

Temperaturabhängigkeit der Molwärme von Festkörpern

1. Einleitung

In den folgenden Kapiteln werden verschiedene Modelle zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Molwärme kristalliner Festkörper vorgestellt und mit der Realität verglichen. Im einzelnen werden das klassische, das Einstein- und das Debye-Modell untersucht. Des weiteren wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, die Molwärme einer homogenen Metallprobe in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. Die Ergebnisse sollen dazu benutzt werden, um eine materialspezifische Größe - die sogenannte Debye-Temperatur θ_D - zu bestimmen. Das so erhaltene θ_D soll schließlich mit einem Wert verglichen werden, der aus dem Debyeschen Ansatz errechnet werden kann.

2. Die klassische Theorie der Molwärme

Nach dem Äquipartitionstheorem der klassischen Physik verteilt sich die einem Körper zugeführte Wärmeenergie gleichmäßig auf alle Bewegungsfreiheitsgrade der Atome, und zwar besitzt jedes Atom pro Freiheitsgrad im Mittel die Energie $\frac{1}{2}kT$. Im Festkörper sind die Atome durch Gitterkräfte an eine feste Ruhelage gebunden. Sie können nur noch Schwingungen in 3 aufeinander senkrecht stehenden Richtungen um die Gleichgewichtslage ausführen. Da bei einer harmonischen Schwingung die mittlere kinetische Energie gleich der mittleren potentiellen Energie ist, erwartet man nach der klassischen Vorstellung eine mittlere Energie pro Atom vom Betrage

$$\langle u \rangle = 6 \frac{1}{2} kT$$

(k = Boltzmannsche Konstante)

im Kristall bzw. für ein Mol einen Wert von

$$U = 3kN_L \cdot T = 3RT \quad .$$

(N_L = Loschmidtsche Zahl, R = Allgemeine Gaskonstante)

Daraus folgt für die spezifische Molwärme bei konstantem Volumen

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \quad .$$

Die klassische Theorie liefert somit keine Temperatur- und Materialabhängigkeit der Molwärme und steht damit im Widerspruch zur Erfahrung. Es zeigt sich allerdings, dass der universelle Wert $3R$ asymptotisch bei hinreichend hohen Temperaturen ($T \gg \theta_D$) erreicht wird (Dulong-Petitsches Gesetz).

3. Das Einstein-Modell

Die klassische Theorie liefert deshalb ein falsches Ergebnis, weil sie die Quantelung der Schwingungsenergie der atomaren Oszillatoren außer Acht lässt. Im Einsteinschen Modell wird dagegen angenommen, dass sämtliche Atome auf den Gitterplätzen mit der (einheitlichen) Kreisfrequenz ω schwingen und nur Energien in Beträgen von ganzzahligen Vielfachen des Wertes $\hbar\omega$ aufnehmen oder abgeben können. Für die Berechnung der mittleren Energie $\langle u \rangle$ pro Oszillator muss man zunächst die relative Wahrscheinlichkeit $W(n)$ angeben, mit der ein Oszillator, der bei der Temperatur T im Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht, die Energie $n\hbar\omega$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) besitzt. Sie ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben:

$$W(n) = e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}.$$

Sodann muss man über alle möglichen Energien $n\hbar\omega$ von $n = 0$ bis ∞ multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit $W(n)$ ihres Auftretens summieren und das Ergebnis durch die Summe aller $W(n)$ teilen. Es ist also:

$$\langle u \rangle_{\text{Einstein}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}.$$

Daraus folgt das bekannte Ergebnis

$$\langle u \rangle_{\text{Einstein}} = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} < kT.$$

Für die Molwärme ergibt sich dann

$$(1) \quad C_{V,\text{Einstein}} = \frac{d}{dT} 3N_L \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} = 3R \frac{\hbar^2\omega^2}{k^2} \frac{1}{T^2} \frac{\exp(\hbar\omega/kT)}{\{\exp(\hbar\omega/kT) - 1\}^2}.$$

Diese sogenannte Einstein-Funktion zeigt ebenfalls asymptotisches Verhalten bei hohen Temperaturen ($kT \gg \hbar\omega$); denn es gilt

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_{V,\text{Einstein}} = 3R.$$

Darüberhinaus beschreibt sie im Gegensatz zur klassischen Formel die beobachtete Abnahme der Molwärme mit der Temperatur. Jedoch stellt die Annahme, dass im Kristall nur Schwingungen einer Frequenz auftreten, eine grobe Näherung dar. Es ist daher nicht verwunderlich, dass Abweichungen zwischen der experimentellen Kurve und dem Verlauf der Einstein-Funktion insbesondere bei tiefen Temperaturen auftreten.

