

立方结构体系的真简谐模*

李景德 陆夏莲 李家宝

(中山大学物理系, 广州 510275)

摘 要

本文用键长、键角和二面角力系数, 给出了含有 $n = N_1 \times N_2 \times N_3$ 个同类原子的简单立方结构体系的简谐振动方程. 对 n 值由 8 逐渐增大至 1728, 并且 n 值相同而 N_i 值不同的各种体系进行了数字计算. 观察到方程的解随 n 增大而收敛的性质以及体系维数过渡的情况. 给出了从零维到一维和三维体系的真简谐振动频谱, 一些低频模的花样, 以及力系数取值范围的临界值 H_c . 找到了在 H_c 值上导致结构不稳定的晶化软模. 对采用循环边界条件和自由边界条件得到的不同结果作了比较, 说明了其间的关系, 提出了简谐子的概念. 对旋转模在循环边界条件下发生的变化, 以钛酸钡晶体为例作了说明.

关键词: 晶格动力学, 内坐标, 简谐模, 软模, 钛酸钡

一、引 言

自从 1940 年 Kellermann 给出了氯化钠晶格振动频谱的数字计算结果^[1]以来, 对各种晶体的类似工作已做了许多. 所有这些计算都基于循环边界条件的假设, 它使得空间群理论可以应用. 晶格中的声子因而可用波矢量 q 来表征, 并按声学支和光学支分类. 这种方法在解释散射实验数据方面取得了重大成功^[2]. 但波矢量的概念在无序系统中产生了困难, 一些作者利用一维原子链来研究一个有限体系中出现杂质时振动模的变化方面做了大量工作^[3]. 而在这些工作中因为没有采用循环边界条件, 得到的解全是驻波, 因而不能再用波矢量来表征.

传统的晶格动力学方法在研究大块晶体的与边界无关的传导效应方面也是很成功的. 但是, 近年来在研究陶瓷和超细粉料的实验中, 已接触到线度小至十多个晶格常数的微小颗粒问题. 这时, 边界效应不能再忽略. 事实上, 可以将 $N_1 \times N_2 \times N_3 = n$ 个原子按确定结构规则重复排列的三维空间的体系看成是一个大分子. 当三个 N_i 值都很大时, 体系就是一个三维的晶体. 若其中两个值很大而另一个很小, 则称之为二维体系; 其中只有一个值很大而另两个很小, 则为一维体系. 当三个 N_i 值都很小时, 其体系是零维的, 零维体系就是一个小分子. 对

本文 1990 年 3 月 12 日收到; 1990 年 11 月 16 日收到修改稿.

* 国家教委博士点专项基金资助项目.

于一个 $N \times N \times N$ 体系, 当

$$N^3 > 6N^2 \quad (1)$$

时, 随着 N 的增大表面的相对贡献迅速减小, 可以预期所有结果均将很好地收敛。因此, 对于一个立方结构体系, 若用自由边界条件代替传统的循环边界条件, 有可能研究晶粒的尺寸效应。若令具有相同结构的体系, 它的三个 N_i 值各自由小到大地变化, 还可以研究体系由低维至较高维时体系性质的变化和过渡过程。这个问题的性质和适用的解决方法将有别于传统的固体理论。对于体系中的原子实振动问题, 传统的理论可称为无限晶格动力学, 新理论可称为有限晶格动力学, 这样就将分子振动和晶格振动问题统一起来。近代计算机技术的发展使得有限晶格动力学的具体数字计算成为可能。

二、真简谐近似振动方程

无限晶格动力学通常将力系数写为能量在直角坐标系中的二次偏微商^[4]。Böttger 指出, 这样写出的振动方程不是严格的简谐近似, 因为这样的力系数与更高次项系数之间并非独立^[5]。此外, 这样的力系数只计及了二体相互作用, 实际上三体和四体相互作用也是很重要的^[5]。根据绝热近似将体系中原子实和外电子的运动分开考虑时, 原子实的平衡位置应由独立内坐标决定; 而外电子的运动则提供原子实振动时的恢复力。因此, 严格的简谐近似力系数应按原子实骨架的独立内坐标来定义。在分子振动问题中已经证明: 完整和独立的内坐标有键长, 键角和二面角^[6]。键长恢复力是一种二体相互作用, 键角力属三体相互作用, 而二面角恢复力则是四体相互作用。区别于分子振动问题的是在有限晶格动力学中可以利用结构单元的配置规律来使独立力系数和振动方程简化。

