

FORTSCHRITTE DER MATHEMATISCHEN WISSENSCHAFTEN
IN MONOGRAPHEN · HRSG. VON O. BLUMENTHAL

4

**MAX BORN: ATOMTHEORIE
DES FESTEN ZUSTANDES
(DYNAMIK DER KRISTALLGITTER)**

ZWEITE AUFLAGE

Springer Fachmedien



Wiesbaden GmbH

FORTSCHRITTE
DER MATHEMATISCHEN WISSENSCHAFTEN
IN MONOGRAPHIEN
HERAUSGEGEBEN VON OTTO BLUMENTHAL
===== HEFT 4 =====

ATOMTHEORIE
DES FESTEN ZUSTANDES
(DYNAMIK DER KRISTALLGITTER)

VON

MAX BORN
IN GÖTTINGEN

ZWEITE AUFLAGE



Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 1923

ISBN 978-3-663-15652-9
DOI 10.1007/978-3-663-16228-5

ISBN 978-3-663-16228-5 (eBook)

SCHUTZFORMEL FÜR DIE VEREINIGTEN STAATEN VON AMERIKA:
COPYRIGHT 1923 BY Springer Fachmedien Wiesbaden
Ursprünglich erschienen bei B.G. Teubner in Leipzig 1923

ALLE RECHTE, EINSCHLIESSLICH DES ÜBERSETZUNGSRECHTS, VORBEHALTEN

MEINEM VEREHRTEN LEHRER
DAVID HILBERT

ZUGEEIGNET

Vorwort.

Als im Jahre 1915 meine Monographie „Dynamik der Kristallgitter“ erschien, wurde ich von dem Redaktor des 5. Bandes „Physik“ der Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften, Prof. *Sommerfeld*, aufgefordert, in Anlehnung an diese Schrift einen Encyklopädieartikel über molekulare Kristallphysik zu schreiben. Die Ausführung dieses Planes wurde zunächst durch äußere Umstände — Kriegsdienst, Ortswechsel, neues Lehramt — verhindert. Später kamen innere Schwierigkeiten hinzu; das in dem Buche behandelte Kapitel der theoretischen Physik begann an Umfang und Bedeutung zu wachsen, und je mehr die Forschung fortschritt, um so weniger „encyklopädie-reif“ deuchten mir die Ergebnisse. So sind noch mehrere Jahre nach dem Kriegsende verflossen, bis ich mich zur Niederschrift des Artikels entschließen konnte. In dieser Zeit sind von vielen Forschern wichtige Beiträge zur Gitterdynamik geliefert worden, und ich habe mich sehr bemüht, aus diesem Mosaik ein einigermaßen geschlossenes Bild zu gestalten. Bei der Fülle des Stoffes wäre es wohl das richtigste gewesen, eine neue Auflage der Monographie zu schreiben und daraus dann ein Referat für die Encyklopädie zu machen; aber für diese Doppelarbeit fehlte mir die Zeit. Daher habe ich den Encyklopädieartikel etwas breiter angelegt, als es sonst üblich ist, so daß er zur Not als Ersatz der Monographie gelten kann. Der Herausgeber der Monographiensammlung, Prof. *Blumenthal*, die Encyklopädiekommission und der Verleger sind meinen Wünschen in liebenswürdiger Weise entgegengekommen und haben die Doppelausgabe der Schrift als Encyklopädieartikel und als zweite Auflage der Monographie möglich gemacht. Zur leichteren Handhabung habe ich der letzteren ein Sach- und Namenverzeichnis angefügt, bei dessen Herstellung mir Herr *K. Rolan* geholfen hat; ferner habe ich eine Tabelle des „Grundpotentials“ nach Berechnungen von *O. Emersleben* zugegeben, die für die Anwendungen der Theorie, besonders auf chemische Probleme, nützlich ist.

