



## 德拜模型 (Debye 1912年)

Einstein模型中假设晶格以同一频率振动过于简单。Debye (1912) 修正了原子是独立谐振子的概念，而考虑晶格的集体振动模式。他假设晶体是各向同性的连续弹性介质，原子的热运动以弹性波的形式发生，每一个弹性波振动模式等价于一个谐振子，能量是量子化的，并规定了一个弹性波频率上限，称之为德拜频率。

一支纵模

$$\omega_l = C_l q$$

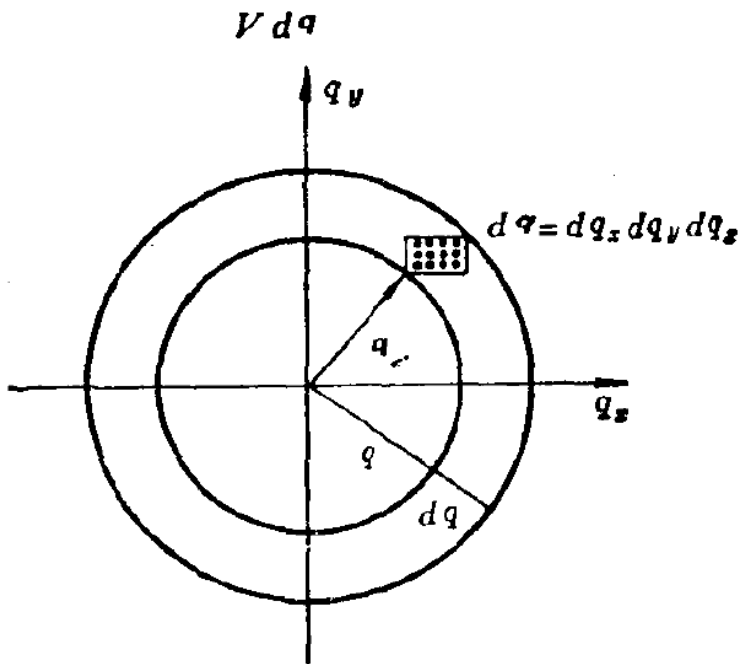
两支横模

$$\omega_t = C_t q$$



由于边界条件，波矢 $q$ 的取值不是任意的。根据周期性边界条件，允许的 $q$ 值在 $q$ 空间形成均匀的点，在体积元

$$d\mathbf{q} = dq_x dq_y dq_z \quad \text{中，} q \text{ 的可能取值数目为 } \frac{d\mathbf{q}}{\Omega^*} = \frac{V}{(2\pi)^3} d\mathbf{q}$$



引入振动模的态密度函数（振动的频率分布函数） $g(\omega)$

$$\Delta n = g(\omega) \Delta \omega$$



每一个频率的声子对热容的贡献为 (Einstein model),

$$C_V(\omega_0) \sim k \left( \frac{\hbar \omega_0}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega_0 / kT}}{(e^{\hbar \omega_0 / kT} - 1)^2}$$

对所有频率的声子求和

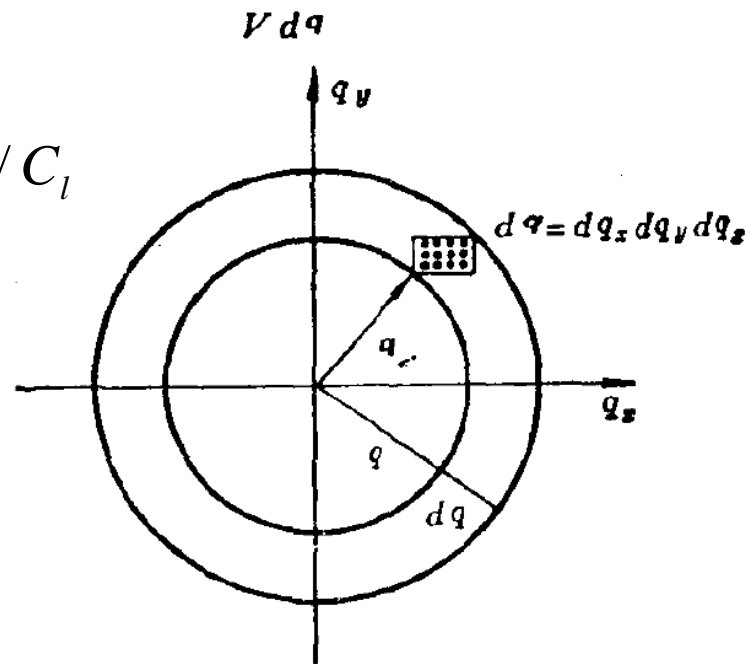
$$\longrightarrow C_V(T) = k \int \frac{\left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 e^{\hbar \omega / kT}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2} g(\omega) d\omega$$



## 德拜模型声子的态密度函数（弹性波）

1. 纵波  $\omega_l = C_l q$   $dq = d\omega_l / C_l$

声子态密度  $\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 dq = \frac{V}{2\pi^2 C_l^3} \omega^2 d\omega$



2. 横波（2支）

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi q^2 dq = \frac{2V}{2\pi^2 C_t^3} \omega^2 d\omega$$



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

其中

$$\frac{1}{\bar{C}^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right)$$



若对弹性波频率不加限制，振动模式将无限多，因为理想的连续介质包含无穷多自由度。但晶格振动的模式是有限多的，因为晶格振动的自由度为 $3N$ 。德拜采用了一个简单的近似，即假设最大的格波频率为 $\omega_m$ ，且

$$\int_0^{\omega_m} g(\omega) d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{C}^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = 3N$$



$$\omega_m = \bar{C} \left[ 6\pi^2 \left( \frac{N}{V} \right) \right]^{1/3}$$



$$C_V(T) = 9Nk \left( \frac{1}{\omega_m} \right)^3 \int_0^{\omega_m} \frac{\left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 e^{\hbar \omega / kT}}{\left( e^{\hbar \omega / kT} - 1 \right)^2} \omega^2 d\omega$$

引入  $R = Nk$ ,  $\xi = \hbar \omega / kT$

$$C_V(T) = 9R \left( \frac{kT}{\hbar \omega_m} \right)^3 \int_0^{\hbar \omega_m / kT} \frac{\xi^4 e^{\xi}}{\left( e^{\xi} - 1 \right)^2} d\xi$$



引入德拜温度

$$\Theta_D = \hbar \omega_m / k$$

德拜热容为普适函数（仅由德拜温度决定）

$$C_V(T / \Theta_D) = 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi$$

$$T \gg \Theta_D \quad \xi \rightarrow 0$$

$$C_V(T) = 3Nk$$

$$\frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} \approx \frac{\xi^4}{\xi^2} = \xi^2$$



$$T \ll \Theta_D$$

$$\begin{aligned} C_V(T / \Theta_D) &= 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi \\ &= \frac{12\pi^4}{5} R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \end{aligned}$$