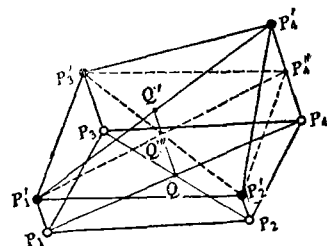


图 1 二面角振动的内坐标

下面讨论 n 个同类原子组成的立方结构体系。这时独立的键长力系数只有一个, 记为 f ; 独立的键角力系数也只有一个, 记为 h ^[5]。对于二面角力系数, 可以从图 1 描述的运动来考虑。图中 P_1, P_2, P_3 和 P_4 表示四个共面的近邻原子的平衡位置, 只有垂直于此平面的位移才能给出由四个原子构成的二面角的非零变化。当原子位移至新位置 P_1', P_2', P_3' 和 P_4' 时, 在 P_4 和 P_4' 的连线上取 P_4'' 点使之和 P_1', P_2', P_3' 共面。由 P_4'' 至 P_4' (或用 Q'' 至 Q') 的位移可取为二面角内坐标, 相应的力系数记为 g' 。

考虑 $n = N_1 \times N_2 \times N_3$ 个同种原子构成的简单立方结构体系, 可沿其立方轴取直角坐标。将独立内坐标的振动位移投影到直角坐标系, 则第 (α, β, γ) 个原子的振动位移 x 分量的方程可写为

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_{\alpha\beta\gamma} = & \sum_i a^2 f (x_{\alpha'\beta\gamma} - x_{\alpha\beta\gamma}) \\ & + \sum_{\alpha', \beta} a^2 h [(x_{\alpha\beta'\gamma} - x_{\alpha'\beta\gamma}) + (y_{\alpha'\beta\gamma} - y_{\alpha\beta'\gamma})(\alpha' - \alpha)(\beta' - \beta)] \\ & + \sum_{\gamma', \alpha'} a^2 h [(x_{\alpha\beta\gamma'} - x_{\alpha\beta\gamma'}) + (z_{\alpha'\beta\gamma} - z_{\alpha\beta\gamma'})(\gamma' - \gamma)(\alpha' - \alpha)] \\ & + \sum_{\beta', \gamma'} a^2 g' [(x_{\alpha\beta'\gamma} + x_{\alpha\beta\gamma'}) - (x_{\alpha\beta\gamma} + x_{\alpha\beta'\gamma'})], \end{aligned} \quad (2)$$

其中 a 为晶格常数, m 为原子质量, 而在求和中规定

$$\alpha' = \alpha \pm 1, \beta' = \beta \pm 1, \gamma' = \gamma \pm 1. \quad (3)$$

设体系是自由的, 没有来自体系之外的作用力, 则在(2)式的求和中还应附加限制条件

$$\alpha, \alpha' = 1, 2 \cdots N_1; \beta, \beta' = 1, 2 \cdots N_2; \gamma, \gamma' = 1, 2 \cdots N_3. \quad (4)$$

(4)式规定的条件可称为自由边界条件。

若用图 1 中点 P_i 和 P_j 上的第二近邻原子间的键长力系数 g 代替二面角力系数 g' , 可以写出正交结构体系的振动方程^[7]。这时出现九个独立力系数 $f_1, f_2, f_3, h_1, h_2, h_3, g_1, g_2$ 和 g_3 , 它们可由晶体的九个非零独立弹性常数唯一地确定。但这样的方程不是真简谐近似, 因为当图 1 中的位移 P_i, P_j 很小时, 键长 $P_i P_j$ 变化的一次项为零。故力系数 g 只出现于非简谐的高次项中。用轮换方法可由真简谐近似方程(2)得到 y 和 z 分量的类似的方程。

