固体的结构和性质丛书

晶体原子动力学

〔英〕W. Cochran 著

吕世骥 译

陆栋 校

936

高等教育出版社

54.936
4.9

固体的结构和性质丛书

晶体原子动力学

科吉伦

〔英〕W. Cochran 著
吕世骥 译　陆 栋 校

中国科学院晶子学研究所
1985 12
图书馆藏

高等教育出版社

8510665

内 容 简 介

本书是〔英〕Edward Arnold Ltd. 出版的《固体的结构和性质》丛书第3卷，较详细地论述了晶体原子动力学。内容共计十章，包括点阵与晶体结构，一维晶体动力学，三维晶体动力学，测定声子色散曲线，晶体的热学性质，介电性质和光学性质，非谐效应，电子与声子，相变与点阵动力学。

本书可作为我国高等学校《固体物理学》课程的教学参考书。

O472/11

晶体原子动力学

〔英〕W. Cochran 著

吕世骥 译　陆 栋 校

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北香河印刷厂印装

*

开本 850×1168　1/32　印张 5.125　字数 121,000

1983年7月第1版　1984年11月第1次印刷

印数 00,001—3,540

书号 13010·0897　　定价 1.25元

主 编 序

物理学家或材料科学家所关心的固体大部分是结晶体。因而对固体的了解有两个主要的组成部分：其一，要了解静态原子排列的类型，以及它在真实固体上所表现出的晶体对称性；其二，要了解晶格可能受到的各种激发，以及它们对晶体的热学、光学和电学性质的影响。后者正是科克伦(Cochran)教授这部著作的主题(而前者则是本丛书中布朗(Brown)博士与福赛思(Forsyth)博士所著《固体的晶体结构》一书的内容)。他在这本书中吸收了一些学者的经验，这些学者不仅正确地评价了而且强烈地影响了晶体原子动力学的新发展以及对它的看法。

科克伦教授注意到了晶体的中子散射研究方面的发展，这方面的发展可将点阵振动的色散曲线和态密度函数从理论构思转变为一些向微观理论提出详细要求的实验上可观测的量。其它仍在前进中的一些技术发展是和激光出现带来的这样一些可能性相联系的：如在第七章要讨论的正在发展着的布里渊和喇曼散射研究，以及应用7.5节论述的红外光谱学来补充为本丛书中亨德森(Henderson)博士所著《晶体中的缺陷》一书的读者所熟悉的晶体缺陷的其它研究。

非完整晶体的点阵动力学这一课题过于庞大和复杂，不能包括在本书中。然而科克伦教授却能在最后一章中指出点阵动力学与相变之间的紧密联系，这是当前理论上和实验上都具有重要意义的课题。

B. R. 科尔斯

1973年于伦敦帝国学院

作 者 序

本书想作为一本中等水平的教科书，因为它只假定读者熟悉大学本科最初几学年的课程，而不要求引导读者掌握这门学科的最新知识。在每一章的结尾给出一些参考文献（主要是一些书籍和评论文章），它们将使想深入研究的读者能深入下去。有些论题，例如群论在晶体动力学中的应用、非完整晶体的动力学等，由于已超出我预定的范围而未包括在内。

在编写这本书的过程中，我对于实际上是否能保持在适当水平是没有把握的。如果没有 G. 多林（Dolling）博士的热情建议，本书可能永难完成。多林博士阅读了本书的几章原稿，并提出一些改进的意见，在此谨致谢意。我还要感谢他为本书所提供的资料，这些资料已收编在第六章中。

W. 科克伦

1973 年于爱丁堡

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

目　录

第一章　引言 …… 1

第二章　点阵与晶体结构 …… 6

2·1　二维晶体 …… 6

2·2　立方点阵 …… 9

2·3　一些简单的晶体结构 …… 13

2·4　倒易点阵 …… 15

2·5　X射线的衍射 …… 18

第三章　一维晶体动力学 …… 26

3·1　色散关系 …… 26

3·2　量子化和声子 …… 30

3·3　纵振动模与横振动模 …… 33

3·4　长程力 …… 34

3·5　声学模与光学模 …… 34

第四章　三维晶体动力学 …… 41

4·1　力常数 …… 41

4·2　简正模 …… 43

4·3　边界条件 …… 46

4·4　多原子晶体 …… 47

4·5　能量和量子化 …… 48

第五章　测定声子色散曲线 …… 49

5·1　中子散射 …… 49

5·2　中子谱学理论 …… 51

5·3　实验中子谱学 …… 54

5·4　声子色散曲线的解释 …… 57

5·5　弹性常数 …… 60

第六章　晶体的热学性质 …… 67

6·1　比热容 …… 67

6·2 德拜近似…… 71
6·3 比热容的"精确"理论…… 74
6·4 热导率…… 77
6·5 绝缘体中的弛豫时间…… 80
6·6 影响 σ_t 的其它因素 …… 84
第七章 介电性质和光学性质…… 88
7·1 介电常数与折射率…… 88
7·2 电子极化率与光学介电常数…… 90
7·3 离子对介电常数的贡献…… 93
7·4 碱金属卤化物的"真实"模型…… 97
7·5 红外光谱学……100
7·6 晶体对光的散射……102
第八章 非谐效应 ……107
8·1 热膨胀系数……107
8·2 简正模与阻尼常数……110
8·3 频率宽度与频率偏移……112
8·4 原子间势能的影响……115
第九章 电子与声子 ……119
9·1 形式上的类似……119
9·2 锗中的光子、声子和电子……121
9·3 声子对电子的散射……125
第十章 相变与点阵动力学 ……130
10·1 相变的一般特征……130
10·2 位移相变……134
10·3 软模动力学……140
10·4 相变的一般理论……147
人名索引 ……151
索引 ……153

第一章 引 言

本书是论述有关固体物理内容的一组专题之一。其它专题包括晶体结构、电子结构、磁学性质和缺陷等，都与晶态固体有关。当我们考虑固体除上述标题以外的其它一些主要性质时，我们发现其中很多性质都可以把晶体看作是一个其中诸原子在各自的平衡位置作微振动的完整晶体而得到说明。这个内容便是本书的题目，通常称之为点阵动力学。固体物理学的各个分支，例如晶体的比热容理论，固体的光学性质和介电性质理论，象X射线这样一类辐射及中子与晶体相互作用的某些方面的理论，以及固体的导热性理论等，初看起来它们彼此之间似乎没有什么联系，然而应用点阵动力学理论却可以对它们作比较统一的论述。当然，我们也绝不能完全离开晶体的其它性质，如结构性质、电子特性或磁学性质而孤立地考虑晶体的动力学性质，因而必然会和本丛书的其它几册有某些重复。本书将采用一些晶体结构和晶体学的知识，以及电子能带论基本方面的起码知识，这对读者是有用的，即使这和本丛书的其它几册有些重复，我还是尽力使本书自成体系。

固体物理学和大多数学科一样，是没有确切开端的。但是，我们现在认定三到四篇论文（尽管它们不是开端）作为固体物理学的开端。这几篇论文是普朗克的黑体辐射理论、爱因斯坦1907年发表的固体比热容理论、M. 玻恩和 T. 卡门在1912年发表的“论空间点阵振动”以及 P. 德拜于1912年发表的“关于比热容理论”。爱因斯坦把晶体中的原子看作是一些具有相同（圆）频率 ω_E 并能在空间自由振动的独立振子。根据普朗克理论，他假设每个振子的能量是量子化的，以 $\hbar\omega_E$ 为单位，因而在温度 T 时，由 N 个原子组

8510665

成的晶体的平均能量可表示为

$$\overline{U}=\frac{3N\hbar\omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)-1}$$