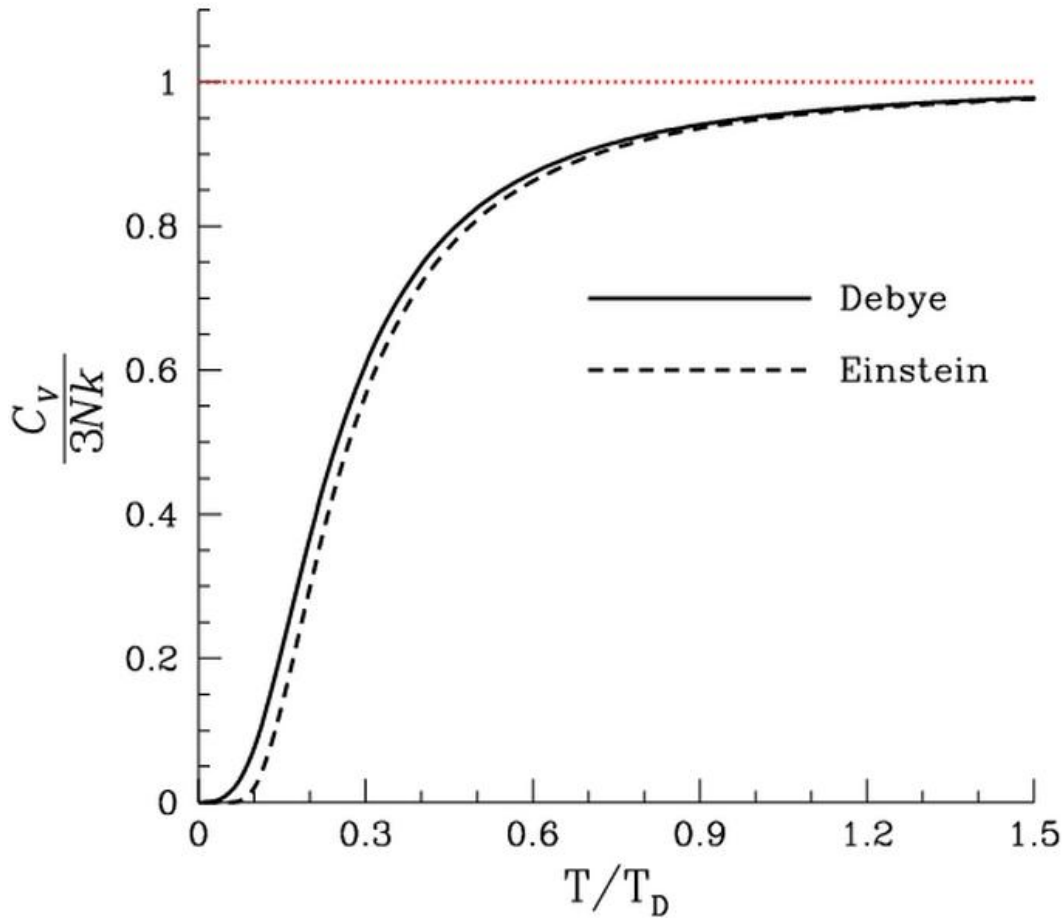
$$\int_0^\infty \frac{\xi^4 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2} d\xi = \frac{4}{15} \pi^4$$

$$C_V(T / \Theta_D) \propto \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

适用于  $T < \frac{\Theta_D}{30}$

低温下高频声子对热容几乎没有贡献，热容主要来至最低频的振动，即弹性波



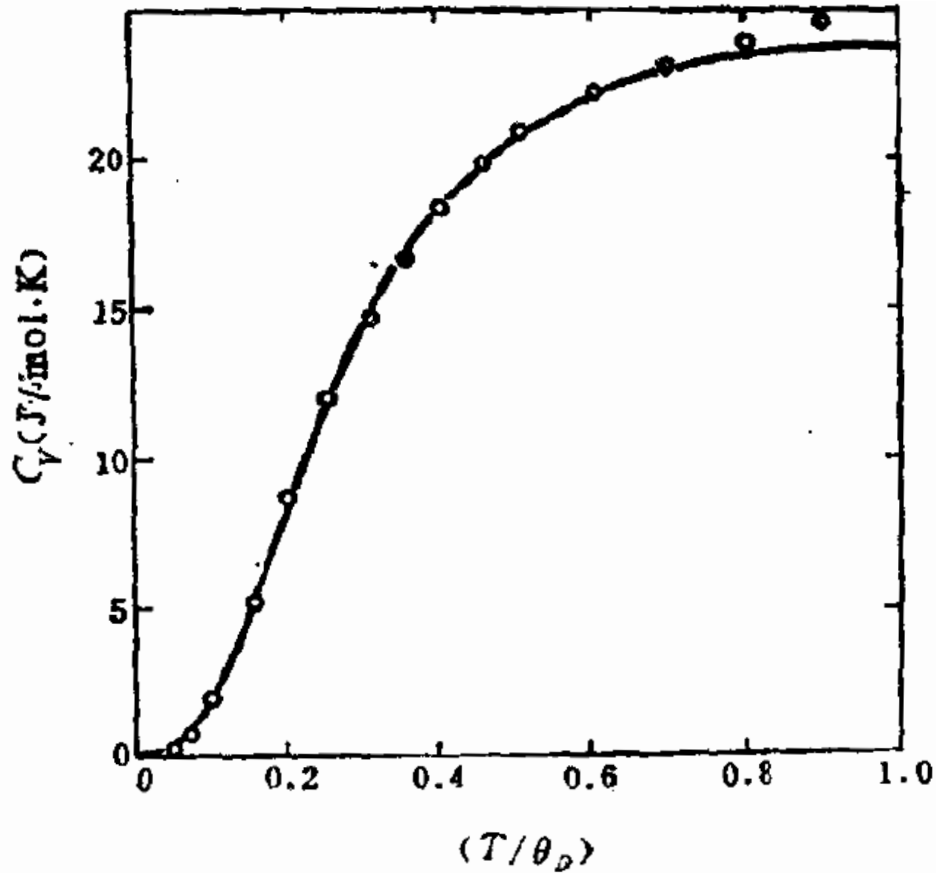


在低温下  
Einstein model

$$C_V \approx 3Nk \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-T_E/T}$$

德拜模型

$$C_V(T / \Theta_D) \propto \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$



