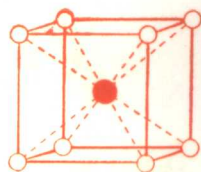


晶格动力学理论

M.玻恩 黄昆著

葛惟锬 贾惟义译 江丕桓校



北京大学出版社

晶格动力学理论

M. 玻恩 黄 昆 著

葛惟锬 贾惟义 译

江丕桓 校



北京 大学出版社

内 容 提 要

本书是一部享有世界声誉的名著，是固体物理领域的经典著作之一。原书英文版自1954年由牛津出版社出版后，至今仍继续出版发行。该书已被世界各国的大学列为有关学科研究生的必读参考书。

本书系统、全面地阐述了晶格动力学的有关理论。全书共分两篇。第一篇为基本理论，内容包括原子力、晶格振动、弹性与稳定性等三章；第二篇为普遍理论，内容包括量子力学基础、长波法、自由能、光学效应等四章。书中给出了作者在这些领域多年的具有世界水平的研究成果。

本书可供各类高等院校固体物理专业教师和研究生参考，也可供有关科技工作者参考。

DYNAMICAL THEORY OF CRYSTAL LATTICES

MAX BORN KUN HUANG

OXFORD AT THE CLARENDON PRESS 1954

晶格动力学理论

M. 玻恩 黄 昆 著

葛惟锬 贾惟义 译

江丕桓 校

责任编辑：周月梅

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168 毫米 32开本 16.25 印张 422 千字

1989年11月第一版 1989年11月第一次印刷

印数：001—900 册

ISBN 7-301-00836-8/O·150

平装定价：10.55 元

本书说明

这本书基本上是从 1947 年到 1951 年四年之中在英国写成的。只有最后一章我曾在 1951 年回国以后作了修改。原来拟定与英文版的同时,在我国出版中文版本,但是由于书的内容比较专门,当时对我们来讲,还不是一本迫切需要的书,翻译出版要花许多力量,未必值得。因此在工作很紧张的情况下,准备中文版的工作实际上始终没有进行。

经过以后的发展,特别是近几年的发展,这种情况当然已经完全改变。当前,我国科学事业正在以极大的速度开展起来,对于各科的专门书籍都有了广泛的需要,因此刊印这本书也将会有一定的实际意义。原书的序言是在出版之前由玻恩教授单独写的。在这里应译者的要求由我再对本书增写一点说明。由于我在本书完成之后没有继续在晶格动力学理论方面做系统的工作,所以这里只是就当时的写作情况作一些说明。

这本书的基础是玻恩教授在大战期间所写的一个手稿;在这个手稿的基础之上,由我担任了书的写作。在原序中,玻恩教授曾特别着意地提出我在写作这本书中的一些具体贡献。基本情况也许可以这样说明:固然我担任了全书的写作,并且在解决一些主要问题上进行了工作,然而玻恩教授的工作仍旧在书中保持了主导的作用。不仅玻恩的手稿确定了普遍理论的轮廓以及其中部分的具体内容,而且全书所总结的内容,包括书中新发展的理论,也主要是以玻恩教授本人以及他的学派几十年来在晶格理论方面的工作成果为基础的。

玻恩教授的手稿所考虑的是现在书中的普遍理论部分。它的中心思想是不对晶格作特殊的假设(过去的系统晶格理论假设原子之间只存在所谓中心作用),仅根据量子力学的一般原理,来导

出有关晶格的力学、电学、热力学以及光学性质的普遍理论结果。

手稿包括约略相等的两部分。前半部主要是根据量子力学的绝热近似理论导出关于一般分子系统的各项理论结果。这一部分，除去文字以及一些局部的修改外，可以说基本上是按原来的内容保留了下来，成为现在书中的第四章。

手稿的后半部是把这些结果用于晶格导出关于晶格的理论。这一部分便是现在第五、六、七章的前身。在这几章中保留了原稿所讨论的一般问题对象，然而在内容上却有了很大的改变。这是由于在写书过程中发现，在一些主要问题上，关于一般分子系统的结果实际上不能直截了当地用于晶格。因此，首先需要发展适当的、新的理论方法，才有基础把关于晶格的理论有系统地建立起来。再加上其它在内容上的充实，这一部分的篇幅就扩展到几乎是原稿的五倍。

