31. **Wärmeausdehnungskoeffizient (Nur Beschreibungen)**
Festkörpermaterialien zeigen in aller Regel einen positiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten, z.B. Längenausdehnung $\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\Delta L}{\Delta T}\right)$. Mit zuhnemender Temperatur nimmt die Schwingungsenergie der Atome im Festkörper zu und der Gleichgewichtsabstand erhöht sich.

(a) Gibt es auch Materialien mit negativem Ausdehnungskoeffizienten?

Wasser $\longrightarrow$ Eis
T = 3,98 °C: geringstes Volumen und größte Dichte
T $\downarrow$: Übergang in Kristallstruktur, Wasserstoffbrückenbindungen benötigen mehr Volumen

(b) Wenn ja, wie funktionieren diese?

Kristall (kristallin): negative Ausdehnung
Glas (amorph): positive Ausdehnung

(c) Kann man Materialien mit verschwindendem Ausdehnungskoeffizienten entwickeln?

$\overset{31b}{\Rightarrow}$ Glaskeramik

32. **Wärmeleitfähigkeit von Graphit**
Zwischen ungefähr 2 K und 20 K zeigt Graphit in erster Näherung eine quadratische Temperaturabhängigkeit der thermischen Leifähigkeit. Erklären Sie dies mit dem Debye-Modell. Die innere Energie ist gegeben durch:

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^2}{e^{\hbar\omega/k_BT} - 1}\,\mathrm{d}\omega$$

Hinweis: $\int_0^\infty \frac{x^3 e^x}{(e^x-1)^2}\,\mathrm{d}x = const$

Wärmeleitkapazität k:

$$k = \frac{1}{3}\,\rho \cdot c_V \cdot v_{\text{Schall}} \cdot \underbrace{\Lambda}_{\text{mittlere freie Weglänge}}$$

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \int_0^{\omega_D} \frac{e^{\hbar\omega/k_BT}}{\left(e^{\hbar\omega/k_BT} - 1\right)^2}\frac{\hbar\omega^3}{T}$$

$$= k_B\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^2 \underbrace{\int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3e^x}{\left(e^x - 1\right)^2}\,\mathrm{d}x}_{const \text{ in T für } T \ll \Theta_D} \quad \text{mit } x = \frac{\hbar\omega}{k_BT}$$

33. **Spezifische Wärme**
Im Debye-Modell erhält man für die spezifische Wärme pro Mol:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{9N_a \cdot k_B}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D} \frac{\left(\hbar\omega/k_BT\right)^2 e^{\hbar\omega/k_BT}}{\left(e^{\hbar\omega/k_BT} - 1\right)^2}\omega^2\,\mathrm{d}\omega$$

(Avogadrokonstante N_A, Boltzmannkonstante k_B sowie Debyesche Grenzfrequenz ω_D). Für die eingeführte Debye-Temperatur Θ gilt $k_B \cdot \Theta_D = \hbar\omega_D$. Berechnen Sie das Integral und bestimmen Sie $C_V(T)$,

(a) für $T \gg \Theta_D$
Hinweis: Entwickeln Sie die Exponentialfunktionen mit Hilfe von $\omega < \omega_D$

$$e^{\hbar\omega/k_BT} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_BT}$$

$$\overset{T \gg \Theta_D}{\Rightarrow} e^{\hbar\omega/k_BT} \approx 1$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{9N_ak_B}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D} \frac{\left(\hbar\omega/k_BT\right)^2 \cdot 1}{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_BT} - 1\right)^2}\omega^2\,\mathrm{d}\omega$$

$$= \frac{9N_ak_B}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D} \omega^2\,\mathrm{d}\omega = 3N_ak_B$$

(b) für $T \ll \Theta_D$
Hinweis: Für $\omega > \omega_D$ wird die Besetzungswahrscheinlichkeit für Phononen verschwindend klein und die Integration kann ohne große Fehler bis $+\infty$ ausgedehnt werden. Verwenden Sie die Substitution $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ sowei das tabellierte Integral $\int_0^\infty \frac{\ln^4 y}{(y-1)^2}\,\mathrm{d}y = \frac{4}{15}\pi^4$

$$\begin{aligned}
x &= \frac{\hbar\omega}{k_B T} \Leftrightarrow \omega = \frac{k_B T}{\hbar} x \\
\Rightarrow \mathrm{d}\omega &= \frac{k_B T}{\hbar}\,\mathrm{d}x \\
\Rightarrow C_V &= \frac{9 N_a k_B}{\omega_D^3} \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} x\right)^2 \cdot \frac{k_B T}{\hbar}\,\mathrm{d}x \\
&= \frac{9 N_a k_B}{\omega_D^3} \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \mathrm{d}x \\
y &:= e^x \Leftrightarrow x = \ln y \\
\Rightarrow \mathrm{d}x &= \frac{1}{y}\,\mathrm{d}y \\
\Rightarrow C_V &= \frac{9 N_a k_B}{\omega_D^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \underbrace{\int_0^\infty \frac{(\ln y)^4 \cdot y}{(y-1)^2} \frac{1}{y}\,\mathrm{d}x}_{=\frac{4}{15}\pi^4} \\
&= \frac{12}{5}\pi^4 N_a k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3
\end{aligned}$$