将振动位移分量 $x_{agr}, y_{agr}, z_{agr}$ 排成列矩阵, 记为

$$A \exp(-i\omega t). \quad (5)$$

令

$$E = m\omega^2/a^2f, H = h/f, G = g/f, G' = g'/f, \quad (6)$$

则由方程(2)可将体系中原子实的真简谐振动用矩阵方程描述为

$$FA = EA. \quad (7)$$

在 $3n \times 3n$ 力系数矩阵 F 中只含两个独立力系数: H 和 G' (或 G)。由方程(7)可解出 $3n$ 个正交归一的本征矢 A , 描述了体系的 $3n$ 种真简谐独立振动模的花样, 相应的本征值 E 确定了各个真简谐模的振动频率 ω 。

三、数字计算方法

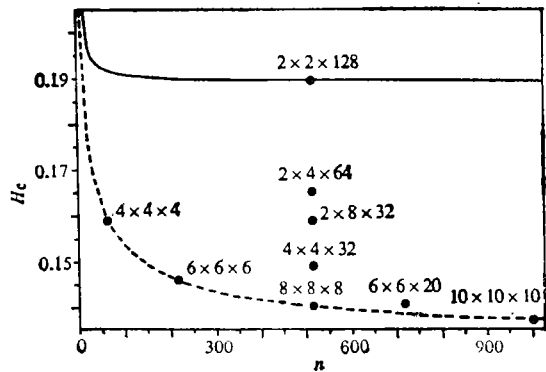
方程(7)适用于任意的 $N_i (i = 1, 2, 3)$ 值。但它与无限晶格动力学不同的是: 在解方程(7)时不仅要考虑体系的结构对称性, 还要计及其外形的对称性。即使 N_i 大到与宏观晶体相应的 10^8 大小的正整数值, 体系仍是有限尺寸的, 因而失去平移对称而只有点群对称。当 $N_1 = N_2 = N_3 = N$ 时, 体系的外形和结构具有相同的点群 O_h 的对称性, 否则体系的对称性只能是 D_{4h} 或 D_{2h} 。由于 $D_{2h} \subset D_{4h} \subset O_h$, 而且 D_{2h} 的不可约表示均为一维, 故可以将方程(7)的解按 D_{2h} 的空间型分支。利用对称点群 D_{2h} 可将体系的简谐独立振动自由度降低至 $3n/8$, 并且由此编制的计算机程序可适用于任意 N_i 值^[8]。

从分子振动的大量具体计算经验可知^[6], 力系数 h 比 f 要小很多; 而 g' (或 g) 又要比 h 小很多。对本征方程(7)的数字计算也表明: 小于 1 的 G' (或 G) 值对各种解的影响也是很小的, 只有一种情况例外, 当三个 N_i 值中有任一个等于 1 时, 略去 G' 值将导致体系结构不稳定。因此, 对于 $N_i \geq 2$ 的问题在解方程(7)时可略去 G' 值而不会引起太大误差。结构稳定性要求所有的力系数均为正值, 故(6)式中的 H 应大于零。在体系的平面振动问题的解中发现^[7], 正的 H 值的大小有一个上限; 当 H 增大到某个临界值时, 也会因出现软模而破坏体系结构的稳定性。大量的数字计算表明: 当 $N_i \geq 2$ 并取 $G' = 0$ 时, 体系稳定的无量纲化键角力系数的临界值 H_c 落在图 2 的实线和虚线之间。 n 值相同而外形 (由 N_i 决定) 不同的体系, H_c 值也不相同。 $2 \times 2 \times N (=n)$ 体系的可能的 n 值相应的 H_c 值落在图 2 的实线上, 实线表明 $2 \times 2 \times N$ 体系当 N 增大时由零维 (小 N) 过渡到一维 (大 N) 时临界值 H_c 的收敛情况。由图 2

