

Bài 4

Tính chất nhiệt

của chất rắn

Nhiệt dung của chất rắn

❖ Nhiệt là năng lượng được chuyển từ một vật này sang vật khác khi chúng có nhiệt độ khác nhau. Nhiệt được chuyển vào vật làm thay đổi *nội năng* (năng lượng toàn phần - động năng và thế năng) của nó .

❖ Định luật thứ nhất của Nhiệt động lực học :

$$dQ = dU - pdV$$

❖ Nhiệt dung là nhiệt lượng cần truyền cho vật để làm tăng nhiệt độ của nó lên một độ :

$$C_v = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Nhiệt dung của chất rắn $C_{\text{crắn}} = C_{\text{mạng}} + C_{\text{đứt}}$

Nhiệt dung của một số chất ở $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Chất ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)	c [J/gm K]	c [cal/gm K]	c [J/mol K]
Nhôm	0,900	0,215	24,3
Bismuth	0,123	0,0294	25,7
Đồng	0,386	0,0923	24,5
Đồng thau	0,380	0,092	...
Vàng	0,126	0,0301	25,6
Chì	0,128	0,0305	26,4
Bạc	0,233	0,0558	24,9
Tungsten	0,134	0,0321	24,8
Kẽm	0,387	0,0925	25,2
Thủy ngân	0,140	0,033	28,3
Alcohol(ethyl)	2,4	0,58	111
Nước	4,186	1,00	75,2
Nước đá(-10 C)	2,05	0,49	36,9
Granit	0,790	0,19	...
Thủy tinh	0,84	0,20	...

Nhiệt dung riêng của đồng bằng $0,093 \text{ cal/gm } ^\circ\text{C}$ (hay $0,389 \text{ J/gm } ^\circ\text{C}$) và của Chì bằng $0,031 \text{ cal/gm } ^\circ\text{C}$ (hay $0,13 \text{ J/gm } ^\circ\text{C}$).

Có thể rút ra những nhận xét sau :

Sự khác nhau chủ yếu là do chúng được biểu thị bằng năng lượng trên đơn vị khối lượng.

Nếu tính theo năng lượng trên mol, chúng gần như bằng nhau. Sự tương tự của nhiệt dung của 1 mol kim loại là nội dung của định luật Dulong and Petit.

$$1 \text{ mJ} = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

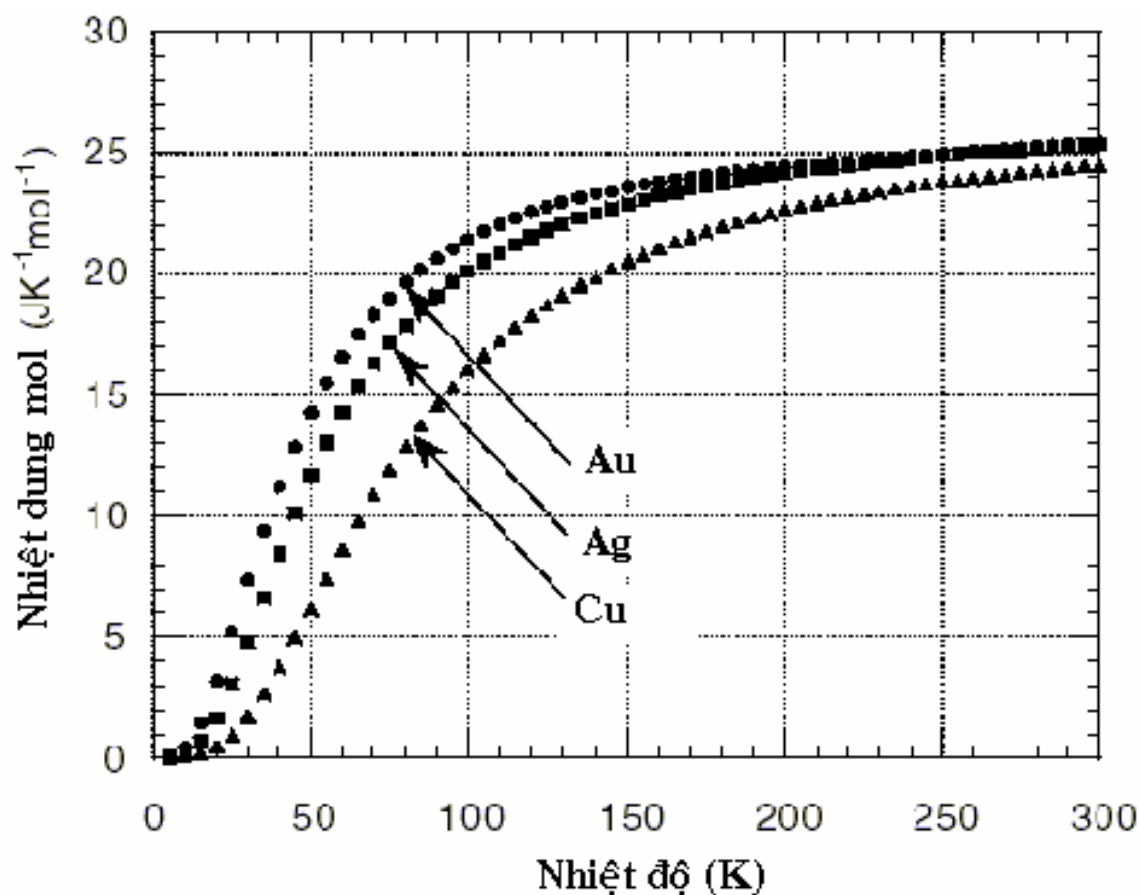
Kết quả thực nghiệm:

* Ở nhiệt độ cao :

Định luật Dulong - Petit ($C_v = 3R = 6 \text{ cal/mol.độ} = 25,1 \text{ J/mol.độ}$)

* Ở nhiệt độ thấp : với chất điện môi $C \sim T^3$

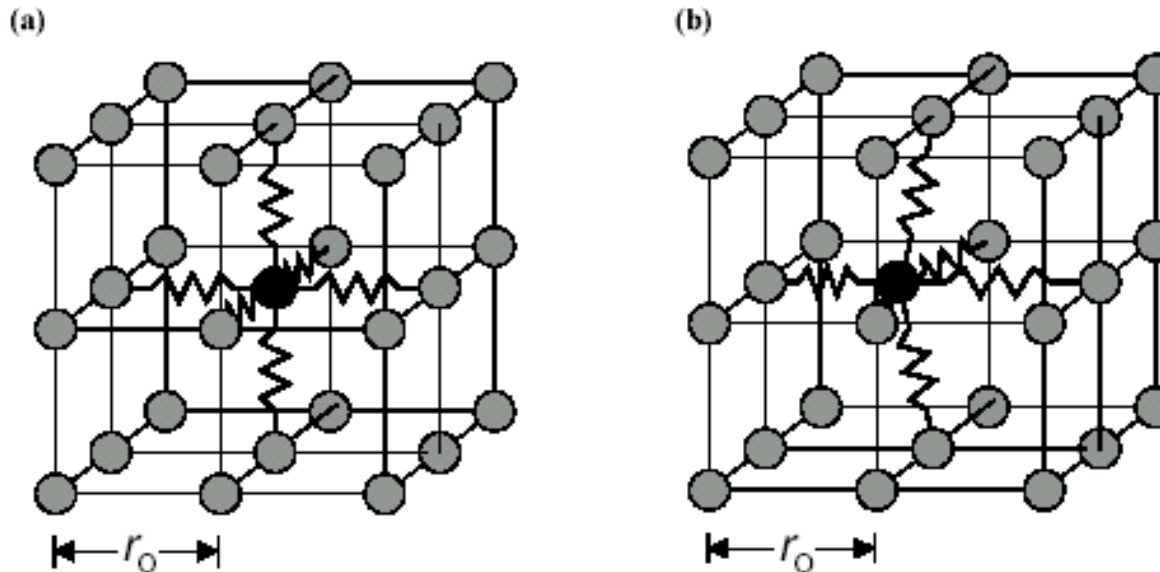
với kim loại $C_v = \gamma T$ trong đó $\gamma = 10^{-4} \text{ cal/(mol.độ}^2 \text{)}$



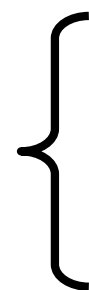
Nhiệt dung của mạng tinh thể

Tính nhiệt dung của mạng tinh thể

Các nguyên tử trong chất rắn dao động chung quanh vị trí cân bằng dưới tác dụng của lực Hooke ($F = -fx$).