Die wertvollste Hilfe bei der Arbeit fand ich durch Herrn Prof. *F. Brody*; er hat nicht nur zur Sammlung der Literatur bei-

getragen und manche Abschnitte ausgearbeitet, sondern vor allem durch scharfsinnige Bemerkungen die Klärung vieler Zusammenhänge herbeigeführt und neue Methoden entwickelt. Ihm gebührt an erster Stelle mein Dank. Auch einige meiner Schüler haben mir bei der Ausarbeitung des Textes und dem Lesen der Korrekturen in freundlicher Weise geholfen, vor allem Herr *P. Jordan*, dem ich viele wertvolle Winke verdanke, und die Herren *K. Hermann*, *G. Heckmann* und *H. Kornfeld*.

Ferner haben die Kollegen Prof. *Ornstein* in Utrecht, Prof. *Schrödinger* in Zürich und Prof. *Smekal* in Wien sich der Mühe unterzogen, die Korrekturen durchzusehen und mich auf Lücken und Mängel aufmerksam zu machen. Allen diesen Helfern spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Göttingen, 20. Februar 1923.

M. Born.

Inhaltsübersicht.

	Seite
1. Einleitung	529
I. Statik.	
2. Geometrie und Kinematik des Kristallgitters	530
3. Die potentielle Energie und die Kräfte	534
4. Die Oberflächenenergie	538
5. Gleichgewichtsbedingungen und Flächenkräfte	544
6. Energie und Spannungen bei homogener Verzerrung	547
7. Übergang zur Kontinuumsstheorie. Elastizität.	550
8. Elimination der inneren Verrückungen. Das <i>Hookesche</i> Gesetz.	552
9. Starre Molekeln	556
10. Das Gitter im elektrischen Felde	559
11. Dielektrische Erregung, vektorielle Piezoelektrizität und Elektrostriktion	561
12. Inhomogene Felder. Momente zweiter Ordnung und tensorielle Piezoelektrizität	562
13. Beispiel. Reguläre <i>D</i> -Gitter	565
II. Dynamik.	
14. Freie Schwingungen. Ebene Wellen	574
15. Lange Wellen. Schnelle (optische) Schwingungen.	578
16. Lange Wellen. Langsame (akustische) Schwingungen	582
17. Erzwungene Schwingungen	585
18. Das Verteilungsgesetz der Eigenschwingungen	587
19. Normalkoordinaten	593
III. Optik.	
20. Lichtwellen	596
21. Doppelbrechung	600
22. Optische Aktivität	604
23. Dispersion und Eigenfrequenzen	612
24. Beziehungen der Eigenfrequenzen zu anderen Kristalleigenschaften	621
IV. Thermodynamik.	
25. Klassische Theorie der Atomwärme	630
26. Quantentheorie der Atomwärme	635

	Seite
27. Einfluß der Gitterstruktur auf die Atomwärme	645
28. Entwicklung der Lehre von der Zustandsgleichung	652
29. Quantentheorie der Zustandsgleichung	661
30. Anharmonische Oszillatoren	667
31. Die freie Energie des Gitters	674
32. Thermische Ausdehnung und Pyroelektrizität	682
33. Beispiel. Reguläre, zentrische <i>D</i> -Gitter	691
34. Spezifische Wärme bei hohen Temperaturen	698
35. Verdampfen, Schmelzen. Irreversible Vorgänge.	701

V. Elektromagnetische Gitterpotentiale.

36. Entwicklung der Lehre von der elektrostatischen Kohäsion	709
37. Elektrostatische Gitterpotentiale.	714
38. Physikalische Folgerungen aus der Annahme elektrostatischer Kohäsion	733
39. Chemische Folgerungen aus der Annahme elektrostatischer Kohäsion	745
40. Elektrische Theorien der homöopolaren Bindung	752
41. Entwicklung der Lehre von den elektromagnetischen Gitterpotentialen	756
42. Der <i>Hertz</i> sche Vektor einer ebenen Welle	760
43. Elektromagnetische Wechselwirkungen.	767
44. Reflexion und Brechung. Röntgenstrahlen	774

Tafel für das Grundpotential $\Pi(z_1, z_2, z_3)$ des kubischen Einheitsgitters im Gebiete $0 \leq z_1 \leq \frac{1}{2}$, $0 < z_2 \leq z_3 \leq \frac{1}{2}$	782
---	-----

Sachverzeichnis.	783
Namenverzeichnis	787

Literatur.