可以看出这种收敛是很快。 $N \times N \times N (=n)$ 体系的可能的 n 值相应的 H_c 值落在图 2 的虚线上, 虚线表明具有立方对称外形的体系的 H_c 值在体系由零维过渡到三维时的收敛情况。这种收敛也是很快。一般说来对于 $N_1 \times N_2 \times N_3 (=n)$ 体系, 三个 N_i 值中最小的一个越大, 则其 H_c 值越靠近虚线; 当 $N_i \geq 8$ 时, 体系的 H_c 值和虚线给出的值的差别已经小到可以忽略不计。图 2 中虚线的收敛值为 0.1360, 它表明一个具有宏观尺寸的三维体系, 其键角力系数 h 和键长力系数 l 之比 H 应有关系

$$0 < H < 0.1360. \quad (8)$$

当 H 超过 H_c 时, 本征值 H 将小于零, 相应于虚的 ω 值。



四、一些真简谐模花样

一般说来除三个平移模和三个旋转模之

图 2 力系数临界值的分布范围

外, 由方程(7)解出的真简谐模的花样都很复杂。在计算机描出的具有不同粒子数和不同外形的各种体系的数千个模花样中, 只有少数低频模才具有较明确的基本特征以供辨认。

图 3 给出存在于各种外形的体系中的三个模花样, 它们和体系的外形都有相同的对称, 空间型都是 A_g 。图中短线给出第一象限各原子沿 x, y, z 方向的振动位移分量。三个坐标平面都是对称面, 利用镜像对称可得其余七个象限中的原子位移花样。

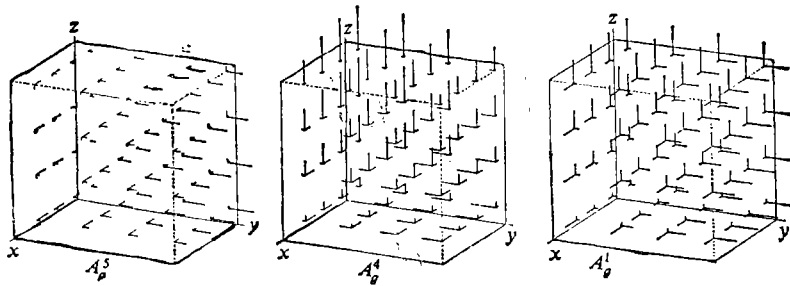


图 3 $8 \times 8 \times 8$ 体系的几个软模 ($H = 0.14, G = 0$)

对于各种外形和各种大小的体系, 当 H 值增大时图 3 给出的几个模都同时软化。模 A_g^s 称为晶化模, 其特征表现为体系向外膨胀。当 H 增大趋向 H_c 时, 总是它首先软化到 $E \rightarrow 0$ 。因此, 模 A_g^s 的软化和晶体的熔化或升华有关。对于偶数 N 的 $N \times N \times N$ 体系, $\alpha = 1$ 相应于最外层, $\alpha = N/2$ 为最内层。在模 A_g^s 的振动过程中第 α 层的平均位移

$$\bar{x}_\alpha = \frac{1}{N^2} \sum_{\sigma\tau} x_{\alpha\sigma\tau}, \quad (9)$$

就是该层晶面沿 x 方向的宏观位移, 而 $\bar{x}_1$ 就是体系界面的宏观位移。若记体系均匀膨胀时各晶面的宏观位移为 u_α 并令 $u_1 = \bar{x}_1$, 则 $(\bar{x}_\alpha - u_\alpha)/u_\alpha$ 代表模 A_g^s 对均匀膨胀振动的偏离。当 $N > 10$ 时, 这种偏离的最大值小于 3.3%。图 2 表明, 模 A_g^s 的频率为正值的条件容许粒子数

较少和维数较低的体系具有较大的 H 值。

由 $N \times N$ 体系平面振动方程的解^[7]预期的各种特殊的模, 均出现于 $N_1 \times N_2 \times N_3$ 体系。平面振动中的自由边界耦合软模, 现在表现为晶化软模 A_g^1 和类正应变软模 A_g^2 。后者类似于