4. Das Debye-Modell^{*)}

Eine bessere Annäherung der Molwärmekurve an die experimentellen Ergebnisse erhält man, wenn man anstelle der singulären Einstein-Frequenz die spektrale Verteilung

^{*)} benannt nach dem niederl.-amerik. Physiker u. Physikochemiker Peter J. W. Debye, 1884 - 1966

$Z(\omega)$ der Eigenschwingungen aller Oszillatoren eines Kristalles in die Rechnung einsetzt. Dann wird (1) zu

$$(2) \quad C_V = \frac{d}{dT} \int_0^{\omega_{\max}} Z(\omega) \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1} d\omega \quad .$$

Die spezielle Gestalt der Funktion $Z(\omega)$ kann sehr kompliziert sein insbesondere dann, wenn der Kristall ein anisotropes und stark dispersives elastisches Verhalten zeigt. Man begnügt sich daher an dieser Stelle zunächst mit einer Näherung: Es wird angenommen, dass die Phasengeschwindigkeit einer elastischen Welle nicht von ihrer Frequenz und ihrer Ausbreitungsrichtung im Kristall abhängt. Dann lässt sich $Z(\omega)$ durch Abzählung der Eigenschwingungen in einem Würfel der Kantenlänge L im Frequenzintervall ω bis $\omega+d\omega$ einfach berechnen. Es wird also hier ein klassisches Modell mit einem quantenmechanischen verknüpft. Diese Stufe der Näherung wird als **Debye-Modell** bezeichnet. Die spektrale Dichte der Eigenschwingungen beträgt nun unter den genannten Voraussetzungen

$$(3) \quad Z(\omega) d\omega = \frac{3L^3}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega \quad \text{oder} \quad Z(\omega) d\omega = \frac{L^3}{2\pi^2} \omega^2 \left(\frac{1}{v_\ell^3} + \frac{2}{v_{tr}^3} \right) d\omega \quad ,$$

falls man berücksichtigt, dass die Phasengeschwindigkeiten v_ℓ und v_{tr} für Longitudinal- und Transversalwellen verschieden sind. Da ein Kristall von endlicher Dimension nur endlich viele Eigenschwingungen besitzt, nämlich genau $3N_L$, wenn er aus N_L Atomen besteht, existiert eine obere Grenzfrequenz ω_D , die sogenannte **Debye-Frequenz**, welche gegeben ist durch

$$(4) \quad \int_0^{\omega_D} Z(\omega) d\omega = 3N_L \quad .$$

Aus (3) und (4) folgt

$$(5) \quad \omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v^3 N_L}{L^3} \quad \text{oder} \quad \omega_D^3 = \frac{18\pi^2 N_L}{L^3} \frac{1}{\left(\frac{1}{v_\ell^3} + \frac{2}{v_{tr}^3} \right)} \quad .$$

Somit ist gemäß (3) und (5)

$$(6) \quad Z(\omega) d\omega = \frac{9N_L}{\omega_D^3} \omega^2 d\omega \quad .$$

Für die Molwärme im Debye-Modell bekommt man dann aus (2) und (6) den Ausdruck

$$C_{V\text{Debye}} = \frac{d}{dT} \frac{9N_L}{\omega_D^3} \hbar \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar \omega / kT) - 1} d\omega \quad .$$

Führt man noch die Abkürzungen

$$x := \frac{\hbar \omega}{kT} \quad \text{und} \quad \frac{\theta_D}{T} := \frac{\hbar \omega_D}{kT} \quad ,$$

ein, so lässt sich C_V schreiben als

$$(7) \quad C_{V\text{Debye}} = \frac{d}{dT} \left\{ 9 N_L k T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right\} = 9 R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx .$$

Die Größe θ_D , die durch die Kristalleigenschaften gegeben ist, bezeichnet man als die **Debye-Temperatur** des betreffenden Materials. $C_V = f\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ hingegen stellt eine universelle Funktion dar, die nicht mehr vom untersuchten Festkörper abhängt. Ihr Verlauf ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Auch die Debye-Funktion (7) zeigt für große T (d.h. $x \ll 1$) das asymptotische Verhalten der Einstein-Funktion

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_{V\text{Debye}} = 3R .$$

Im Tieftemperaturbereich $T \ll \theta_D$ ist ihr Verlauf jedoch anders als $C_{V\text{Einstein}}$. Es folgt aus (7), dass für kleine T das Integral dort temperaturunabhängig wird, sodass gilt

$$C_{V\text{Debye}} \sim T^3 .$$

Dieses sogenannte T^3 -Gesetz beschreibt das Tieftemperaturverhalten der Molwärme wesentlich besser als die Einstein-Funktion, die einen exponentiellen Zusammenhang ausweist. Trotzdem stellt auch die Debye-Funktion immer noch eine Näherung dar. Eine exakte Lösung erhält man erst, wenn man das Frequenzspektrum $Z(\omega)$ unter Berücksichtigung der Dispersionsrelation $\bar{v} = \bar{v}(\omega)$ für Longitudinal- und Transversalwellen berechnet.

Der Beitrag der Leitungselektronen zur Molwärme wurde bisher noch garnicht berücksichtigt. Er spielt auch erst bei ganz tiefen Temperaturen eine Rolle, wo die Molwärme der Ionenrümpfe praktisch verschwunden ist. Aus der Fermi-Dirac-Statistik ergibt sich, dass er proportional zu T ist.

5. Aufgabe

- Man messe die Molwärme C_p von Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von ca 80 bis 300 K.
- Man errechne daraus C_V mit Hilfe der Korrekturformel

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 \kappa V_0 T$$

(α = linearer Ausdehnungskoeffizient, κ = Kompressionsmodul, V_0 = Molvolumen)

und trage diese Größen in einem linearen Diagramm gegen T auf. Die Werte für α entnehme man der Tabelle 2.

- Man versuche die gemessenen (C_V, T) -Wertepaare durch Wahl einer geeigneten Debye-Temperatur θ_D in der universellen Debye-Kurve $C_V = f\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$, welche in Tabelle 1

tabelliert ist, anzupassen. Man berücksichtige hierfür nur Messwerte bis $T_{\max} = 170$ K. Welchen Wert für θ_D erhält man?

d) Man berechne ω_D und θ_D für Kupfer aus der Forderung

$$\int_0^{\omega_D} Z(\omega) d\omega = 3N_L$$

und vergleiche das Ergebnis mit dem aus c) erhaltenen Wert ($v_{\text{long}} = 4,7$ km/s; $v_{\text{trans}} = 2,26$ km/s).

θ_D/T	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	24,9430	24,9310	24,8930	24,8310	24,7450	24,6340	24,5000	24,3430	24,1630	23,9610
1	23,7390	23,4970	23,2360	22,9560	22,6600	22,3480	22,0210	21,6800	21,3270	20,9630
2	20,5880	20,2050	19,8140	19,4160	19,0120	18,6040	18,1920	17,7780	17,3630	16,9470
3	16,5310	16,1170	15,7040	15,2940	14,8870	14,4840	14,0860	13,6930	13,3050	12,9230
4	12,5480	12,1790	11,8170	11,4620	11,1150	10,7750	10,4440	10,1190	9,8030	9,4950
5	9,1950	8,9030	8,6190	8,3420	8,0740	7,8140	7,5610	7,3160	7,0780	6,8480
6	6,6250	6,4090	6,2000	5,9980	5,8030	5,6140	5,4310	5,2550	5,0840	4,9195
7	4,7606	4,6071	4,4590	4,3160	4,1781	4,0450	3,9166	3,7927	3,6732	3,5580
8	3,4468	3,3396	3,2362	3,1365	3,0403	2,9476	2,8581	2,7718	2,6886	2,6083
9	2,5309	2,4562	2,3841	2,3146	2,2475	2,1828	2,1203	2,0599	2,0017	1,9455
10	1,8912	1,8388	1,7882	1,7393	1,6920	1,6464	1,6022	1,5596	1,5184	1,4785
11	1,4400	1,4027	1,3667	1,3318	1,2980	1,2654	1,2337	1,2031	1,1735	1,1448
12	1,1170	1,0900	1,0639	1,0386	1,0141	0,9903	0,9672	0,9449	0,9232	0,9021
13	0,8817	0,8618	0,8426	0,8239	0,8058	0,7881	0,7710	0,7544	0,7382	0,7225
14	0,7072	0,6923	0,6779	0,6638	0,6502	0,6368	0,6239	0,6113	0,5990	0,5871
15	0,5755	0,5641	0,5531	0,5424	0,5319	0,5210	0,5117	0,5020	0,4926	0,4834

Tabelle 1: Zahlenwerte der Debye-Funktion für $R = 8,31439$ J/(Mol grd). Molwärme C_V in J/(Mol grd)

T [K]	70	80	90	100	110	120	130	140
$\alpha [10^{-6} \text{ grd}^{-1}]$	7,00	8,50	9,75	10,70	11,50	12,10	12,65	13,15
T [K]	150	160	170	180	190	200	210	220
$\alpha [10^{-6} \text{ grd}^{-1}]$	13,60	13,90	14,25	14,50	14,75	14,95	15,20	15,40
T [K]	230	240	250	260	270	280	290	300
$\alpha [10^{-6} \text{ grd}^{-1}]$	15,60	15,75	15,90	16,10	16,25	16,35	16,50	16,65

Tabelle 2: Linearer Ausdehnungskoeffizient α von Kupfer in Abhängigkeit von der Temperatur

6. Hinweise zum Experiment:

Die Messung wird mit der in Abb.1 skizzierten Apparatur durchgeführt. Man evakuiert zunächst den Rezipienten, füllt ihn dann mit Helium bei Barometerdruck und kühlt ihn bis auf ca. 80 K ab, indem man das den Rezipienten umgebende Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff füllt. Wenn nach ca. 1 h die Endtemperatur erreicht ist, schaltet man die Vakuumpumpe wieder ein und verringert den Innendruck auf einen möglichst

niedrigen Wert. Eine merkliche Druckverringerung kann man erreichen, wenn man das Rezipientengehäuse ständig auf Stickstofftemperatur hält.

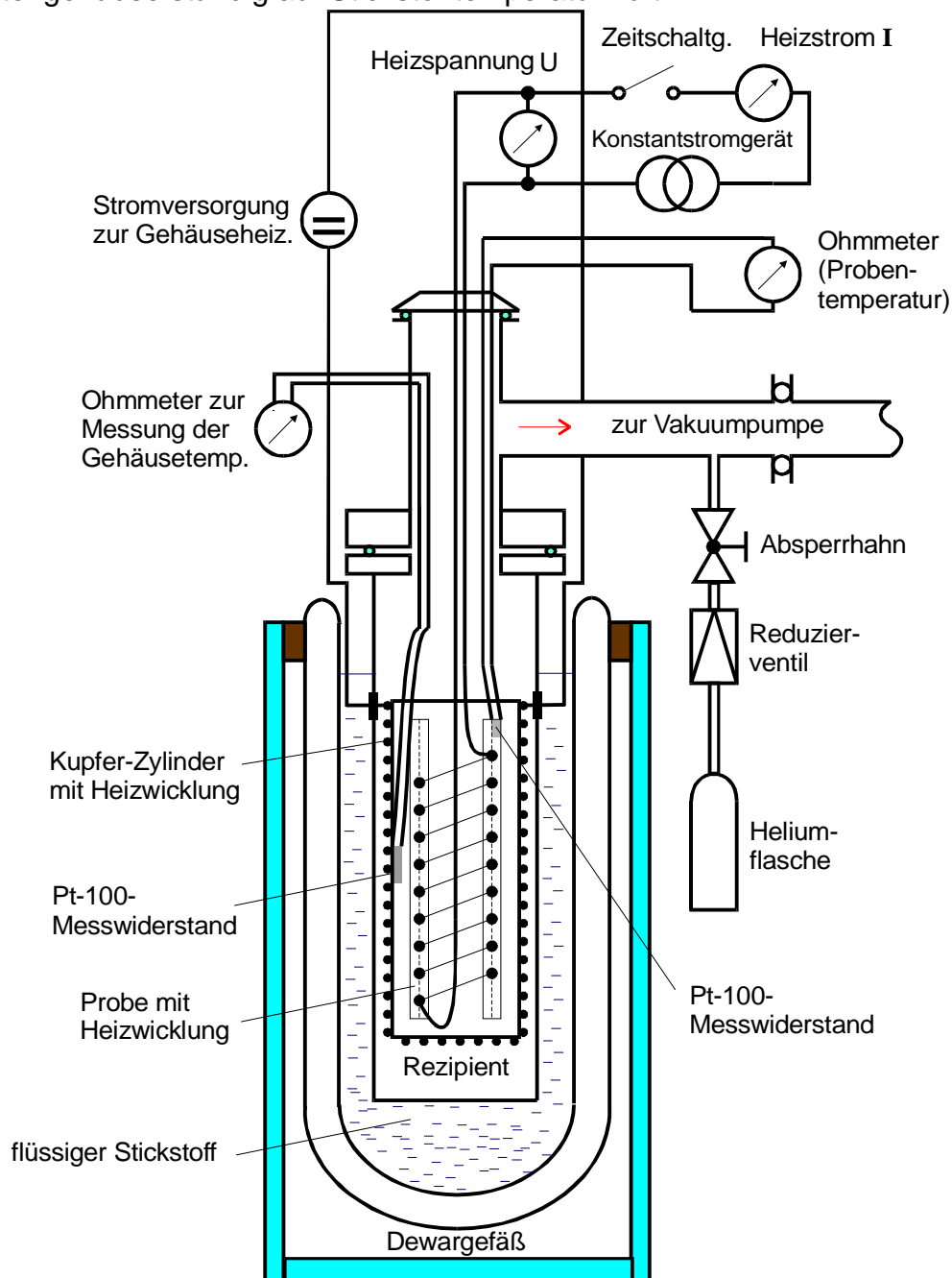


Abb.1 Schematische Darstellung der Messapparatur

Während des eigentlichen Messvorganges führt man der abgekühlten Probe über eine in ihrem Innern angebrachte Heizwicklung eine definierte elektrische Energie E zu und misst dabei die auftretende Temperaturerhöhung ΔT . Aus der Masse der Probe ($m = 342 \text{ g}$), ihrem Molekulargewicht M , ΔT und E kann man dann die Molwärme C_p des Probenmaterials berechnen. Zur Bestimmung der zugeführten Energie E müssen die an der Heizwicklung anliegende Spannung U , der hindurchfließende Strom I und die Heizdauer t bekannt sein. E sollte so groß gewählt werden, dass ΔT zwischen 7 und 11° liegt.

Bei der Messung kommt es darauf an, dass die elektrische Energie E nur zur Erwärmung der Probe verbraucht wird. Energieverluste durch Konvektion, Wärmestrahlung und Wärmeleitung müssen ausgeschaltet werden. Man evakuiert daher den Rezipient-

ten und sorgt dafür, dass der die Probe vollständig umgebende Kupfer-Zylinder immer dieselbe Temperatur wie die Probe hat; der Kupfer-Zylinder besitzt hierfür eine eigene Heizwicklung und Temperaturmessvorrichtung.

Als Thermometer werden hier Pt-100-Widerstände benutzt, deren Widerstand eine monotone Funktion der Temperatur ist. Die genauen Daten sind der untenstehenden Tabelle 3 zu entnehmen. Innerhalb eines Temperaturintervalles von 10° kann linear interpoliert werden. Es besteht die Möglichkeit, T über die Gleichung

$$T = 0,00134 R^2 + 2,296 R - 243,02$$

zu berechnen. Dabei ist R in Ohm einzusetzen; dann bekommt man T in °C. Die Messung der Widerstände geschieht mit digitalen Ohmmetern.

T[°C]	-200	-190	-180	-170	-160	-150	-140	-130	-120
R[Ω]	18,44	22,71	27,03	31,28	35,48	39,65	43,80	47,93	52,04
T[°C]	-110	-100	-90	-80	-70	-60	-50	-40	-30
R[Ω]	56,13	60,20	64,25	68,28	72,29	76,28	80,25	84,21	88,17
T[°C]	-20	-10	0	+10	+20	+30	+40		
R[Ω]	92,13	96,07	100	103,90	107,79	111,67	115,54		

Tabelle 3: Temperatur-Widerstands-Charakteristik für Platin-Messwiderstände Pt-100

7. Literatur

K.H. Hellwege, Einführung in die Festkörperphysik I

C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik

Becker, Theorie der Wärme, Heidelberger Taschenbücher Bd.10

A. Beiser, Atome, Moleküle, Festkörper, Vieweg Physik Reihe