Monographien und Lehrbücher.

- W. Voigt*, Lehrbuch der Kristallphysik (Leipzig u. Berlin 1910).
F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik (Leipzig u. Berlin 1906).
Lord Kelvin, Vorles. über Molekulardynamik und die Theorie des Lichts (deutsch von *B. Weinstein* nach den englischen Baltimore-Lectures 1904) (Leipzig u. Berlin 1909).
M. Born, Dynamik der Kristallgitter (Leipzig u. Berlin 1915).
F. Reiche, Die Quantentheorie (Berlin 1921).
 Die Theorie der Strahlung und der Quanten (*Solvay*-Kongreß, Brüssel 1911), deutsch von *A. Eucken* (Halle 1914).
 Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität; *Wolfskehl*-Kongreß, Göttingen 1914 (Leipzig u. Berlin 1914).

1. Einleitung. Abgrenzung des Stoffes. Die festen Körper sind entweder *Kristalle* oder *Gemenge kleinster Kristallsplitter* (quasiamorph, kristallinisch) oder *wahrhaft amorph* (glasig). Letztere faßt man als (unterkühlte) Flüssigkeiten von hoher Zähigkeit auf; tatsächlich fließen solche Substanzen (Gläser, Siegelack usw.) bei dauernder Belastung, während sie bei rasch wechselnden Kräften wie elastische Festkörper reagieren.¹⁾ Die eigentlichen festen Körper sind also Kristalle oder aus solchen zusammengesetzt; die Kristalle aber sind aus Atomen aufgebaute *Raumgitter*.²⁾ Daher ist die moderne Atomtheorie des festen Zustandes eine „*Dynamik der Kristallgitter*“. Der vorliegende Artikel soll einen systematischen Aufbau dieser Theorie enthalten; die historische Entwicklung soll nur soweit berücksichtigt werden, als sie nicht schon in anderen Artikeln²⁾ behandelt ist. Dabei sollen die Probleme kurz dargestellt werden, welche sich auf die atomistische Begründung solcher Gesetze beziehen, die auch auf phänomenologischem Wege gewonnen werden können; ausführlicher aber die der Atomistik eigen-

1) Vgl. *G. Tammann*, Kristallisieren und Schmelzen (Leipzig 1903), p. 4, 5.

2) Die *Gittertheorie der Kristalle* wird in folgenden Enzyklopädie-Artikeln behandelt, auf die wir hier ein für allemal verweisen:

V 7. *Kristallographie* (*Th. Liebisch, A. Schönflies, O. Mügge*) enthält die Lehre von den Symmetrieeigenschaften und die Strukturtheorie, insbesondere die Ableitung der 230 möglichen Raumgruppen (Gittertypen).

V 24. *Wellenoptik* (*M. v. Laue*) enthält unter *V. Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen* die theoretischen und experimentellen Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung der Gitterstruktur durch Röntgenstrahlen. Die Eigenschaften der festen Körper werden vom Standpunkt der einzelnen physikalischen Theorien in vielen Artikeln behandelt; wir nennen hier die wichtigsten:

IV 23. *Die Grundgleichungen der mathematischen Elastizitätstheorie* (*C. H. Müller und A. Timpe*) gibt eine historische Übersicht über die Molekulartheorie der Elastizität.

V 10. *Die Zustandsgleichung* (*H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom*) enthält in Nr. 74, p. 879, eine Übersicht über die Thermodynamik und die kinetische Theorie der festen Körper.

V 16. *Beziehungen zwischen elektrostatischen und magnetostatischen Zustandsänderungen einerseits und elastischen und thermischen andererseits* (*F. Pockels*) behandelt Piezo- und Pyroelektrizität, Elektro- und Magnetostraktion sowie verwandte Erscheinungen vom Standpunkte der Kontinuumstheorie.

V 22. *Elektromagnetische Lichttheorie* (*W. Wien*) enthält in Nr. 24, p. 169 eine Skizze der Kristalloptik.

Die besonderen Eigenschaften der Metalle, die auf ihrer elektrischen Leitfähigkeit beruhen, sind in dem Artikel

V 20. *Elektronentheorie der Metalle* (*R. Seeliger*) dargestellt und werden hier daher nicht berücksichtigt.

tümlichen Vorstellungen und Ergebnisse, vor allem die Möglichkeit der Zurückführung aller meßbaren Größen auf Eigenschaften der Elementargebilde (Atome, Kerne, Elektronen).

I. Statik.

2. Geometrie und Kinematik des Kristallgitters. Die in Art. V 7 *Kristallographie, B. Symmetrie und Struktur der Kristalle* (A. Schönflies) mitgeteilten Ergebnisse der Strukturforschung bilden die Grundlage, auf der die molekulare Mechanik der Kristalle sich aufbaut.

Im folgenden soll der Kürze halber ein reguläres Punktsystem „Gitter“ genannt werden; die von der Strukturtheorie „Raumgitter“ genannten Punktsysteme sollen „einfache Gitter“ heißen.

Die Deckoperationen eines einfachen Gitters³⁾ ohne Symmetrieeigenschaften sind die Translationen nach drei Vektoren

$$a_1, a_2, a_3.$$

Jedes Gitter (reguläres Punktsystem) enthält unter seinen Deckoperationen diese Translationen als Untergruppe. In der allgemeinen mechanischen Theorie wird man, um alle Gitter von beliebiger Symmetrie zu umfassen, nur von diesen Translationen als Deckoperationen Gebrauch machen; die Einführung weiterer Deckoperationen und die Spezialisierung auf die 230 Gruppen³⁾ erfolgt am besten nachträglich an den fertigen Formeln (vgl. z. B. Nr. 13, 33). Die Vektoren a_1, a_2, a_3 von einem Punkte O aus gezogen, bestimmen das elementare Parallelepipeton des Gitters; wir wollen dieses, um ein kurzes Wort zu haben, „Zelle“ nennen. Den Rauminhalt der Zelle bezeichnen wir mit Δ oder δ^3 ; er ist durch die Determinante

$$(1) \quad \begin{vmatrix} a_{1x} & a_{1y} & a_{1z} \\ a_{2x} & a_{2y} & a_{2z} \\ a_{3x} & a_{3y} & a_{3z} \end{vmatrix} = \delta^3 = \Delta$$

bestimmt. δ bedeutet dann ein Maß für die absolute Lineardimension der Zelle; wir nennen δ kurz die *Gitterkonstante*.

Jede Zelle enthält eine kongruente Anordnung von Atomen. Ob diese die letzten Bausteine der Strukturtheorie, welche von jeder Symmetrie frei sein können⁴⁾, darstellen, bleibe dahingestellt. Dagegen muß hinsichtlich des *kinematischen* Charakters der Atome zur Durchführung der Gittermechanik eine Festsetzung getroffen werden. Für manche Zwecke wird es genügen, die Atome als *starre Körper*

3) Vgl. den zit. Art. V 7, Nr. 42, p. 462.

4) Vgl. den zit. Art. V 7, Nr. 40, p. 461 oben.