金属镱 ( Ybytterbium)的热容

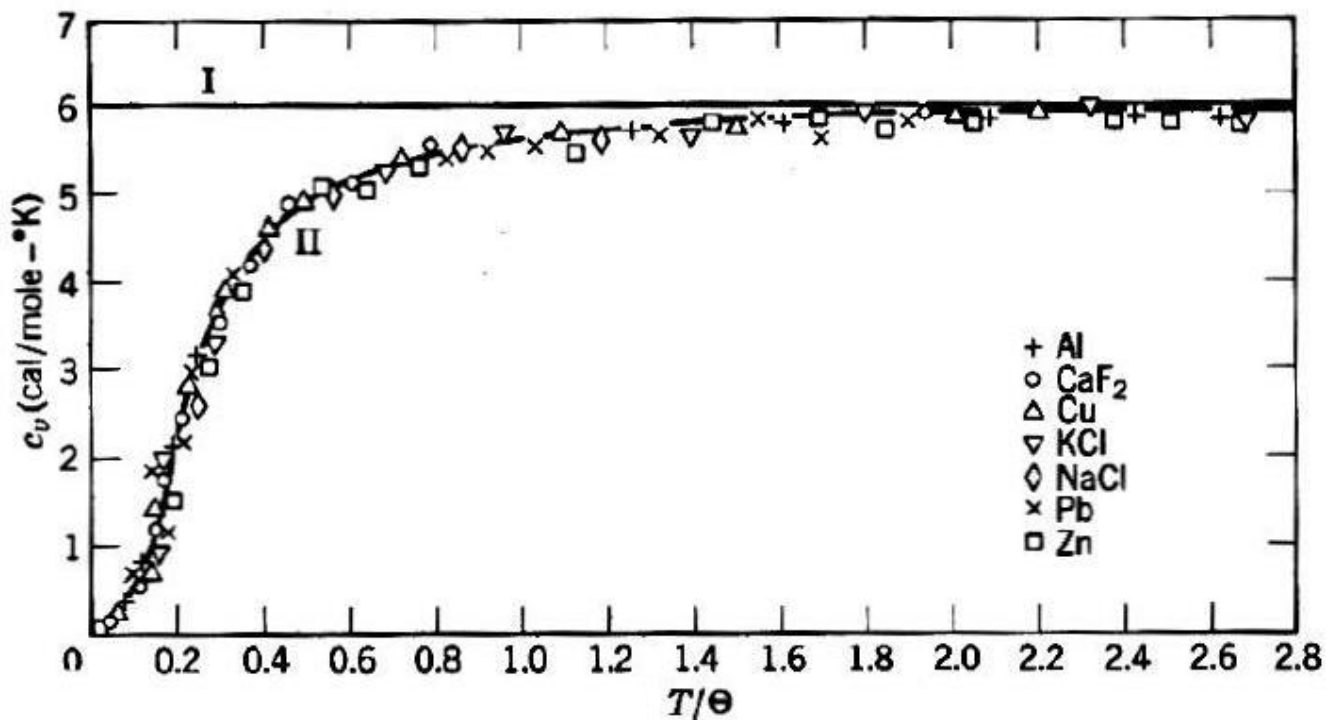
## 德拜理论与实验的比较

$\Theta_D$  由拟合实验确定

$$C_V(T / \Theta_D) = C_V^{\text{exper.}}$$



## 德拜理论与实验的比较

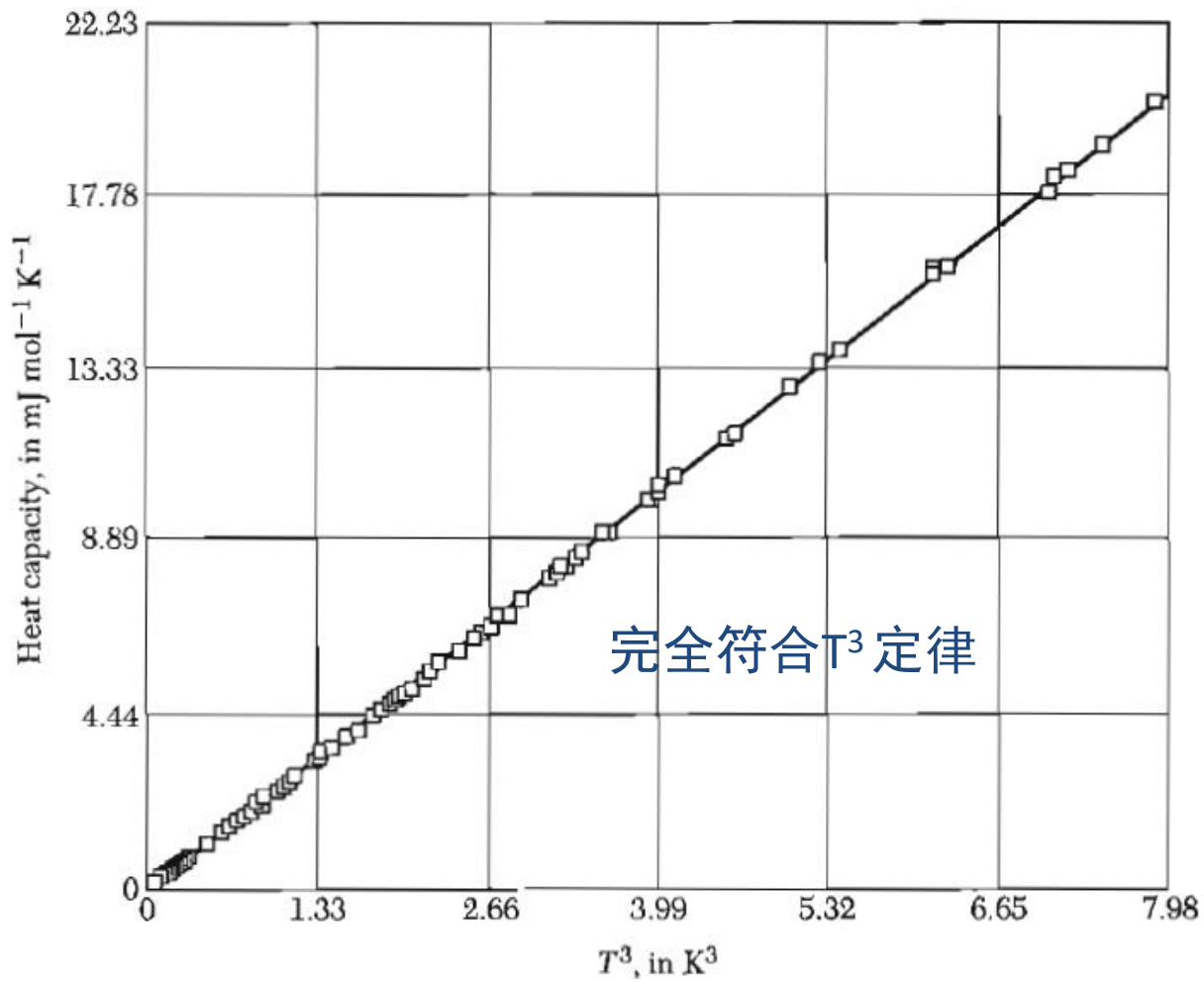


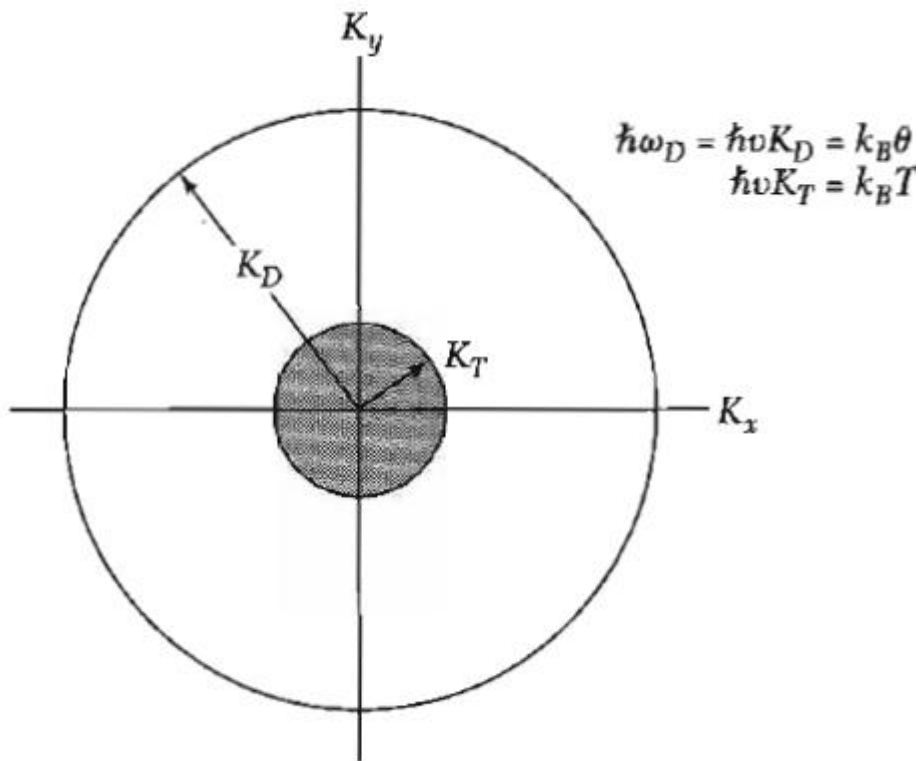
**Figure 11-5** The measured specific heat at constant volume, as a function of temperature, for several materials. Horizontal line I represents the Dulong-Petit law, and curve II represents the predictions of the Debye theory.