在第五章中主要是解决有关晶格弹性和介电性质的问题。过去解决这些问题是以能量密度的概念(见本书第 11 节)为基础的。这样的方法在普遍理论之中已不适用。因此，在这章里特别发展了很早就由玻恩提出的关于长弹性波的理论，作为解决这一问题的基础。此外，在过去的系统理论中并不区分离子晶体和非离子晶体，由此得到关于离子晶体的结果实际上是发散的。针对这个问题，在这章中又把长波的方法和著名的厄瓦尔 (Ewald) 的 θ 函数变换方法结合起来，作为发展离子晶格理论的基础。

第六章讨论的是晶格的热力学性质。第七章关于光学效应的讨论之中最有兴趣的，可能是有关高级效应的部分，一方面是非简谐作用和电矩的二次项所引起的红外吸收和色散效应；另一方面是电子极化张量的二次项所引起的二级联合散射效应。这些效应都是过去系统理论工作中论述很少的问题。

普遍理论部分所讨论的主要是一些理论性很强的问题，所发展的理论方法也往往并不是用以解决实际具体问题的最简便的方法。因此，在书中另外又增加了浅近理论的部分(书中的前三章)。原来的目的是在这里有系统地介绍经典晶格理论中那些对于广泛

的物理科学工作者最有实际意义的结果。但是从实际写成的结果来看,所概括的内容还是比较狭窄的。关于晶格振动的讨论,可能是其中最有一般参考价值的部分。特别是关于离子晶格的光学振动这个在晶格理论中获得正确认识较晚的问题,在这里(第7—10节)有比诸一般书籍更为详尽的讨论。

最后应当指出,由于这本书的性质所限,对于玻恩学派以外的工作讨论很少;书中极少提及苏联的工作,则更是由于当时对于苏联的工作几乎完全不了解。以后了解到苏联科学家在晶格理论方面做了很杰出的工作。然而,由于这些年来自己并未继续这方面的工作,所以没有条件对原书进行适当的补充和修正。尽管如此,该书在国外一直增印发行到1980年。1980年牛津出版社已停止继续刊印,但1985年又接该社通知,再度发行该书,以满足需要。本书的中文版正是在那以后由两位译者提议翻译的,于1987年脱稿;今承北京大学出版社出版,或可满足国内读者的需要。

黄 昆

1988年1月于中国科学院半导体研究所

序

本书的写作开始于大约 14 年前,正值二次大战期间。我的第一部关于晶体的著作在第一次世界大战期间出版,书名为《晶格动力学》(Dynamik der Kristallgitter) (Teubner, 1915)。几年之后,我应索末菲之约为《数学百科全书》(Mathematical Encyclopaedia)就这一题目撰文,以《固体的原子理论》(Atomtheorie des festen Zustandes)为题刊于第五卷第 527 页,并以单行本出版 (Teubner, 1923)。当时正是量子力学发现之前两年。玛丽亚·格佩特-迈尔 (Maria Göppert-Mayer) 和我又在《物理学手册》(Handbuch der Physik)上发表一篇文章,综述了到 1933 年为止这方面的发展,在该手册中还有 K. F. 赫兹菲尔德 (Herzfeld), R. de W. Kronig, A. 斯麦凯耳 (Smekal), H. G. 格林 (Grimm) 和 H. 沃尔夫 (Wolff) 等撰写的其它若干篇论及晶格动力学问题的文章。与此同时,采用量子力学处理方法的一些晶体理论著作也相继出版,其中最完善的一部是赛茨所著的《现代固体理论》(A Modern Theory of Solids) (McGraw-Hill, N. Y. and London, 1940); 其它著作,例如 N. F. 莫特 (Mott) 和 R. W. 格尼 (Gurney) 的《离子晶体中的电子过程》(Electronic Processes in Ionic Crystals) (Clarendon Press, Oxford, 1940),都只涉及范围有限的问题。若干特殊的专题,例如关于比热、红外吸收和喇曼效应的理论,已在一般的教科书中构成标准的章节。自从我在《数学百科全书》的文章发表以来,已经出现了大量的单独的研究成果。

目前的状况似乎需要一个新的全面的总结。然而这个课题已发展得过于庞大从而很难处理了。近几年来,我自己的研究组的贡献主要在非导体材料方面。看来对这一领域的方法和结果给予

介绍是需要的。

我原先的计划是从量子理论的最一般原理出发，以演绎的方式尽力而为地推导出晶体的结构和性质。

我按以上计划写了若干部分，即本书第四章至第七章的核心内容。但由于随战争结束而来的其它事务非常繁忙，使我无法再继续本书的写作。手稿被搁置在书桌里好几年，直到黄昆博士在假期中来和我一道工作。他那时是利物浦大学的帝国化工 (I. C. I) 研究员。我把手稿交给他，他对此很感兴趣。黄昆博士本人已经在晶体理论方面发表了若干饶有兴味的论文，我建议他应当来完成这部书。

