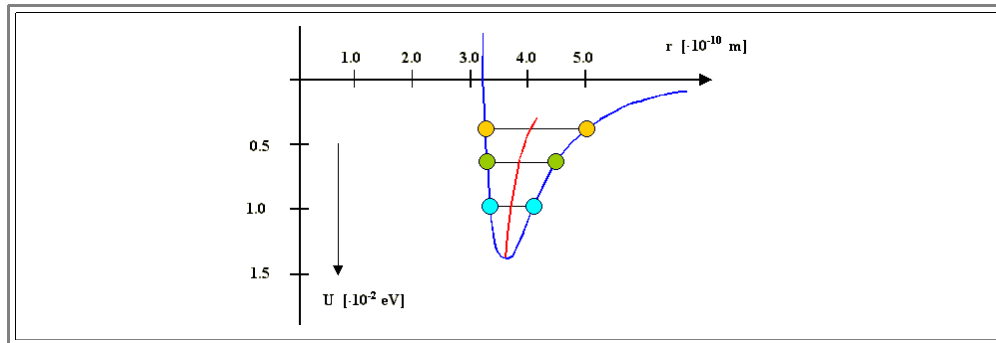


## 2.4.2 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

### Problemstellung

Wir betrachten jetzt mal einen "echten" und damit immer *asymmetrischen* Potentialtopf, z.B. von einem **Kr**- Kristall.



- Ein beliebig herausgegriffenes Atom schwingt zwischen den eingezeichneten Extrempositionen hin und her; bei höheren Temperaturen, kann es höher den Potentialtopf hinauflaufen (z.B. bis zu den orangen Kreisen)
- In einem asymmetrischen Potentialtopf wie in dem Bild (es handelt sich um das sehr schwache Bindungspotential eines **Kr Kristalls**, wird das Atom länger rechts von der Mitte als links von der Mitte sein; der *mittlere* Atomabstand als Funktion der Schwingungsamplitude wird auf der roten Linie liegen

Wie berechnet man daraus den (linearen) **thermischen Ausdehnungskoeffizienten**  $\alpha$ ? Zunächst brauchen wir eine Definition:

- Der (lineare) thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist definiert als

$$\alpha = \frac{l(T) - l_0}{l_0 \cdot T} = \frac{\epsilon_{\text{therm}}}{T}$$

- In Worten:  $\alpha =$  *thermische Dehnung  $\epsilon_{\text{therm}}$  pro Grad Kelvin*; die Dimension von  $\alpha$  ist  $\text{K}^{-1}$

Wenn wir die Amplitude der Schwingung und die beiden Extrempositionen berechnen wollen, müssen wir die folgende Gleichung lösen.

$$U = 3/2kT = - \frac{A}{r_{\text{ex}}^n} + \frac{B}{r_{\text{ex}}^m}$$

- Denn die Energie an einer der durch farbige Kreise markierten Extrempositionen  $r_{\text{ex}}$  ist gleich der mittleren thermischen Energie und die ist  $1/2 kT$  pro Freiheitsgrad; also  $3/2 kT$  für die drei Freiheitsgrade der Schwingungen in den drei Koordinatenrichtungen.
- Das ist jetzt zwar im Grunde nur noch "triviale" Mathematik - eine Gleichung mit einer Unbekannten - aber leider gibt es keine allgemeinen Lösungen für Gleichungen  $n$ -ten oder  $m$ -ten Grades mit  $m$  oder  $n > 4$ .
- Das war's also - für *exakte allgemeine* Lösungen. Entweder löst man numerisch, oder man muß für gegebene  $m$ ,  $n$  versuchen eine Lösung zu finden.
- Was bleibt sind Näherungslösungen. Wir werden, auf einem recht trickreichen Weg, jetzt eine sehr einfache solche *Näherungslösung* vornehmen.

### Näherungsweise Lösung

Zunächst machen wir eine mathematische Näherung und beschreiben die Potentialformel durch eine *Potenzreihenentwicklung* (Taylor Reihe) um das Minimum, d.h. für  $r = r_0$ . Wir erhalten:

$$U = U_0 + 1/2 U_0'' \cdot x^2 + 1/6 U_0''' \cdot x^3 + \dots$$

- Mit  $U_0'' = d^2U/dr^2 =$  zweite Ableitung nach  $r$ ,  $U_0''' =$  dritte Ableitung nach  $r$ .

- Die Reihenentwicklung verschiebt den Nullpunkt auf das Potentialminimum, oder, in anderen Worten, wir haben  $x = r - r_0$ .
- Die erste Ableitung ist im Potentialminimum = 0, höhere Ableitungen als die dritte vernachlässigen wir. Die *dritte* Ableitung aber ist essentiell: Sie enthält die *Asymmetrie* des Potentials, die ja erst für die thermische Ausdehnung sorgt.

Die erste Ableitung sollte im Rahmen einer [Übungsaufgabe](#) ausgerechnet werden, sie ist (siehe [Lösung](#))

$$\frac{dU}{dr} = U' = n \cdot A \cdot r^{-(n+1)} - m \cdot B \cdot r^{-(m+1)}$$

- Auch die zweite Ableitung ist in der Lösung der Aufgabe 2.4-1 enthalten, [wir haben](#) (etwas umgeschrieben)

$$\frac{d^2U}{dr^2} = U'' = \frac{-n \cdot (n+1)}{r^2} \cdot A \cdot r^{-n} + \frac{m \cdot (m+1)}{r^2} \cdot B \cdot r^{-m}$$

- Wir brauchen  $U'$  nur im Potentialminimum; setzen wir also  $r = r_0$  und berücksichtigen daß  $U'(r_0) = 0$ ; [wir erhielten](#)

$$U'(r_0) = U_0 \cdot \frac{nm}{r_0^2}$$

- Die dritte Ableitung ist damit .

$$\frac{d^3U}{dr^3} = U''' = \frac{-n \cdot (n+1) \cdot (n+2)}{r^3} \cdot A \cdot r^{-n} + \frac{m \cdot (m+1) \cdot (m+2)}{r^3} \cdot B \cdot r^{-m}$$

- Oder, wieder für  $r = r_0$ ,

$$U'''(r_0) = -U_0 \cdot \frac{n \cdot m \cdot (n+m+3)}{r_0^3}$$

Damit lautet die Näherungsformel für das Bindungspotential in der Nähe des Potentialminimums

$$U(r_0+x) = U_0 \cdot \left( 1 + \frac{n \cdot m \cdot x^2}{2 \cdot r_0^2} - \frac{n \cdot m \cdot (n+m+3) \cdot x^3}{6 \cdot r_0^3} \right)$$

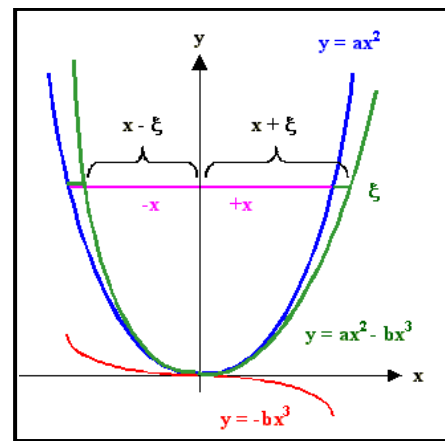
- Für die Amplitude eines Atoms das in diesem Potential schwingt betrachten wir den Wert der Funktion bei der Energie  $U_0 + (3/2) kT$ , wir haben also eine implizite Gleichung für die (jeweils halbe) Amplitude  $x$

$$(3/2) kT = \left( \frac{n \cdot m \cdot x^2}{2 \cdot r_0^2} - \frac{n \cdot m \cdot (n+m+3) \cdot x^3}{6 \cdot r_0^3} \right)$$

Wir haben jetzt eine Gleichung *dritten* Grades für die Extremwerte von  $x$  für eine gegebene thermische Energie; und diese Gleichung können wir im Prinzip lösen.

- Was herauskommt wird aber ziemlich länglich sein. Also gehen wir anders vor: Wir betrachten die beiden relevanten  $x$ -Werte als eine *kleine Korrektur* der Werte  $\pm x(T)$  die wir für ein schlichtes *parabelförmiges* Potential bekommen würden (die dann natürlich keine thermische Ausdehnung enthalten):

$$(3/2) kT = \left( \frac{n \cdot m \cdot x^2}{2 \cdot r_0^2} \right)$$



- Die Lösungen der quadratischen Gleichung können wir sofort hinschreiben; wir haben  $x_{1,2} = \text{Amplitude nach links; rechts} = \pm \{3k \cdot T \cdot r_0^2 / n \cdot m\}^{1/2} = \{3k T / U''\}^{1/2} = \pm x_0$ . Die beiden letzten Terme sind nur Umschreibungen um im folgenden Schreibarbeit zu sparen.

Wir machen damit jetzt folgenden Ansatz für die Lösung der kubischen Gleichung:

- Amplitude nach links =  $-x_0 + \xi$ ,  
Amplitude nach rechts =  $+x_0 + \xi$ .
- Was das genau bedeutet ist in der Zeichnung dargestellt (die im übrigen klarmacht, daß die Beschreibung mit einer Kurve dritter Ordnung einer leicht gekippten Parabel entspricht).

Einsetzen in die Gleichung dritten Grades und ausmultiplizieren gibt eine Bestimmungsgleichung dritten Grades für  $\xi$ ; und  $\xi$  ist natürlich genau die Abweichung von der Gleichgewichtsposition:

$$\xi = r - r_0 = \epsilon_{\text{therm}} \cdot r_0$$

- Damit hätte man das Problem innerhalb der mathematischen Näherung mit einer Taylor Entwicklung *exakt* gelöst - aber noch nichts gewonnen; wir haben immer noch eine Gleichung dritten Grades. Wir können jetzt aber berücksichtigen, daß die thermische Ausdehnung generell ein *kleiner* Effekt ist, und das heißt, daß sowohl  $\xi$  klein ist gegenüber  $x_0$ , als auch daß  $|U'''|$  klein ist gegenüber  $|U''|$ .
- Wir machen jetzt eine *physikalische* Näherung und vernachlässigen einfach alle mindest "quadratisch kleinen" Terme, also alle  $\xi^2$ ,  $\xi^3$  und - wir sind radikal - alle Produkte zwischen  $\xi$  und  $U'''$ .

Damit bekommen wir (aus schreibtechnischen Gründen wieder mit den Ableitungen ausgedrückt)

$$\begin{aligned} (3/2) kT &= (1/2) \cdot U_0'' \cdot (x_0 + \xi)^2 + 1/6 U_0''' \cdot (x_0 + \xi)^3 \\ &= (1/2) \cdot U_0'' \cdot \{x_0^2 + 2 \cdot x_0 \cdot \xi\} + 1/6 U_0''' \cdot \{x_0^3\} \end{aligned}$$

- Setzen wir den Wert für  $x_0^2$  ein, heben sich die beiden ersten Terme auf; ein  $x_0$  kürzt sich heraus, und es bleibt

$$0 = \xi \cdot U_0'' + \frac{3kT \cdot U_0'''}{6U''}$$

- Damit ergibt sich für  $\xi$ :

$$\xi = - \frac{kT \cdot U_0'''}{2(U'')^2}$$

Wir brauchen nur noch die Werte für die Ableitungen von oben einsetzen, uns daran erinnern, daß für den thermischen Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  gilt:

$$\alpha = \frac{\epsilon_{\text{therm}}}{T} = \frac{\xi}{r_0 \cdot T}$$

Damit erhalten wir die Endformel

$$\alpha = - \frac{kT \cdot U_0'''}{2(U'')^2 \cdot r_0 \cdot T} = - \frac{\{-U_0 \cdot [n \cdot m \cdot (n + m + 3)/r_0^3]\} \cdot kT}{2r_0 \cdot T \cdot \{U_0 \cdot (n \cdot m/r_0^2)\}^2}$$

Das meiste kürzt sich heraus; was bleibt ist sehr einfach

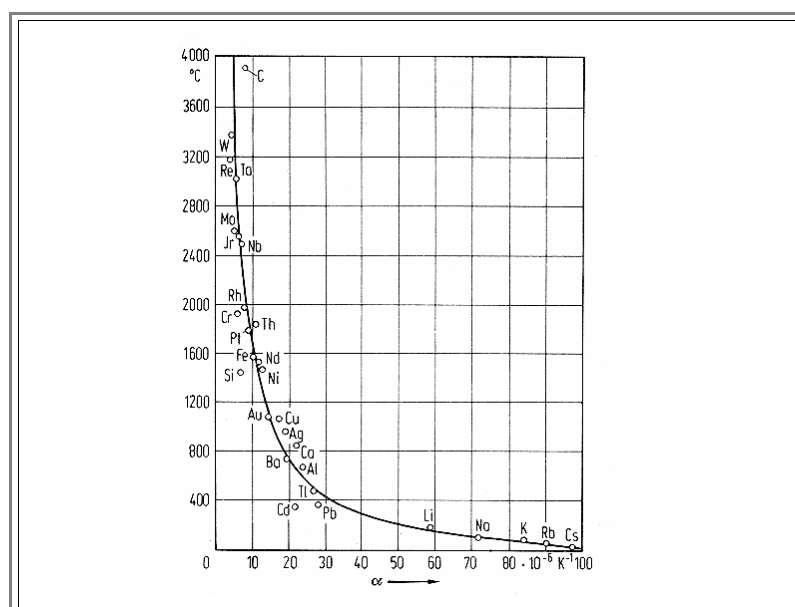
$$\alpha = \frac{(n + m + 3)k}{2 \cdot n \cdot m \cdot U_0}$$

Kleinere Erschöpfungszustände an dieser Stelle sind normal - immerhin zeigt sich, daß all die Zeit, die man im Gymnasium mit Bruchrechnen, Gleichungen lösen und Polynome ableiten verbracht hat, zu etwas gut war. *Aber wir sind noch nicht fertig.*

- Wir *sehen*, daß  $\alpha$  umgekehrt proportional zur Bindungsenergie  $U_0$  ist. Wir *wissen* aber, daß der **Schmelzpunkt**  $T_m$  ungefähr proportional zu  $U_0$  ist - in der einfachsten Näherung, die wir für die Faustformel des  $E$ -Moduls verwendet haben, setzten wir  $U_0 = kT_m$ .
- Eingesetzt in die Formel für  $\alpha$  ergibt sich dann ein direkter Zusammenhang zwischen dem **Schmelzpunkt** und dem **thermischen Ausdehnungskoeffizienten**:

$$\alpha = \frac{n + m + 3}{2 \cdot n \cdot m \cdot T_m} = \text{const.} \cdot \frac{1}{T_m}$$

Das ist eine Beziehung, die man leicht überprüfen kann. Die Graphik (aus dem "Hornbogen") zeigt das Ergebnis



- Für praktisch alle Metalle ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung - die Werte liegen fast alle sehr gut auf der erwarteten Hyperbel, bei einem Schmelzpunktintervall von mehr als **3 000 K!**