钛酸钡由立方到四方铁电相变时出现的自发应变, 体系沿某个立方轴伸长而垂直方向收缩。当三个 N_i 值相等时, 例如图 3 的 $8 \times 8 \times 8$ 体系, 模 A_g^1 和模 A_g^2 简并。当 $H=0.14$ 时图中的模 A_g^1 和 A_g^2 (或 A_g^3) 的 E 值分别为 0.0030 和 0.1137。当模 A_g^1 和 A_g^2 简并时, 它们可以线性组合成新的 A_g^1 模使其伸长方向沿任一个立方轴而花样和本征值均不变^[8]。

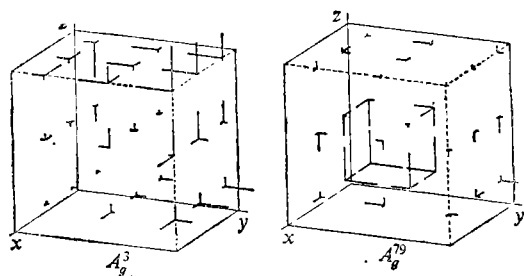


图 4 表面波和内振动模 ($6 \times 6 \times 6$)

表面波模 A_g^3 和内振动模 A_g^2 , 对于 $H=0.14$, $G'=0$, 它们的 E 值分别为 0.1105 和 1.7870, 其特征为振幅最大值在最外(或最内)层, 并以接近指数规律^[9]向内(或向外)层减小。在 N_i 较大的体系中, 还可找到不同花样的多个表面波模和内振动模。方程 (7) 所用的是自由边界条件, 除平移和旋转外所有微观简谐独立振动模都是驻波。在自由边界上既可出现波腹 (A_g^1), 也可出现波节 (A_g^2), 而体系的宏观自由振动只能在边界上出现波腹。

还可找到具有简单特征的其它空间型的低频模。

五、频谱的收敛

在区间 dE 内的本征值个数记为 $3N_1N_2N_3\phi(E)dE$, 则 $\phi(E)$ 是归一化的谱分布函数。一次矩

$$E_1 = \int_0^{\infty} \phi(E) E dE = (3N_1N_2N_3)^{-1} \text{tr} F. \quad (10)$$

利用方程 (2) 可计算出力系数矩阵 F 的迹。对于 $N \times N \times N$ 体系,

$$E_1 = (2 + 4G') - \left[\frac{2}{N} + \left(\frac{8}{N} - \frac{4}{N^2} \right) G' \right]. \quad (11)$$

上式表明 N 足够大时 E_1 收敛于 $(2 + 4G')$; 因为 $G' \ll 1$, 略去 G' 对 E_1 的影响的确很小。

图 5 和图 6 给出 $2 \times 2 \times N$ 和 $N \times N \times N$ 体系的谱分布函数随 N 值变化的情况。可以看出 $\phi(E)$ 从零维到一维和三维体系的过渡特性。当 N 足够大时 $\phi(E)$ 收敛于确定的连续函数; 而对较小的 N , $\phi(E)$ 表现为分立的分布。在一维情况下, $N=42$ 和 48 相应的 $\phi(E)$ 曲线之间的差别已经很小。在三维情况, $N \geq 8$ 时最大本征值 E_m 已收敛于稳定值 3.95。一维、二维和三维的 E_m 值几乎相等。一般说来, 当体系含有的原子数目超过 1000 时, 各种结果的收敛情况已可令人满意。

对粒子数增大到高达 $12 \times 12 \times 12 = 1728$ 的体系作过部分数字计算。虽然粒子数增大时会出现越来越多更复杂的模花样, 但用来表征体系性质的各种结果例如 H 值, 具有明显特征的一些低频模, E_m 和 $\phi(E)$ 等均不再有太大的变化。因此, 对更大 n 值问题的具体计算已无太大的必要。

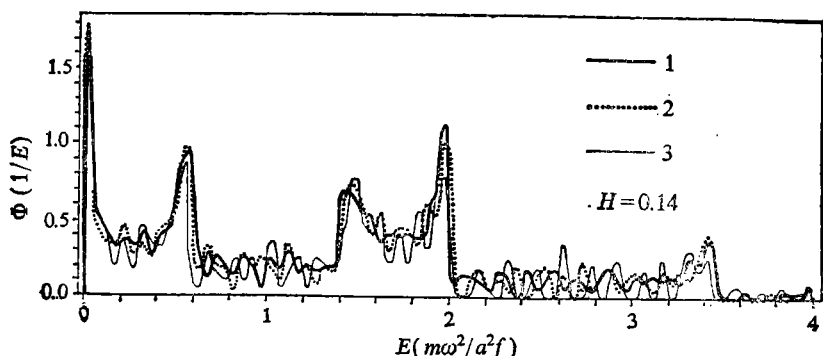


图 5 从零维到一维的频谱变化 ($G = 0$)
(1— $2 \times 2 \times 48$, 2— $2 \times 2 \times 42$, 3— $2 \times 2 \times 24$)

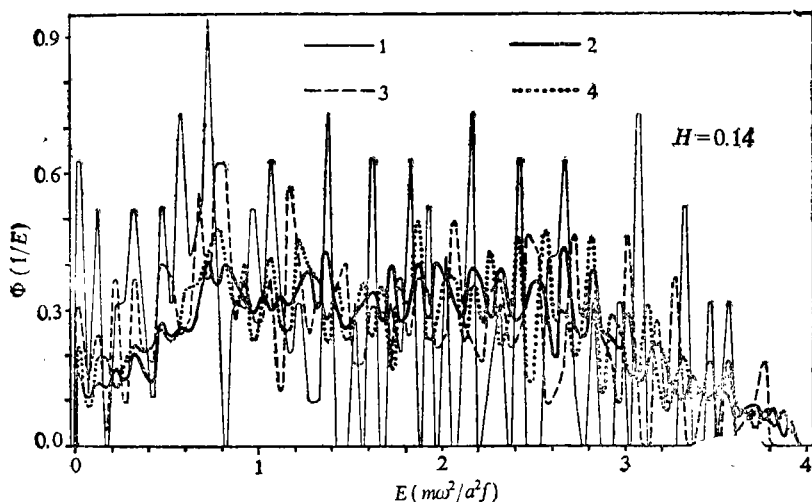


图 6 从零维到三维的频谱变化 ($G = 0$)
(1— $4 \times 4 \times 4$, 2— $10 \times 10 \times 10$, 3— $6 \times 6 \times 6$, 4— $8 \times 8 \times 8$)

六、循环边界条件

下面将有限晶格动力学的结果和通常的无限晶格动力学方法的结果做一比较。仍由方程(2)出发,放弃(4)式对晶体格点范围的限制,引入循环边界条件便可将体系拓展为无限晶格。附加的循环边界条件等效于计及某种外加作用,例如令第 $(1, \beta, \gamma)$ 个原子像最近邻一样受第 (N_1, β, γ) 个原子的作用。类似的附加作用将使方程(7)中的力系数矩阵 F 增加了一个部分 P 。令

$$D \equiv F + P. \quad (12)$$

无限晶格动力学方法实际上就是求矩阵 D 的本征矢 Q 及相应的本征值 ε ,这可由本征方程

$$DQ = \varepsilon Q \quad (13)$$

解出。这时体系变得具有平移对称,故 Q 可用分支附标 $i(=1, 2, 3)$ 和波矢量 q 表征而记为 $Q(i, q)$,相应的频率 Ω 比例于 $\sqrt{\varepsilon}$ 。模 $Q(i, q)$ 经二次量子化后便得到声子的物理图像,声