Tính năng lượng
trung bình



Khi E liên tục

$$\langle E \rangle = \frac{\int E \exp(-E/kT) dE}{\int \exp(-E/kT) dE}$$

Khi E gián đoạn

$$\langle E \rangle = \frac{\sum E \exp(-E/kT)}{\sum \exp(-E/kT)}$$

1. Lý thuyết cổ điển

*** Mô hình :**

- Mỗi nút mạng là một dao động tử (DĐT) điều hòa.
- Tinh thể có $3N$ DĐT điều hòa

*** Tính nhiệt dung :**

Năng lượng trung bình của một DĐT điều hòa

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Năng lượng trung bình của DĐT khi cân bằng nhiệt (tính theo phân bố Boltzmann) :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\frac{m}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (v^2 + \omega^2 x^2) \exp - \frac{m(v^2 + \omega^2 x^2)}{2kT} dx dv}{\int_0^\infty \int_0^\infty \exp - \frac{m(v^2 + \omega^2 x^2)}{2kT} dx dv} = \\ &= \frac{\int_0^\infty \frac{mv^2}{2} \exp - \frac{mv^2}{2kT} dv}{\int_0^\infty \exp - \frac{mv^2}{2kT} dv} + \frac{\int_0^\infty \frac{m\omega^2 x^2}{2} \exp - \frac{m\omega^2 x^2}{2kT} dx}{\int_0^\infty \exp - \frac{m\omega^2 x^2}{2kT} dx} \end{aligned}$$

Trong DĐT điều hòa động năng trung bình bằng thế năng trung bình nên

$$\langle E \rangle = 2 \langle T \rangle = 2 \langle U \rangle$$

Đặt

$$u = \frac{mv^2}{2kT} \quad \text{hoặc} \quad u = \frac{m\omega^2 x^2}{2kT}$$

$$dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \frac{du}{\sqrt{u}}$$

$$\langle E \rangle = 2kT \frac{\int_0^{\infty} u^{1/2} \exp(-u) du}{\int_0^{\infty} u^{-1/2} \exp(-u) du}$$

Theo định nghĩa và tính chất của hàm Gamma

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} x^{n-1} (\exp - x) dx$$

$$\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1)$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$$

$$\longrightarrow \langle E \rangle = 2kT \frac{\Gamma(3/2)}{\Gamma(1/2)} = 2kT \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\pi}} = kT$$

Năng lượng U của hệ gồm 3N DĐT điều hòa

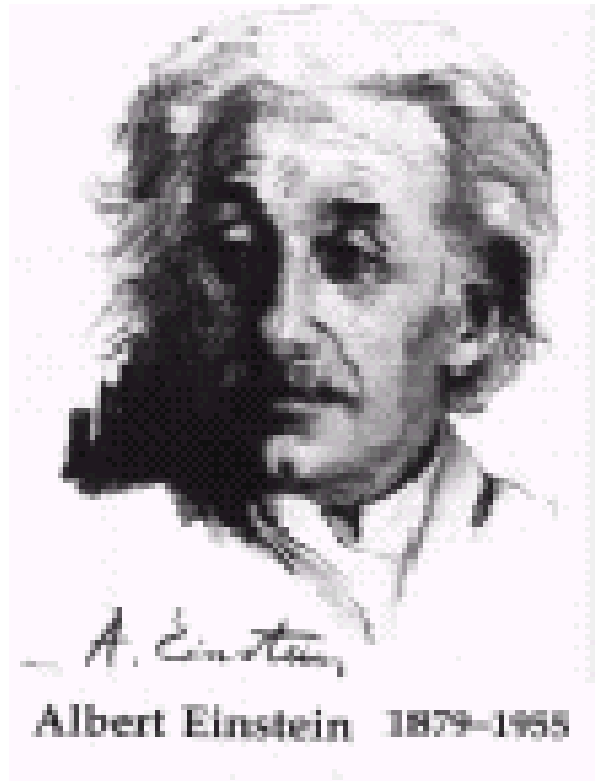
$$U = 3NkT$$

Nhiệt dung $C_v = dU/dT = 3Nk$

Nhiệt dung của một mol

$$C_{\text{mol}} = 3N_A k = 3R \approx 6 \text{ cal}/(\text{mol}.\text{độ})$$

2. Lý thuyết Einstein :



Einstein (1907): “ If Planck’s theory of radiation has hit upon the heart of the matter, then we must also expect to find contradictions between the present kinetic molecular theory and practical experience in other areas of heat theory, contradictions which can be removed in the same way.”

Định luật **Rayleigh -Jeans** , ra đời trong những năm đầu của thế kỷ 20, biểu thị mật độ năng lượng của bức xạ của vật đen với bước sóng λ

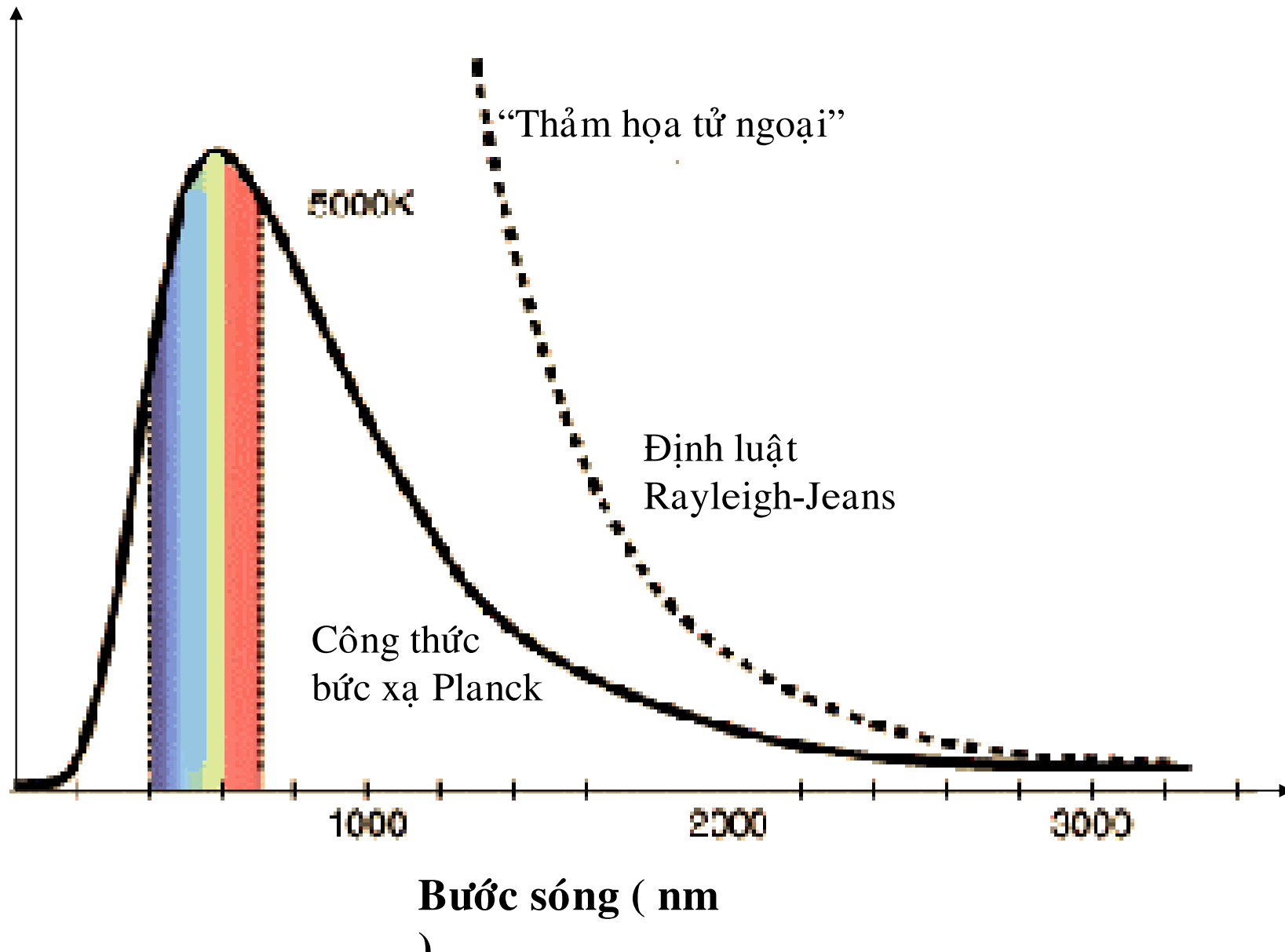
$$f(\lambda) = 8\pi k \frac{T}{\lambda^4}$$

Năm 1900 Max Planck suy ra định luật

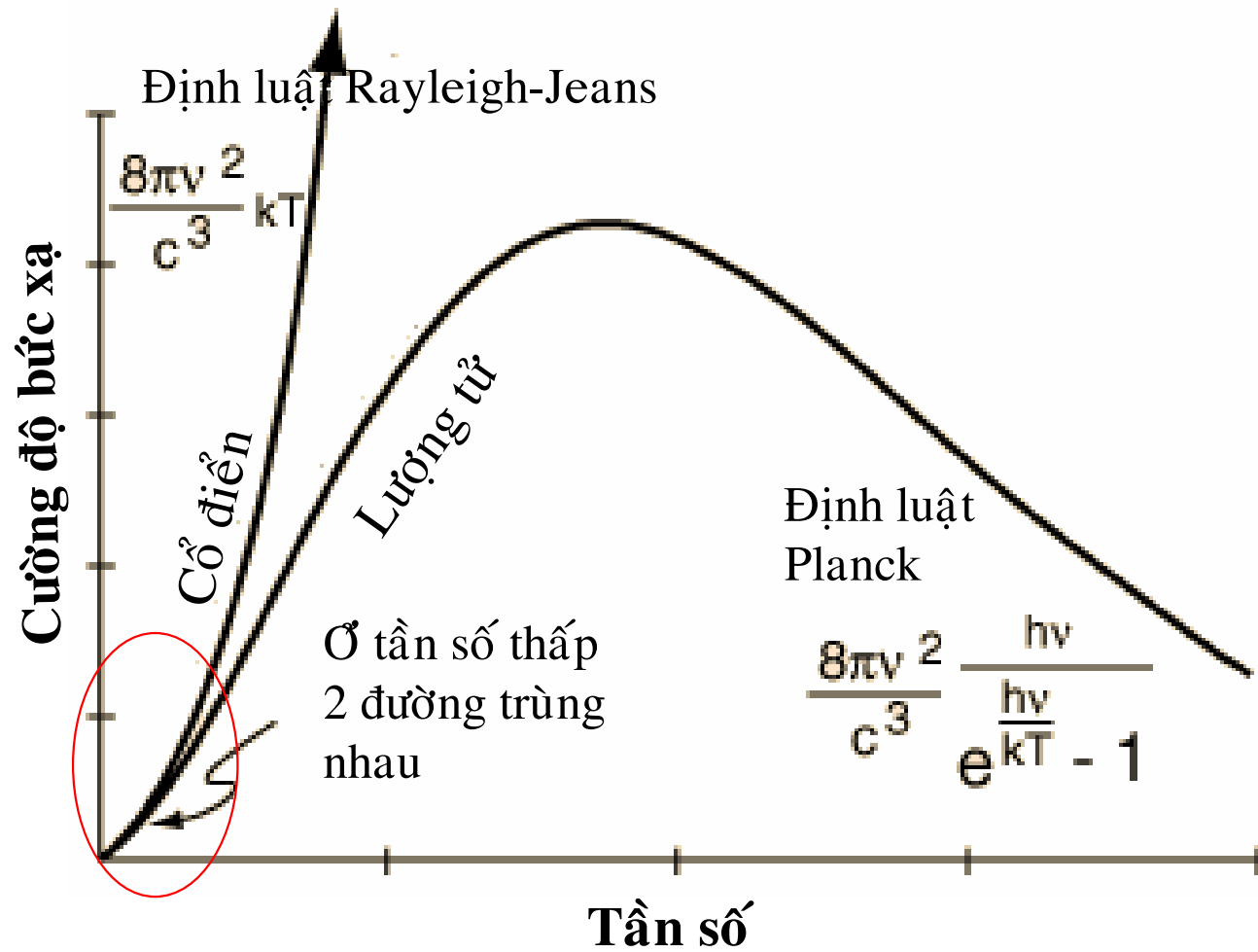
$$f(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

Năng lượng trong đơn vị thể tích
trên đơn vị bước sóng

$$f(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$



Đến “thảm họa tử ngoại”



Lý thuyết Einstein :

* **Mô hình** : chất rắn là một tập hợp $3N$ DĐT điều hòa độc lập , có cùng tần số ν . Năng lượng của mỗi DĐT thay đổi nhảy bậc $E_n = nh\nu$ với n là số nguyên .

* **Tính nhiệt dung** :

Khi cân bằng nhiệt, năng lượng trung bình của một DĐT điều hòa

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = \frac{h\nu(e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 2e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + 3e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots)}{(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + e^{-\frac{3h\nu}{kT}} + \dots)} \\ &= h\nu \frac{d}{dx} \ln(1 + e^x + e^{2x} + e^{3x} + \dots) \\ &= h\nu \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1 - e^{-x}} = \frac{h\nu}{e^{-x} - 1}\end{aligned}$$
$$x = -\frac{h\nu}{kT}$$

$$\langle E_v \rangle = \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1}$$

Năng lượng U của hệ gồm 3N DĐT điều hòa

$$U = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

- Ở nhiệt độ T cao, $kT \gg h\nu$

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots - 1 \approx \frac{h\nu}{kT}$$

nên $U = 3NkT$, trùng với kết quả cổ điển

- Ở nhiệt độ T thấp , $kT \ll h\nu$

$$\langle E \rangle \approx h\nu \exp - \frac{h\nu}{kT}$$

$$C = \frac{d}{dT} (3N \langle E \rangle) \approx 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \exp - \frac{h\nu}{kT}$$

Bằng cách làm khớp tốt nhất với kết quả thực nghiệm có thể xác định tần số ν .

Lý thuyết của Einstein cho phép giải thích :

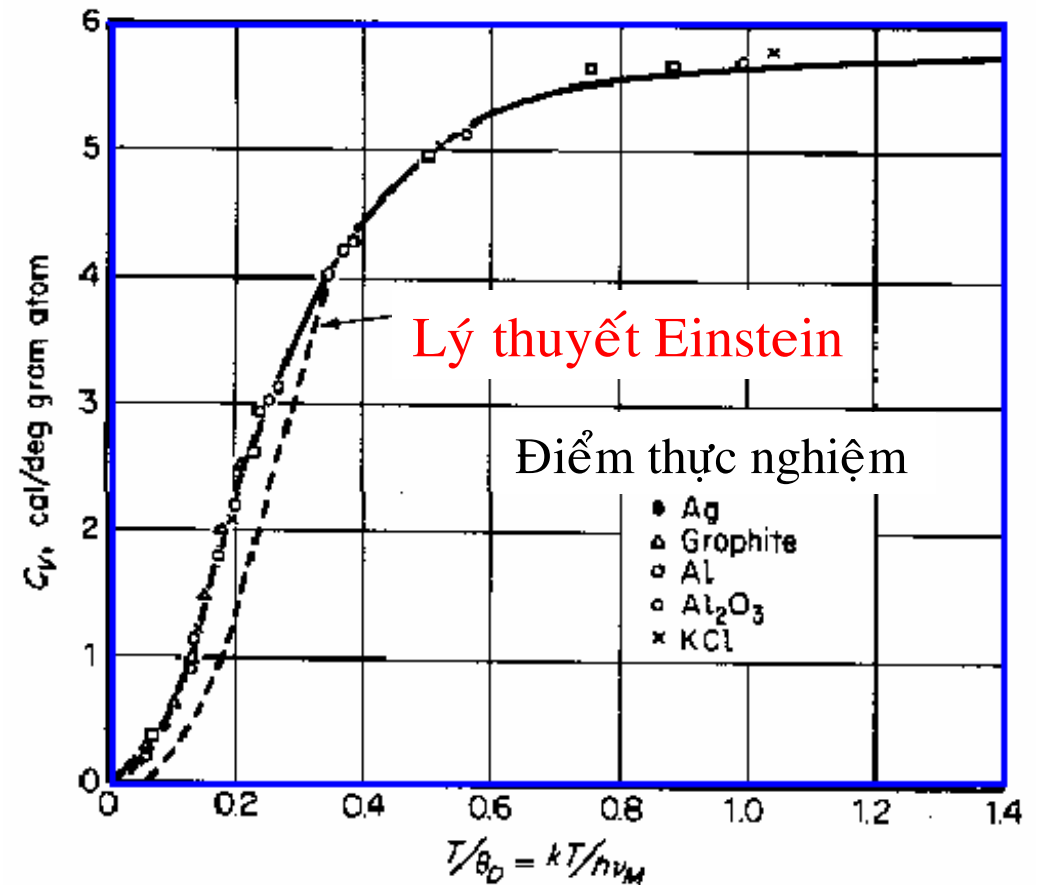
1. C không đổi ở nhiệt độ cao và giảm khi hạ nhiệt độ T
2. C nhỏ hơn 6 cal/(mol.độ) ở nhiệt độ phòng của một số chất như B, C .

$$C = 3Nk\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

Theo mẫu của Einstein , ở nhiệt độ thấp C_v giảm theo nhiệt độ theo hàm

$$\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

nhau hơn kết quả đo được bằng thực nghiệm.



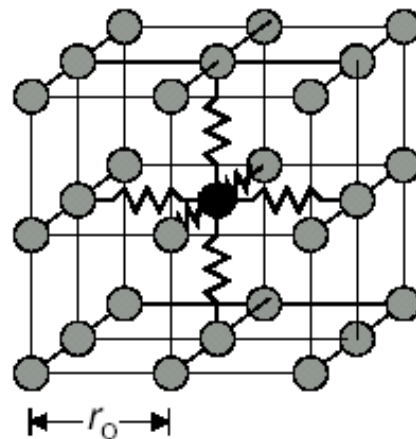
3. Lý thuyết Debye

* Mô hình :

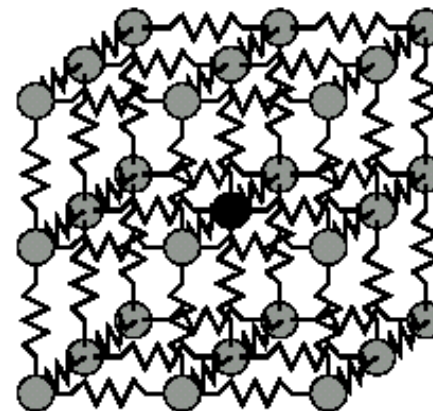
- Ở nhiệt độ khác 0 K, các nguyên tử trong mạng tinh thể dao động quanh vị trí cân bằng. Do có sự tương tác mạnh giữa các nguyên tử, dao động xuất hiện ở một hạt được truyền sang cho hạt bên cạnh : trong tinh thể xuất hiện chuyển động tập thể dưới dạng sóng đàn hồi bao gồm tất cả các hạt của tinh thể.



(a)



(b)



- Tinh thể là một môi trường tán sắc : giữa tần số ν (hay ω) và số sóng q của các sóng có hệ thức tán sắc

$$\omega = q\nu$$

trong đó vận tốc ν , nói chung , phụ thuộc vào bước sóng.

- Chuyển động tập thể đó có thể biểu diễn bằng các *dao động chuẩn* của mạng.
- Số dao động chuẩn có thể xuất hiện trong mạng bằng số bậc tự do của các hạt trong tinh thể ($= 3N$ với N là số hạt tạo nên tinh thể).

- Chất rắn gồm các DĐT độc lập trong đó một DĐT không phải biểu thị cho dao động của từng gốc nguyên tử như trong mẫu của Einstein mà biểu thị cho *dao động chuẩn của toàn tinh thể*.
- Tinh thể có N nguyên tử có 3N dao động chuẩn (3N DĐT) trong đó N dao động dọc và 2N dao động ngang .
- Năng lượng trung bình của một DĐT với tần số ν bằng

$$\langle E_{\nu} \rangle = \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1}$$

*** Tính nhiệt dung :**

Năng lượng của mạng tinh thể chất rắn :

$$\begin{aligned} U &= \text{tổng năng lượng của } 3N \text{ DĐT} \\ &= \text{tổng N.L của DĐT dọc} + \text{tổng N.L của DĐT ngang} \end{aligned}$$

$$U = \frac{h\nu_1}{\exp\frac{h\nu_1}{kT} - 1} + \frac{h\nu_2}{\exp\frac{h\nu_2}{kT} - 1} + \dots + \frac{h\nu_{3N}}{\exp\frac{h\nu_{3N}}{kT} - 1} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{\exp\frac{h\nu_i}{kT} - 1}$$

Có hai cách để tính U.

Cách 1 : Xác định 3N tần số ν để tính tổng trên.

Do một số dao động chuẩn có thể có tần số trùng nhau , nên để tính U cần xác định *sự phân bố theo tần số của các dao động chuẩn*.

Xác định sự phân bố theo tần số của các dao động chuẩn

Khi tinh thể là hữu hạn (các cạnh dài L_x , L_y và L_z), áp dụng điều kiện biên vòng cho hàm sóng

$$\exp i \mathbf{q} (\mathbf{r}+\mathbf{L}) = \exp i \mathbf{q} \mathbf{r}$$

dẫn đến sự gián đoạn của q :

$$q_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x$$

$$q_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y$$

$$q_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z$$

trong đó n_x , n_y và n_z là các số nguyên dương và âm.

Mỗi giá trị của q_i ($i = x, y, z$) xác định một dao động chuẩn với một tần số và bước sóng nhất định.

$$q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2}$$

Xét trường hợp đơn giản :

- + mẫu tinh thể có dạng lập phương với cạnh bằng L
- + tinh thể là môi trường đẳng hướng
- + vận tốc truyền của các sóng được lấy bằng một giá trị trung bình v_o không đổi nào đó.

Với các giả thiết trên, hệ thức tán sắc thành

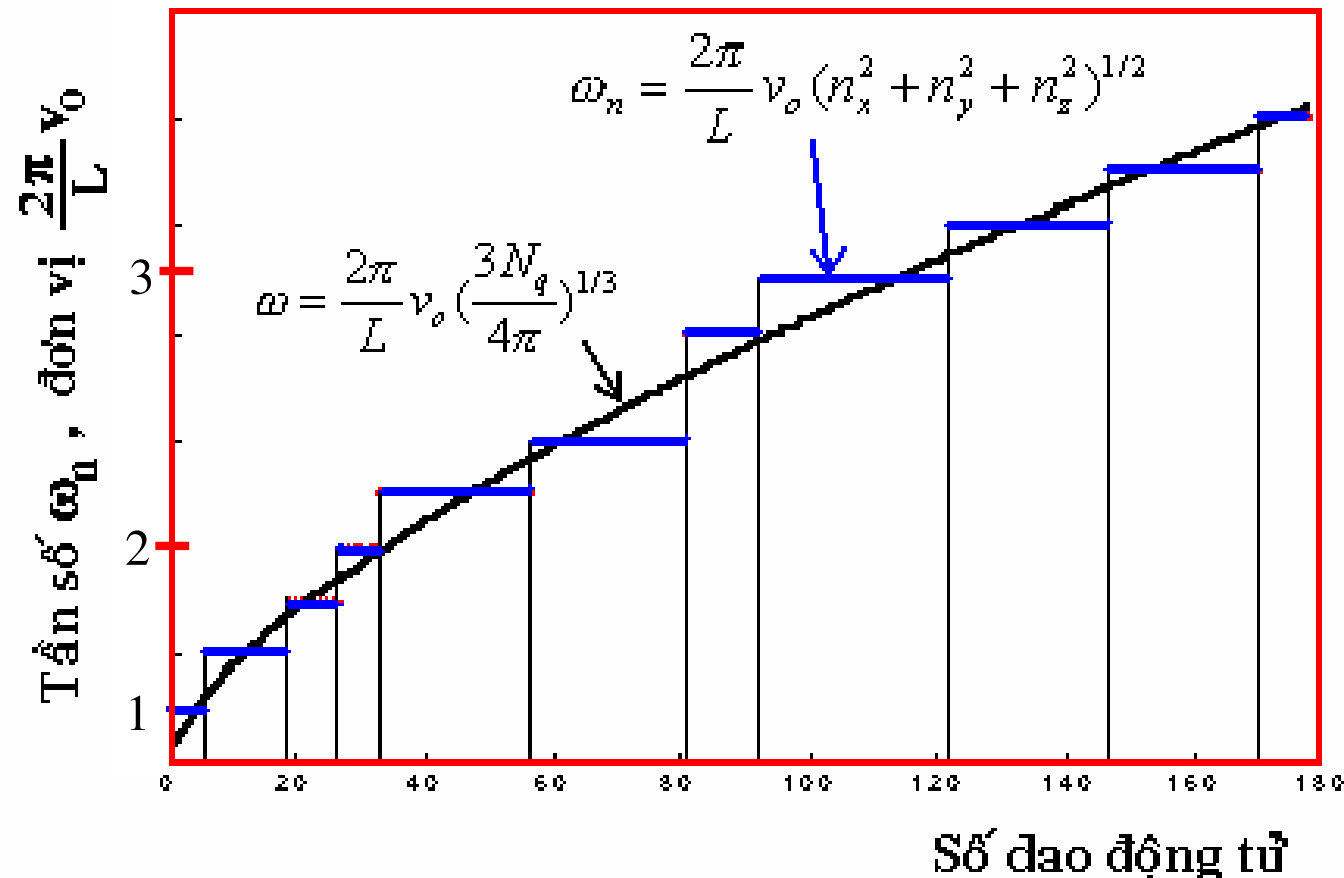
$$\omega_n = v_o q_n = v_o \frac{2\pi}{L} n = v_o \frac{2\pi}{L} \sqrt{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}$$

Từ đây, ta thấy có 6 DĐT có tần số ω_1 , 12 DĐT có tần số ω_2 , 8 DĐT có tần số ω_3 , 6 DĐT có tần số ω_4 , 24 DĐT có tần số ω_5 ,

$$\text{số tổ hợp} = \frac{(\text{số ô})!}{(\text{số ô trùng})!} 2^{(\text{số ô} \neq 0)}$$

Ví dụ : 2 1 0 $\frac{3!}{0!} 2^2 = 24$

Trên hình , sự phân bố theo tần số của các DĐT có dạng bậc thang (đường màu xanh).



Làm theo cách này cho đến khi số DĐT = $3N$ sẽ được tất cả tần số cần để tính U

Cách 2 : Xác định đường cong liên tục biểu diễn sự phụ thuộc của tần số theo số DĐT.

Xét không gian q . Các giá trị được phép của q xác định vị trí của các nút của một mạng. Ô nguyên tố của mạng này có dạng lập phương với cạnh bằng

$$(2\pi/L)$$

Mỗi giá trị được phép của q (xác định 1 tần số của DĐT) chiếm 1 thể tích bằng

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}$$

trong đó V là thể tích của tinh thể .

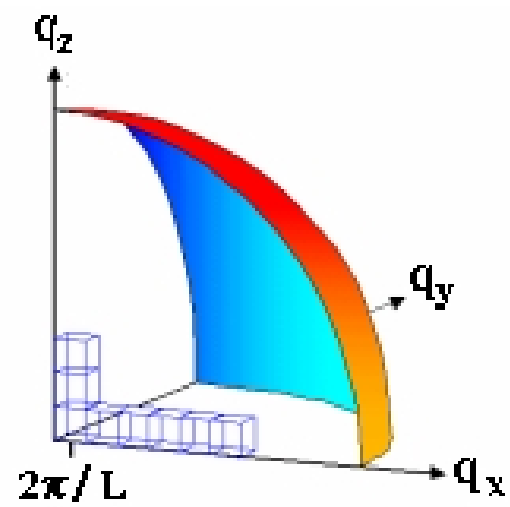
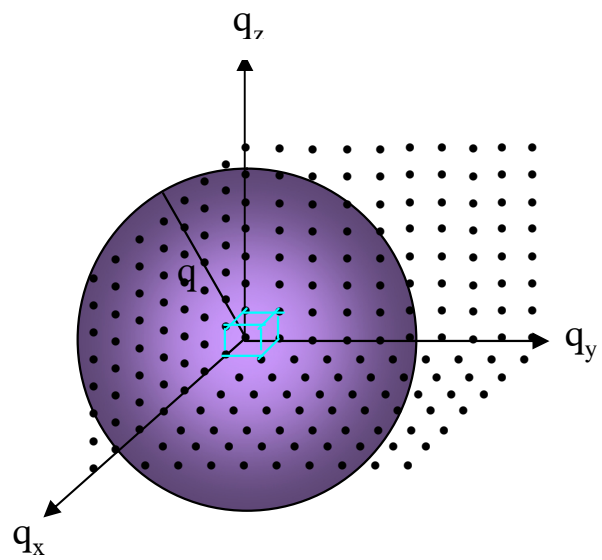
Trong không gian q , quỹ tích của các điểm có cùng một giá trị q là một mặt cầu có bán kính bằng q .

Thể tích của hình cầu $= (4/3)\pi q^3$.

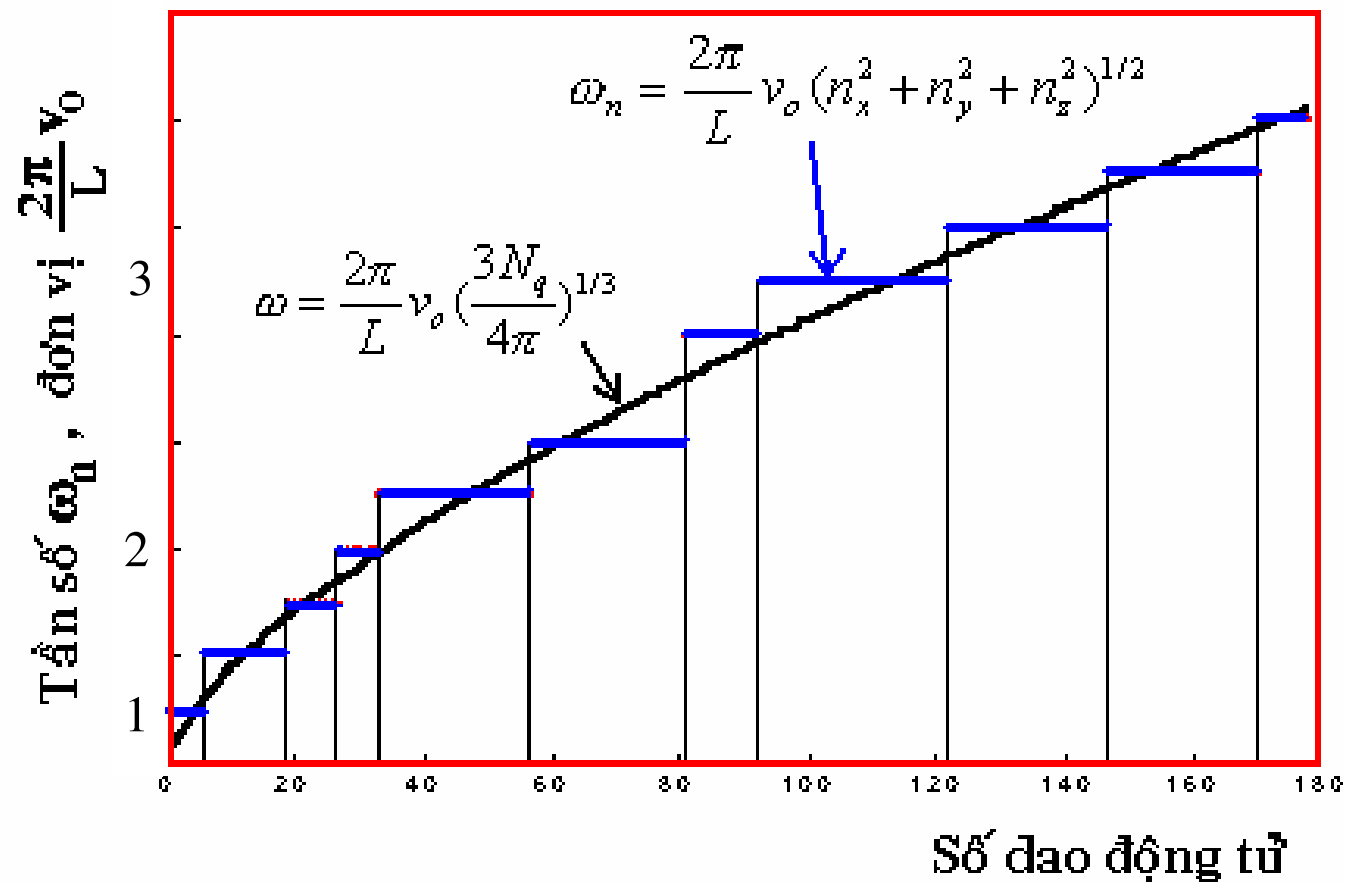
Số giá trị được phép của q chứa trong thể tích hình cầu :

$$N(q) = \frac{4\pi q^3 / 3}{8\pi^3 / V} = \frac{V}{6\pi^2} q^3 \quad \longrightarrow \quad q = \frac{2\pi}{L} \sqrt[3]{\frac{3N_q}{4\pi}}$$

$N(q)$ chính là số DĐT có số sóng nằm trong khoảng từ 0 đến q .



$$q = \frac{2\pi}{L} \sqrt[3]{\frac{3N_q}{4\pi}} \quad \longrightarrow \quad \omega = v_o q = v_o \frac{2\pi}{L} \sqrt[3]{\frac{3N_q}{4\pi}}$$



Từ
$$N(q) = \frac{4\pi q^3 / 3}{8\pi^3 / V} = \frac{V}{6\pi^2} q^3 \quad (*)$$

và hệ thức tán sắc , có thể suy ra số DĐT $N(\nu)$ có tần số nằm trong khoảng từ 0 đến ν

$$N(\nu) = V \frac{4\pi}{3\nu_o^3} \nu^3$$

Số DĐT có q nằm trong khoảng q đến $q+dq$ có thể xác định bằng cách lấy vi phân $(*)$:

$$dN(q) = \frac{V}{2\pi^2} q^2 dq \quad (**)$$

Từ $(**)$, số DĐT có tần số nằm trong khoảng ν đến $\nu + d\nu$

$$dN(\nu) = V \frac{4\pi}{\nu_o^3} \nu^2 d\nu$$

Mật độ trạng thái :

$$g(\nu) = \frac{dN(\nu)}{d\nu} \quad \text{và} \quad g(q) = \frac{dN(q)}{dq}$$

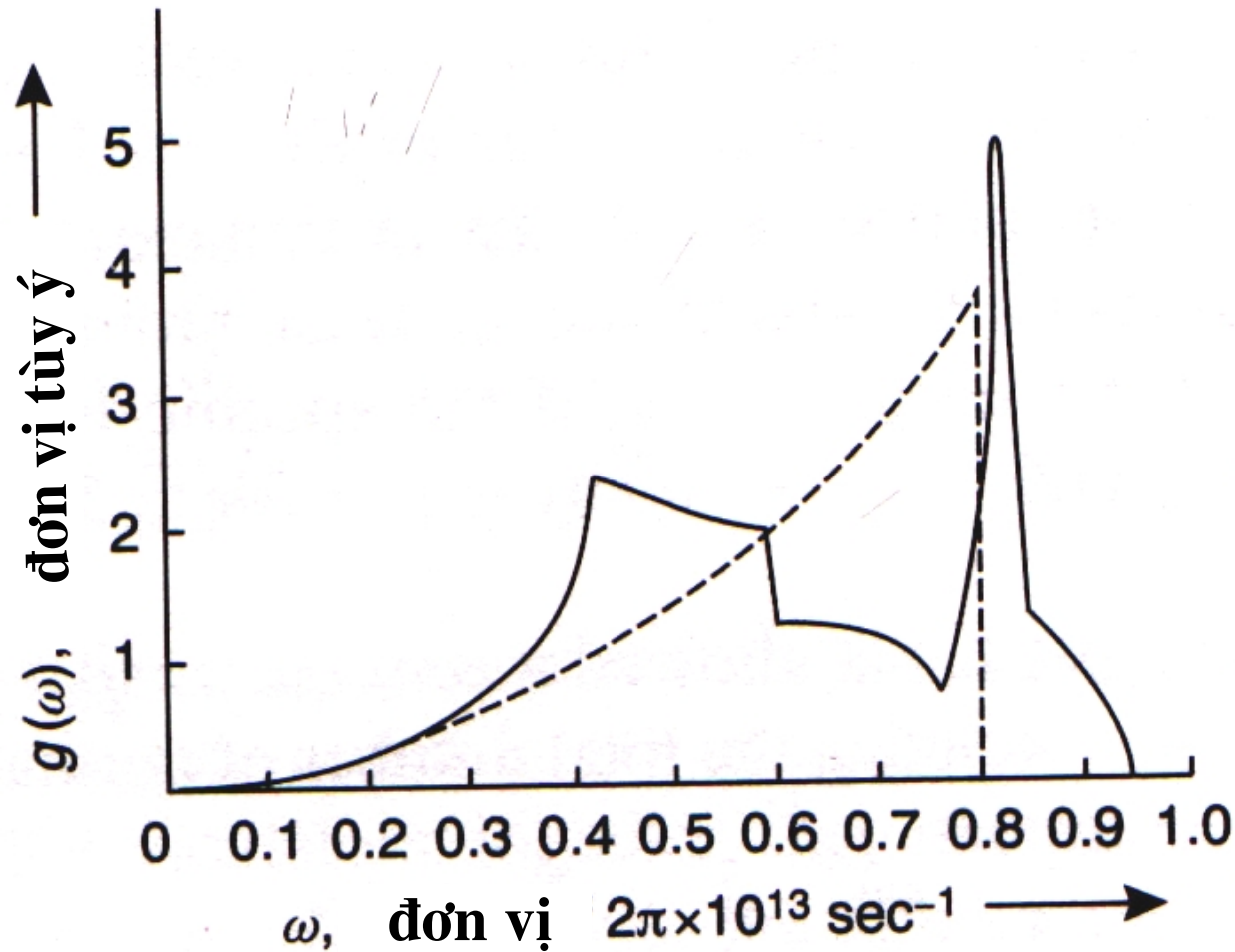
Với $dN(\nu)$, để tính nội năng U của hệ, có thể chuyển tổng sang dạng tích phân:

$$U = \frac{h\nu_1}{\exp \frac{h\nu_1}{kT} - 1} + \frac{h\nu_2}{\exp \frac{h\nu_2}{kT} - 1} + \dots + \frac{h\nu_{3N}}{\exp \frac{h\nu_{3N}}{kT} - 1} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{\exp \frac{h\nu_i}{kT} - 1}$$

$$U = \int \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1} dN(\nu) = \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1} V \frac{4\pi}{\nu_o^3} \nu^2 d\nu$$

sử dụng giá trị trung bình của ν theo công thức

$$\frac{1}{\nu_o^3} = \frac{1}{\nu_d^3} + \frac{2}{\nu_{ng}^3} = \text{const}$$



Sự phân bố của mật độ trạng thái $g(\omega)$ theo tần số của mode chuẩn cho nhôm.

Đường liền nét suy được từ các phép đo tán xạ tia X và đường chấm chấm là gần đúng của Debye.

Dao động âm đóng góp vào tổng nội năng của mạng.

$$U = V \frac{4\pi}{v_o^3} \int_0^{v_{\max}} \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1} \nu^2 d\nu$$

trong đó $v_{\max}$ là tần số cực đại của dao động chuẩn. $v_{\max}$ có thể xác định từ

$$\int_0^{v_{\max}} dN(\nu) = 3N$$

Thay biểu thức của $dN(\nu)$ vào, tính được tần số cực đại

$$v_{\max} = \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V}} v_o$$

Tổng nội năng của mạng :

$$U = V \frac{4\pi}{v_o^3} \int_0^{v_{\max}} \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1} \nu^2 d\nu$$

Đặt

$$x = \frac{h\nu}{kT}$$
$$x_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}$$

$$U = \frac{4\pi V}{h^3 v_o^3} k^4 T^4 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

$$U = \frac{4\pi V}{h^3 v_o^3} k^4 T^4 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

❖ Ở nhiệt độ cao : $kT \gg hv$ nên $x \ll 1$

$$e^x = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \approx 1 + x$$

$$\int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \approx \int_0^{x_{\max}} x^2 dx = \frac{1}{3} x_{\max}^3 = \frac{1}{3} \frac{h^3 v_{\max}^3}{k^3 T^3}$$

$$U = \frac{4\pi V}{3v_o^3} kT v_{\max}^3$$

Thay giá trị của $v_{\max}$

$$v_{\max} = \sqrt[3]{\frac{9N}{4\pi V}} v_o$$

$$U = 3NkT$$

trùng với kết quả cổ điển .

❖ Ở nhiệt độ thấp : $x \gg 1$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

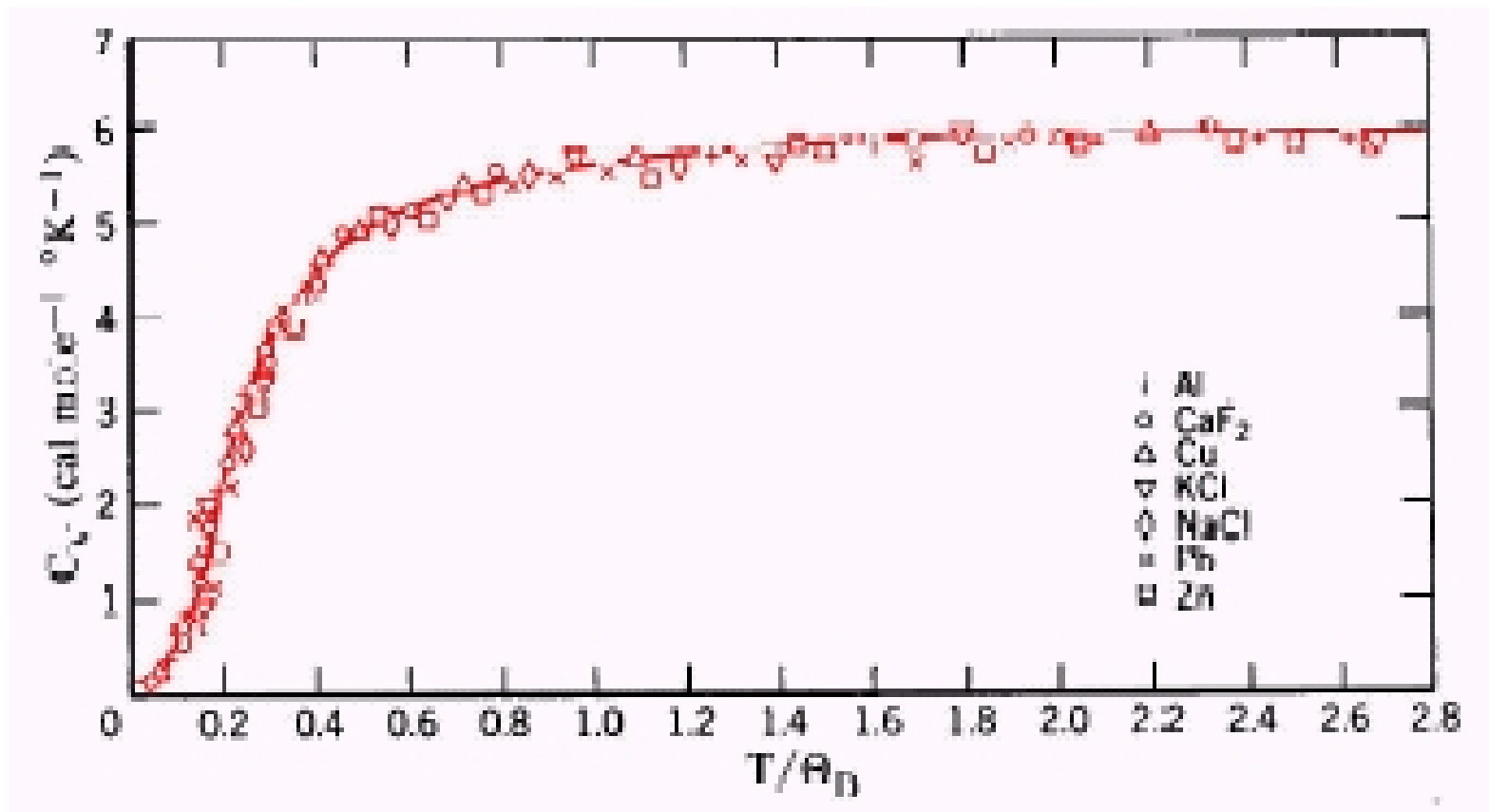
$$U = \frac{9N\pi^4}{15h^3 v_{\max}^3} k^4 T^4$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \approx 234Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

Ở nhiệt độ thấp, nhiệt dung của mạng tinh thể $C \sim T^3$ phù hợp với thực nghiệm.

Lý thuyết Debye

Lý thuyết Debye cho kết quả phù hợp với nhiều loại vật liệu khác nhau

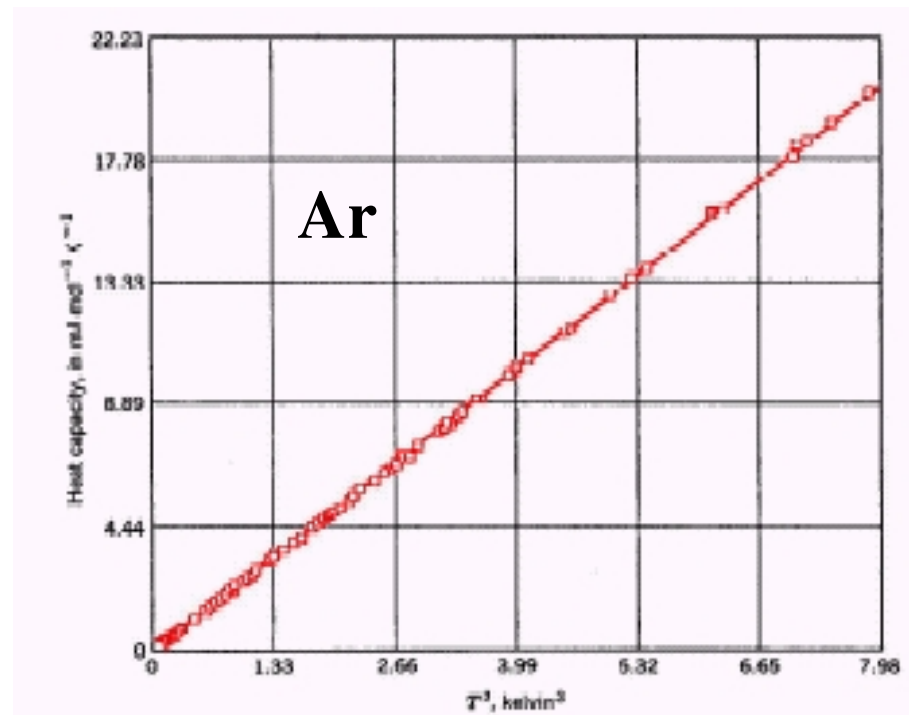


$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \approx 234 Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

Trong công thức trên chỉ chứa một thông số chưa được xác định Θ_D , được gọi là *nhiệt độ Debye*.

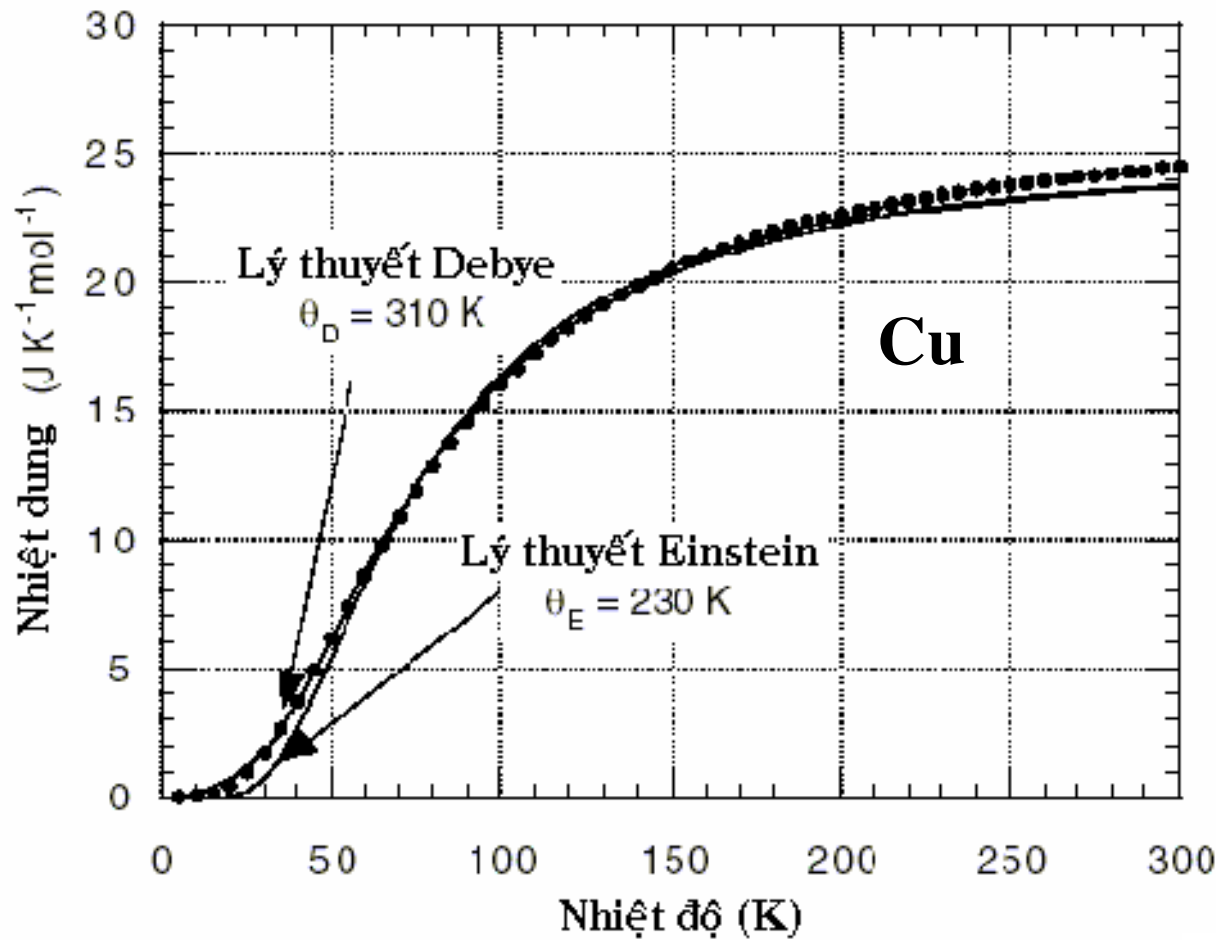
Nhiệt độ Debye có thể xác định bằng cách so sánh lý thuyết với kết quả thực nghiệm.

Nhiệt dung ở nhiệt độ thấp của chất rắn Ar so với dự đoán T^3 của lý thuyết Debye với $\theta_D = 92$ K (đường liền nét) .



Nhiệt độ Debye của một số chất

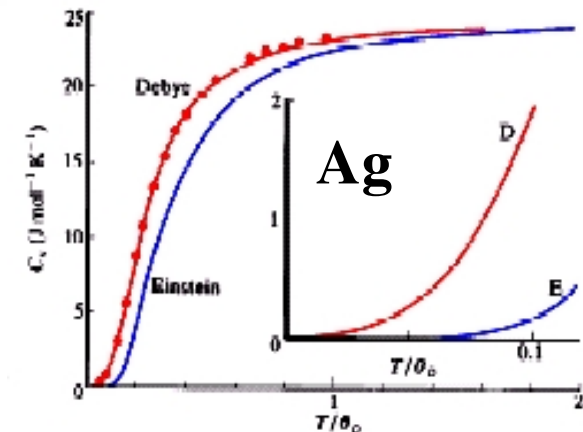
Chất	Θ_D (K)	Chất	Θ_D (K)	Chất	Θ_D (K)
Be	1160	Fe	467	Al	418
Mg	406	Co	445	In	109
Ca	219	Ni	456	Tl	89
La	132	Pd	257	C (kim cương)	
Ti	278	NaCl	320		1910
Pt	229	KCl	227	Si	658
V	273	Cu	339	Ge	366
Nb	252	Ag	225	Sn (xám)	212
Ta	231	Au	165	Sn (trắng)	189
Cr	402	Zn	308	Pb	94,5
Mo	425	Cd	300	Bi	117
W	(379)	Hg	71,9	KBr	174
				CaF ₂	474



$$1 \text{ mJ} = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ cal}$$

So sánh lý thuyết Debye và Einstein với kết quả thực nghiệm của Bạc.

Hình nhỏ cho thấy chi tiết ở nhiệt độ thấp.



Phonon

Trường và hạt không mâu thuẫn nhau mà thể hiện hai mặt của cùng một thực thể. Bản chất đó được thể hiện trong hệ thức de Broglie

$$E = h\nu$$

$$p = \hbar k$$

Mỗi hạt chuyển động với năng lượng E và xung lượng p có thể được biểu thị bằng một quá trình sóng với tần số ν (hay ω) và bước sóng $\lambda = (2\pi/k)$.

Tương tự, sóng có tần số ν và vectơ sóng k có thể xem như một “ hạt “

có năng lượng $h\nu$

và có xung lượng $\hbar k$

Photon và Phonon

- Với sóng ánh sáng (sóng điện từ) có tần số ν và bước sóng λ , hạt đó là **photon** có năng lượng $h\nu$ và xung lượng. Một hốc của vật đen tuyệt đối được lấp đầy bởi các bức xạ nhiệt cân bằng. Theo quan điểm lượng tử, bức xạ đó được xem như một chất khí photon .
- Tương tự, sự lượng tử hóa của năng lượng của các sóng đàn hồi truyền trong tinh thể có thể quan niệm trong tinh thể có chứa một chất khí của một loại hạt nào đó : **phonon** .

Phonon

- Phonon có năng lượng và xung lượng.
- Khác với photon (có thể tồn tại trong chân không), phonon chỉ có trong các môi trường có thể truyền sóng đàn hồi.

Photon : hạt thực. Phonon : *chuẩn hạt* .

- Năng lượng trung bình $\langle E \rangle$ của một DĐT bằng

$$\langle E_v \rangle = \frac{h\nu}{\exp \frac{h\nu}{kT} - 1}$$

Nếu viết lại công thức này dưới dạng $\langle E_v \rangle = \langle n \rangle h\nu$ thì

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1}$$

là *số phonon trung bình có năng lượng $h\nu$* .

- Ở một nhiệt độ xác định, tinh thể có thể xem chứa một số phonon nhất định.

Sự dẫn nhiệt và nở nhiệt của chất rắn

Sự dẫn nhiệt

Lý thuyết động học của các chất khí cho biểu thức của hệ số dẫn nhiệt

$$K = \frac{1}{3} c_v \langle v \rangle \Lambda$$

trong đó c_v là nhiệt dung của *một đơn vị thể tích* chất khí

$\langle v \rangle$ là vận tốc trung bình của các phân tử khí

Λ là quãng đường bay tự do trung bình của các hạt

Khi xem chất rắn là một hộp chứa khí phonon trong đó các phonon có thể chuyển động từ thành này đến thành kia và có thể có va chạm, Debye đã sử dụng công thức trên với

c_v là nhiệt dung của mạng tinh thể

$\langle v \rangle$ là vận tốc truyền âm (vận tốc của phonon) = v_0

Λ là quãng đường bay tự do trung bình của các phonon Λ_p

Λ_p được xác định chủ yếu bởi 2 quá trình :

- + tán xạ hình học (tán xạ trên các mặt tinh thể , sai hỏng ...)
- + tán xạ phonon - phonon .

Nếu giữa các nguyên tử chỉ có lực tương tác dạng $-fx$ thì các phonon sẽ không va chạm với nhau. Chúng là các sóng của các ĐĐT điều hòa và theo nguyên lý chồng chất, chúng không ảnh hưởng đến nhau khi đi qua nhau.

Thực nghiệm cho thấy có tán xạ phonon - phonon. Điều đó chứng tỏ thế năng tương tác giữa các nguyên tử không có dạng đơn giản $U \sim x^2$ mà phải chứa các số hạng bậc cao hơn :

$$U(x) = ax^2 - bx^3 - cx^4 \dots$$

Hệ số dẫn nhiệt K ở nhiệt độ phòng

Chất	$\frac{K}{\frac{W}{m \cdot ^\circ K}}$	Chất	$\frac{K}{\frac{W}{m \cdot ^\circ K}}$
Al	237	K cương	550
Cu	401	Si	137
Fe	80,4	Ge	54
Ag	407	-----	-----
Au	296	Khg khí	0,026
Ni	60	Nước	0,61

Li 344 0.85	Be 1440 2.00	Nhiệt độ Debye và độ dẫn nhiệt Giới hạn nhiệt độ thấp của nhiệt độ Debye (Kelvin) Độ dẫn nhiệt ở 300K (W/cmK)										B ... 0.27	C 2230 1.29	N	O	F	Ne 75 ...
Na 158 1.41	Mg 400 1.56	...										Al 428 2.37	Si 645 1.48	P	S	Cl	Ar 92 ...
K 91 1.02	Ca 230 ...	Sc 360 0.16	Ti 420 0.22	V 380 0.31	Cr 630 0.94	Mn 410 0.08	Fe 470 0.80	Co 445 1.00	Ni 450 0.91	Cu 343 4.01	Zn 327 1.16	Ga 320 0.41	Ge 374 0.6	As 282 0.50	Se 90 0.02	Br	Kr 72 ...
Rb 56 0.58	Sr 147 ...	Y 280 0.17	Zr 291 0.23	Nb 275 0.54	Mo 450 1.38	Tc ... 0.51	Ru 600 1.17	Rh 480 1.50	Pd 274 0.72	Ag 225 4.29	Cd 209 0.97	In 108 0.82	Sn 200 0.67	Sb 211 0.24	Te 153 0.02	I	Xe 64 ...
Cs 38 0.36	Ba 110 ...	La 142 0.14	Hf 252 0.23	Ta 240 0.58	W 400 1.74	Re 430 0.48	Os 500 0.88	Ir 420 1.47	Pt 240 0.72	Au 165 3.17	Hg 71.9 ...	Tl 78.5 0.46	Pb 105 0.35	Bi 119 0.08	Po	At	Rn 64 ...
Fr	Ra	Ac	...														
...			Ce ... 0.11	Pr ... 0.13	Nd ... 0.16	Pm	Sm ... 0.13	Eu	Gd 200 0.11	Tb ... 0.11	Dy 210 0.11	Ho ... 0.16	Er ... 0.14	Tm ... 0.17	Yb 120 0.35	Lu 210 0.16	...
...			Th 163 0.54	Pa	U 207 0.28	Np ... 0.06	Pu ... 0.07	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	...

Sự nở nhiệt

- Khi xem mạng tinh thể như một hệ của các DĐT có thể giải thích hiện tượng này là do sự tăng của biên độ dao động .
- Để tính đến độ nở nhiệt cần xét đến các số hạng không điều hòa trong hàm thế năng.
- Độ dịch chuyển trung bình của các nút mạng (sự thay đổi kích thước dài) được tính theo phân bố Boltzmann :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) dx} \\ \langle x \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left[-(ax^2 - bx^3 - cx^4) / kT\right] dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-(ax^2 - bx^3 - cx^4) / kT\right] dx} \end{aligned}$$

Nếu các số hạng không điều hòa là nhỏ

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] (x + \frac{bx^4}{kT}) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] dx} \quad (*)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] (x) dx = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] (\frac{bx^4}{kT}) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] dx}$$

Đặt $u = \frac{ax^2}{kT}$

có thể đưa tử số về hàm $\Gamma(5/2)$ và mẫu số về hàm $\Gamma(1/2)$

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] (x + \frac{bx^4}{kT}) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} [\exp - \frac{ax^2}{kT}] dx} = \frac{3}{4} \frac{b}{a^2} kT$$

$\Rightarrow \langle x \rangle \sim T.$

Hệ số nở dài vì nhiệt α theo định nghĩa

$$\alpha = \frac{\partial \langle x \rangle}{x_0 \partial T}$$

trong đó x_0 là khoảng cách giữa hai nút mạng.

Ở nhiệt độ cao, từ (*) ta có

$$\alpha = \frac{\partial \langle x \rangle}{x_0 \partial T} = \frac{3kb}{4a^2 x_0}$$

→ hệ số nở nhiệt không phụ thuộc nhiệt độ .

Hệ số nở dài vì nhiệt ở nhiệt độ phòng

Chất	$\alpha \times 10^6$ (K ⁻¹)	Chất	$\alpha \times 10^6$ (K ⁻¹)
Li	45	Fe	11,7
Na	71	Ni	12,5
K	83	Cr	7,5
Cs	97	Mo	5,2
Cu	17,0	Ta	6,6
Ag	18,9	W	4,6
Au	13,9	Ir	6,5
Ca	22,5	Pd	11,6
Al	23,6	Pt	8,9
Pb	28,8	Ge	5,8
		Si	2,5
		GaAs	5,9

Nhiệt dung của kim loại

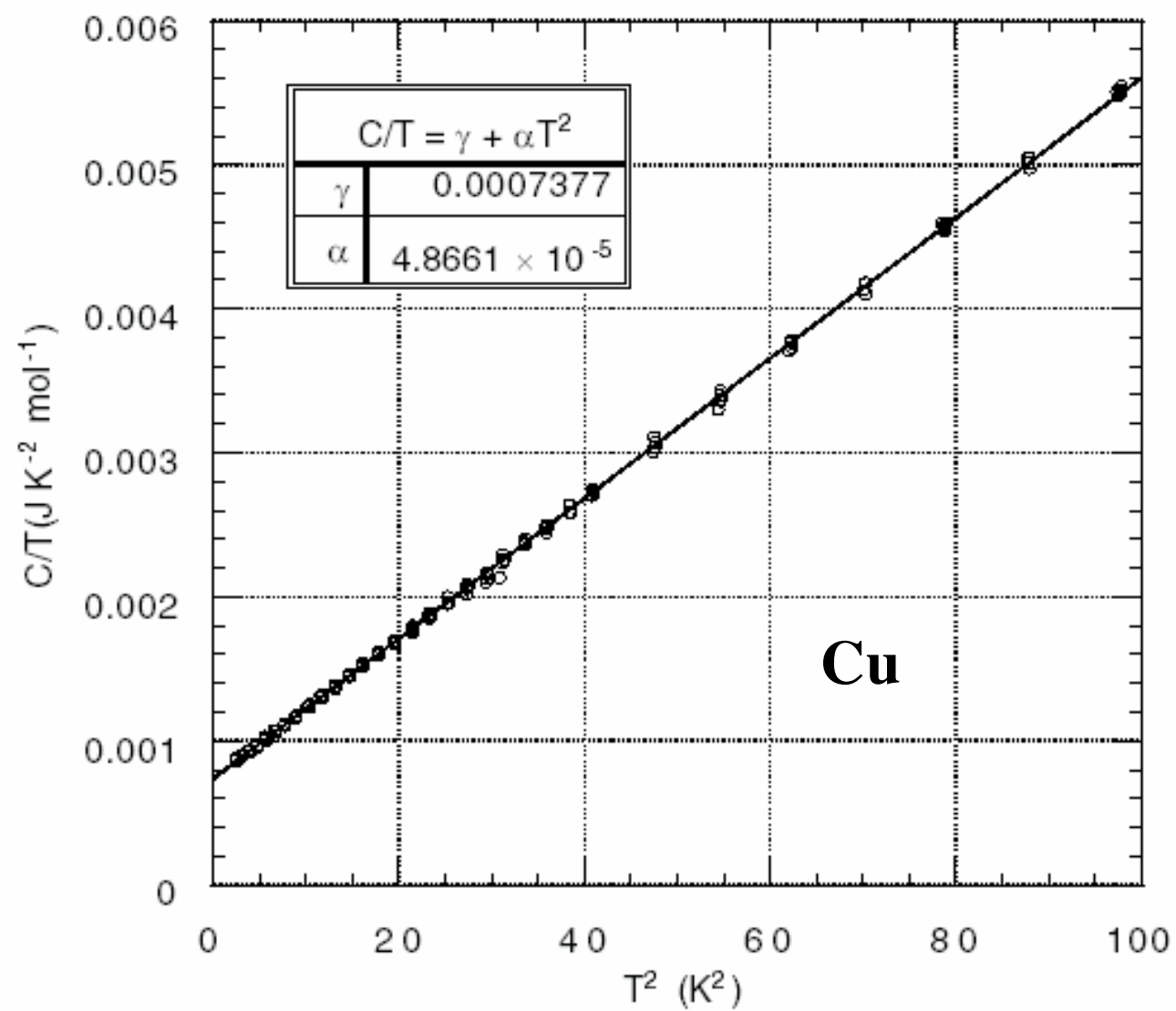
Theo kết quả thực nghiệm, ở nhiệt độ thấp ($T \ll \Theta_D$)

$$C = C_{\text{mạng}} + C_{\text{electron}} = \alpha T^3 + \gamma T$$

với
$$\alpha = \frac{234 N k}{\Theta_D^3}$$

và γ là hệ số tỷ lệ.

Giá trị thực nghiệm của γ được cho trong Bảng sau
($1 \text{ mJ} = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ cal}$).



Giá trị của γ của nhiệt dung electron

Chất	γ , mJ/(mol.độ ²)	Chất	γ , mJ/(mol.độ ²)
Li	1,63	Fe	4,98
Na	1,38	Co	4,73
K	2,08	Ni	7,02
Rb	2,41	Cu	0,695
Cs	3,20	Zn	0,64
Be	0,17	Al	1,35
Mg	1,3	Ga	0,596
Ca	2,9	In	1,69
Sr	3,6	Tl	1,47
Ba	2,7	Pb	2,98

Ở nhiệt độ phòng, C_{electron} chỉ vào khoảng 10^{-1} đến 10^{-2} cal/(mol.độ) trong khi theo lý thuyết cổ điển (xem các electron như các hạt tự do) thì nhiệt dung C_V do electron phải bằng 3 cal/(mol.độ).

Lý thuyết cổ điển không giải thích được tại sao C_{electron} lại nhỏ đến như vậy!