式中 k_B 为玻耳兹曼常数。因而比热容可由下式给出：

$$C_V=\frac{d\overline{U}}{dT}$$

在图 1.1 中示出了 C_V 与 T/θ_E 的函数曲线，其中 θ_E 是 $\hbar\omega_E/k_B$ 的方便缩写，它具有温度的量纲。在 $T=0$ 时，$C_V=0$，而当 $T\gg\theta_E$ 时，C_V 的值渐近地增大到 $3Nk_B=3R$。所以，在高温下量子化是不重要的，比热容的值就好象系统的每个自由度具有能量$\frac{1}{2}k_BT$一样。而在低温下，与能量均分定理的这个结果有明显的偏离。在爱因斯坦理论中，晶体动力学是由一个参数 ω_E，或者更方便地由一个与 ω_E 成正比的“特征温度”θ_E 来表征的。在诸如金刚石一类的“硬”性晶体中，原子振动频率高，相对于 θ_E 来说室温是低温，因而在通常温度下 $C_V<3R$。而在“软”性晶体(例如铅)中，通常的温度比 θ_E 高很多，因而 $C_V\approx3R$。这样便成功地说明了固体比热容的杜隆-珀替(Dulong and Petit)定律以及对它的偏离。

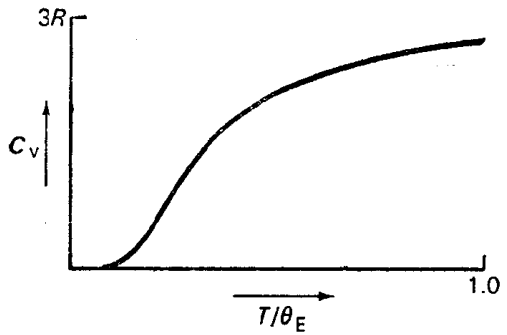

图 1.1 根据晶体动力学的爱因斯坦模型，固体比热容作为约化温度的函数。

因为爱因斯坦理论是建立在一个过于简单的晶体模型上的，所以超过某一温度范围，它对任何一种材料都不能定量地给出正确的结果。玻恩和卡门则用了一个比较真实的模型，他们假设晶

体结构的点阵理论是正确的，即原子排列于一个周期性的三维点阵上。这在1912年仍然是一个假设；在1913年，弗里德里克(Friedrick)、尼普平(Knipping)和劳厄发表了晶体X射线衍射这项发现，而这篇文章被列为固体物理学的另一篇"奠基性论文"。在这样一个点阵中，作用于某个原子的力不取决于其本身离开平衡位置的位移，而取决于它相对于近邻原子(大概是最近邻原子)的位移，除非原子间力的作用范围比最近邻原子间的距离大得多。结果表明这样一个系统的运动不易用个别原子的振动来描述，而最易用玻恩称之为点阵振动的行波来描述，每一个行波的特征可由波矢、频率和一定的极化性质来表示。这些波即为该系统的简正振动模，每一个波的能量与具有相同频率的谐振子一样是量子化的。与晶体相联系的波的频率不是单一频率，而现在是一个频率范围或者说有一个频率分布，这个频率分布按复杂的规律依赖于原子间的相互作用力。玻恩和卡门在他们1913年发表的"关于比热容理论"的论文中考虑到了这个因素。而德拜在1912年以同一题目发表的论文中也提出了一个理论，原则上说它比玻恩-卡门理论精确度要稍差些，但是由于德拜理论简单，实际上却更加成功。德拜理论把简正振动模看作似乎是在一个连续的、各向同性的介质中的波，而不是质量集中在一些分立点上的系统中的波。这个模型大大简化了频率分布，且类似于爱因斯坦理论，对所有的晶体 C_V 都是 T/θ_D 的相同的函数，其中 θ_D 为某晶体的德拜特征温度。由于德拜理论所引入的频率分布具有晶体实际频率分布的某些特征，因此除最精密的测量外，这个理论与简单晶体的所有比热容的测量都是足够吻合的。事实上，直到本世纪三十年代，在理论与实验结果可以相比较之下，德拜理论的不足之处才开始被人们所注意，而布莱克曼(Blackman)用玻恩-卡门理论给予了正确的解释。

关于点阵动力学的其它一些早期论文包括德拜以及沃勒

(Waller)关于原子热运动对X射线从晶体反射的强度的影响的论文。不仅布喇格(Bragg)反射强度因点阵振动而减弱，而且点阵振动会使"漫散射"辐射产生确定的衍射花样，而这个衍射花样是在布喇格定律所不允许的方向上观察到的。这是拉瓦尔 (Laval)在1938年由实验发现的，而且他用玻恩-卡门理论作了正确的解释。

如果作用在原子上的力严格地正比于它相对于近邻原子的位移，那么每个简正振动模将完全独立于所有其它振动模而传播，并且可以应用迭加原理，这样的晶体我们常雅致地称其为谐和晶体。例如这种晶体的热膨胀系数将为零，它的弹性性质将和温度无关，这些特性都不象真实晶体。在真实晶体中，作用于原子上的力仅仅近似是线性的。当考虑到"非谐效应"时，用点阵动力学理论处理是困难得多了。尽管作为一个很好的近似，非谐效应常可忽略，然而非谐效应对于理解晶体的热导率或者更确切地说热阻是特别重要的。在一个热激发振动模被线性地迭加的晶体中，在没有杂质和缺陷的情况下将不存在散射振动模的机构，所以没有热阻。非谐效应会引起晶体中格波间的相互散射。1929年派尔斯(Peierls)奠定了热导理论的基础，他还在点阵振动对电子散射的理论方面作出了贡献，理论表明即使是一个谐和晶体，这种散射也会产生电阻。

频率处于光频或近光频范围的电磁波会与点阵振动、特别是离子晶体中的点阵振动发生相互作用。随着激光的出现，这样的效应已成为用实验方法研究点阵振动的基础。这种比较重要的效应的基础理论是在本世纪三十年代主要由布莱克曼和玻恩的其他合作者建立起来的。

M. 玻恩和黄昆在1954年出版的《晶格动力论》一书至今仍然是关于这个学科的许多方面的权威著作。过去十年推动本学科发展的主要动力来自中子非弹性散射技术的发展。在室温附近与材料达到热平衡的中子具有和点阵振动的能量量子(即声子)相同数

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

量级的能量。一束都具有这样大小能量的中子，其波长和原子间的距离为同一数量级，因而这样的中子束将被晶体所衍射。绝大部分中子束是在布喇格定律给出的方向产生衍射的。对于这个过程，中子的能量或者波长没有改变，我们称其为弹性散射。但是，中子束也会由于晶体中热激发的行波而在其它方向被衍射，在这个过程中，中子与格波以正比于格波频率的声子能量为单位而交换能量。因而，通过测量被散射的中子的方向和能量的变化，便可以得到比其它任何实验方法都更加详细的关于点阵振动的频率和极化性质的信息。用这种方法获得的信息在点阵动力学这门学科中已经引起了复兴的兴趣，正如我们在引言中所力图指出的，这门学科的历史比固体物理学的几乎任何其它分支的历史都要长些。

参考文献

Born, M. and Huang, K. (黄昆)1954, *The Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford. 本书仍是关于晶格动力学许多方面的权威著作。

Slater, J. C. *Rev. mod Phys.* 1958, 30, 197. 这篇题为"晶体中的波"的论文包括了很多历史性文献。

第二章　点阵与晶体结构

2·1　二 维 晶 体

点阵是一个几何概念。在图 2.1 中我们给出了最一般的二维点阵类型，它由夹角为 α_3 的点阵平移矢量 a_1、a_2 所表征。示于图

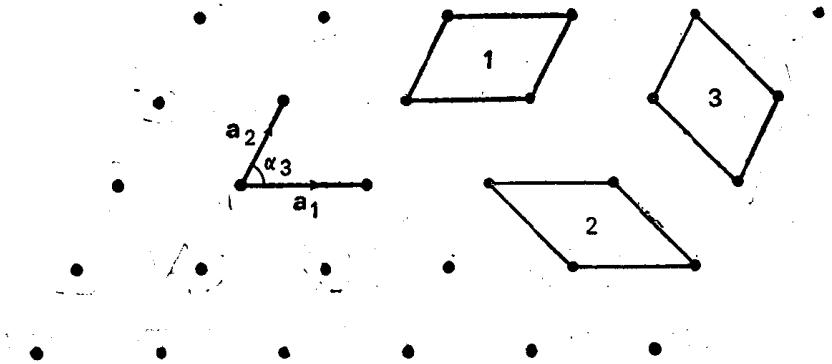

图 2.1　最一般二维点阵类型的一小部分。a_1、a_2 和 α_3 的大小确定了标号为 1 的元胞。具有相同面积的另两种选择被标作 2 和 3。

中的面积 $a_1a_2\sin\alpha_3$ 为该二维点阵的元胞面积。虽然作为元胞的平行四边形可用不同方式来选择（其中几种示于图 2.1），但它们都具有相同的面积，而通常选择其中 α_3 最接近于 90° 的那一种。如图2.2所示，在每一个元胞内放入一个原子便得到晶体结构最简单的可能类型的二维模拟。注意，在图 2.2 中阵点是与原子重合的，虽然这样做可能

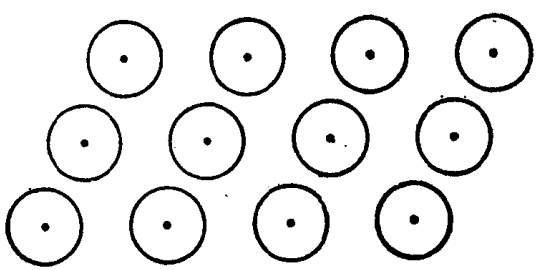

图 2.2　根据图 2.1 的点阵构成最简单的二维晶体结构。

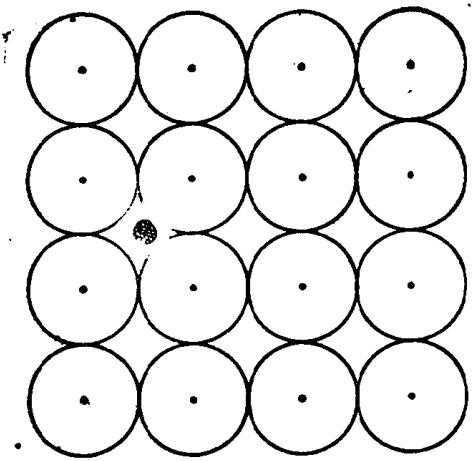

图2.3 基于正方点阵的原子排列，每个元胞具有一个原子。

是方便的，但没有使人信服的理由说明为什么元胞的原点即阵点要选择得与一个元胞所包含的单个原子相重合。仅当原子间一种非常特殊的且物理上非真实的力才能导致平面上原子的结晶具有图 2.2 所示的结构。更恰当的一种排列如图 2.3 所示。这种排列比图 2.2 所示的排列更加对称。存在于这样一个无限排列中的对称元素或对称操作包括垂直于该平面的 4 度旋转轴和 2 度旋转轴以及位于该平面内的镜线和滑移线。这些对称操作示于图 2.4 中；图中用虚线表示的滑移线的操作(在这种情况下)是继反映以后再作$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2)$的平移。这种元胞也示于图2.4 中。还可以注意到，可以想象对称元素可完全不依赖于原子即不依赖于晶体结构而存在，如图 2.4 所示。元胞显然仍然是确定的；元胞的原点即阵点选作 4 度轴是自然的。诸对称元素的自洽排列便称为平面群，或在三维的情况下便叫做空间群。对称元素在平

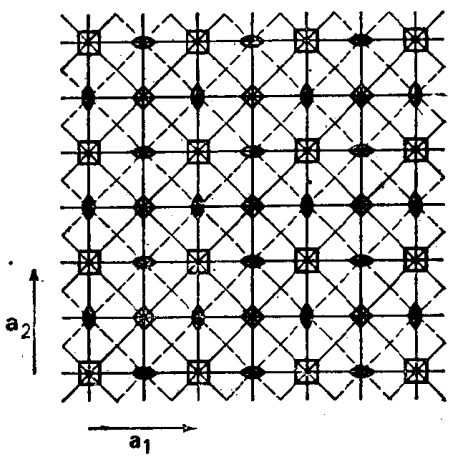

图2.4 正方点阵的对称元素。阵点与用□表示的4度轴重合。

面内按不同方式能够组合成平面群的数目是十分有限的，它们总共只有17个。例如在伯格(Buerger)的《X射线晶体学》[1]中便有图解说明。X射线衍射的发现可将某种晶体的结构归结为一个特定的空间群，而在此前几年即十九世纪九十年代，费多洛夫(Fedorov)，熊夫利(Shoenflies)和巴罗(Barlow)就已独立地指出，在三维情况下存在着230个空间群。在《晶体结构测定国际用表》[2]的第一卷中描绘了这些空间群。

弄清楚晶体结构与点阵之间的区别是重要的。图2.3中所示的二维晶体结构与点阵是一一对应的，原子核就是阵点。就这些对称元素而言，只是由于原子占据着元胞内的特定位置才出现这种情况。为使晶体结构与点阵能够一一对应，每个原子必须具有一定的最低对称性，以使得它通过反映或转动后能自身重合。如图2.5所示，假若原子置于一般位置，那么原子无需具有对称性。通过这些对称操作原子将自动地重复排列以给出如图所示之结构，这种结构在一个元胞内有8个原子。我们把这个点集（在这种情况下为8个点）称作一组一般等效位置。

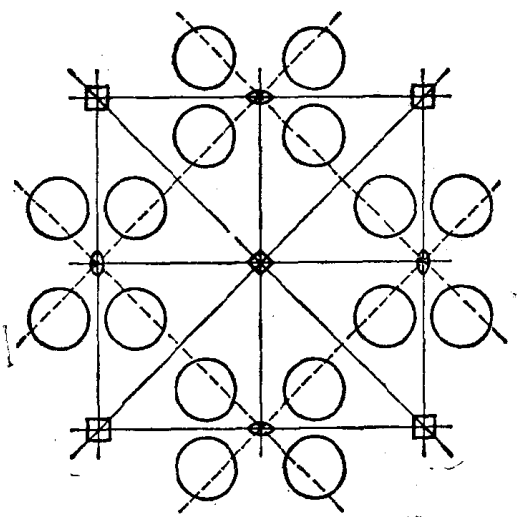

图2.5 通过诸对称元素操作置于图2.4元胞中一般位置的一个原子，结果在一个元胞中必定有8个原子。

对于每一个空间群存在着无限种晶体结构。图2.5所示的二维晶体的振动将完全不同于图2.3所示的晶体的振动。所以“点阵振动”是不太恰当的一个术语，不过这一术语自

1912 年被沿用以来已被确认了。只有在由某些元素组成的最简单的晶体结构中，才能把原子核看作是单一点阵的点。当然我们可以把图 2.5 所示的结构看作是由 8 个相互套插的点阵所构成的，而各个点阵中的原子位于各自的阵点上，不过这并不总是一个有用的概念。

图 2.6 表示在二维情况下原子的密堆积。原子仍位于特定位置——平面六角点阵的 6 度旋转轴处，且与阵点重合，选择元胞的三种可能方式示于图中，A 和 B 称为初基元胞，因为它们只包括一个阵点。而示于 C 处的长方形非初基元胞则包含两个阵点。正如以后我们将要看到的，选择一个非初基元胞常常是方便的。

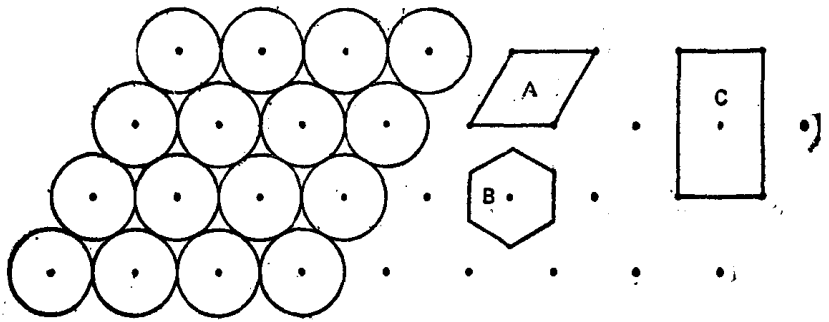

图 2.6　在二维情况下按照六角点阵得到的密堆积结构。A、B 和 C 为不同的选择元胞方式。

2·2 立方点阵

在三维情况下，最一般的点阵是三斜点阵，它们由相互不成直角的三个点阵平移基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 所表征。所以元胞是由长度 a_1、a_2 和 a_3 及轴间夹角 α_1、α_2 和 α_3 来确定的。在晶体学的教科书中，点阵通常由矢量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 及轴间夹角 α、β、γ 来确定。我们不采用这种符号，其原因以后会清楚的。我们将在这里稍微详细讨论的只是这样三个点阵，至少在本学科发展的现阶段，对于固体物理来说它们是最重要的点阵。它们是简立方、体心立方和面心立方

点阵——立方晶系的三个布喇菲点阵。简立方点阵无需图解便可设想出来。其元胞是初基的；虽然在它的 8 个顶点上都各有一个阵点，但是每个阵点为 8 个相邻的元胞所共用。如果把阵点置于元胞的中心，那么这种元胞是初基的就很明显了。相应于简立方点阵有 15 个不同的空间群，每一个空间群有 12 个、24 个，或 48 个一般等效位置。

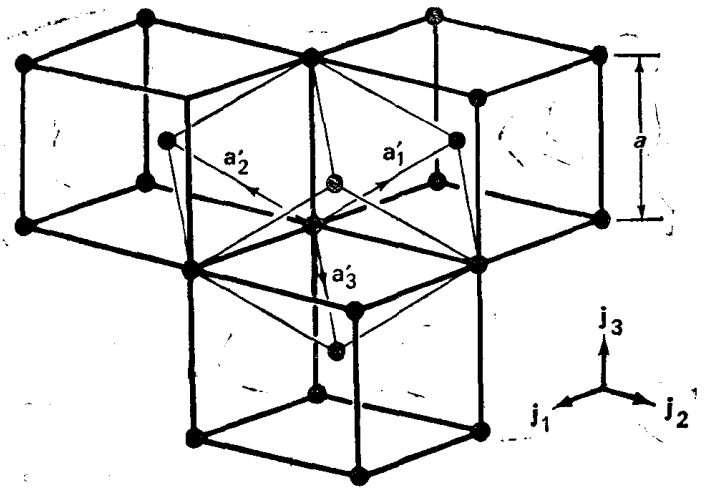

图 2.7　体心立方点阵可看作以 $\boldsymbol{a}'_1$、$\boldsymbol{a}'_2$、$\boldsymbol{a}'_3$ 为轴线的三角元胞。

体心立方点阵的一部分表示在图 2.7 中，图中还给出了两种选择元胞的方式。对于第一种方式，元胞是边长为 a 的立方体，它包含 2 个阵点，分别位于用分数坐标表示的 (000) 和 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ 处。取 $\boldsymbol{j}_1\boldsymbol{j}_2\boldsymbol{j}_3$ 为平行于各立方轴的单位矢量。那么如图 2.7 所示，有可能选择下列一组新坐标轴：

$$\begin{aligned}\boldsymbol{a}'_1&=\frac{1}{2}a(-\boldsymbol{j}_1+\boldsymbol{j}_2+\boldsymbol{j}_3)\\ \boldsymbol{a}'_2&=\frac{1}{2}a(\boldsymbol{j}_1-\boldsymbol{j}_2+\boldsymbol{j}_3)\\ \boldsymbol{a}_3&=\frac{1}{2}a(\boldsymbol{j}_1+\boldsymbol{j}_2-\boldsymbol{j}_3)\end{aligned}\qquad(2.1)$$

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com