在很长一段时间内，德拜模型都被认为与实验相当精确的吻合。



## 固体氦的热容 德拜温度为 92.0 K





## 怎样理解德拜定理？

在温度 $T$ 下，对应的声子波矢为 $K_T$ 。我们假设温度 $T$ 下，波矢小于 $K_T$ 的声子完全被激发，满足能量均分定律，而波矢大于 $K_T$ ，小于 $K_D$ 的声子被冻结，则被激发的声子占总声子数的

$$\left(\frac{K_T}{K_D}\right)^3 = \left(\frac{\omega_T}{\omega_D}\right)^3 = \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

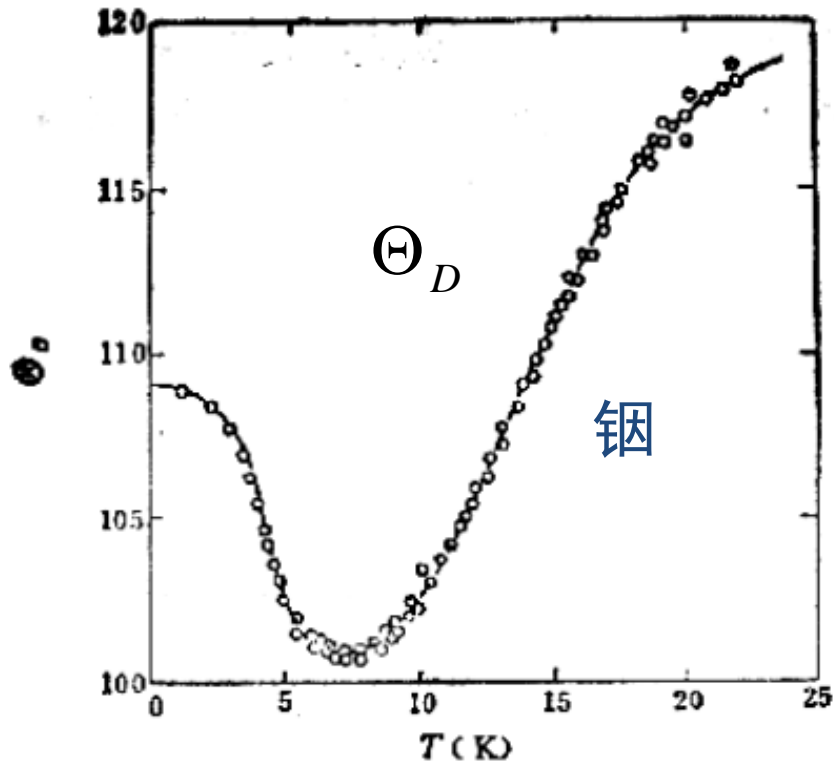
每支声子的能量为 $kT$ ，  $U \approx kT \cdot 3N \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \Rightarrow C_V \approx 12Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$



表 3-1 固体元素的德拜温度

元 素	$\Theta_D$	元素	$\Theta_D$	元素	$\Theta_D$
Ag	225	Ga	320	Pb	274
Al	428	Ge	374	Pt	240
As	282	Gd	200	Sb	211
Au	165	Hg	71.9	Si	645
B	150	In	108	Sn(灰)	26)
Be	1440	K	91	Sn(白)	200
Bi	119	Li	344	Ta	240
金刚石	2230	La	142	Th	163
Ca	230	Mg	400	Ti	420
Cd	209	Mn	410	Tl	78.5
Co	445	Mo	450	V	380
Cr	630	Na	158	W	400
Cu	343	Ni	450	Zn	327
Fe	470	Pb	105	Zr	291

德拜温度由弹性波频率决定，一般在200–400 K。但像金刚石，Be，B等弹性模量大，密度低的材料德拜温度高达1000K以上。



Debye模型在解释晶格热容的实验结果方面已经证明是相当成功的，特别是在低温下，Debye理论是严格成立的。但是，需要指出的是Debye模型仍然只是一个近似的理论，仍有它的局限性，并不是一个严格的理论。

在不同温度下拟合得到的德拜温度不是常数说明德拜模型的局限性

$$C_V(T / \Theta_D) = C_V^{\text{exper.}}$$



## 晶格热容的严格计算

$$C_V(T) = k \int \frac{\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right)^2 e^{\hbar \omega / kT}}{\left(e^{\hbar \omega / kT} - 1\right)^2} g(\omega) d\omega$$

要严格计算晶格的热容必须精确的计算出晶格的振动模式密度  $g(\omega)$ 。原则上只要知道了振动谱的色散关系就可以计算  $g(\omega)$ 。





振动模式密度的定义：

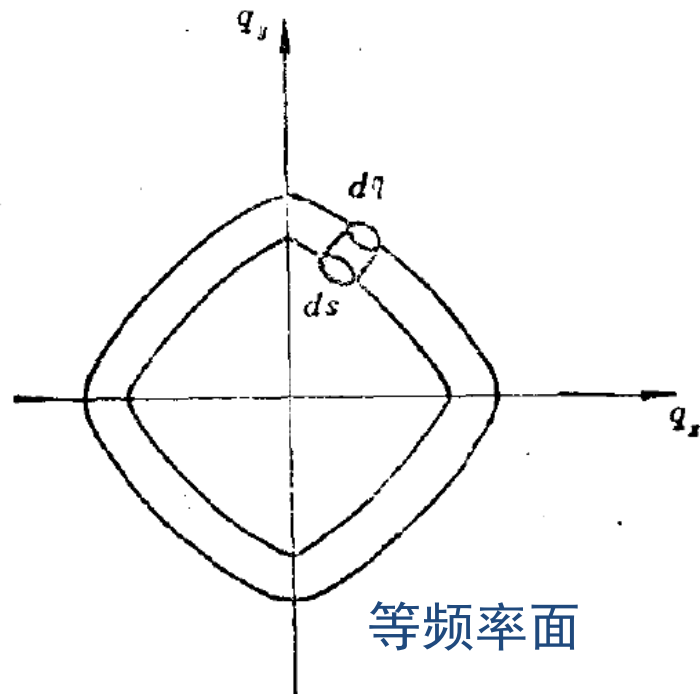
$$g(\omega) = \lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta\omega}$$

每个 $\mathbf{q}$ 点对应一个模式，且 $\mathbf{q}$ 点在倒空间的分布是均匀的，密度为 $V/(2\pi)^3$ ：

$$\Delta n = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dS dq$$

考虑色散关系  $\omega = \omega(\mathbf{q}) \quad \Rightarrow \quad dq = d\omega / |\nabla_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q})|$