他接受了这个建议，并成功地完成了任务。不过，本书已变得和我原来的计划很不相同了。黄昆博士坚信科学之主要目的在于社会应用，而我原先计划的抽象演绎表述方式不太合他的口味。因此，他增写了几章比较基本的引论，这几章应易于理解；尔后再逐步引伸至本书第二篇的普遍理论。他同时也重写了原先的内容，在很多方面使之更普遍化，并增加了新的章节。

因而，本书之最终形式和撰写应基本上归功于黄昆博士。我曾就本书的内容同他做过讨论，有时建议做一些修改。在全书尚未完成时他不得不回国了，所余的章节是从中国寄给我的。我校阅了全书，增添了若干页，补充了脚注和附录。附录主要是关于这个理论的历史方面。黄昆常常援引比较前沿的发展，这些是他亲身经历了的；而我作为较年长的一代，总是不忘先前的历程。我试图在这一点上对本书加以改进。但任何有兴趣追本溯源的读者还是应当去阅读我早先的几本著作。

本书并不完全是已发表结果的汇编。对晶格热力学的研究是由我草拟而由黄昆相当详尽地实现的。他对这一节的主要贡献是把晶格弹性的理论延伸到有限应变的情形。我想本书所给出的关于描述电介质的弹性、热电和压电性质诸参数之温度依赖关系的方程式是前所未有的。这些方程式看起来冗长繁杂，实质上是简单的，只要读者不怕麻烦加以研究。我们并没有对这些方程做详

细的讨论，而是留给了那些希望将其应用于具体问题的读者。其它完全属于黄昆的章节包括本书第一篇中关于色散的唯象处理和第二篇中进一步详细的原子论处理，关于红外谱线宽度的量子理论，以及许多个别的小问题。

关于晶体动力学的若干分支并未包括在本书之内，指出这点或许不是多余的。首先是金属理论，它本身是一门学科，阐述于若干著名的教科书中（N. F. 莫特和 H. 琼斯，*The Theory of the Properties of Metals and Alloys*（金属及合金性质理论），Oxford, Clarendon Press, 1936；A. H. 威尔逊，*The Theory of Metals*（金属理论），Cambridge University Press, 第二版，1953）。

再就是一个称为“有序-无序理论”的广泛领域，包括合金理论和铁磁理论。在这些理论中晶格被当作一个刚性的框架；问题在于对固定的晶格格点求解出粒子或粒子性质的统计平衡分布。这与晶格本身的动力学无关。在新近的文献中有若干这方面的报道（F. C. Nix（尼克斯）and W. Shockley（肖克莱），*Rev. Mod. Phys.*, **10**, 1 (1938)；J. H. Wannier（万尼尔），*Rev. Mod. Phys.*, **17**, 50 (1945)；L. D. Taschick（塔希克），and H. M. Jones（琼斯），*Phys. Rev.*, **91**, 1131 (1953)；特别处理铁磁性的：P. R. Weiss（外斯），*Phys. Rev.*, **74**, 1493 (1948)）。

本书略去的其它内容是关于晶格对X射线，电子和中子散射的理论。在这方面的大量文献中有相当一部分涉及确定晶格结构的纯几何学问题。但对晶格中各种射线的传播有一些深入而重要的研究，其中考虑了有关的动力学过程。这些工作都是对 P. P. 厄瓦耳（Ewald）关于X射线散射动力学的开创性研究的深化。关于X射线散射和电子散射已在 Max von 劳厄（Laue）的两部著作中有相当新的报道（*Röntgenstrahleninterferenzen*（伦琴射线干涉理论），Akad. Verlags-Ges., Becker u. Erler, Leipzig, 1941；*Materiewellen und ihre Interferenzen*（物质波及其干涉），Akad. Verlags-Ges., Leipzig, 2nd ed., 1949）。这两部著作中还辟有专

门章节讨论了晶格振动与散射粒子的相互作用。我们对本书中略去这部分理论只能表示遗憾，因为这些理论为本书所处理的晶格振动动力学提供了最强有力的实际证明。不过关于这方面的问题已经有若干全面且深入的论述，再重复也显得多余了（见 *Reports on Progress of Physics* 中的下列文章：K. Lonsdale（朗斯代耳）（X-experimental），9, 252（1942）；M. Born（玻恩）（X-theoretical），9, 294（1942）；G. E. Bacon（培根）和 K. Lonsdale（neutrons），16, 1（1953）。还有 R. D. Lowde（娄德）（neutrons），*Proc. Roy. Soc., A*, 221（1954）。

