

Spezifische Wärme

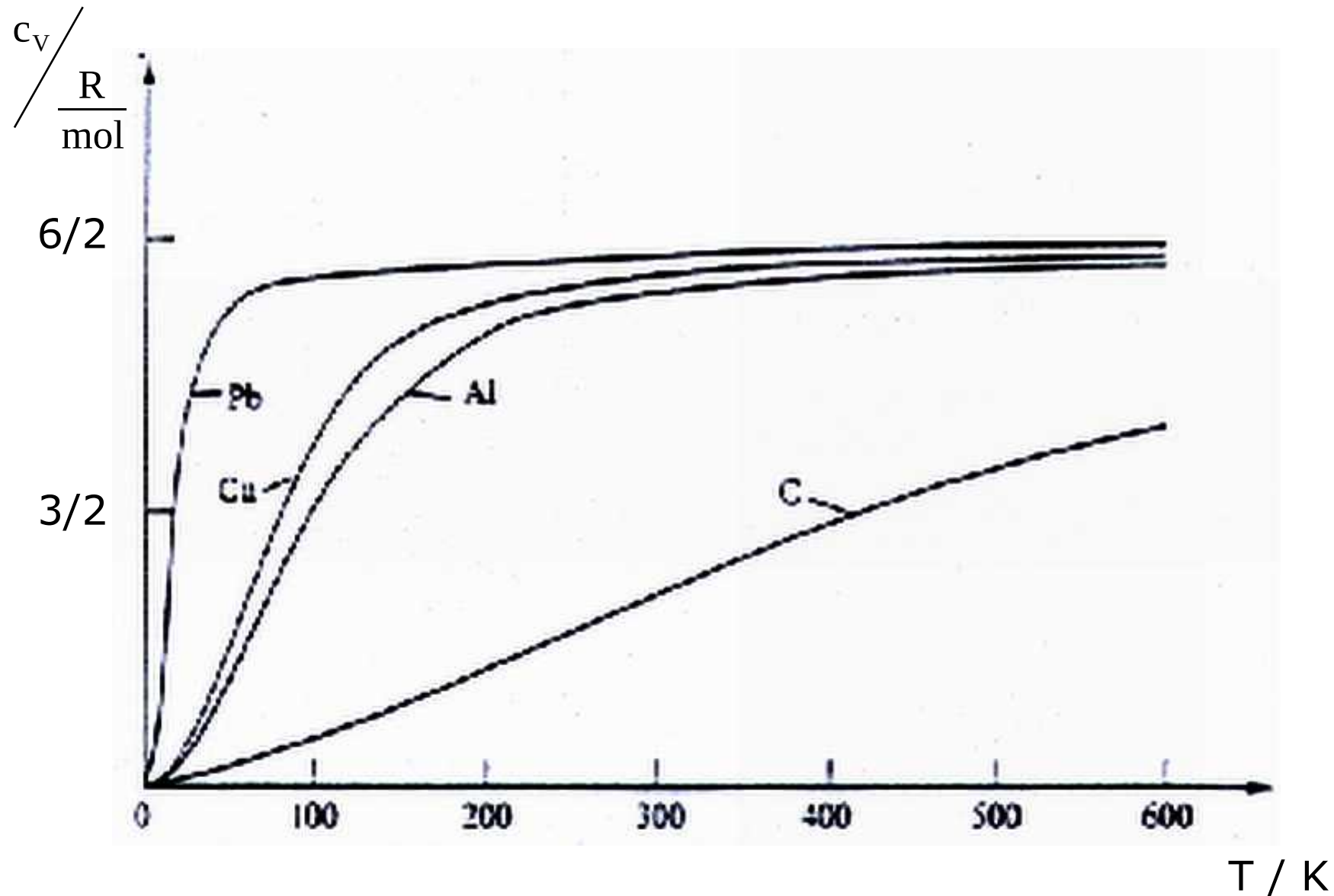
Wie war das noch bei Gasen ?

Phasenübergang 1. Ordnung

Was erwarten Sie für Festkörper ?

Kerne, Elektronen

Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme



Was passiert bei $T \rightarrow 0$?? Warum hängt " $T \rightarrow 0$ " von "Härte" ab ?

Wo sind die Elektronen ??

Phononen ↔ Wärmekapazität

$$c_v = \frac{dU}{dT}$$

$$U(T) = \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Phononen}}} \text{Energie} \cdot \text{Besetzungswahrscheinlichkeit}$$

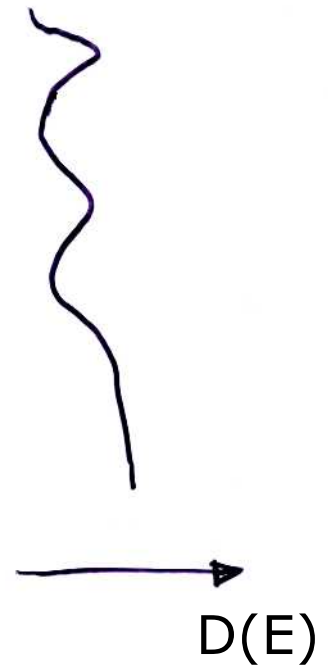
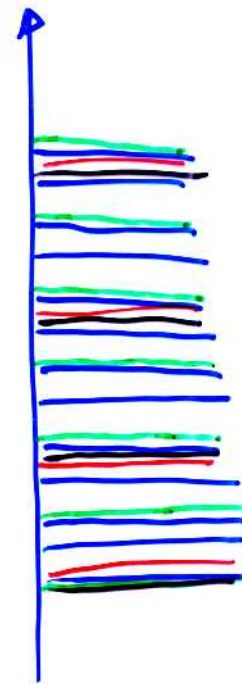
$$= \sum_{\omega_{\vec{k},s}} \hbar \omega_{\vec{k},s} \cdot P(\hbar \omega_{\vec{k},s})$$

$$\text{Bequemer: } = \int dE \hbar \omega \underbrace{D(\hbar \omega)}_{\text{Zustandsdichte}} \underbrace{P(\hbar \omega)}_{\text{Bose Einstein Verteilung}}$$

Zustandsdichte

Bose Einstein
Verteilung

$$E = \hbar \omega$$



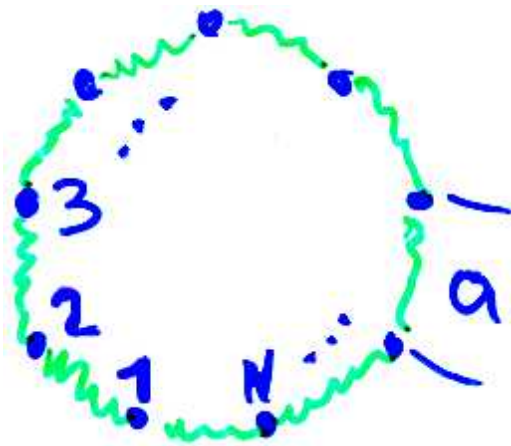
Teilproblem I: Zustandsdichte

Vorgehen:

Zustände, die in E -Intervall liegen, abzählen für endlichen Kristall
dann Limes für unendlichen Kristall

Endlicher Kristall = Kette mit N Atomen + Randbedingungen

Born-von-Karman oder zyklische Randbed. ergeben ebene Wellen



$$1DKette: u_n(t) = A \exp(i(kna - \omega t))$$

$$\text{Born-von-Karman: } u_n(t) = u_{n+N}(t)$$

$$\Rightarrow \text{nur erfüllt bei } \exp(ikNa) = 1$$

$$\Rightarrow k = \frac{2\pi}{Na} l \quad ; \quad l \in \mathbb{Z}$$

$$k \text{ in 1. Brillouinzone: } |k| \leq \pi/a \Rightarrow -N/2 < l \leq N/2$$

Bem: Quantisierung ist keine QM - klassische Physik via Bvk

Für Basis mit s Atomen: $s N$ verschiedene k -Werte (im Folgenden $s=1$)

Dichte der Zustände im k -Raum:

Zahl der Zustände von $k \dots k+dk$ pro k -Raumvolumen

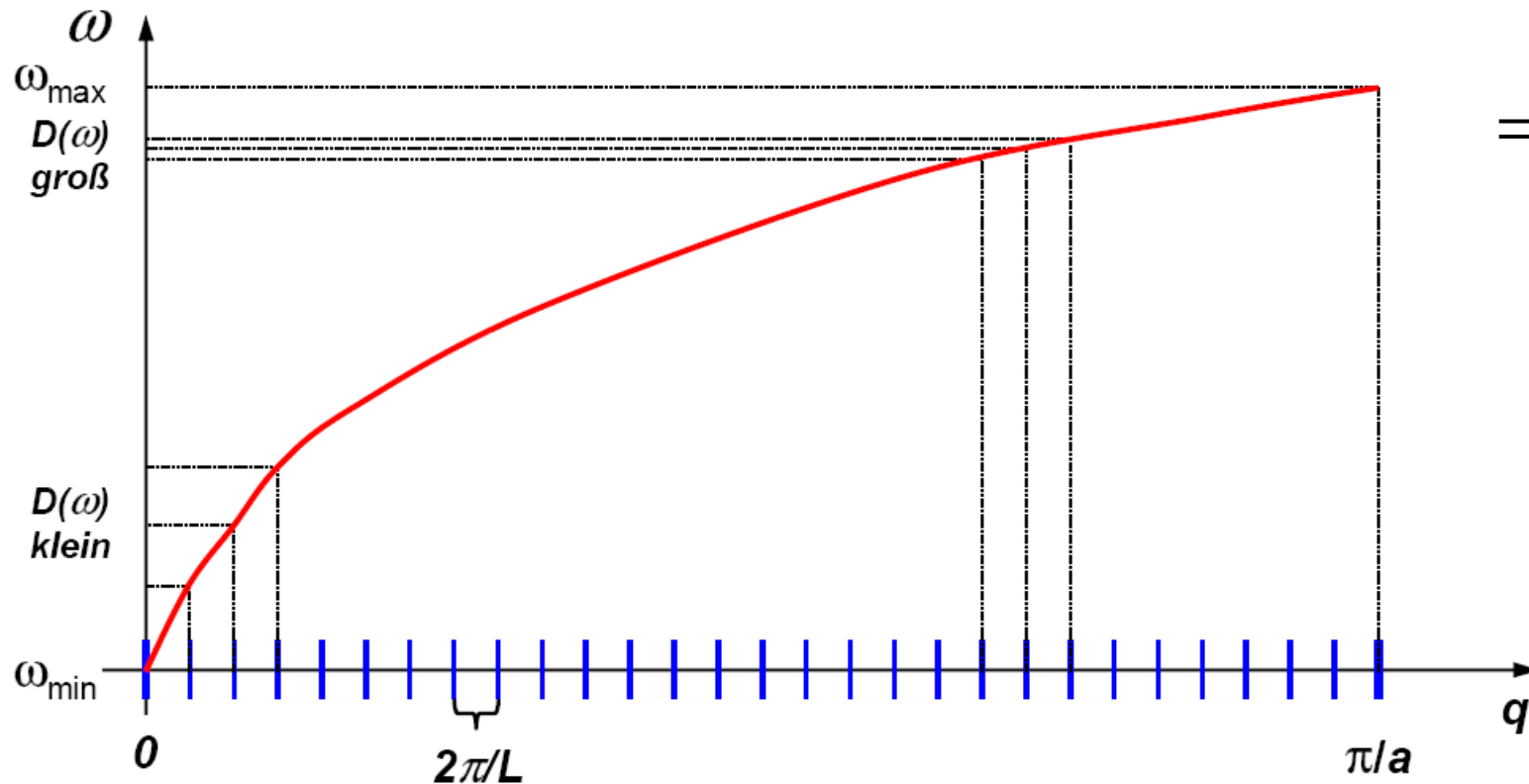
Zwischen 0 und k liegen l Zustände

Deren Dichte ist also: $D(k) = \frac{dl(k)}{dk} = \frac{Na}{2\pi} = konst.$

Dichte der Zustände im ω -Raum:

$$D(\omega)d\omega = D(k)\frac{dk}{d\omega} d\omega$$

$$= D(k) \frac{1}{v_g} d\omega$$



$$D(\omega) = D(k) \frac{1}{v_g}$$

Divergenz bei $v_g \rightarrow 0$, z. B. Rand der BZ, $E(k)$ flach: van Hove Singularität

Für kleine Wellenvektoren, im akustischen Ast:

$$\omega \approx v_{Schall} \cdot k = v_g k$$

$$\Rightarrow D(\omega) = \frac{Na}{2\pi v_{Schall}}$$

3D-Zustandsdichte

Quaderförmige Einheitszelle mit Kantenlängen a, b, c , also $V_{ez} = abc$

Kristall habe N Zellen in jeder Richtung

Fordere zyklische Randbedingungen für k_x, k_y, k_z

$$k_x = 0, \pm \frac{2\pi}{Na}, \pm \frac{4\pi}{Na}, \dots, \frac{2\pi N}{Na} = \frac{\pi}{a}$$

$$k_y = 0, \pm \frac{2\pi}{Nb}, \dots, \frac{\pi}{b} \quad k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{Nc}, \dots, \frac{\pi}{c}$$

Volumen pro k -Wert:

$$\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{(2\pi)^3}{N^3 abc} = \frac{8\pi^3}{V} \quad V = \text{Kristallvolumen}$$

Anzahldichte im k -Raum = Kehrwert des k -Raumvolumens:

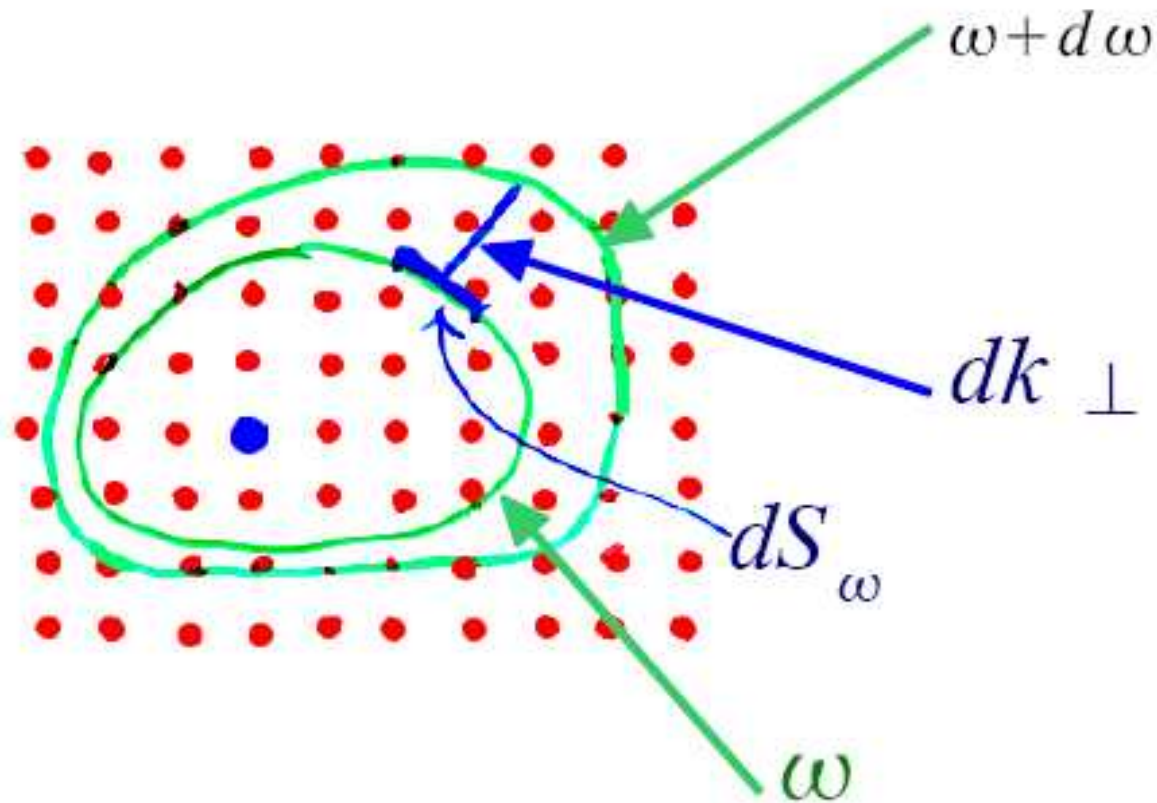
$$D(k) = \frac{V}{8\pi^3}$$

von $D(\mathbf{k})$ zu $D(\omega)$ in 3D

Bestimme Flächen S_ω im k -Raum mit $\omega(\vec{k}) = \text{const.} = \omega$

und $\omega(\vec{k}) = \omega + d\omega$

In Schale von ω bis $\omega + d\omega$ liegen $D(\omega)d\omega$ k -Werte



$$D(\omega) d\omega = \frac{1}{8\pi^3} \cdot \int_{\text{Schale}} d^3k$$

$$\int_{\text{Schale}} d^3k = \int dS_\omega dk_\perp$$

dk_\perp : Dicke der Schale von $\omega \dots \omega + d\omega$ bei \vec{k}

$$\text{Nutze } d\omega = |\vec{\nabla}_k \omega| \cdot dk_\perp$$

$$\Rightarrow dS_\omega dk_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\vec{\nabla}_k \omega|} = dS_\omega d\omega \frac{1}{|\vec{v}_g(\vec{k})|}$$