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{q}} \omega(\mathbf{q})|}$$





## 一维晶格的模式密度

$q$  空间的密度为  $L/2\pi$ ,  $\Delta n = 2 \times \frac{L}{2\pi} \frac{dq}{d\omega} d\omega$  2来至于  $q < 0$  部分

$$\longrightarrow g(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{1}{d\omega / dq}$$

用到一维原子链的色散关系:

$$\omega = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \left| \sin\left(\frac{1}{2}aq\right) \right| = \omega_m \left| \sin\left(\frac{1}{2}aq\right) \right|$$

$$\longrightarrow g(\omega) = \frac{2N}{\pi} (\omega_m^2 - \omega^2)^{-1/2}$$



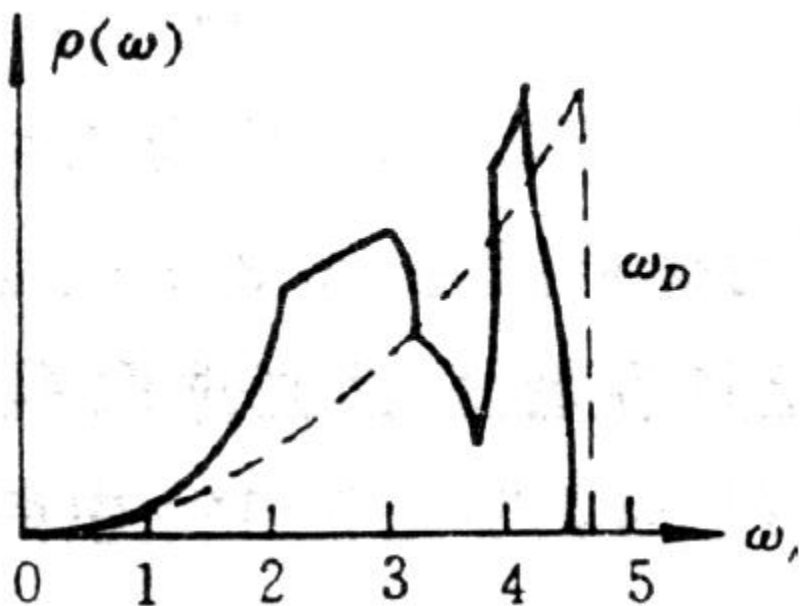
## 三维晶格的模式密度

1. 德拜模型  $\omega = cq$

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_q \omega(\mathbf{q})|} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{c} 4\pi \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 = \frac{V}{2\pi^2 c^3} \omega^2$$

2.  $\omega = cq^2$

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{2cq} 4\pi q^2 = \frac{V}{(2\pi)^2} \frac{1}{c^{3/2}} \omega^{1/2}$$



Cu 的实际声子态密度与德拜模型的比较

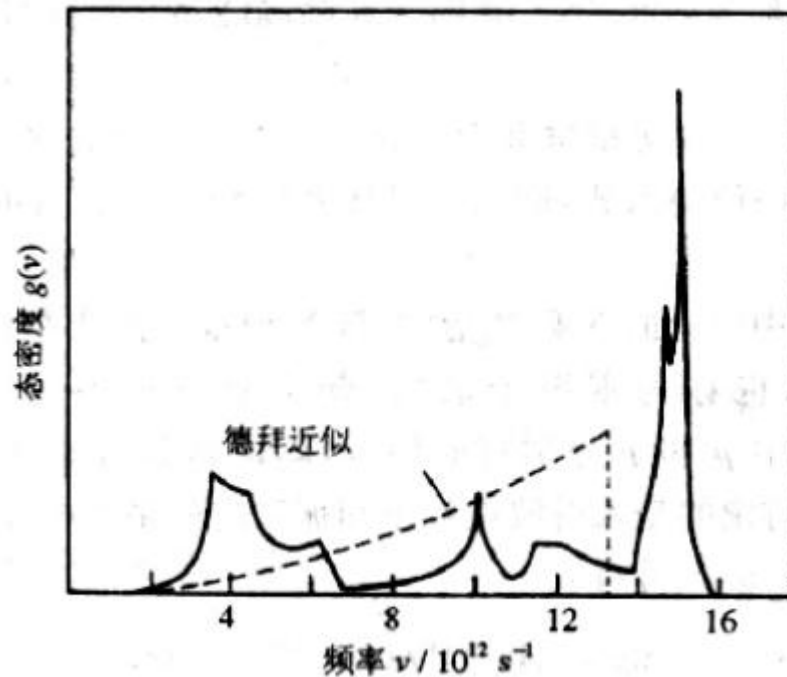


图 5.7 硅的声子态密度, 其中  $\nu = \omega/2\pi$

Si 的实际声子态密度与德拜模型的比较



## 晶格振动谱的实验测量方法

晶格振动频率与波数矢量之间的关系称为色散关系  $\omega(\mathbf{q})$ , 也被称为晶格振动谱. 晶体的很多性质都与声子的色散关系有关。

实验上测定声子振动谱的主要方法有：

1. 中子散射
2. X 射线
3. 光散射



## 1. 中子散射

$$\begin{array}{ll} \text{入射中子动量} & \mathbf{p} \\ \text{入射中子能量} & \frac{\mathbf{p}^2}{2M_n} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{出射中子动量} & \mathbf{p}' \\ \text{出射中子能量} & \frac{\mathbf{p}'^2}{2M_n} \end{array}$$

入射中子与晶体中原子核相互作用，在穿过晶体时会吸收或放出声子。散射过程应满足能量守恒和准动量守恒：

$$\frac{\mathbf{p}'^2}{2M_n} - \frac{\mathbf{p}^2}{2M_n} = \pm \hbar \omega(\mathbf{q})$$

非弹性散射，能量守恒条件  
“+” 表示中子吸收了一个声子  
“-” 表示中子放出了一个声子



## 1. 中子散射

$$\begin{array}{ll} \text{入射中子动量} & \mathbf{p} \\ \text{入射中子能量} & \frac{\mathbf{p}^2}{2M_n} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{出射中子动量} & \mathbf{p}' \\ \text{出射中子能量} & \frac{\mathbf{p}'^2}{2M_n} \end{array}$$

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = \pm \hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{G}_n \quad \text{准动量守恒}$$

由晶体的周期性平移对称性引起的。



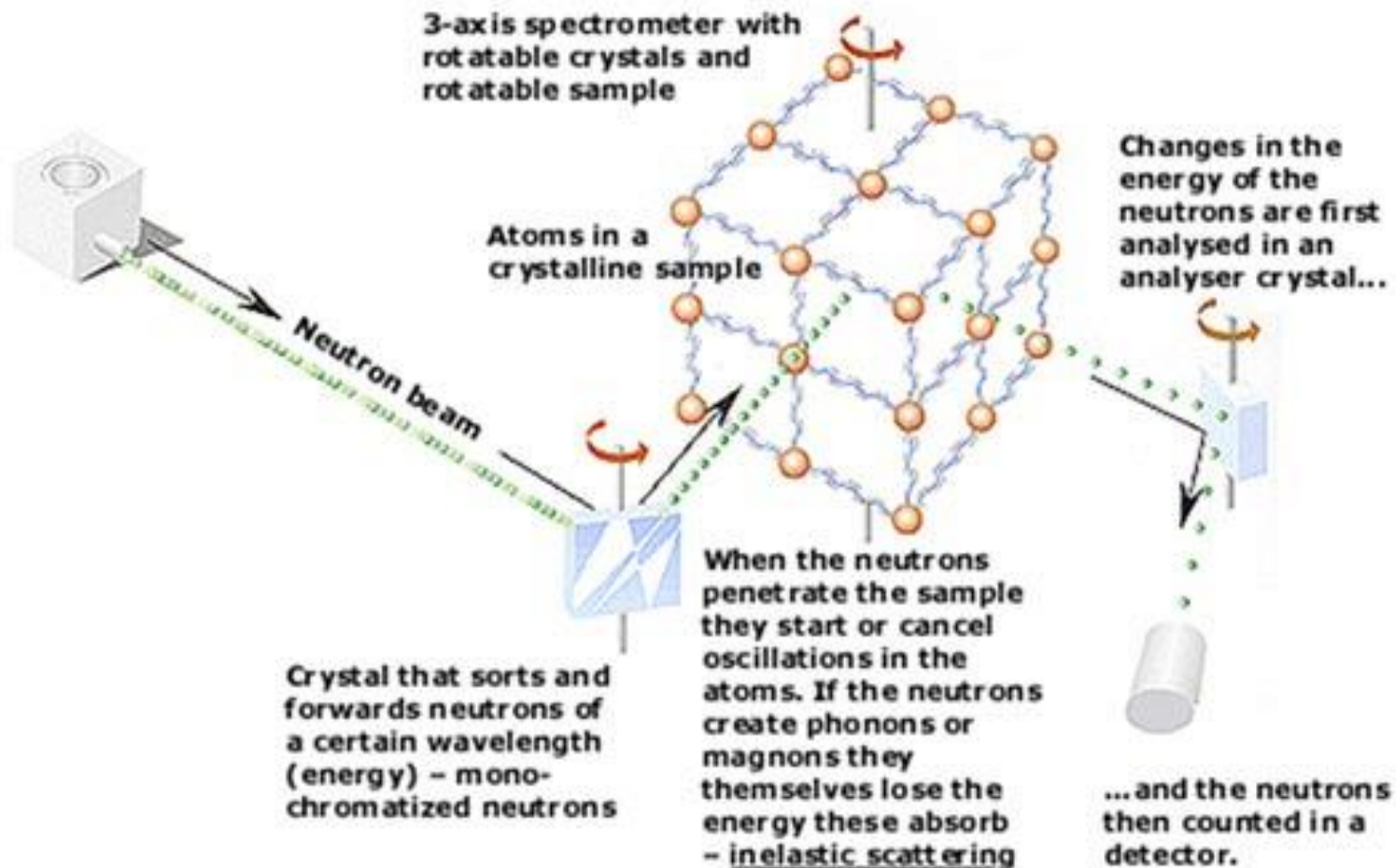
## 中子散射的优点

### 中子的质量与原子核在同一量级

1. 中子的能量范围：0.02 – 0.04 eV, 与声子的能量在同一数量级。
2. 中子的德布罗依波长约为  $2-3 \times 10^{-8}$  cm, 与晶格常数同一量级。

可以在整个布里渊区测量声子振动谱







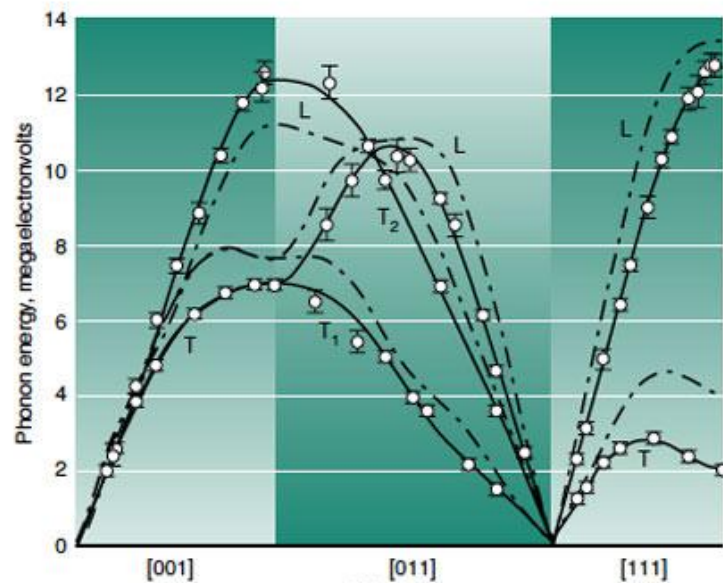
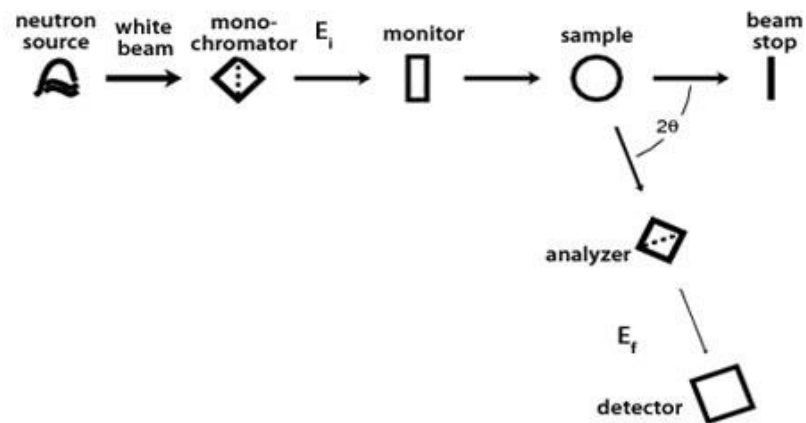