对本书采用的符号我必须做一点说明。这些符号与我在第一本书及一系列文章中所用的基本相同，只为英语印刷之便做了小的改动。主要的想法是节省字母。实验工作者在描述晶体结构时用 h, k, l 三个字母来表示格点的密勒指数：何其浪费！如果照此办理，那么每个字母就必须在许多不同的意义上使用。即使极端谨慎，也不能完全避免这一点。而我們希望能做到在任何一个公式中都决不使用同一字母代表两个不同的意义。我们选择了字母 x, ξ 表示实空间中的点，字母 y, η 表示倒易空间中的点。这两种空间的相互关系则按广义相对论的惯例的仿射几何的形式表述。三个坐标总是记为 1, 2, 3，并以小写的希腊字母作为角标。

由我单独撰写和签署这个序言的原因并非只是与合作者之间遥远的距离，我是希望说明如果没有他专心致志且富有成效的劳动，本书是绝对不可能完成的。他还告诉我他准备用中文出版本书。

我要感谢以前的合作者巴蒂亚（Bhatia）博士，他帮助我修订和检查本书的手稿并审阅了校样。感谢牛津的 J. M. 济曼（Ziman）博士和爱丁堡的 D. J. 胡顿（Hooton）博士在最后订正与校对方面的协助，胡顿博士还编撰了索引。

竭诚感谢恩斯特·奥本海默爵士和伦敦工业销售商行的资助，使本书得以出版发行。

非常感激牛津克拉仁登出版社 (Clarendon Press, Oxford)
在本书的准备和印刷方面一直尊重我的意见。

M. 玻恩

志 谢

作者对惠允使用插图的下列作者和刊物表示感谢:

E. A. 顾根海姆 (Guggenheim) 教授, 为采用否勒 (Fowler) 和顾根海姆所著 *Statistical Thermodynamics* (统计热力学) (剑桥大学出版社) 中的一张图, 图 4.

Zeitschrift für Physik (Springer-Verlag), 图 1, 2, 3, 21.

Proceedings of the Royal Society, A, 图 8, 12, 18(b), 26.

Philosophical Transactions of the Royal Society, A, 图 10, 11, 15, 16, 17, 27.

Nature (Macmillan), 图 18(a).

Physical Review, 图 13, 14.

Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 图 24, 25.

Annalen der Physik (J. A. Barth), 图 5.

目 录

第一篇 基础理论

第一章 原子力	1
1. 理论考虑	1
2. 离子半径	16
3. 晶格能的启发式表述	20
第二章 晶格振动	39
4. 热力学行为的简单近似处理	39
5. 双原子链的振动	57
6. 晶格振动的频谱和比热	63
7. 光学支的长波晶格振动	86
8. 红外色散及晶格振动的推迟效应	93
9. 长波光学振动和红外色散的原子理论	105
10. 离子晶体红外色散的实验研究	122
第三章 弹性与稳定性	135
11. 均匀形变与弹性常数	135
12. 简单格子的力学稳定性	148
13. 相对稳定性与多形性	164

第二篇 普遍理论

第四章 量子力学基础	177
14. 分子系统的量子力学	177
15. 简正坐标	184
16. 振子系统的统计力学	189
17. 外力作用下分子系统的统计力学	193

18. 静态极化率与交变场中的极化率	203
19. 光的瑞利散射和喇曼散射	213
20. 普拉捷克近似	219
21. 光学参数的展开与光学效应的分类	224
第五章 长波法	229
22. 完整晶格几何学	229
23. 无限晶格模型与普遍性不变式	234
24. 晶格波	241
25. 均匀形变法的失效与长波法	245
26. 长波声学振动	249
27. 非离子晶体的弹性常数	257
28. 平衡条件(零应力)和其它不变式	263
29. 中心力	268
30. 偶极晶格中的库仑场——厄瓦耳方法和宏观场的分离	272
31. 离子晶格中的声学振动(刚性离子模型)	281
32. 弹性常数、压电常数和介电张量	292
33. 复杂晶格色散公式的唯象讨论	295
34. 离子晶格中的长波光学振动(刚性离子模型)	301
35. 可极化离子	303
第六章 自由能	313
36. 有限应变的表述	313
37. 晶格自由能的唯象讨论	317
38. 晶格的简正坐标	332
39. 物理参数的归一化,选择定则和展开方法	344
40. 归一化哈密顿量	351
41. 自由能	358
42. 静态(非振动)晶格	371
43. T^* 定律	375
第七章 光学效应	383
44. 色散的微观理论	383
45. 光学效应的定域处理	395
46. 非简谐势对色散的影响	398
47. 带有阻尼的色散公式	416