$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{8\pi^3} \int dS_\omega d\omega \frac{1}{v_g(\vec{k})}$$

(wieder van Hove Singularitäten)

$$D(\omega) = \frac{V}{8\pi^3} \int_{S_\omega} dS_\omega \frac{1}{v_g}$$

i. A. nur numerisch zu berechnen, denn S_ω ist "krumm" und $v_g = v_g(\mathbf{k})$

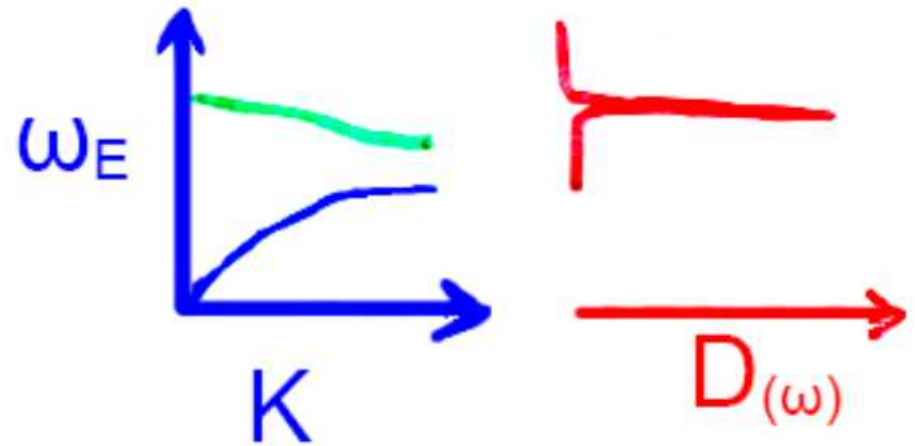
Deshalb: Näherungen für Modellfälle "optisch" und "akustisch"

Einsteinmodell

Optische Phononen: $\omega \approx \text{const.} = \omega_E$

Ersetze Kristall von N Atomen durch $3N$ harm. Oszillatoren mit ω_E

$$D(\omega) = 3N \delta(\omega - \omega_E)$$



Debyemodell

Akustische Phononen bei kleinen k :

Lineare Dispersion und nur $|k|$ wichtig

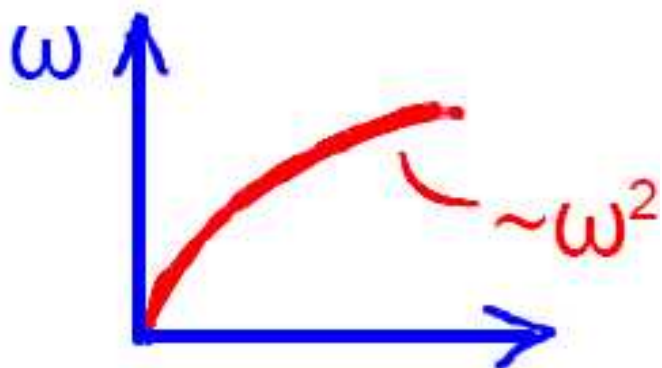
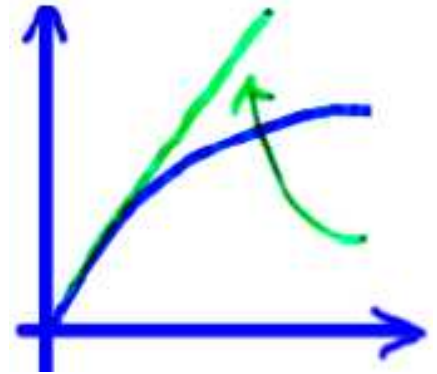
Dadurch wird S_ω zur Kugel

Zahl Z der Moden mit $k < k_{\max}$: $Z = D(k) \cdot \text{Kugelvolumen}$

$$Z(k) = \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi k^3$$

$$= \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\omega(k)}{v_{\text{Schall}}} \right)^3$$

$$D(\omega) = \frac{dZ}{d\omega} = \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_{\text{Schall}}^3}$$



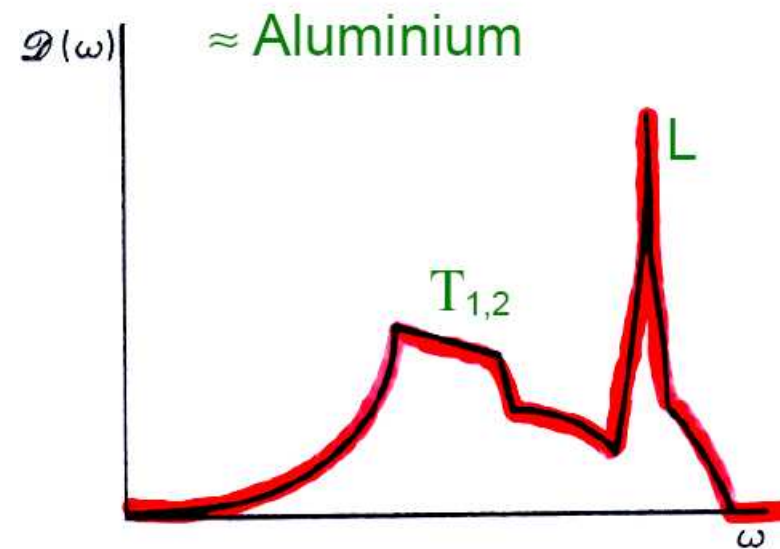
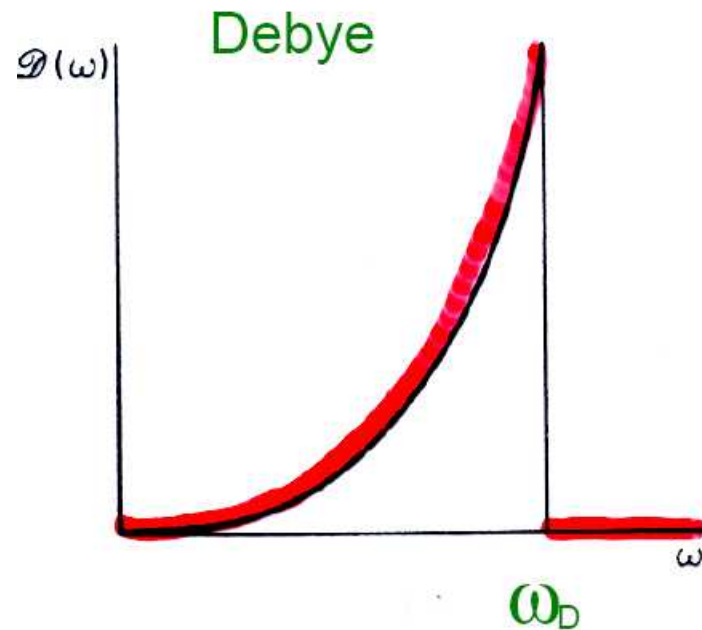
$D(\omega)$

(etwas genauer: $v_{\text{Schall}} = c_{\text{long}}, c_{\text{trans}}$)

Insgesamt gibt es N (= Zahl der Einheitszellen) mögliche k -Werte pro Dispersionskurvenast:

$$N = \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \int \omega^2 d\omega$$

$$\Rightarrow \omega_D = \sqrt[3]{6\pi^2 c^3 N \frac{1}{V}}$$



Teilproblem II: Besetzungstatistik

identische harm. Oszillatoren im thermischen Gleichgewicht

mit
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

N_n = Zahl der harmonische Oszillatoren, die n -fach angeregt sind

Boltzmannverteilung (mikrokanonisch):

$$\frac{N_n}{N_0} = \exp(-n \hbar \omega / (k_B T))$$

Anteil α_n von N_n an allen harmonischen Oszillatoren:

$$\alpha_n = \frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{\exp(-n \hbar \omega / k_B T)}{\sum_s \exp(-s \hbar \omega / k_B T)}$$

$$\text{Mittlere Quantenzahl } \langle n \rangle = \sum_n n \cdot \alpha_n = \frac{\sum_n n \exp(-n \hbar \omega / k_B T)}{\sum_s \exp(-s \hbar \omega / k_B T)}$$

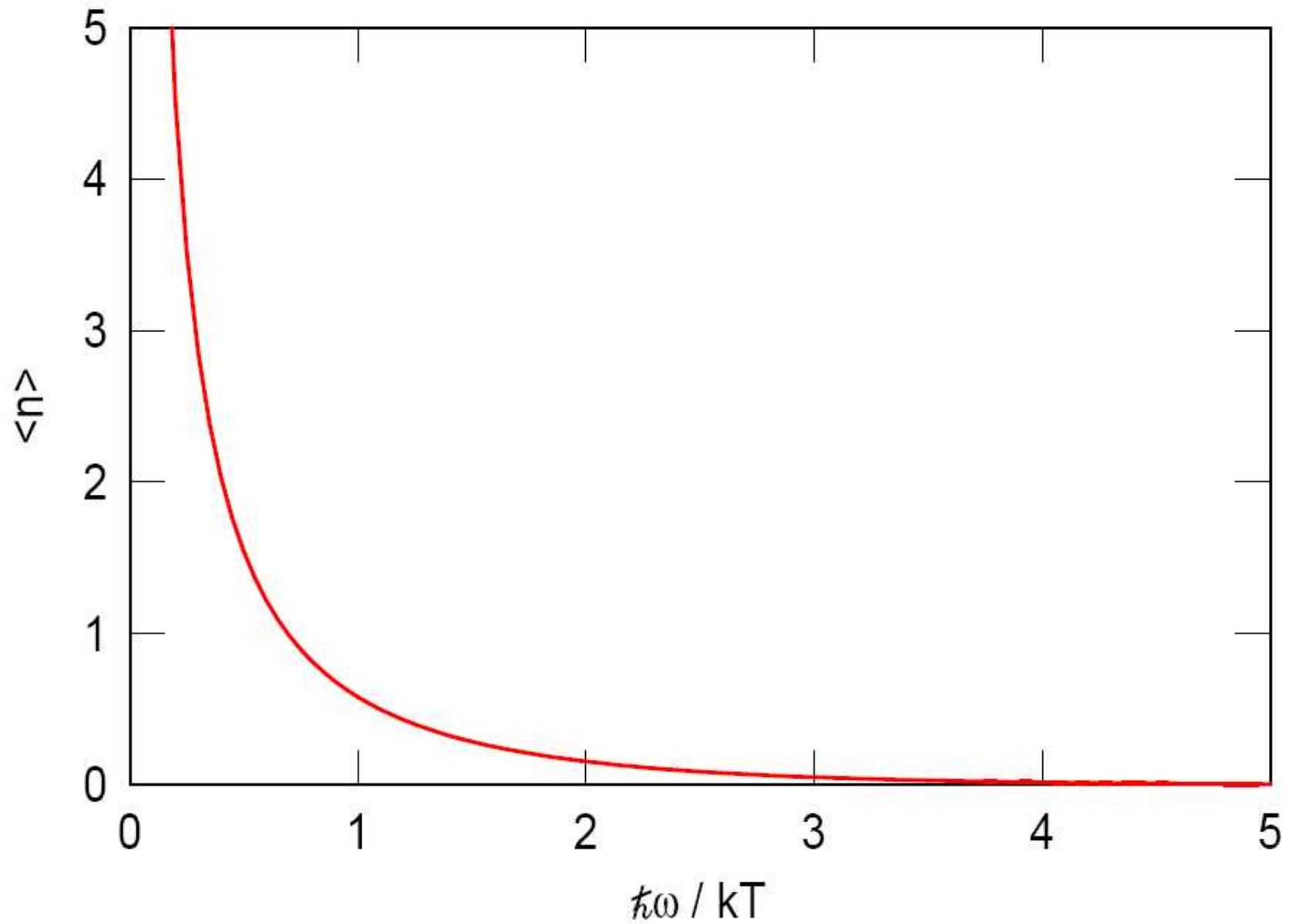
$$= \frac{\sum_n n x^n}{\sum_s x^s} \quad ; x = e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}$$

$$\text{Mit } \sum_s x^s = \frac{1}{1-x} \quad ; \quad \sum_n n x^n = x \frac{d}{dx} \sum_n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\Rightarrow \langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{\frac{1}{x} - 1} = \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}$$

Plancksche Verteilung

i.e. Bose-Einstein für beliebige Teilchenzahl, d.h. $\mu=0$



Planck-Verteilung

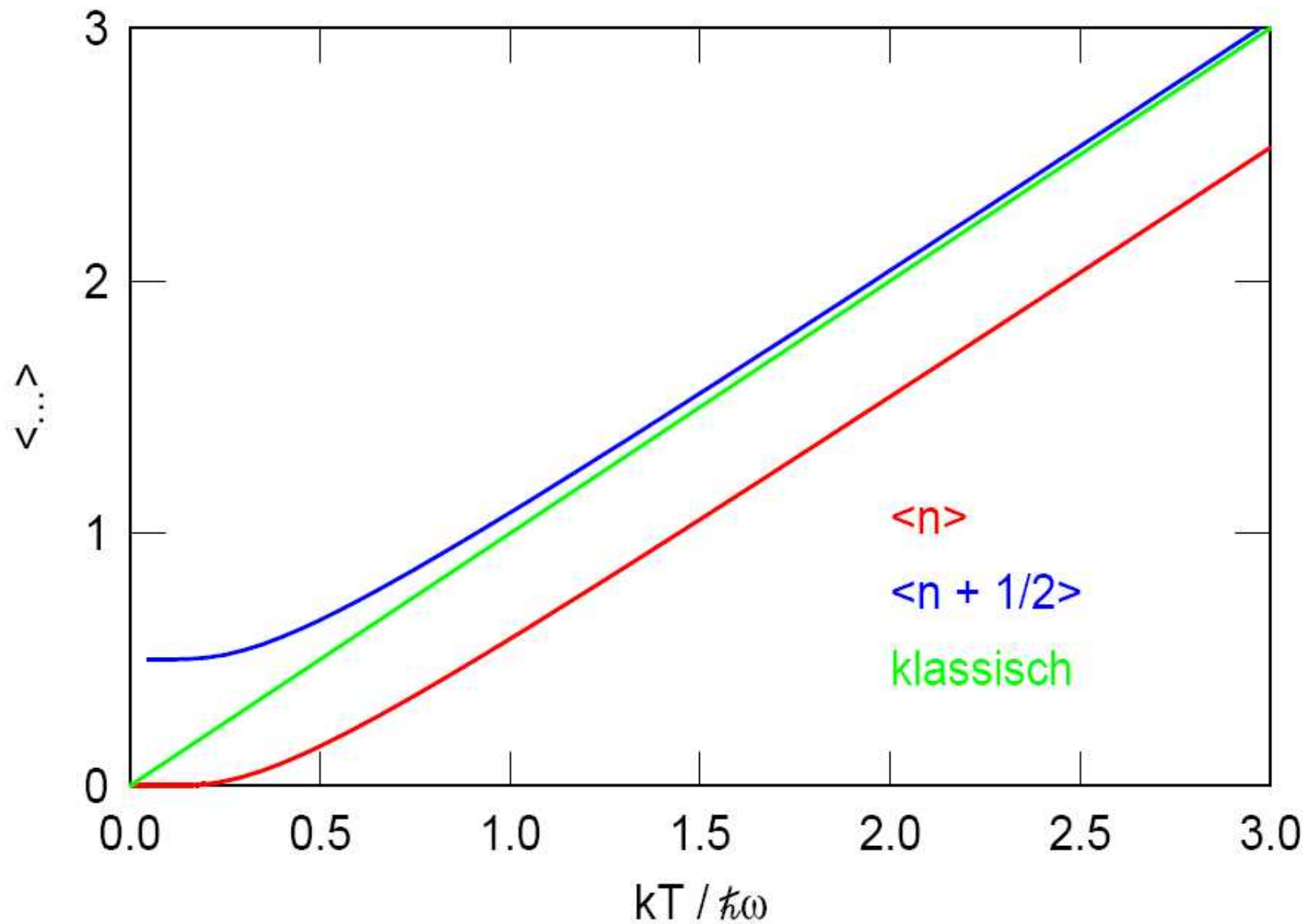
Mittlere Energie: $\langle E \rangle = \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$

Was ist daran klassisch, was quantenmechanisch?