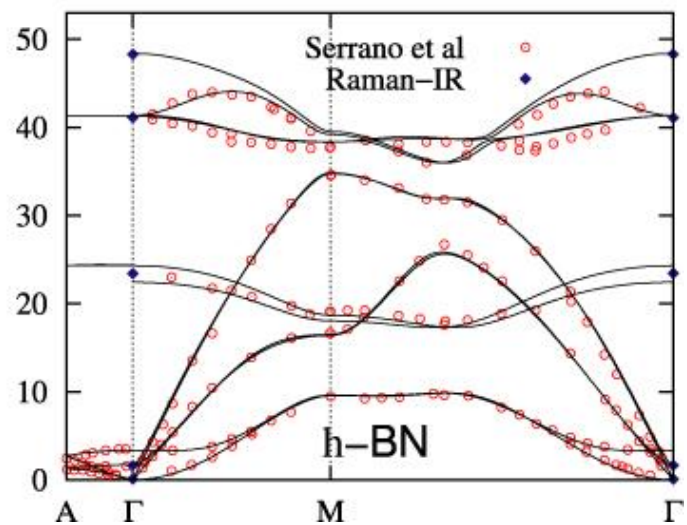
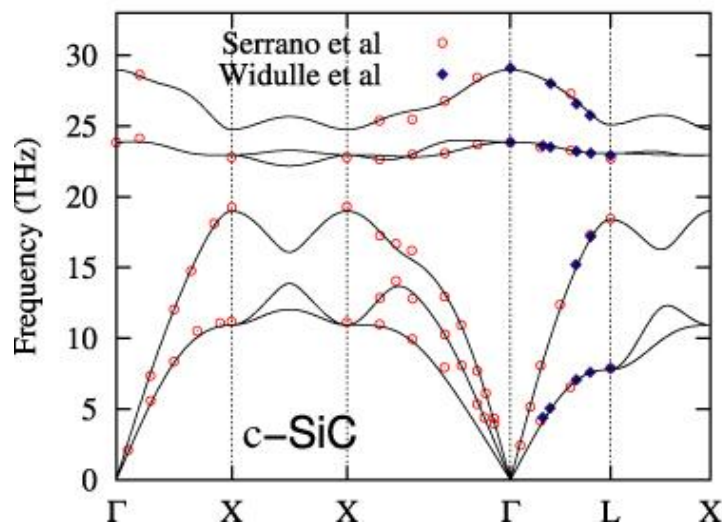
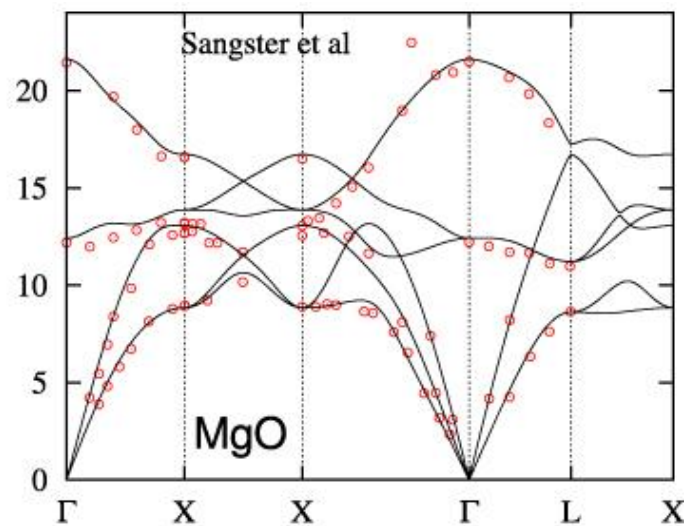
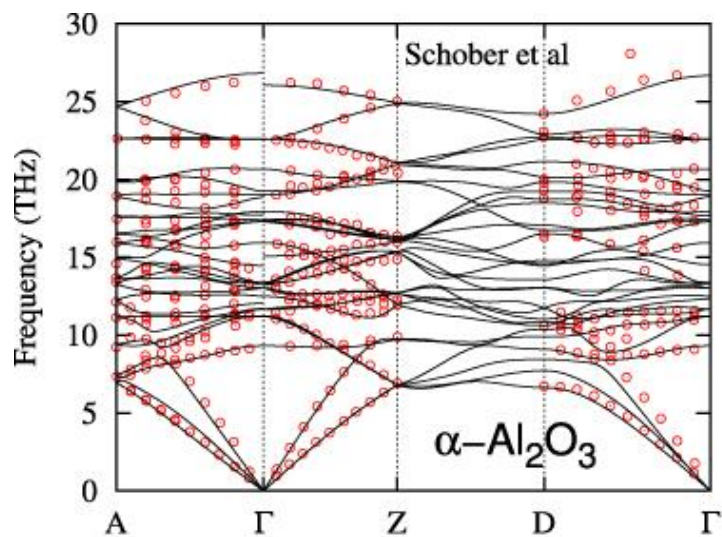
## 中国散裂中子源



