

### 3. Thermische Eigenschaften

wie können wir offiziell die Wärmekapazität, Wärmeleitung, thermische Expansion, ... Schmelzen verstehen?

thermische Anregung von Gittervibratoren charakteristik, Anzahl, Propagation dieser Vib.

Behachte hier nur das Gitter, elektronische Beiträge später. Viele Eigenschaften bereits so besprochen.

#### 3.1. Harmonische Gitterschwingungen

Zunächst 1-dimensional

im 1-d Potential betrachten wir nur 1. Termen

$$V(x) = V(a) + \frac{dV}{dx}(x-a) + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dx^2}(x-a)^2 + \dots$$

willkürlich,  $=0$ , da Entwicklung um Gleiches pos. a harm. Potential anharmonische Term

↪ harmonische Schwingungen

- für eine Masse  $M$   $M \frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma x$  Bewegungsgl.

$$\text{Frequenz } \omega = \sqrt{\gamma/M}$$

Energie Summe aus pot. und kinetischer Energie

$$E = \frac{1}{2} M v^2 + \frac{1}{2} \gamma x^2$$

Ampplitude aus Äquivalenzprinzip, d.h. für jede Koordinate <sup>\*</sup> Beitrag  $\frac{1}{2} k_B T$  zur mittleren Energie des Systems, also

$$\frac{1}{2} \gamma x_{\max}^2 = k_B T \text{ oder } x_{\max} = \left( \frac{2 k_B T}{\gamma} \right)^{1/2}$$

\* Ort und Impuls

$x_{\max}$  typischerweise klein gegen Gitterabstände abr wegen Bindung der Atome im Gitter und die Schwingungen gekoppelt.

a) betrachte zunächst kette identischer Atome von unendlicher Länge und Oszillatoren entlang der Kette (1-d Problem)

Kette charakterisiert durch 1 Gittervektor der Länge  $a$ , reziproker Gitter ebenfalls 1-d reziproker Gittervektor der Länge  $b = 2\pi/a$ . Atome durch Federn mit Kraftkonst  $\gamma$  verbunden.

Bewegungsgleichung  $M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\gamma(u_n - u_{n-1}) + \gamma(u_{n+1} - u_n)$

$u_n$  Position von Atom  $n$  rel. zu Gleichgewichtslage  
allg. Lösung der Form  $u_n(t) = u \exp(i(ka - \omega t))$

Wellenvektor der Osz.  $k = 2\pi/\lambda$   
in Bewegungsgleichung

$$-M\omega^2 \exp(i(ka - \omega t)) = -\gamma(2 - \exp(-ika) - \exp(ika)) \times \exp(i(ka - \omega t)) \\ + M\omega^2 = 2\gamma(1 - \cos(ka))$$

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2\gamma(1 - \cos(ka))}{M}} = 2\sqrt{\frac{\gamma}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad \text{Fij 3-1}$$

"Dispersionsrelation"  $\left\{ \begin{array}{l} \text{für } k \ll \frac{\pi}{a} \text{ gibt steigendes } \omega(k) \\ \text{die Schallgeschwindigkeit } c_s \end{array} \right.$   
Lösungen sind Wellen, die entlang der Kette propagieren. Sind allerdings nur an den Gitterpunkten  $n$  definiert.

Dispersionsrelation periodisch mit Periode des reziproken Gittervektors  $2\pi/a$ !

d. h. Bewegung aller Atome der Kette kann  
d. diese Periodizität beschreiben werden  
wobei gelingt, Lösungen zu Länge des  
reziproken Gittersvektors zu kennen, also  
z.B. im Intervall  $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$