QM:
$$\langle E \rangle = \hbar \omega \langle n \rangle = \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}$$

klass.: Energie pro Normalmode ist $\langle E \rangle = k_B T$

der entspricht
$$\langle n_{klass} \rangle = \frac{k_B T}{\hbar \omega}$$



Planck-Verteilung

Große T: Besetzungszahl $\langle n \rangle \sim T$

1/2 ist wichtig, sonst würde der Limes nicht passen

Jetzt alle Terme sammeln ...

und in $c_V = \frac{d}{dT} \int dE E D(E) P(E)$ einsetzen!

1. Einsteinmodell

$$c_V = \frac{d}{dT} \int dE \hbar \omega 3N \delta(\omega - \omega_E) \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}$$

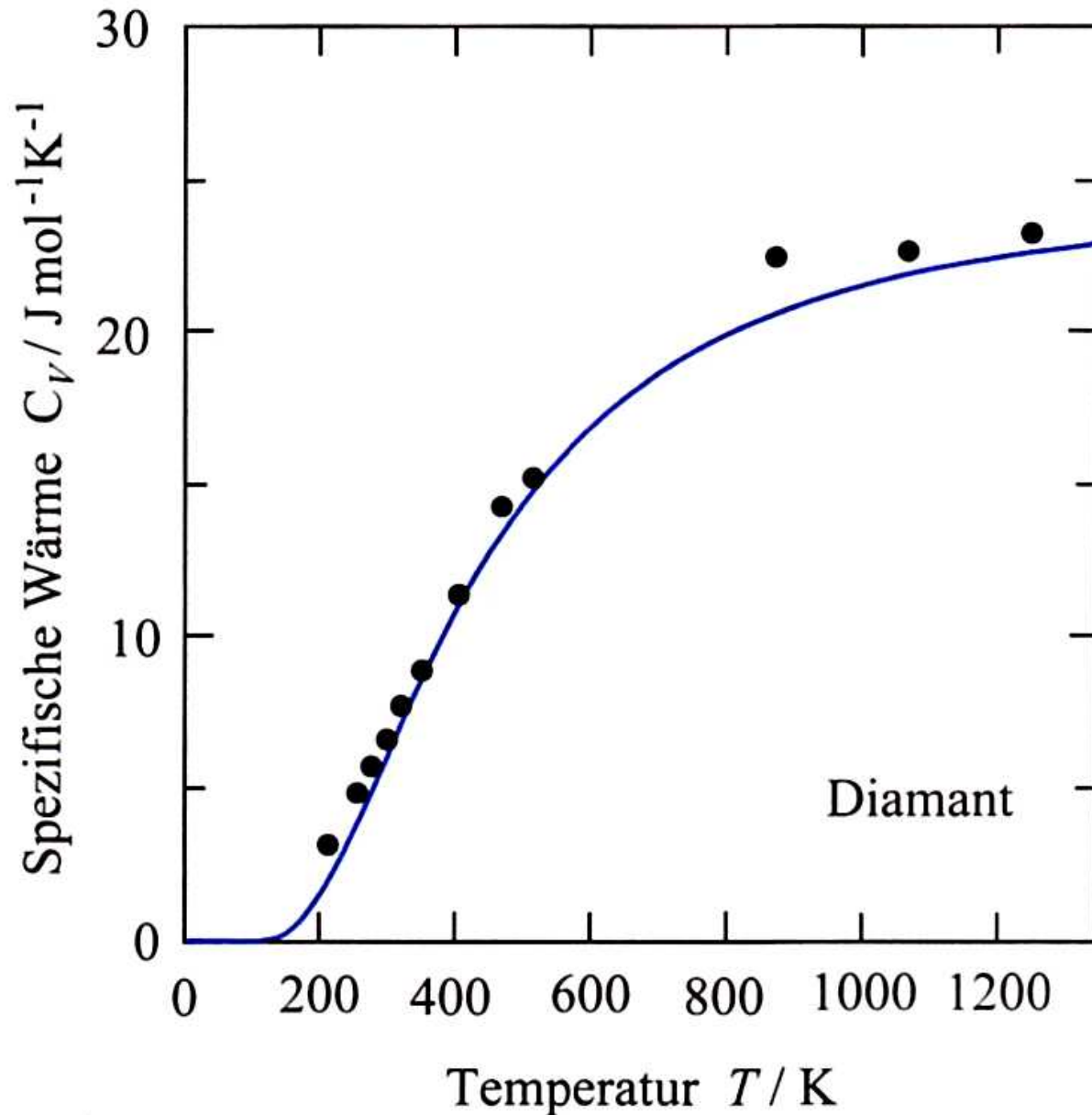
$$= \frac{d}{dT} \frac{3N \hbar \omega_E}{\exp(\hbar \omega_E / k_B T) - 1}$$

$$= 3N k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B} T \right)^2 \frac{\exp(\hbar \omega_E / k_B T)}{(\exp(\hbar \omega_E / k_B T) - 1)^2}$$

Definiere $\Theta_E = \frac{1}{k_B} \hbar \omega_E$

$$\Rightarrow c_V = 3N k_B (\Theta_E / T)^2 \frac{\exp(\Theta_E / T)}{(\exp(\Theta_E / T) - 1)^2}$$

Einsteinmodell



experimentelle Werte
und

Einsteinmodell mit $\Theta_E = 1320 \text{ K}$

Grenzwert bei großen T :

Dulong-Petit-Regel ($3R$)

exponentieller Abfall bei T gegen Null

Nach Hunklinger:

F. H. Weber, Ann. Phys. **147**, 311 (1872)

A. Einstein, Ann. Phys. **22**, 180 (1907)

2. Debyemodell

V = Kristallvolumen

3 Dispersionsäste

$$D(\omega) = 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{c^3} \omega^2 \cdot \Theta(\omega - \omega_D)$$

$$c_v = \frac{d}{dT} \int_0^{\omega_D} d\omega \hbar \omega \cdot 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}$$

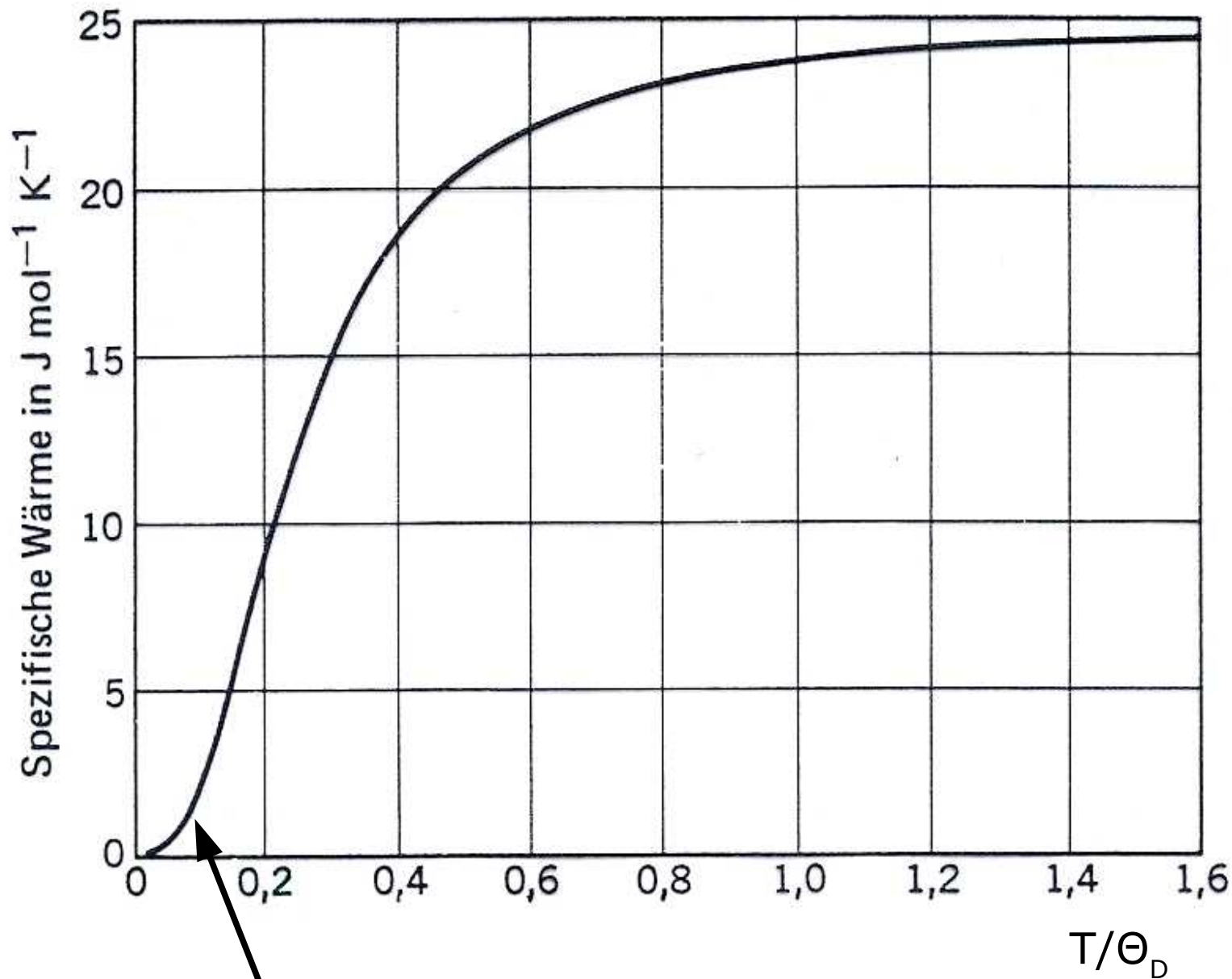
Substituiere $x := \frac{\hbar \omega}{k_B T}$) *(also $dx = \frac{\hbar}{k_B T} d\omega$)*

$$c_v = \frac{d}{dT} 3 \frac{V}{2\pi^2} \frac{k_B T}{c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1}$$

mit $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D = \hbar c (6\pi^2 N/V)^{1/3}$

$$c_v = \frac{d}{dT} 9 N k_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{\exp(x) - 1}$$

Debyemodell



Dulong-Petit

Θ_D in K:

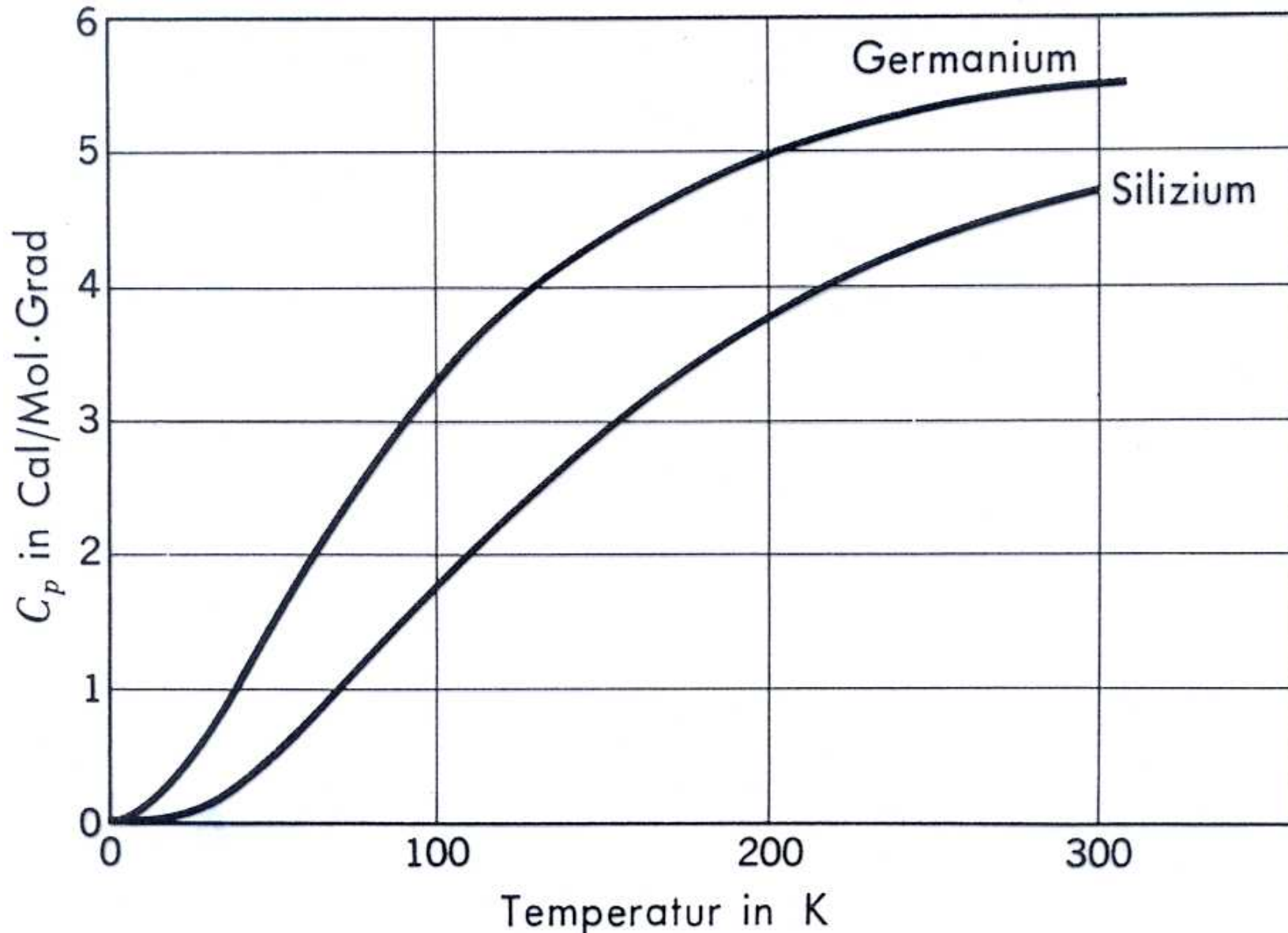
Diamant 1860

Cu 330

Pb 81

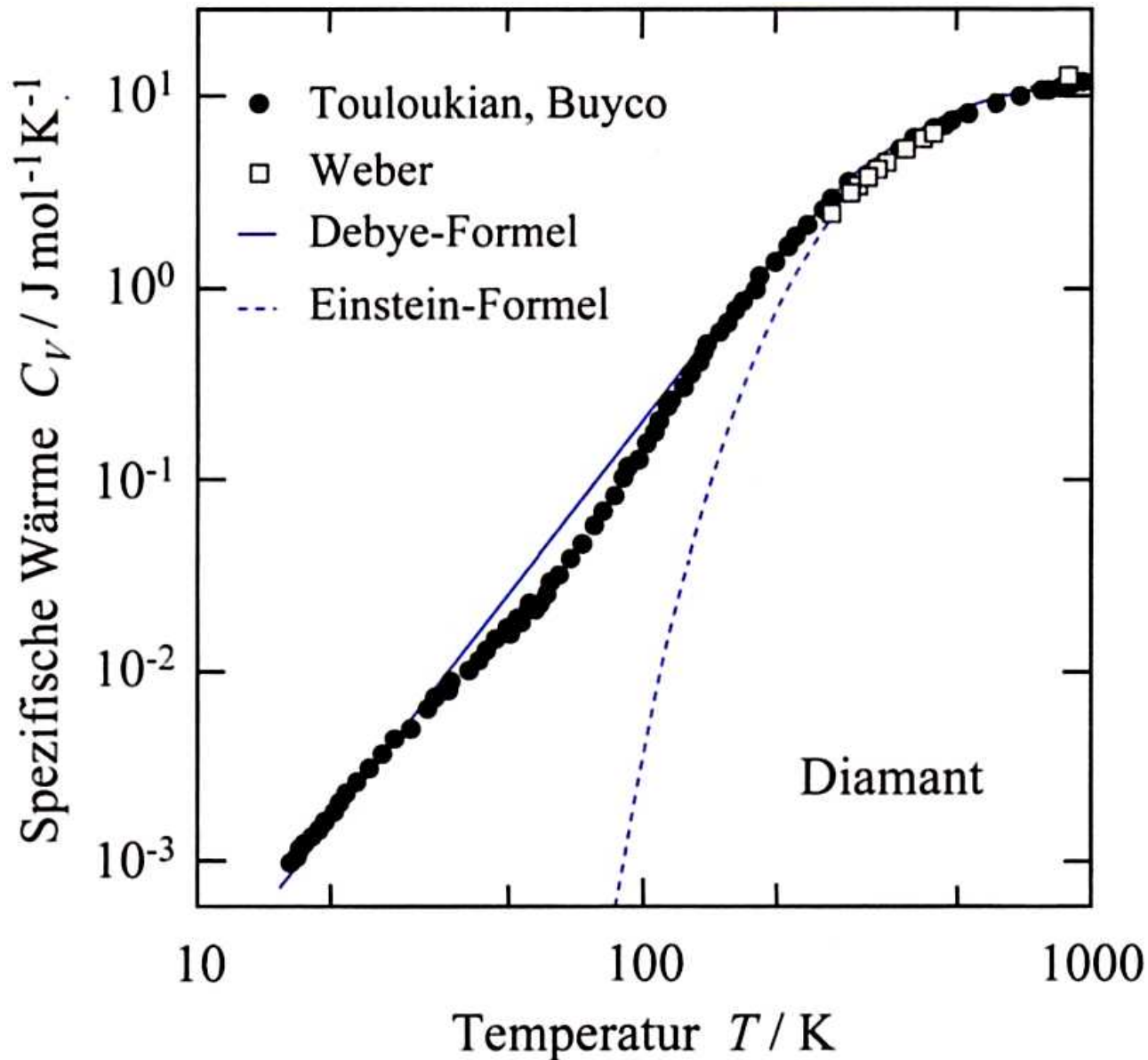
T^3 Beweis folgt...

Spezifische Wärme von Silizium & Germanium



Umrechnung von cal/mol-K- zu J/mol-K-: $\times 4,186$

Debye-Modell



| | |
|------------------|------|
| Θ_D in K: | |
| Diamant | 1860 |
| Cu | 330 |
| Pb | 81 |

Y.S. Touloukian, E.H. Buyco, Thermophysical Properties of Matter V (1970), IFI/ Plenum, N.Y.

F.H. Weber, Ann. Phys. 147, 311 (1872)

Debye: Grenzfall "T groß"

$$\text{sei } x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T}$$

bei $T \gg \Theta_D$: $x_D \ll 1$, also $e^x \approx 1+x$

$$\Rightarrow \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{\exp(x)-1} = \int_0^{x_D} dx x^2 = \frac{1}{3} x_D^3$$

$$\Rightarrow c_v = \frac{d}{dT} 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 = 3Nk_B = 3R$$

Debye: Grenzfall "T klein"

$$T \ll \Theta_D \Rightarrow x_D \rightarrow \infty$$

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

$$c_v = \frac{d}{dT} 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \frac{\pi^4}{15}$$

$$\Rightarrow c_v = 4 \cdot 9 \cdot \frac{\pi^4}{15} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = \frac{12}{5} \pi^4 Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

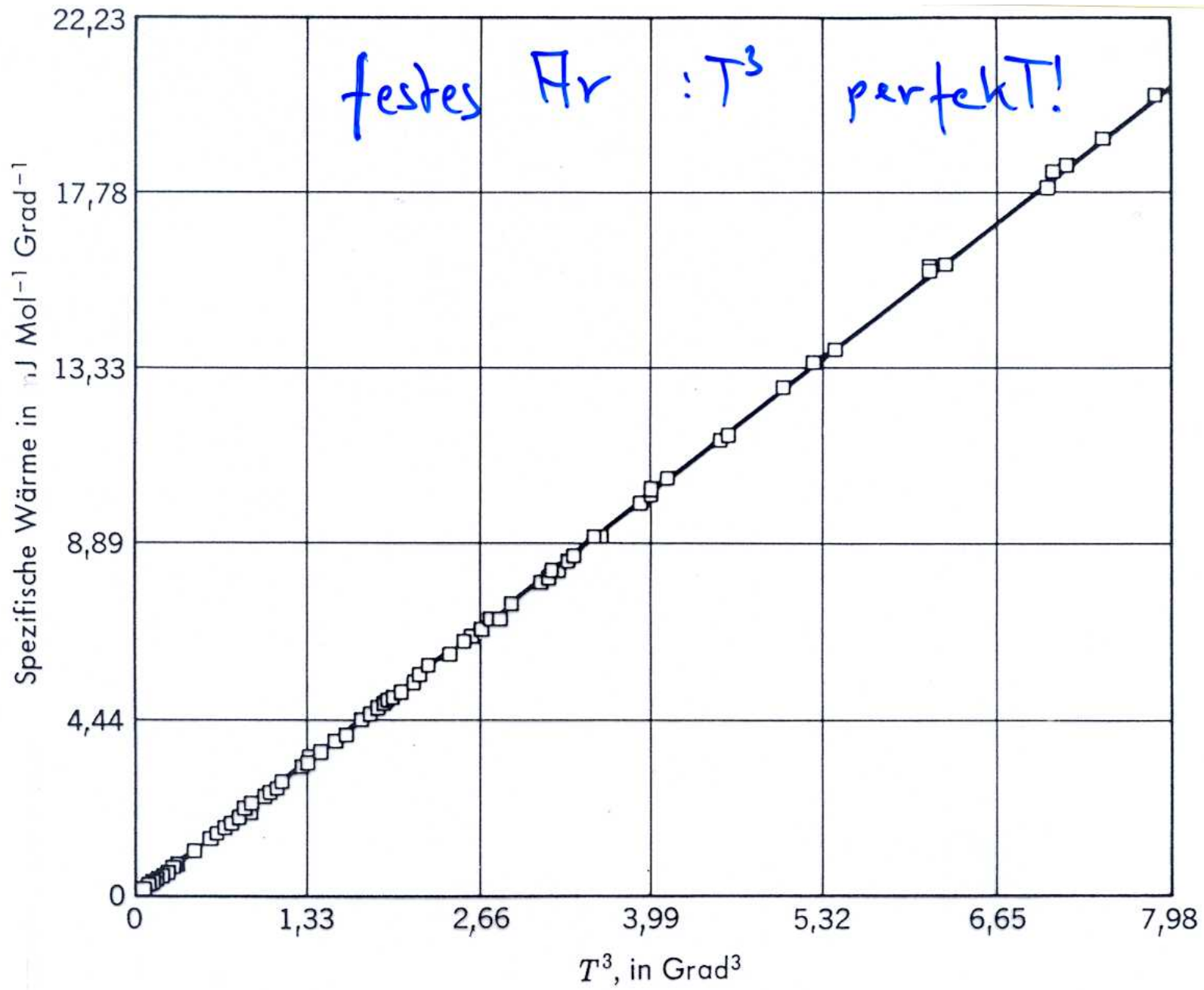
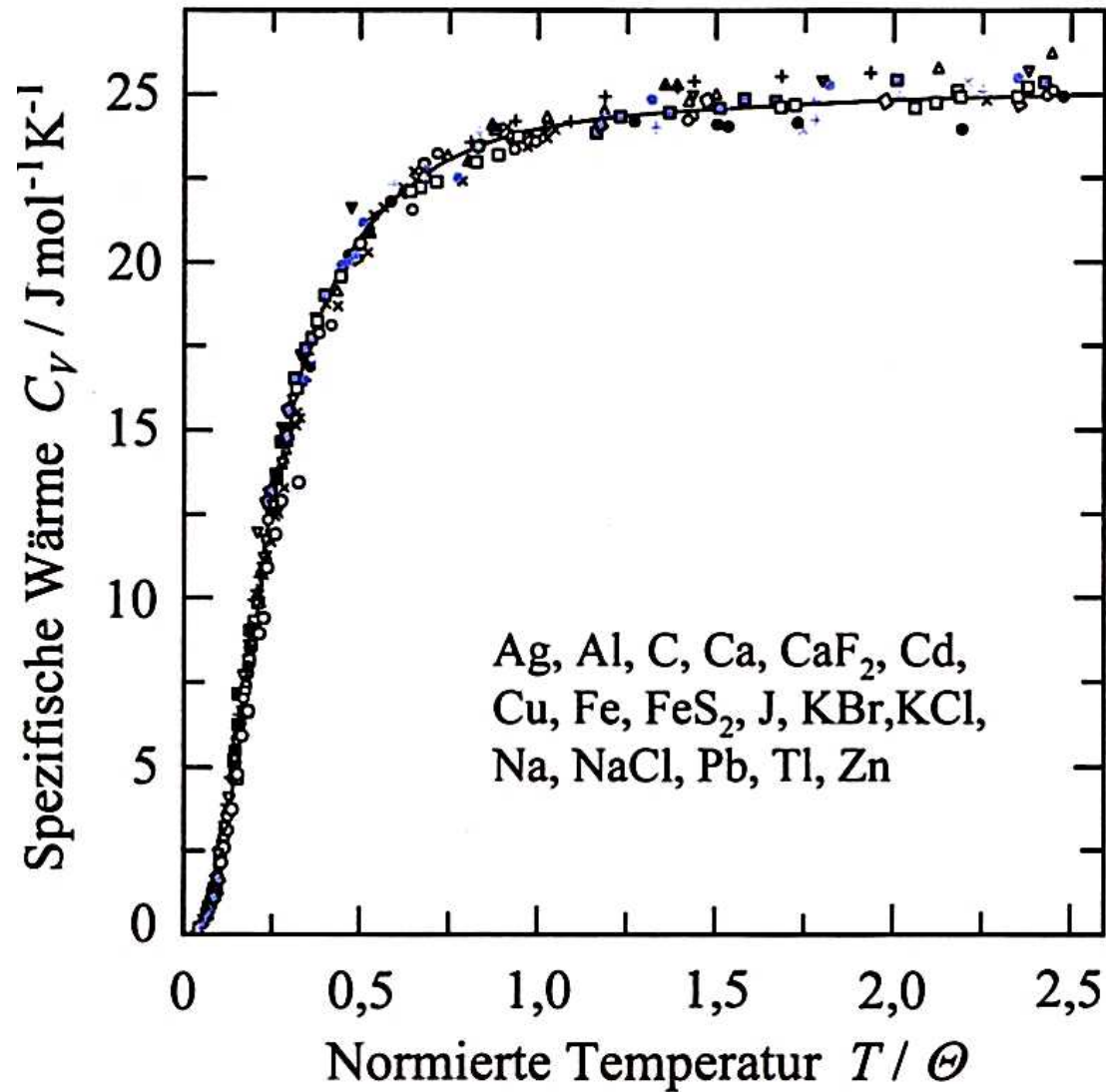


Bild 6.29: Spezifische Wärme von kristallinem Argon bei tiefen Temperaturen, aufgetragen als Funktion von T^3 . (Nach L. Finegold, N. E. Phillips, Phys. Rev. **177**, 383 (1964)).



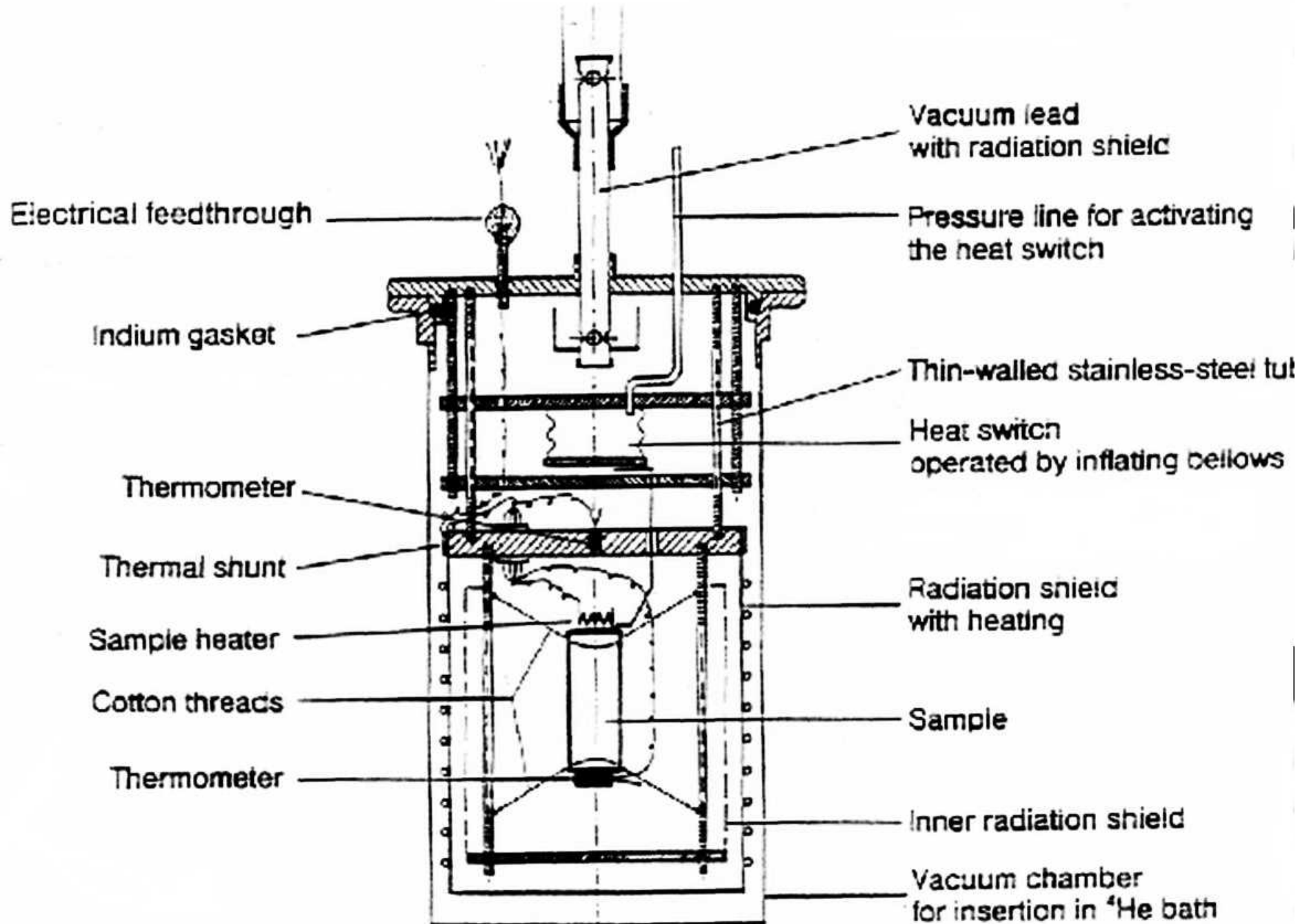
Aber: Metalle haben Phononen + Elektronen

$$\Rightarrow c_V = AT^3 + \gamma T$$

Kalorimeter

ΔQ zuführen, ΔT messen

Strahlung, Konvektion, Wärmeleitung eliminieren



Heavy Fermion Superconductivity and Magnetic Order in Noncentrosymmetric CePt₃Si

E. Bauer,¹ G. Hilscher,¹ H. Michor,¹ Ch. Paul,¹ E. W. Scheidt,² A. Griбанov,³ Yu. Seropegin,³ H. Noël,⁴
M. Sigrist,⁵ and P. Rogl⁶

¹*Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Wien, A-1040 Wien, Austria*

²*Chemische Physik und Materialwissenschaften, Universität Augsburg, D-86159 Augsburg, Germany*

³*Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, Russia*

⁴*Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, Université de Rennes I, F-35042 Rennes, France*

⁵*Institut für Theoretische Physik, ETH-Hönggerberg, 8093 Zürich, Switzerland*

⁶*Institut für Physikalische Chemie, Univ*

(Received 25 July 2003; publ

CePt₃Si is a novel heavy fermion superconductor tetragonally distorted low symmetry variant of the A magnetic order at $T_N \approx 2.2$ K and enters into a heavy. Large values of $H'_{c2} \approx -8.5$ T/K and $H_{c2}(0) \approx 5$ T re Hitherto, CePt₃Si is the first heavy fermion supercon

$c_p(T)/T$ vs $\ln T$

Solid and dashed lines are least squares fits.

Right axis: temperature dependent magnetic entropy S of CePt₃Si (dash-dotted line)