子模 $Q(i, q)$ 对不同的 (i, q) 是正交归一的, 它们构成了 $3n$ 维空间的完备的基。

另一方面, 方程(7)也可给出 $3n$ 个正交归一的本征矢 A , 它可凭空间型附标 s 和解的顺序编号 k 区分记为 $A(s, k)$ 。当用点群 D_{2h} 的空间型来分支时 $s = A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$; 而 $k = 1, 2, \dots, (3n/8)$ 。在图 3 和图 4 中空间型记号右边的附上标的数字就是 k , 它由计算机求解的顺序规定。由于模 $A(s, k)$ 对不同的 s 和 k 也是正交归一的, 它们构成 $3n$ 维空间的另一组完备的基。因此, 也可用标准的二次量子化方法进行处理, 所得到的模 $A(s, k)$ 的一份能量 $\hbar\omega$ 可称为简谐子 (harmonon)。在 N_1, N_2 和 N_3 值各不相等的一般情况下, 简谐子是无简并的; 当体系外形有比 D_{2h} 更高的对称例如 D_{4h} 或 O_h 时, 简谐子的简并情况可由三个点群的空间型相关图^[9]定出, 可能最高的简并度为 3。

声子的简并度要比简谐子的简并度大得多, 声子的频率 $\Omega(i, q)$ 按 i 的简并度可以是一、二或三, 空间群 O_h 给出 Brillouin 区中的一般情况下等效的 q 为 48 个, 只有一个特殊点 $q=0$ 才没有等效点。因此, 一般地声子的简并度可以高达 $3 \times 48 = 144$, 只有零波矢声子才有较低的仅由分支附标 i 决定的简并度。这就使得声子的频谱分布函数 $\phi(\varepsilon)$ 和简谐子的 $\phi(E)$ 有所不同, 注意到矩阵 D 和 F 的差别, 它们的本征矢和本征值有所不同是必然的。利用方程(2)和(12)式可以证明, 声子和简谐子的本征值谱的各次矩中只有一次和二次矩相等, 两者的更高次矩将出现不同。

若视(12)式中的 P 为微扰, 将 $A(s, k)$ 对 $Q(i, q)$ 展开或将 $Q(i, q)$ 对 $A(s, k)$ 展开, 就可以利用久期微扰法在 D 表象解出 $A(s, k)$ 和 $E(s, k)$ 或在 F 表象解出 $Q(i, q)$ 和 $\varepsilon(i, q)$, 用以比较声子和简谐子的详细差别。在平面体系振动问题中曾经这样做过^[7,9], 结果发现除三个平移模之外, 其他所有结果都显示出声子和简谐子的重大差别。 D 表象是 Bloch 表象, F 表象属于 Wannier 表象; 但因 D 和 F 各自包含了不同的物理条件, 故声子和简谐子之间除用表象变换相联系外还包含了不同的物理意义。下面只就个别特殊的模举出这种不同的例子。

七、旋 转 模

对于单原子体系, 无论 N_i 增大到任何有限的值, 方程(2)都有三个零频旋转模的解。当用久期微扰在 D 表象解这三个旋转简谐子模时, 它们将表示为具有不同波矢的声子模的线性组合, 不难求出各个非零组合系数^[9]。这表明描述具有宏观尺寸的单原子晶体的自由旋转时, 只需用一个简谐子模, 但必须用一系列 q 不同的非零频声子模。

将简谐子的概念推广到多原子晶体, 上述差别显得更为有意义。当体系有 $N_1 \times N_2 \times N_3 = n$ 个结构单元, 每个结构单元含有 r 个不等效原子时, 仍可将体系中原子实振动方程写为本征方程(7)的形式而保持 E 比例于 ω^2 ; 这时力系数矩阵 F 变为 $3rn \times 3rn$ 方阵, 它仍有三个零频旋转模解。显然, 引入附加的循环边界条件后将失去这三个零频模。为便于具体讨论, 下面用 BaTiO_3 晶体为例。在高温顺电相时, BaTiO_3 (简记为 BT)有点群 O_h 对称, Silverman 应用循环边界条件证明了 BT 中存在零波矢的 12 个 F_{1u} 模和三个 F_{2u} 模, 其中三个声学 F_{1u} 模为平移^[10]。应用群论方法可以定出 BT 的光学支 F_{2u} 模示于图 7(a)。将图 7(a)中晶胞的分割方式改变为图 7(b), 就可看出这是晶胞中的一个分子以钛和钡原子连线为轴的氧等边三角形的内旋转, 记旋转轴的方向为(111)方向。