"erste Brillouinzone"

generelle Definition: 1. BZ Region aller Punkte  
die einem reziproken Gitterpunkt (z.B. dem  
(Rimpf bei  $k=0$ ) näher sind als jedem anderen  
 $\Leftrightarrow$  entspricht der Wigner-Seitz-Zelle im  
Ortsraum

b) Kette endlicher Länge,  $N$ -Atome

$\rightarrow$  Randbedingung

wähle sogenannte zyklische oder periodische  
Randbed. (Born, von Karman)  $u_{N+n}(t) = u_n(t)$   
(Spezialfall wäre, beide Enden festzuhalten,  
dann nur schiefe Wellen)

$\rightarrow$  Einschränkung der möglichen Wellenzahlen

$$k = \frac{2\pi}{aN} m \text{ mit } m \text{ ganzzahlig}$$

$$\text{da } \exp(i k a n) = \exp(i k a (N+n))$$

da Oszillation periodisch im reziproken  
Gitter, d.h. unverändert unter Addition von  
 $\frac{2\pi}{a}$  zu  $k$ , gibt es nur  $N$  verschiedene  
Frequenzen. In der ersten Brillouinzone

$$-N/2 \leq m \leq N/2$$

 Fig 3-2

Lösung wie unendliche Kette, aber nur an  $N$   
Punkten zwischen  $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$

je längere Kette, desto näher an Kontinuum

c) quantisierte Vibrationen - Phononen  
auf jede der  $N$  Oszillatoren frequenzen baut sich hinzu. Oszillatorschwingungen mit gleichfrequenter Zuständen auf

$$E_l = (l + \frac{1}{2})\hbar \omega \quad l \text{ ganzzahlig}$$

$\Leftrightarrow$  Fig 3-3

für jede der  $N$  Oszillatoren frequenzen Energienzustände  $E_l(k) = (l + \frac{1}{2})\hbar \omega(k)$

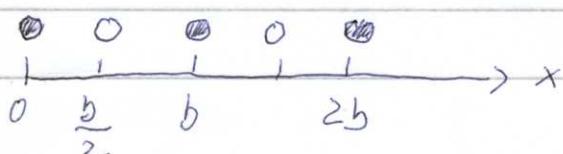
d.h.  $k$  ist eine z. Quantenzahl für das System von  $N$  Oszillatoren, jede Vibrationszustand eindeutig durch  $(k, l)$  beschrieben

der Oszillator  $k$  in angeregten Zustand  $l$  nennt man ein "Phonon"

Vibrationsmode, an der alle  $N$  Atome teilnehmen, nicht lokalisiert an einzelnen Atom!

Phonon: Schwingungsquantum, das erzeugt und verhindert werden kann und dessen Propagation z.B. Wärmeleitung beschreibt.  
Phonon ist Boson (wie Photon), statistisch z.B. fi. Wärme Kapazität wichtig.

d) 2 Sorten von Atomen pro Einheitszelle entlang der Kette



Atome mit Rassen 17 u. 17<sub>2</sub>  
an Positionen  $u_n$  und  $v_n$   
rel zu Gleichgewichtslage

Bewegungsgleichungen wie oben

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = -\gamma (2u_n - v_{n-1} - v_n) \quad M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = -\gamma (2v_n - u_n - u_{n+1})$$

Lösungen wieder von selben Typ, schreibe ein

$$u_n(t) = u \exp(i(kbn - \omega t)) \quad v_n(t) = v \exp(i(kbn - \omega t))$$

$$\begin{aligned} -\omega^2 M_1 u &= \gamma v (1 + \exp(-ikb)) - 2\gamma u && \left. \begin{array}{l} \text{homogenes Ls.} \\ \text{Gleichungssystem} \end{array} \right. \\ -\omega^2 M_2 v &= \gamma u (\exp(ikb) + 1) - 2\gamma v \end{aligned}$$

$$\rightarrow \omega^2 = \gamma \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \left( \frac{kb}{2} \right)}^{1/2}$$

Lösungen haben wieder Periodizität

Fig. 3-4

des reciproken Gitters  $2\pi/b \approx$  alle Phasen innerhalb der 1. Brillouinzone

durch  $\pm \sqrt{\gamma}$  2 Typen von Lösung:

$-\sqrt{\gamma} \approx 0$  für  $\sin(\cdot) = 0$  bzw.  $k = n2\pi/b$

"akustischen Zweig" sichtbar aus weil Atome / Saiten Propagation von Schallwellen durch Kristall

$+\sqrt{\gamma} \approx$  Maxima  $2\gamma \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)$  wenn  $k = n2\pi/b$

"optischer Zweig" werden sehen, diese Wellen können aus einem Feld koppeln

Kann man schon sehen: bei  $k=0$  sind die beiden Atome der Einheitszelle ausser Phase, wenn Ladung unterschiedlich  $\approx$  oszillierender Dipol

### e) 3-d Festkörper

Generalisierung einfach, nur viele Matrizes, da  $k \rightarrow \vec{k}$  generalisiert Def. der 1. Brillouinzone wie oben, Form kann hängen

Beispiel: fcc Gitter  $\rightsquigarrow$  inverses Gitter bcc

1. Brillouin zone ist frankreich Oktaeder

bei 1 Atom pro Einheitszelle  $\rightarrow$  3 Kurven  $\omega(k)$   
für akustischen Zweig (z.B. Al)

bei 2 Atomen pro Einheitszelle  $\rightarrow$  3 Kurven für  
optischen Zweig + 3 Kurven für akustischen Zweig  
(z.B. Diamant) Fig 3-4a

Kurven können bei Existenz zusätzliche

Punktsymmetrien teilweise (bestimmt  $\omega$ ) oder  
ganz entartet sein; generell 3 i Kurven bei  
i Atomen pro EZ

grundsätzlich in 3d:

analog zum 1d Fall ein longitudinaler Zweig  
+ 2 transversale Zweige (können entartet sein)

Ausah gekoppelt 3d kann. Oszillatoren beschr.  
aut wenn chemische Bindungskräfte fehlen  
kräfte, wie in ionischen Kristallen.

Weniger gut in kovalent gebundenen Festkö-  
rpern - gerichtet Bindungen

bei höheren Temperaturen werden Anharmonizitäten wichtig.

### 3.2. Wärmekapazität

Klassisch aus Äquipartitionsprinzip  
innere Energie 1dim Oszillator  $\frac{3}{3k_B T}$

$$dU = dQ = n C dT$$

pro Mol zugeführte Wärme definiert die  
molare Wärmekapazität  $C$

$$C = 3k_B N_A = 3R \approx 24.9 \text{ J/K} \text{ "Dulong-Petit'sche Regel"} \\ \text{unabhängig von der Temperatur}$$

nicht schlecht bei Raumtemperatur, viele  
Metalle haben  $C = 24.87 \text{ J/K}$ , allerdings Gravur  
um  $5 \text{ J/K}$

$$\underline{\text{NB}}: C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \text{ und } C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P \text{ mit}$$

$$\underbrace{C_P - C_V}_{\propto \alpha^2 VT / \kappa} = \alpha^2 VT / \kappa \quad \alpha: \text{lin. therm. Ausdehnungskoeff.} \\ \kappa: \text{Kompressibilität} \\ \text{in Festkörpern sehr klein (um Gravur zu verhindern)}$$

in der Tat gibt es bei niedriger Temperatur eine  
sehr starke  $T$ -Abhängigkeit  $\rightarrow$  Fig. 3-5  
empirisch über großen Bereich  $C \propto T^3$   
 $T$ -Abhängigkeit von  $C$  in Festkörpern ein  
der ersten großen Erfolge der Quantentheorie

#### 3.2.1. Einstein-Modell

quantenmechanische Beschreibung der  
Oszillatoren durch Einstein

(Erinnerung an Behandlung der Schwingkörperschaltung)

vereinfachende Annahme Guistis:

Gitter mit  $N$  Atomen das durch  $3N$  Oszillatoren derselben Frequenz  $\omega_e$  beschrieben werden kann

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_e$$

mittlere Energie gegeben durch mittleren Energienzustand z.B. für  $11101$

$$\langle E \rangle = 3N_A (\langle n \rangle + \frac{1}{2}) \hbar \omega_e$$

Phononen sind Bosonen, daher

$$\langle n \rangle = 1 / (\exp(\hbar \omega_e / k_B T) - 1)$$

und dann

$$\langle E \rangle = 3N_A \left( \frac{1}{\exp(\hbar \omega_e / k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_e$$

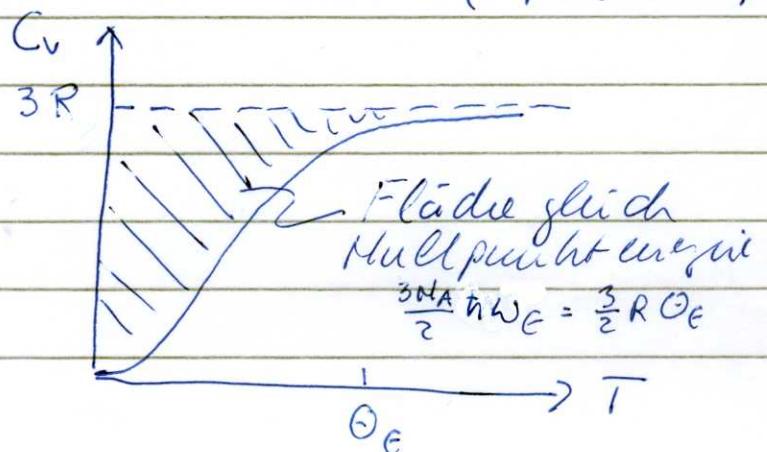
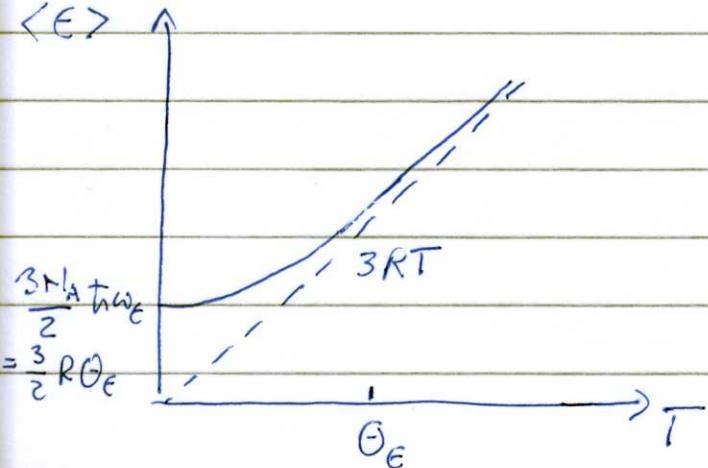
→ für  $k_B T \ll \hbar \omega_e$   $T \ll \Theta_e$   $\langle E \rangle = \frac{3N_A}{2} \hbar \omega_e$  Nullpunktenergie

$$= \frac{3}{2} R \Theta_e$$

für  $k_B T \gg \hbar \omega_e$   $T \gg \Theta_e$   $\langle E \rangle = 3N_A k_B T = 3RT$  wie Äquivalenzannahme erwartet (mittlere Energie einer Oszillators ist  $k_B T$ ,  $\frac{1}{2} k_B T$  pot. und  $\frac{1}{2} k_B T$  kin. Energie)

führt Guistitemp  $\Theta_e = \frac{\hbar \omega_e}{k_B}$  ein

Wärmekapazität  $C_v = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = 3R \left( \frac{\Theta_e}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_e/T)}{(\exp(\Theta_e/T) - 1)^2}$



Wärmekapazität verschwindet exponentiell  
für kleinen  $T$ , erreicht Dulong-Petit klassischer Wert für hohe  $T > \Theta_C$



|Fig 3-6|

Vgl. mit Daten gut bei hohem  $T$ , qualitativ  
wird schlecht bei fallendem  $T$  aber Abfall  
viel zu stark  $\propto T^3$  vgl zu  $T^3$  in Daten;  
wurde Verteilung der Oszillationsfrequenzen  
berücksichtigen

### 3.2.2. Debye Modell

beschreibt endl. lange Kette von  $N$  Atomen  
Frequenzverteilung als Funktion von  $k$  in 3.1  
Breite der 1. Brillouinzone gleich Länge des  
reziproken Gitters  $2\pi/a$ ; Abstände der  
möglichen Punkte in  $k$ :  $\Delta k = 2\pi/L \ll 2\pi/a$  fast  
kontinuierlich,  $\omega(k) = 2\sqrt{\frac{8}{\pi}} / \sin(\frac{ka}{2})$   
im Gegensatz zu Guissemmodell: p: makroskopischer  
Kristall gibt es sehr kleine Frequenzen nahe  $k=0$   
entwickelt sin ~  $\omega(k) \approx \sqrt{\frac{8}{\pi}} a k = v k$  (lin. Dispersion,  
Phasengeschw. gleich Gruppengesch., Propagation  
von Schallwellen mit  $v$ )

Annahme Debye: benutze diese Dispersionsrelation  
für alle  $k$ ; ist zwar für größere  $k$  nicht realistisch  
aber nicht so relevant, da p: hohe Temp. wo dann  
Ketten aufgerichtet werden können (sonst durch  
das klassische Lennard-Jones Modell beschrieben).

mittlere Energie je  
einem Oszillator:  $\langle E \rangle = \int \frac{g(\omega) \hbar \omega}{\exp(\frac{\hbar \omega}{k_B T}) - 1} d\omega$

(Nullpunktenergie hier weggelassen, da kein Beitrag zu C)

fi 3-dim Wellenzahl  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$

$$k_x = 2\pi n_x / L \text{ etc } g(\vec{k}) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 g(\vec{n}) d\vec{k} = g(\vec{n}) 4\pi k^2 dk = g(k) dk$$

$$g(k) = \frac{L^3 k^2}{2\pi^2} = \frac{V k^2}{2\pi^2} \quad \text{NB: das ist die} \\ \text{Lösung für laufende Wellen}$$

und  $k_{x,y,z}$  pos oder negativ aber auch die  
sind sie schwingende Wellen

$$g(\omega) = g(k) \frac{dk}{d\omega} \text{ und mit Dispersionsrel } \omega = V k$$

$$g(\omega) = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 V^3}$$

$$\star \text{ Randbed: } u(x+L, y, z) = u(x, y+L, z) = \dots \\ \text{ statt } u(x=0) = u(x=L) = 0$$

NB: in der Tat gibt es in 3d Kristall 3 akustische Zweige und man kann typischerweise zwischen lang. und transv. Schallgeschwindigkeiten unterscheiden d.h. V oben ist ein Mittelwert. Berechnung in 3d sehr schwierig fi mathematische vielfache von Kräften. Ab Rissung durch inel. Mechaniken schwierig möglich

$\Rightarrow$  Fig 3.7

Hilft nur  $g(\omega)$  bis zu einem cut-off  $\omega_p$  (Debye-Frequenz) gültig, keine Nodien oberhalb.

fi Gilt aus  $3N$  Atomen  $\sim 3N$  Schwingungsmoden  $\sim$  wähle  $\omega_0$  so daß

$$\int_0^{\omega_0} g(\omega) d\omega = 3N \quad \text{ bzw } \omega_0^3 = \frac{18\pi^2 V^3 N}{V}$$

und definiert eine Debye-Temperatur  $\Theta_0 = \frac{\hbar \omega_0}{k_B}$   
und  $x = \hbar \omega / k_B T$  bzw  $x_0 = \hbar \omega_0 / k_B T = \Theta_0 / T$   
damit wird mittlere Energie an der Oberfläche

$$\langle E \rangle = 9 N k_B T \left( \frac{T}{\Theta_0} \right)^3 \int_0^{x_0} \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx$$

Hochtemp. limit  $\exp x \approx 1 + x \approx \langle E \rangle = 3 N k_B T = 3RT$

Niedrtemp. limit,  $x$  groß, kann dann ohne großen Verlust an Genauigkeit bis  $x = \infty$  integriert werden

$$\int x^3 / e^{px} - 1 = \pi^4 / 15$$

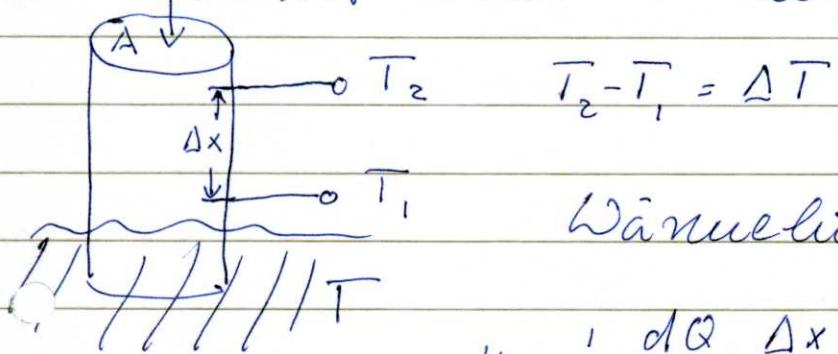
$$C = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left( \frac{T}{\Theta_0} \right)^3 \quad \text{Debye } T^3\text{-Gesetz}$$

$\Theta_0$  bestimmt Skala; generell gute Reproduktion der exp. gemessenen Wärmekapazität  
 $\omega_0$  kann als typ. max. Oszillationsfrequenz auch Anwendung bei Dispersion verstanden werden

[Fig. 3-8  
3-8a]

### 3.3. Wärmeleitung

Def:  $dQ/dt$  konst. Wärmefluß



Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$

$$\kappa = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} \frac{\Delta x}{\Delta T} \quad [\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}]$$

Nichtgleichgewichtsphänomene

Größenordnung bei Raumtemp.:

$\kappa (\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1})$

Diamant	2300
Cu	386
Si	150
Styropor	0.03

Offensichtlich haben auch Materialien ohne freie Elektronen u.U. sehr große Wärmeleitfähigkeit  
 $\rightarrow$  durch Phononentransp.  
 $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e$  → später

Phononen als durch Kristall propagierende  
Wellen ergeben keinen Beitrag, weil Haupt-  
wirksame Kristall gleich.

Erzeugung von Phasen, die als Wellenpaket durch Kristall propagieren mit Gruppengeschw.  $d\omega/dk$ ;  $2 \rightarrow 1$  und  $1 \rightarrow 2$  Prozesse u. 3 Phasen

Temp. gradient muss klein genug sein, um  
die Region mit Temp T und Anzahl von Photo-  
onen  $\langle n \rangle$  zu definieren

'nehr Phasen' am heißen Ende  
propagieren und 'zerfallen'

phonon-Phonon scattering

# Phonon - Gitterdefekt struktur

benutte Resultat der kin. Gastheorie

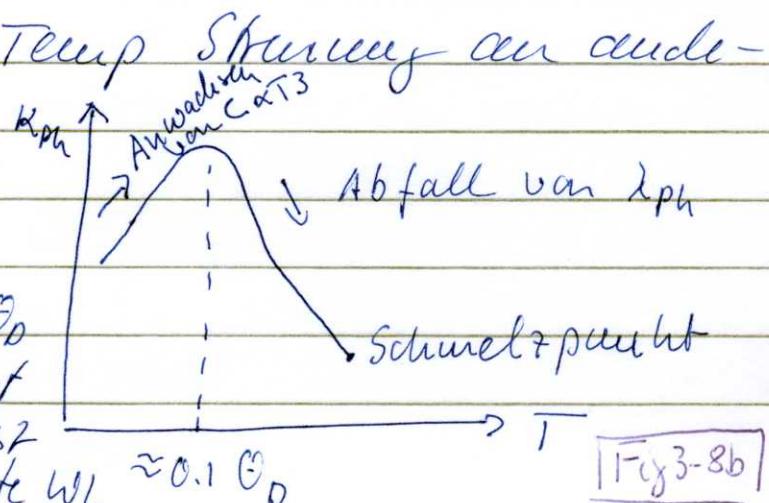
$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} n C \lambda_{ph} v_{ph}$$

Didaktik  
Volumekap.

} typ Geschwindigkeit d Phononen  
 = Schallgeschwindigkeit  
 mittlere freie Weglänge =  $v \cdot \tau$

d.h. behandle Phononen mit Teilchen in Gas  
 $\lambda_{ph}$ : - bei niedriger Temperatur Streuung an Gitterdefekten oder, bei sehr perfektem Kristall, an Grenzflächen

- bei sinkender Temperatur Stereoseg an duden  
ten Phasen  $K_{ph} \uparrow$  Anwachst  $C_6T^3$



Max typischerweise bei  $0.1\text{ G}$

also sehr hoch in Diamond d.h.  $\mu_0$  von  $\mu_0$  von Stärke erst bei sehr hoher T wichtig, geht

$$\approx 0.1 \Theta$$

3 Regimes - bei sehr niedrige Temp dominiert

$T$ -Abh. von  $C$ , d.h.  $K \propto T^{-3}$

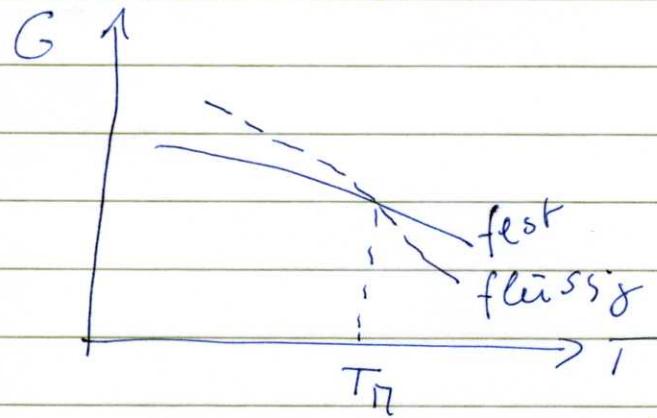
- bei sehr hoher Temp  $T \gg G_0$ , Phonon-Phonon-Streuung von Phononen etwa konst Energie Anzahl  $\langle n \rangle \propto T \sim 2 \propto T^{-1}$  bzw  $T^{-x}$  mit  $x > 1$  für Koll. von mehr als 2 Phononen

HIB: bei rein harmonischen Potential superpositionsprinzip,  $\approx$  kein Beitrag zur Wärmeleitung, hängt von Anharmonizitäten ab

- bei mittleren Temp. Abfall steiler als  $T^{-1}$  limitiert durch Erzeugung von Phononen mit ungekoppelten Gruppengeschw. (sogenannter Umklapp-prozess  $K_3 \approx \pi/a$ , erfordert nicht die Debyeenergie  $\Theta \propto \exp(-G_0/T)$  oder  $\lambda \propto \exp(G_0/T)$   $\&$  in diesem Bereich stark von Kontrahieren von Gitterdeformationen abhängig)

### 34. Schmelzpunkt

grundsätzlich nur 3 man freie Energie für feste und flüssige Phase als Funktion von  $T$  kennen  $G = U + PV - TS$



System wählt immer Phasen mit niedrigster freie Energie aus Kreuzungsspricht: Phasenübergang

HIB: es kann mehrere feste Phasen geben (Graphit  $\leftrightarrow$  Diamantstruktur)

schwierig zu berechnen  
 grundsätzlich: je stärker Bindung, desto  
 höher Schmelztemp  $T_N$   
 Edelgase: van der Waals  $T_N$  4K He  
 30K Ne  
 90K Ar

Metalle: metallische Bd. 500 - 1500 K

Si, Übergangsmetalle: kovalente Bd. 2000 - 3000 K

mögliche Abschätzung: wenn Vibrationsamplitude groß genug, schmilzt Metall  
 $\frac{1}{2} \gamma x_{\max}^2 = k_B T$  fordere z.B.  $x_{\max} \approx 0.05a$  für  $T_N$

$$\sim T_N = \frac{(0.05a)^2 \gamma}{2k_B} = \frac{(0.05a)^2 \omega^2 / \gamma}{2k_B}$$

$$= \frac{(0.05a)^2 \omega_0^2 k_B M}{2\pi^2} \quad \text{beachte } \omega_0 = k_B T_0 / \hbar$$

ganz gut!  $\Rightarrow$  Fig 3.9

### 3.5. Thermische Ausdehnung

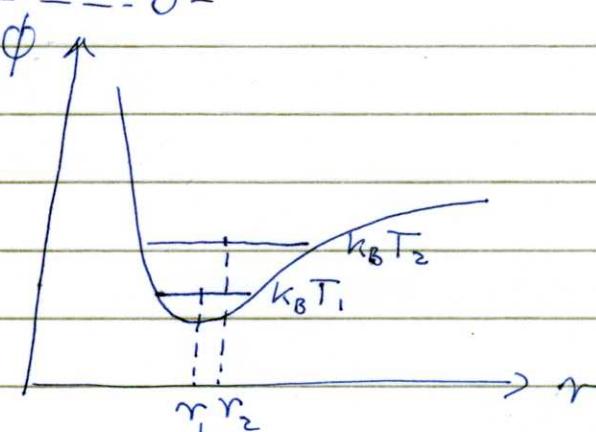
Wur durch Anhängeran-

titäten im Potential

$$V \propto \omega^\delta \text{ oder } \omega \propto V^{-\delta}$$

mit Grüneisenzahl  $\gamma$

$$\gamma = -\frac{V}{\omega} \frac{d\omega}{dV}$$



$$\text{man kann zeigen, daß } \gamma = -\frac{a}{6} \left( \frac{d^3 \phi}{dr^3} \right)_{r=a} \left| \frac{\left( \frac{d^2 \phi}{dr^2} \right)_{r=a}}{\left( \frac{d^3 \phi}{dr^3} \right)_{r=a}} \right|$$

Volumenkoeff der thermischen Expansion

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_P = - \underbrace{\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)_T}_{B^{-1}} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$B^{-1}$  inverser Kompressionsmodulus

Beitrag der Phononen zu  $(\partial p / \partial T)_V$   
etwas Thermodynamik

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

F Helmholtzsche freie Energie U-TS

beachte hier nur Beiträge zu F, die auch T-abhängig sind  $\approx$  Energie in Vibratoren  
jede Schwingung wird mit Kraft

$$f = \frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \ln \left( 1 - \exp \left( - \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right) \text{ bei}$$

$$\text{Beitrag zum Druck } P_{\text{vib}} = - \sum_m \frac{\partial f}{\partial V}$$

$$= - \sum_m \hbar \frac{\partial \omega}{\partial V} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\frac{\hbar \omega}{k_B T}) - 1} \right)$$

$$\text{mit } \gamma \text{ von oben} \quad = \frac{\gamma}{V} \langle G_{\text{vib}} \rangle$$

$$\approx \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\gamma C_V}{V} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{\gamma C_V}{\beta V}$$

Kompressionsmodulus  $\beta$  nur schwach T-abh

$$\frac{\beta \beta V}{C_V} = \gamma \approx 1-3 \quad \text{Grüneisen: T-Abh. des Kons.}$$

Expansionskoeff gleich T-Abh  
von  $C_V$