48. 二级电矩效应.....	425
49. 第一级和第二级喇曼效应.....	432
50. 光的热散射的布里渊成分.....	439
附 录	450
I 某些普通晶格结构 (p. 2).....	450
II 马德隆能量 (p. 4).....	453
III 简单格子求和计算 (p. 25).....	457
IV 利用周期性边界条件对振动谱的近似 (p. 47)	461
V 离子晶体中的能量密度 (p. 87).....	468
VI 均匀极化的四面体对称晶体中的内场(洛伦兹场) (p. 109)	471
VII 绝热近似 (p. 181)	476
VIII 电子运动的消除 (p. 183)	481
IX 双折射与旋光性 (p. 389)	484
X 补充参考文献	487
索 引	492

第一篇 基础理论

第一章 原子力

1. 理论考虑

晶状固态与其它物质状态相区别之处在于其原子的周期性排列；这样一种结构即称为晶格或晶体点阵^①。对晶格几何的精确描述将在后面第五章第 22 节中给出。一种晶格所表现的规则性实质上就是把空间划分为等价的平行六面体之三维网络。设想有一系列等价的原子位于这样一个网络的交叉点上；那么它们就组成所谓**简单格子**(布喇菲格子)。以这些原子为顶点、在原子之间所形成的平行六面体,即为**元胞**；因此在一个简单格子中每个元胞恰好包含一个原子。如果用相同取向的分子取代上述原子,就构成了一般格子结构；显然这时每个元胞包含的原子数就是一个分子中的原子数。这里分子一词用于描述一些原子的某种几何配置,并不一定意味着实际的分子(仅当一组原子间的束缚比它们同晶格中其它原子的结合更为紧密时,它们才在晶格中形成实际分子)。

在附录 I 中图示出熟知的 NaCl 晶格结构及其他几种常见的

^① 晶格或晶体点阵,原文为 crystal lattice, lattice 一词有点阵及晶格两种译法。本书一般在动力学意义上按习惯译成晶格。——译者注

晶格类型.我们注意到尽管 NaCl 结构呈现出明显的立方对称性,其元胞却必须选为菱形.图中的矢量 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 构成元胞的边,称为基矢. Na^+ 离子位本身即形成一简单格子;另一方面,因为我们可以把任一 Na^+ 离子同它六个近邻的 Cl^- 之一配成对,并称之为一个“分子”,所以 NaCl 结构也是一个一般格子(当然在这种情形下并不存在任何实际的分子,因为晶格中每个离子与其六个近邻有相同的关系).

晶态固体依据其内在的原子间力的不同而粗略地划分为以下四种主要类型:

- (1) 离子晶体;
- (2) 范德瓦耳斯晶体;
- (3) 共价晶体;
- (4) 金属.

在(1),(2)类型与(3),(4)类型之间有着根本的区别.这种区别在于晶体赖以构成的基元.一般来说,可以认为前两种类型的基元是饱和的,而后两种类型的是非饱和的.典型的饱和基元是所有电子都在闭合壳层(稀有气体组态)的原子(或离子),或化学饱和的分子;而可以形成共价键的原子是一个非饱和基元.进一步从物理上来说,即当非饱和基元相聚在一起时其电子波函数会发生严重的变化,而饱和基元的波函数并不受明显的影响.这种区别可以溯源于以下事实,即在非饱和基元中,或最低的电子态是简并的,或存在距基态很近的能级;这两种情形都为小微扰下电子的重新安排提供了余地.对以饱和基元构成的晶体的处理要简单一些;我们可以用量子力学微扰论来近似计算相互作用能.一个重要的结果就是可以把相互作用看成是作用于原子对之间,晶格总能即可计为以原子对(两体相互作用)为基元之相互作用的总和.实际上,本书第一篇的基本理论主要对这类晶体,即离子晶体和范德瓦耳斯晶体是实用的.

离子晶体.作为例子,让我们考虑最接近离子晶体理论模型之实际晶体——卤化碱,并设想去构筑其离子晶格.碱金属原子: