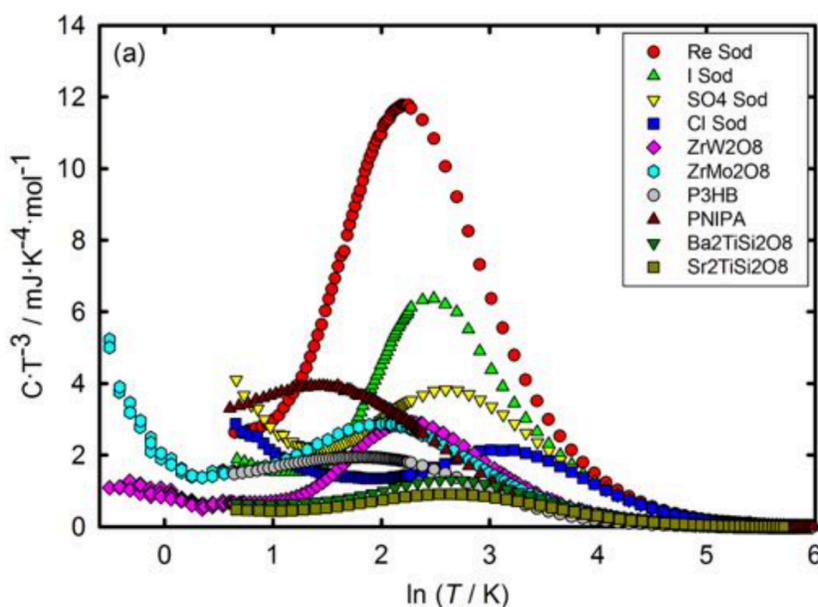


Figura 4: In figura si osservano degli esempi di picchi di bosoni, che corrispondono all'eccesso di modi vibrazionali che contribuiscono alla capacità termica.

i dati e quindi stimi il valore della capacità termica tenendo conto della presenza di un gap nella stima della densità di stati.

Si è visto come per i modelli convenzionali i contributi alla capacità termica da parte di modi vibrazionali vengano calcolati come

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty \bar{E}_g(\nu) d\nu \quad (1)$$

con

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1}$$

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = K_B \left(\frac{h\nu}{K_B T}\right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{K_B T}}}{\left(e^{-\frac{h\nu}{K_B T}} - 1\right)^2}$$

quindi

$$C_V = K_B \int_0^\infty \frac{(h\nu/K_B T)^2 e^{-h\nu/K_B T} g(\nu)}{(1 - e^{-h\nu/K_B T})^2} d\nu \quad (2)$$

Per tener conto del gap nella densità di stati, gli autori modificano $g(\nu)$: se in precedenza veniva considerata $\propto \nu^2$, ora viene presa $\propto (\nu - \nu_{gap})^2$ con ν_{gap} la deviazione da zero, che tiene conto del fatto che i semiconduttori hanno un gap. In particolare:

$$g(\nu)d\nu = \begin{cases} 0 & \text{se } \nu_{gap} > \nu > \nu'_D \\ \frac{12\pi V}{v_0^3} (\nu - \nu_{gap})^2 d\nu & \text{se } \nu_{gap} < \nu < \nu'_D \end{cases} \quad (3)$$

dove V è il volume, v_0 la velocità media delle due onde trasversali e una longitudinale, ν'_D è il valore massimo di μ . Mentre nei metodi convenzionali si considerano $3N$ modi vibrazionali totali, nell'integrare la densità di stati, per tener conto del gap in quest'ultima, che significa che in una banda di energia mancheranno dei fononi, si impone che l'integrale sia uguale a F tale che $G + F = 3N$. Quindi

$$\int_0^\infty g(\nu) d\nu = \int_{\nu_{gap}}^{\nu'_D} \frac{12\pi V}{v_0^3} (\nu - \nu_{gap})^2 d\nu = \frac{4\pi V}{v_0^3} (\nu_D'^3 - 3\nu_D'^2 \nu_{gap} + 3\nu_D' \nu_{gap}^2 - \nu_{gap}^3) = F \quad (4)$$

Si eliminano volume e velocità ottenendo $g(\nu) d\nu$ in funzione di frequenze e F risolvendo per v_0^3 e sostituendo. Si ottiene

$$g(\nu)d\nu = \begin{cases} 0 & \text{se } \nu_{gap} > \nu > \nu'_D \\ \frac{3F(\nu - \nu_{gap})^2}{(\nu_D'^3 - 3\nu_D'^2 \nu_{gap} + 3\nu_D' \nu_{gap}^2 - \nu_{gap}^3)} d\nu & \text{se } \nu_{gap} < \nu < \nu'_D \end{cases} \quad (5)$$

Questo può essere inserito nell'equazione (2) ottenendo, con la sostituzione $x = \frac{h\nu}{K_B T}$:

$$C_V = \frac{3FK_B}{(x_D'^3 - 3x_D'^2 x_{gap} + 3x_D' x_{gap}^2 - x_{gap}^3)} \int_{x_{gap}}^{x_D'} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} (x - x_{gap})^2 dx \quad (6)$$

con $x_{gap} = \frac{h\nu_{gap}}{K_B T}$. Si valuta questo integrale a basse temperature, dove x_D' tende a infinito e si assume che x_{gap} sia circa nullo. Quindi

$$\begin{aligned} &\approx \frac{4\pi^4}{15} - 2x_{gap} 6\zeta(3) + x_{gap}^2 \frac{\pi^2}{3} \\ &= \frac{4\pi^4}{15} \left[1 - \frac{90\zeta(3)}{\pi^4} \frac{x_{gap}}{2} + \frac{5}{\pi^2} \left(\frac{x_{gap}}{2} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

usando l'espansione in serie dell'esponenziale

$$= \frac{4\pi^4}{15} e^{-\frac{x_{gap}}{2}}$$

Inserendo le sostituzioni $x_{gap} = \delta/T$ e $x_D' = \theta_D'/T$

$$C_V = \frac{4\pi^4 FK_B}{5 \left[1 - 3\left(\frac{\delta}{\theta_D'}\right) + 3\left(\frac{\delta}{\theta_D'}\right)^2 - \left(\frac{\delta}{\theta_D'}\right)^3 \right]} \left(\frac{T}{\theta_D'} \right)^3 e^{-\frac{\delta}{2T}} \quad (7)$$

Si osserva che $\delta = \frac{h\nu_{gap}}{K_B}$ temperatura associata a ν_{gap} , è un indicatore di temperatura che quantifica lo stato vibrazionale corrispondente a una differenza di temperatura $h\nu_{gap}$. Coerentemente con la precedente assunzione che $\delta \ll \theta_D'$ questo diventa

$$C_V(3D) = \frac{4\pi^4 FK_B}{5} \left(\frac{T}{\theta_D'} \right)^3 e^{-\frac{\delta}{2T}} \quad (8)$$

Da cui si ottiene l'equazione originale di Debye per basse temperature ponendo $\delta = 0$ e $F = 3N$.

Analogamente si ottengono:

$$C_V(2D) = 12FK_B \zeta(3) \left(\frac{T}{\theta_D'} \right)^2 e^{-\frac{\delta}{2T}} \quad (9)$$

$$C_V(1D) = \frac{\pi^2 FK_B}{3} \left(\frac{T}{\theta_D'} \right) e^{-\frac{\delta}{2T}} \quad (10)$$

Queste a loro volta producono le equazioni convenzionali di Debye per la capacità termica a bassa temperatura per $\delta = 0$ e $F = 3N$.

Generalizzando in n dimensioni:

$$C_V(nD) = 2 \times 6^{n-1} \zeta(n+1) F K_B \left(\frac{T}{\theta'_D} \right)^n e^{-\frac{\delta}{2T}} \quad (11)$$

Applicando inoltre il gap nella densità di stati alla teoria dinamica del reticolo armonico seguendo la derivazione per il modello di Debye si arriva all'espansione $A_3 T^3 e^{-\delta/T} + A_5 T^5 e^{-\delta/T} + \dots$

Si procede quindi a interpolare dei dati sperimentali a basse temperature ($T < 10K$) con due funzioni: una con contributi convenzionali e una con l'aggiunta dei termini dati dal gap nella densità di stati. Queste funzioni hanno espressione generale

$$C_{interpolato} = \gamma T + A_3 T^3 + A_5 T^5 + A_7 T^7 + A_9 T^9 + B_{gap} T^n e^{-\frac{\delta}{2T}} \quad (12)$$

dove il termine γ rappresenta il termine di conduzione, i termini da A_3 a A_9 rappresentano l'espansione del reticolo armonico e il termine B_{gap} le bande di modi a bassa temperatura in eccesso che hanno un gap. La dimensione è data da n , che è determinata interpolando i dati con la (12) per i tre casi di dimensioni e prendendo quella che restituisce il minor $\%RMS$, cioè lo scarto quadratico medio², e la maggior deviazione standard. B_{gap} sarà zero per i modelli convenzionali e diversa da zero per le interpolazioni con il termine di gap. Inoltre il termine T^9 non è valido per temperature sotto i $10K$. Gli autori decidono di considerarlo per confrontare i propri risultati con quelli in letteratura, ma proprio perchè è negativo bisogna tener conto del fatto che potrebbe dar luogo a risultati non fisici.

Si ottiene che le interpolazioni con i modelli convenzionali sono peggiori di quelli con il termine di gap, come mostrato nel seguito.

²Lo scarto quadratico medio è definito come: $RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}$ con μ media aritmetica. Differisce dalla deviazione standard σ definita come $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N 8x_i - \mu)^2}{N-1}}$.

3.1 Impatto del termine di gap

3.1.1 Sistema 3D

<i>MFIzeolite - 3D</i>		
$\gamma(J * mol^{-1} * K^{-2})$	5.5107×10^{-4}	3.0936×10^{-5}
$A_3(J * mol^{-1} * K^{-4})$	1.4123×10^{-4}	3.4881×10^{-4}
$A_5(J * mol^{-1} * K^{-6})$	-4.0069×10^{-6}	-5.5444×10^{-6}
$A_7(J * mol^{-1} * K^{-8})$		2.5239×10^{-7}
$A_9(J * mol^{-1} * K^{-10})$		-2.0033×10^{-9}
$B_{gap}(J * mol^{-1} * K^{-(n+1)})$	1.5134×10^{-3}	
$\delta_n(K)$	15.571	
<i>%RMS</i>	20.8	38.0

Tabella 1: In tabella sono presenti i valori dei parametri delle interpolazioni realizzate dagli autori dell'articolo [1] per materiali di 3 dimensioni secondo la funzione in equazione 12. Le incertezze dei parametri non sono riportate perchè non sono presenti nell'articolo.

In tabella 1 si presentano i risultati per materiali zeoliti MFI. Si è ottenuto che l'*%RMS* dell'interpolazione con il termine di gap è la metà di quello senza, tenendo in considerazione che comunque degli *%RMS* di 20.8 e 38.0 sono entrambi alti, il che indica che il modello necessita di ulteriori rifiniture. Inoltre, dall'analisi delle distanze della capacità termica calcolata, con e senza termine di gap con l'espressione (12), da quella misurata (Figura 5) si osserva che l'interpolazione con il termine di gap presenta una distribuzione degli errori che possiamo definire casuale per tutte le temperature sopra $2K$, mentre l'interpolazione senza termine di gap, quindi con il metodo convenzionale, presenta un errore sistematico che agisce in negativo tra temperature di 2 e 4 K e di 7 e 9 K circa, in positivo altrimenti.

Si nota che interpolare i dati di capacità termica di materiali complessi come questi è molto più semplice meglio si conoscono i materiali stessi. Infatti, sapendo che molti di questi presentavano strutture tetraedriche, si è potuto dedurre la presenza di modi a bassa energia.

Un'ulteriore analisi dei dati ottenuti per gli zeoliti MFI si trova calcolando il contributo vibrazionale alla capacità termica a varie temperature con l'espressione (12), servendosi dei parametri forniti dalle interpolazioni e stimando quindi l'errore relativo e il contributo percentuale che ogni termine sembra avere rispetto al modello standard. In tabella (2) e (3) si riportano i risultati ottenuti, dove $C_{std.} = A_3T^3$, $C_5 = A_5T^5$, $C_7 = A_7T^7$, $C_9 = A_9T^9$, $C_{fit} = C_{interpolato}$ (Equazione

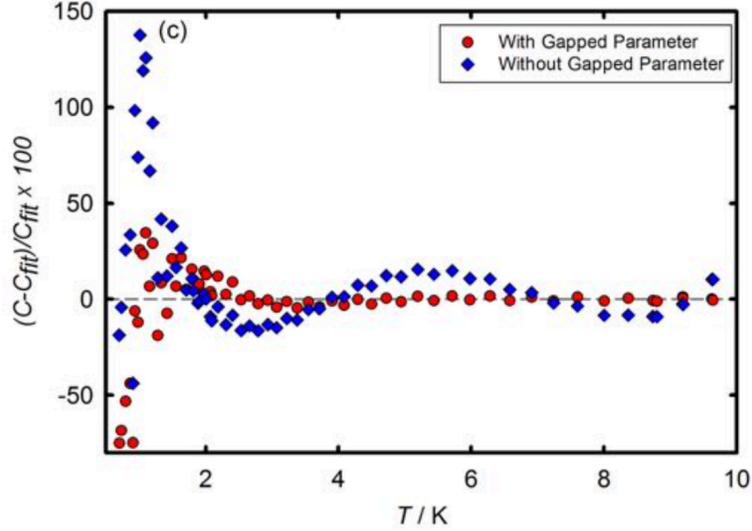


Figura 5: Grafico della distanza della capacità termica misurata (C nel grafico) dalla capacità termica calcolata (C_{fit} nel grafico) con l'espressione 12 considerando o meno il termine di gap per materiali zeoliti MFI (3 dimensioni). In ordinate si ha quindi $\frac{C - C_{fit}}{C_{fit}} \times 100(\%)$ e in ascissa la temperatura (K).

12), $C_{gap} = B_{gap} T^n e^{-\delta/2T}$. Si osserva che i termini C_{st} , C_5 , C_7 e C_9 sembrano avere dei valori quasi identici, e C_{fit} ha lo stesso ordine di grandezza. Inoltre gli ordini di grandezza variano di moltissimo a diverse temperature, arrivando ad avere una differenza di 12 ordini di grandezza tra T pari a $0.001K$ e $10K$. Dagli errori relativi percentuali, per C_5 , C_7 e C_9 si possono fare gli stessi commenti, notando come il loro contributo aumenti notevolmente da basse ad alte temperature. Questi comportamenti fanno intendere che ci possa essere un'alta correlazione tra i parametri del fit ricavati, risultato che non sorprende dato che gli autori si sono serviti di un numero limitato di dati sperimentali per poterne ricavare 7 parametri.

Per il C_{fit} invece si osserva che l'errore relativo è di gran lunga maggiore anche a basse temperature e diminuisce ad alte temperature, come ci si aspetta dall'effetto di termine di gap, che avendo un andamento $\propto T^3 e^{\frac{\delta}{2T}}$ tenderà a zero ad alte temperature, come dedotto dal fatto che espandendo in serie l'esponenziale si ottiene un andamento asintotico a $\frac{T^3}{1 - \delta/(2T)}$ per $\frac{-\delta}{2T} \rightarrow 0$. Tuttavia, dai risultati del termine di gap si ottiene che questo vale zero per temperature sotto $1K$ e che solo a $10K$ da effettivamente un contributo al calcolo della capacità termica.

T (K)	$C_{st}(J/K)$	$C_5(J/K)$	$C_7(J/K)$	$C_9(J/K)$	$C_{fit}(J/K)$
0.001	3.49×10^{-13}	3.49×10^{-13}	3.49×10^{-13}	3.49×10^{-13}	1.41×10^{-13}
0.01	3.49×10^{-10}	3.49×10^{-10}	3.49×10^{-10}	3.49×10^{-10}	1.41×10^{-10}
0.1	3.49×10^{-7}	3.49×10^{-7}	3.49×10^{-7}	3.49×10^{-7}	1.41×10^{-7}
1	3.49×10^{-4}	3.43×10^{-4}	3.43×10^{-4}	3.44×10^{-4}	1.38×10^{-4}
10	0.349	-0.206	2.32	0.315	0.435

T (K)	$C_{5rel}\%$	$C_{7rel}\%$	$C_{9rel}\%$	$C_{fit.,rel}\%$
0.001	-1.6×10^{-6}	-1.6×10^{-6}	-1.6×10^{-6}	-60
0.01	-1.6×10^{-4}	-1.6×10^{-4}	-1.6×10^{-4}	-60
0.1	-1.6×10^{-2}	-1.6×10^{-2}	-1.6×10^{-2}	-60
1	-1.6	-1.5	-1.5	-60
10	-160	560	-9.7	25

Tabella 2: Calcolo degli errori relativi 3 dimensioni: $C_{std.} = A_3T^3$, $C_5 = A_5T^5$, $C_7 = A_7T^7$, $C_{fit} = C_{interpolato}$ (Equazione 12). Si ha $C_{5rel}\% = \frac{C_5 - C_{st}}{C_{st}} \times 100$ e analogamente per gli altri.

T (K)	$C_{st}(J/K)$	$C_{gap}(J/K)$	$C_{gap,rel}\%$
0.001	1.41×10^{-13}	0	0
0.01	1.41×10^{-10}	0	0
0.1	1.41×10^{-7}	2.33×10^{-40}	1.65×10^{-31}
1	1.41×10^{-4}	6.29×10^{-7}	0.445
10	0.141	0.695	492

Tabella 3: Calcolo errori relativi in 3 dimensioni per $C_{gap} = B_{gap}T^n e^{-\delta/2T}$, con $C_{fit} = C_{interpolato}$ (Equazione 12), come $C_{gaprel}\% = \frac{C_{gap} - C_{st}}{C_{st}} \times 100$.

3.2 Ruolo della dimensionalità del problema

3.2.1 Sistema 1D

$Na_8Al_8Si_6O_{24}(ReO_4)_2 - 1D$		
$\gamma(J * mol^{-1} * K^{-2})$		
$A_3(J * mol^{-1} * K^{-4})$	2.6741×10^{-3}	1.2499×10^{-3}
$A_5(J * mol^{-1} * K^{-6})$	-2.3023×10^{-5}	2.5513×10^{-4}
$A_7(J * mol^{-1} * K^{-8})$		-9.8407×10^{-7}
$A_9(J * mol^{-1} * K^{-10})$		-6.8482×10^{-9}
$B_{gap}(J * mol^{-1} * K^{-(n+1)})$	9.6643	
$\delta_n(K)$	42.993	
%RMS	0.419	4.59

Tabella 4: In tabella sono riportati i parametri dell'interpolazione secondo la funzione in equazione (12) per materiali in 1 dimensione. Non sono riportate le incertezze associate perchè gli autori stessi non le riportano.

Nella tabella 4 si trovano i valori dei parametri e l'%RMS dell'interpolazione ottenuti per la sodalite ReO_4^- . L'%RMS ottenuto dal fit con il termine di gap è di un ordine di grandezza più piccolo di quello ottenuto dal fit convenzionale. I segni di molti parametri dei fit senza termine di gap sono invertiti rispetto a come dovrebbero essere e il grafico degli scarti dell'interpolazione senza termine di gap mostra un forte errore sistematico, in negativo tra 0 e 4 K e tra 8 e 10 K circa, in positivo altrimenti (Figura 6). Da una prima analisi l'interpolazione con il termine di gap risulta la migliore.

Per un'ulteriore analisi, come per 3 dimensioni, si calcola il contributo vibrazionale alla capacità termica a varie temperature con la funzione $C_{interpolato}$ servendosi dei parametri forniti dai fit e dalla conseguente stima dell'errore relativo e del contributo che ogni termine sembra avere rispetto al modello standard. I risultati in tabella 5 e 6 mostrano come i termini C_{st} , C_5 , C_7 , C_9 presentino valori quasi uguali a basse temperature, mentre si osserva una differenza e di conseguenza un importante contributo percentuale per temperature di 10K. Inoltre, come in precedenza, la differenza di ordini di grandezza tra basse e alte temperature è molto alta, fino a 13. Queste osservazioni valgono anche per C_{fit} a meno del fatto che il suo errore relativo percentuale rimane costante, di circa 98%, a basse temperature e aumenta a 10K. Questo può essere spiegato come in precedenza dall'effetto ad alte temperature del termine di gap. Anche per quanto riguarda il termine di gap si

osserva un andamento analogo a quello osservato in 3 dimensioni: si annulla a temperature basse e assume un valore relativamente molto considerevole solo a 10K.

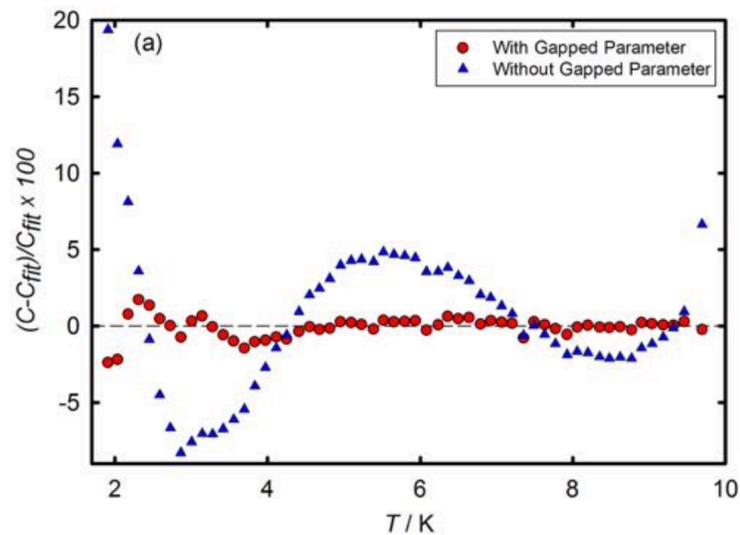


Figura 6: Grafico della distanza della capacità termica misurata (C nel grafico) dalla capacità termica calcolata (C_{fit} nel grafico) con l'espressione 12 considerando o meno il termine di gap per a sodalite ReO_4^- (1 dimensione). In ordinate si ha quindi $\frac{C - C_{fit}}{C_{fit}} \times 100(\%)$ e in ascissa la temperatura (K).

T (K)	$C_{st}(J/K)$	$C_5(J/K)$	$C_7(J/K)$	$C_9(J/K)$	$C_{fit}(J/K)$
0.001	1.35×10^{-12}	1.35×10^{-12}	1.35×10^{-12}	1.35×10^{-12}	2.67×10^{-12}
0.01	1.35×10^{-9}	1.35×10^{-9}	1.35×10^{-9}	1.35×10^{-9}	2.67×10^{-9}
0.1	1.35×10^{-6}	1.35×10^{-6}	1.35×10^{-6}	1.35×10^{-6}	2.67×10^{-6}
1	1.35×10^{-3}	1.61×10^{-3}	1.60×10^{-3}	1.60×10^{-3}	2.65×10^{-3}
10	1.35	26.9	17.0	10.2	11.6

T (K)	$C_{5rel}\%$	$C_{7rel}\%$	$C_{9rel}\%$	$C_{fit.,rel}\%$
0.001	1.89×10^{-5}	1.89×10^{-5}	1.89×10^{-5}	98.1
0.01	1.89×10^{-3}	1.89×10^{-3}	1.89×10^{-3}	98.1
0.1	1.89×10^{-1}	1.89×10^{-1}	1.89×10^{-1}	98.1
1	18.9	18.8	18.8	96.4
10	1890	1160	653	762

Tabella 5: Calcolo degli errori relativi 1 dimensione: $C_{std.} = A_3T^3$, $C_5 = A_5T^5$, $C_7 = A_7T^7$, $C_9 = A_9T^9$, $C_{fit} = C_{interpolato}$ (Equazione 12). Si ha $C_{5rel}\% = \frac{C_5 - C_{st}}{C_{st}} \times 100$ e analogamente per gli altri.

T (K)	$C_{st}(J/K)$	$C_{gap}(J/K)$	$C_{gap,rel}\%$
0.001	2.67×10^{-12}	0	0
0.01	2.67×10^{-9}	0	0
0.1	2.67×10^{-6}	0	0
1	2.67×10^{-3}	4.46×10^{-9}	1.67×10^{-4}
10	2.67	11.3	421

Tabella 6: Calcolo errori relativi in 1 dimensioni per $C_{gap} = B_{gap}T^n e^{-\delta/2T}$, con $C_{fit} = C_{interpolato}$ (Equazione 12), come $C_{gaprel}\% = \frac{C_{gap} - C_{st}}{C_{st}} \times 100$.

3.2.2 Sistema 2D

$Ti_{0.95}Al_{0.05}O_{1.975} - 2D$		
$\gamma(J * mol^{-1} * K^{-2})$	5.5819×10^{-4}	2.2403×10^{-4}
$A_3(J * mol^{-1} * K^{-4})$	1.9402×10^{-4}	3.0021×10^{-4}
$A_5(J * mol^{-1} * K^{-6})$	-1.6269×10^{-6}	3.1140×10^{-6}
$A_7(J * mol^{-1} * K^{-8})$	5.3012×10^{-9}	-7.2770×10^{-8}
$A_9(J * mol^{-1} * K^{-10})$		4.0010×10^{-10}
$B_{gap}(J * mol^{-1} * K^{-(n+1)})$	3.9760×10^{-3}	
$\delta_n(K)$	15.384	
$\%RMS$	0.329	0.771

Tabella 7: In tabella sono riportati i parametri dell'interpolazione secondo la funzione in equazione 12 per materiali in 2 dimensione. Non sono riportate le incertezze associate perchè gli autori stessi non le riportano.

In tabella 7 sono inseriti i dati dei parametri del fit per un campione di TiO_2 drogato con una concentrazione di drogante Al^{3+} di 5 mol % Al . Anche in questo caso l' $\%RMS$ è minore con il termine di gap e dal grafico in figura 7 si osserva che si può definire casuale l'errore associato all'interpolazione con il gap ma sistematico a quello senza gap. Come in precedenza si calcola la capacità termica a varie temperature servendosi dai parametri forniti dai fit e dalla conseguente stima dell'errore relativa e del contributo che ogni termine sembra avere rispetto al modello standard (Tabelle 8, 9). Si nota nuovamente il fatto che i termini C_{st} , C_5 , C_7, C_9 C_{fit} presentano gli stessi valori e che tali valori variano di numerosi ordini di grandezza tra basse e alte temperature. Inoltre ancora una volta gli errori relativi percentuali per C_5 , C_7, C_9 sono trascurabili a basse temperature, ma ad alte temperature assumono valori elevati. Al contrario, C_{fit} ha errore relativo costante a basse temperature e diminuisce ad alte temperature. Per quanto riguarda il termine di gap, ancora una volta questo tende a zero a basse temperature e assume un errore relativo percentuale considerevole a $10K$.

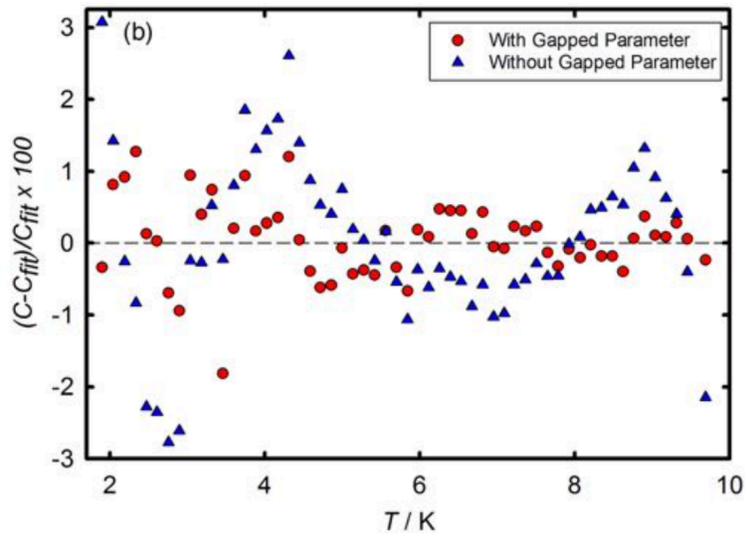


Figura 7: Grafico della distanza della capacità termica misurata (C nel grafico) dalla capacità termica calcolata (C_{fit} nel grafico) con l'espressione 12 considerando o meno il termine di gap per materiali TiO_2 drogato con una concentrazione di drogante Al^{3+} di 5 mol % Al (2 dimensioni). In ordinate si ha quindi $\frac{C-C_{fit}}{C_{fit}} \times 100(\%)$ e in ascissa la temperatura (K).

T (K)	$C_{st}(J/K)$	$C_5(J/K)$	$C_7(J/K)$	$C_9(J/K)$	$C_{fit}(J/K)$
0.001	3.00×10^{-13}	3.00×10^{-13}	3.00×10^{-13}	3.00×10^{-13}	1.94×10^{-13}
0.01	3.00×10^{-10}	3.00×10^{-10}	3.00×10^{-10}	3.00×10^{-10}	1.94×10^{-10}
0.1	3.00×10^{-7}	3.00×10^{-7}	3.00×10^{-7}	3.00×10^{-7}	1.94×10^{-7}
1	3.00×10^{-4}	3.03×10^{-4}	3.03×10^{-4}	3.00×10^{-4}	1.94×10^{-4}
10	0.300	0.611	-0.116	0.284	0.269
T (K)	$C_{5rel}\%$	$C_{7rel}\%$	$C_{9rel}\%$	$C_{fit.,rel}\%$	
0.001	1.04×10^{-6}	1.04×10^{-6}	1.04×10^{-6}	-35.4	
0.01	1.04×10^{-4}	1.04×10^{-4}	1.04×10^{-4}	-35.4	
0.1	1.04×10^{-2}	1.04×10^{-2}	1.04×10^{-2}	-35.4	
1	1.04	1.02	1.01	-35.3	
10	104	-139	-5.37	-10.5	

Tabella 8: Calcolo degli errori relativi 2 dimensioni: $C_{std.} = A_3T^3$, $C_5 = A_5T^5$, $C_7 = A_7T^7$, $C_9 = A_9T^9$ $C_{fit} = C_{interpolato}$ (Equazione 12). Si ha $C_{5rel}\% = \frac{C_5 - C_{st}}{C_{st}} \times 100$ e analogamente per gli altri.

T (K)	$C_{st}(J/K)$	$C_{gap}(J/K)$	$C_{gap,rel}\%$
0.001	1.94×10^{-13}	0	0
0.01	1.94×10^{-10}	3.26×10^{-7}	1.68×10^5
0.1	1.94×10^{-7}	0	0
1	1.94×10^{-4}	1.81×10^{-6}	0.935
10	1.94×10^{-1}	1.84×10^{-1}	95.0

Tabella 9: Calcolo errori relativi in 2 dimensioni per $C_{gap} = B_{gap}T^n e^{-\delta/2T}$, con $C_{fit} = C_{interpolato}$ (Equazione 12), come $C_{gaprel}\% = \frac{C_{gap} - C_{st}}{C_{st}} \times 100$.

3.2.3 Densità di stati derivati e misurati

Campione	G	F	ν_D	$\nu_{gap,1}$	$\nu'_{D,1}$
$Na_8Al_6Si_6O_{24}(ReO_4)_2$	80	20	27.19	3.705	7.902
$TiO_2\%$ Al DRC	95	5	30.77	1.326	12.68
MFI	90	10	28.76	1.342	6.271

Tabella 10: Parametri della densità di stati derivati dai parametri dell'interpolazione della capacità termica a basse temperature. G e F sono dati in percentuale di $3N$ modi totali. ν_D rappresenta il valore massimo di ν per il modello convenzionale di Debye, $\nu_{gap,i}$ la differenza per i modi i -esimi in eccesso, $\nu'_{D,i}$ il valore massimo di ν per l' i -esimo contributo in eccesso.

Dato che i parametri dei fit sono stati derivati in termini di valori relativi alla densità di stati, si può ulteriormente verificare la validità dei fit ottenuti convertendo i parametri in densità di stati che possono essere comparati con le densità di stati misurati. Si ricorda che δ è proporzionale a ν_{gap} , mentre θ'_D è legato a ν'_D . Dato che il coefficiente del fit che contiene θ'_D contiene anche F , la quale non è necessariamente data, si è approssimata F o con il numero di strutture tetraedriche del materiale o con il valore che risulta in una densità di stati realistica. In tabella 10 si mostrano i valori di F usati per i corrispondenti ν_{gap} , ν'_D . Si nota che molti dei valori di δ in tabella 10 sono in qualche modo maggiori di come ci si aspetta, assumendo che δ sia piccolo, ma si ritengono comunque questi valori accettabili.

In accordo con quanto riportato dagli autori, quindi, si sono derivate delle funzioni di capacità termica con dei gap in 1,2,3 dimensioni e si è mostrato che servendosi di queste funzioni per l'interpolazione dei dati di capacità termica a bassa temperatura si migliora la qualità del fit per campioni con un eccesso di modi a basse temperature. Dai parametri dell'interpolazione si sono ricavate delle densità di stato comparabili a quelle misurate per numerosi materiali. Questo studio offre un metodo per analizzare i dati di capacità termica a bassa temperatura per materiali che hanno un eccesso di modi a bassa energia con un gap nella densità di stati.

4 Conclusioni e prospettive

Nel presente lavoro di tesi sono stati investigati i limiti di validità del modello di Debye. Tale modello risulta in accordo con le osservazioni sperimentali solo in alcuni casi specifici, se ne è cercata una correzione aggiungendo ad esso termini di ordine superiore o con una dipendenza diversa da T . In particolare, Schliesser e Woodfield si sono concentrati sullo studio di un modello per l'andamento della capacità termica in funzione della temperatura in materiali che presentano un gap nella densità di stati, come i semiconduttori [1]. A tal proposito si sono basati sul modello precedente di Debye modificando il modo di calcolare la densità di stati tenendo in considerazione la deviazione da zero in frequenza dovuto alla presenza del gap. Hanno così trovato dei termini della capacità termica $\propto e^{-\delta/2T}$, dove δ contiene la dipendenza da ν_{gap} . Tali termini di gap sono stati quindi aggiunti al calcolo della capacità termica insieme agli ulteriori termini correttivi rispetto al modello convenzionale, in equazione (12). Si osserva che all'interno di tale espressione il ruolo della dimensionalità è presente in particolare nel termine di gap. Si è proceduto quindi a utilizzare il modello trovato per interpolazioni di dati sperimentali in 1,2,3 dimensioni, al fine di stimare il valore dei vari termini e il loro impatto sul calcolo complessivo della capacità termica.

In generale si osserva che per tutte le dimensioni tutti i termini inseriti nel calcolo della capacità termica risultano molto prossimi allo zero per temperature sotto 0.1 K, mentre assumono valori degli stessi ordini di grandezza apprezzabili per temperature di 0.1, 1 e 10 K. Guardando l'%RMS calcolato rispetto all'interpolazione si osserva che quello associato all'interpolazione contenente il termine di gap è minore di quello senza e in particolare tale differenza tra i due è maggiore nel caso di 3 dimensioni e minore nel caso di 2. Inoltre l'interpolazione mostra per tutte le dimensioni un errore sistematico che assume valore negativo o positivo in diversi range di temperatura quando si calcola la funzione capacità termica senza termine di gap. Tale effetto non si osserva nel caso si consideri anche il termine di gap. Queste due osservazioni fanno intuire che la funzione di capacità termica sia più accurata con il termine di gap.

Infine, in tre dimensioni, osservando ogni termine all'interno dell'equazione (12) a varie temperature e il loro impatto sulla funzione totale, si osserva che i termini C_5 e C_9 agiscono in negativo, mentre gli altri in positivo. Inoltre, il termine di gap assume un ruolo considerevole nel calcolo della capacità termica, così come C_5 e C_7 anche se in misura minore, mentre C_9 ha l'impatto minore. I coefficienti rispettivamente associati, così come calcolati dagli autori dell'articolo, sono però quasi

irrilevanti per quanto riguarda A_7 e A_9 , mentre l'impatto in assoluto maggiore sembra essere dato dal termine γ , A_3 e B_{gap} .

In generale, l'analisi dei risultati riportati in letteratura [1] ha mostrato che considerare termini di grado superiore ad alte temperature a quelli convenzionalmente già proposti ($\propto \alpha T$ e $\propto \beta T^3$) offre un metodo potenzialmente utile per la stima della capacità termica di materiali con un gap nella densità di stati, in particolare per materiali 1D e 3D. Tuttavia, il metodo necessita di ulteriori sviluppi per poter essere applicato in modo più generale.

Si è trovato un modello che permette di avvicinarsi alla corretta stima della capacità termica di materiali con un gap nella densità di stati, tuttavia, perchè esso sia ancora più accurato, bisognerebbe tenere in considerazione diverse specificità dei materiali oltre al numero di dimensioni. In particolare, il drogaggio del materiale è importante, oltre al tipo di aggregazioni presenti nella struttura cristallina, se atomiche o molecolari. Anche la presenza di strutture particolari come quelle tetraedriche possono avere un impatto importante. Questo perchè le caratteristiche del materiale che hanno un impatto sul calcolo della densità di stati hanno di conseguenza un impatto sul calcolo del calore specifico e della capacità termica.

Riferimenti bibliografici

- [1] Jacob M. Schliesser and Brian F. Woodfield, "Development of a Debye heat capacity model for vibrational modes with a gap in the density of states", J. Phys.: Condens. Matter 27 285402, 2015
- [2] E. S. R. Gopal, "Specific heats at low temperatures", Plenum Press New York, Vol. 227, 1966
- [3] D. McQuarrie, "Statistical mechanics", University Science, Sausalito, USA, 2000
- [4] C. Kittel, P. McEuen, "Introduction to solid state physics", Wiley New York, Vol. 8, 1976
- [5] Jacob M. Schliesser and Brian F. Woodfield, "Lattice vacancies responsible for the linear dependence of the low-temperature heat capacity of insulating materials", Physical Review B 91, 024109, 2015