将 $N \times N \times N$ 个图 7(b) 的结构单元堆砌成的有限体系, 无论 N 为多么大的值, 用有限晶格动力学方法总能解出一个沿 (111) 方向的零频旋转模. 记体系的第 l 个结构单元的第 σ 个原子在这个旋转模中的 $\xi (=x, y, z)$ 方向位移分量为 $A(l, \sigma, \xi)$. 按晶胞作平均值

$$u(\sigma, \xi) = \frac{1}{n} \sum_l A(l, \sigma, \xi);$$

$$l = 1, 2, \dots, n; \sigma = 1, 2, \dots, 5. \quad (13)$$

容易证明, $Q(l, \sigma, \xi) = u(\sigma, \xi)$ 恰好就是无限晶格动力学给出的具有零波矢的图 7 中的光学支 F_{2u} 模; 其中 $l = 1, 2, \dots, n$ 为晶胞的编号. 就是说, 这个光支 F_{2u} 声子模是旋转简谐子模按晶胞的平均.

图 7 的 F_{2u} 声子模是在应用循环边界条件下用群论方法得到的. 的确, 在 Devorak^[11] 的具体数字解中无论是采用离子晶体还是共价晶体结构的力系数, 都得出了这样的 F_{2u} 模. 但是这种振动模式不能保持整个晶体角动量守恒, 除非这个光学模的频率等于零.

八、讨 论

有限晶格动力学和无限晶格动力学采用了不同的边界条件, 其适用范围也将因此而有别. 在具体计算中前者要求处理原子数目由少到多的不同体系以求收敛的结果, 但是它计及了近邻二体, 三体 and 四体相互作用因而就不必考虑远程相互作用. 这对于推广应用到成分无序晶体将十分方便, 在多种原子组成的晶体中, 只须引入与 (α, β, γ) 有关的质量和力系数而不必考虑其有序或无序.

图 5 给出了具有理想规则构型的一维高分子链的频谱; 和图 6 的三维情况对比, 其低频成分明显地增多了. 这正是低维体系内部运动的特征. 可以预期, 新方法用于低维体系将会给出更符合实际的结果.

参 考 文 献

- [1] Kellermann, E. W., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **238**(1940), 513.
- [2] Gilat, G., *Vibrational Properties of Solids*, 1976.
- [3] Böttger, H., *Principles of The Theory of Lattice Dynamics*, Akademie Verlag, Berlin, 1983.
- [4] Born, M. & Huang, K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford, 1954.
- [5] Li Jingde, *Chinese Phys. Lett.*, **2**(1985), 10: 465.
- [6] Wilson, E. B. Jr. et al., *Molecular Vibrations*, 1955.
- [7] 李景德, 物理学报, **36**, (1987), 8: 1010.
- [8] 李景德, 中山大学学报, **29**(1990), 1: 29.
- [9] Li Jingde, *Ferroelectrics*, **101**(1990), 145.
- [10] Silverman, B. D. & Koster, G. F., *Z. für Physik*, **165**(1961), 334.
- [11] Devorak, V. & Janovec, V., *Czech. J. Phys.*, **B12**(1962), 461.

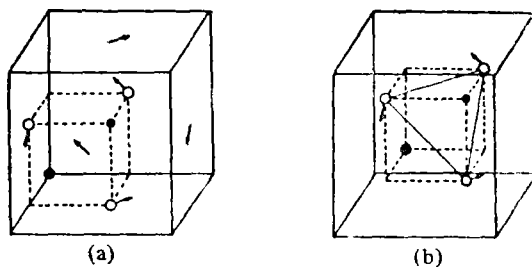


图 7 钛酸钡中的光学 F_{2u} 模
(○—O, ●—Ba, ○—Ti)