CSNS装置将建在广东省东莞市大朗镇，项目建设周期为6.5年，其中5年时间完成硬件加工制造和调试并出束，1.5年完成项目验收。总投资估算为14亿元。









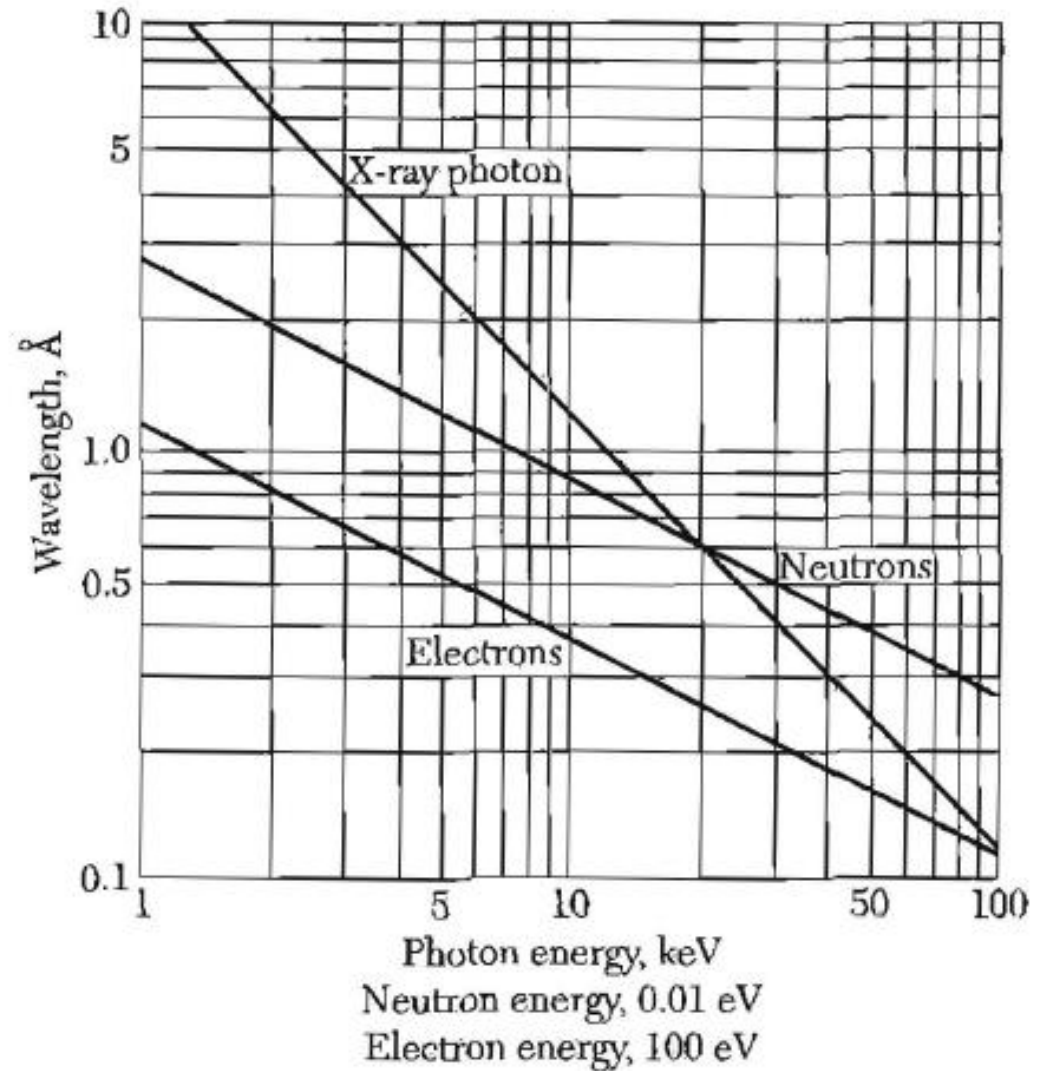
## 能量-波长图

X 射线散射能量  $\sim 10^4$  eV

远远大于

声子能量  $\sim 10^{-2}$  eV

因此探测声子谱很困难



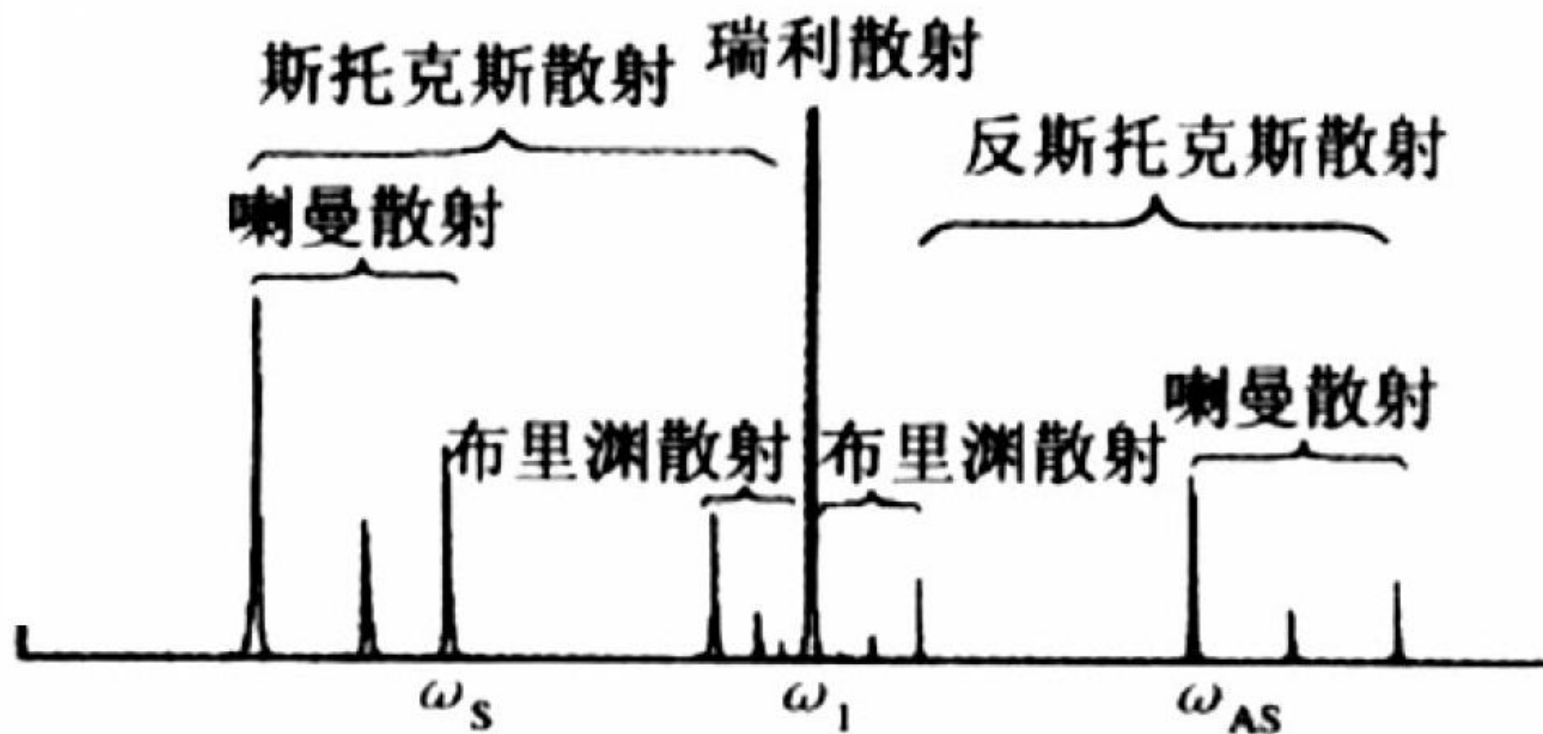


## Raman 散射和Brilouin 散射：

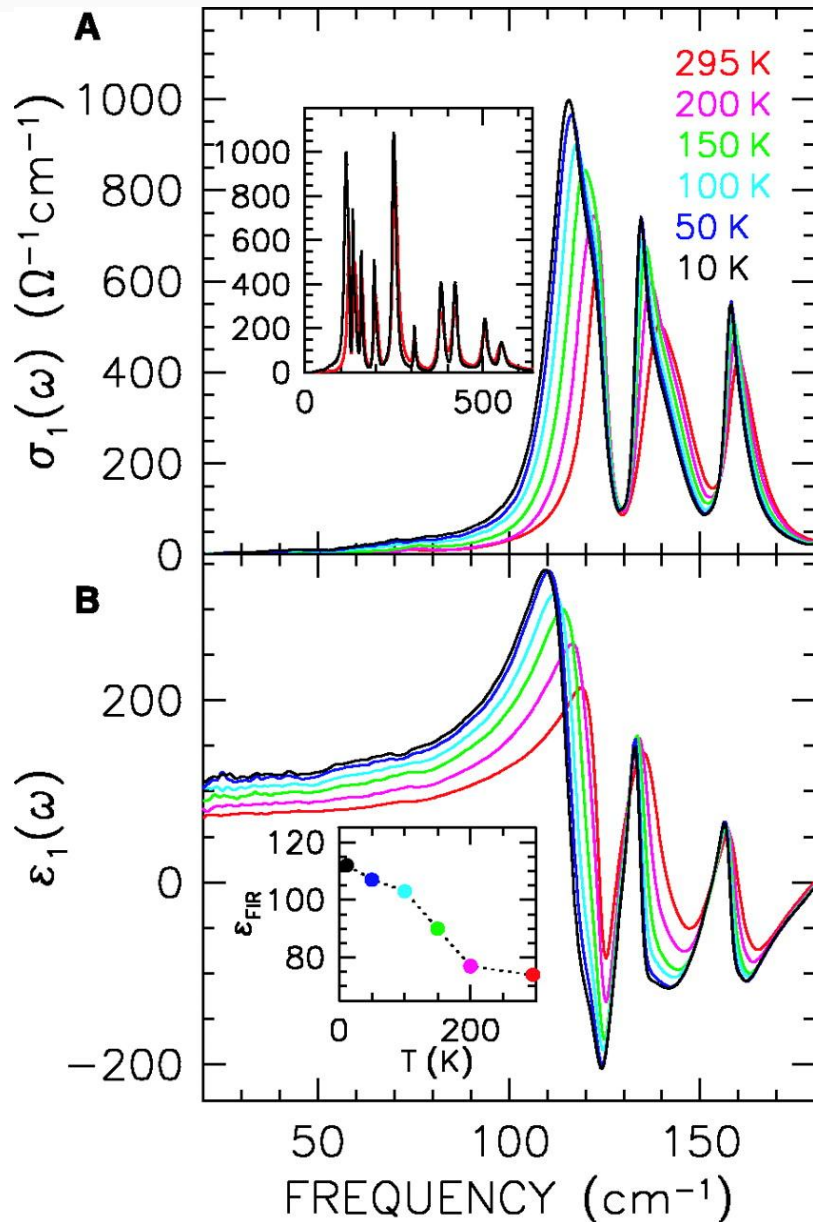
X 射线能量太高，探测声子能量精度太低。为了提高精度用可见光作为入射光进行散射实验。一般能量  $\sim 2 \text{ eV}$ , 波矢  $k \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 远远小于第一布里渊区 ( $\sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ )。所以只能激发布里渊区中心附近的声子。一般把与光学声子相互作用的过程称为 Raman 散射，与声学声子相互作用的过程叫 Brilouin 散射。

散射频率高于入射频率的过程叫反stokes过程（吸收声子）

散射频率低于入射频率的过程叫stokes过程（放出声子）







## 红外吸收光谱

固体中的极化声子共振吸收红外光。一般只要横光学声子吸收光，纵模不参与一级红外吸收。