zu behandeln, wie es die älteren Molekulartheorien der Elastizität⁵⁾ von *Poisson*⁶⁾ und *W. Voigt*⁷⁾ tun. Nach den heutigen Vorstellungen vom Aufbau der Atome bestehen diese aus einem positiv geladenen Kerne, um den eine Anzahl (negativer) Elektronen Bahnen beschreiben, deren Größenverhältnisse durch die Quantentheorie⁸⁾ festgelegt werden. In der Gitterdynamik ist ein Eingehen auf diese, zum Teil noch recht hypothetischen Vorstellungen nur da geboten, wo es sich um das Problem der Natur der Molekularkräfte, um die absolute Berechnung der Dimensionen und dynamischen Konstanten des Gitters handelt (s. Nr. 38); bei allen formalen Betrachtungen genügt ein rohes Bild, das die Hauptzüge des Atommodelles wiedergibt, nämlich als eines Systems elektrisch geladener Partikel (von der Gesamtladung Null), die im Gitterverbände bestimmte Gleichgewichtslagen haben.⁹⁾ Ein solches Atom wird deformierbar sein, indem die einzelnen Partikel (Kerne und Elektronen) gegeneinander verschoben werden können. Kinematisch sind daher diese Partikel als elektrisch geladene Massenpunkte die Bausteine des Gitters; es zeigt sich nachträglich, daß sie es auch dynamisch sind, indem die zwischen den Partikeln eines Atoms wirkenden Kräfte von derselben Größenordnung sind, wie die zwischen den Atomen und Molekeln als Ganze (s. Nr. 23, 24). Die Vorstellung der Atome als starrer Körper erhält man offenbar als den Grenzfall unendlich fester Bindungen der zu einem Atom gehörigen Partikel (s. Nr. 9).

Die Anzahl der innerhalb einer Zelle befindlichen Partikel, die

5) Vgl. den in der Einleitung zit. Art. IV 23, Nr. 4c, p. 38. — Die weitere Entwicklung der Vorstellungen über die elementaren Bausteine der Kristalle, insbesondere über ihre Anisotropie s. *M. Brillouin*, La structure des cristaux, 2. Cons. de Phys. Solvay 1913 (Brüssel 1913).

6) *S. D. Poisson*, J. Éc. Polyt. 20 (1831), p. 8 und Mémoire sur l'équilibre et le mouvement des corps cristallisés (28. Okt. 1839), Paris, Mém. del' Acad. 18 (1842), p. 3 ff.

7) *W. Voigt*, Theoretische Studien über die Elastizitätsverhältnisse der Kristalle, Gött. Abh. 34 (1887), p. 1. Vgl. auch *W. Voigt*, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig 1910, B. G. Teubner, VII. Kap., II. Abschn. § 292 ff., p. 596 ff.

8) S. diese Encykl. V 26, *Die Quantentheorie* (*A. Smekal*). — Die Anwendung der Quantentheorie auf die Kristallgitter wird in diesem Art. Nr. 26—35 behandelt, wo ausführliche Literaturangaben zu finden sind.

9) Von den Bewegungen der Elektronen um die Kerne wird also abgesehen. Auch in den Fällen, wo bestimmte dynamische Atommodelle nach *Bohr* (s. Nr. 36) als Bausteine des Gitters verwendet werden, spielen die Bewegungen der Elektronen für die Gitterstruktur keine Rolle; die Fernwirkung von Elektronenringen (s. Nr. 36, Anm. 245) wird mit genügender Annäherung so berechnet, als wenn die Ladungen auf einem Kreisring kontinuierlich verteilt sind.

teils gleicher Art, teils verschieden sein können, sei s . Ihre Lage bestimmen wir durch die s von O aus gezogenen Vektoren $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_s$; die Konfiguration dieser s Punkte bzw. Vektoren möge die *Basis* des Gitters heißen und k der *Basisindex*.

Jeder Gitterpunkt ist der Endpunkt eines von O gezogenen Vektors

$$(2) \quad \mathbf{r}_k^i = \mathbf{r}_k + \mathbf{r}^i, \quad \mathbf{r}^i = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3,$$

wo l_1, l_2, l_3 drei ganze Zahlen sind, die die Zelle kennzeichnen, in der der Punkt liegt; l , als Abkürzung von l_1, l_2, l_3 , heiße der *Zellenindex*. Für ein festes Wertsystem l_1, l_2, l_3 erhält man eine der Basis kongruente Konfiguration, wenn k die Werte $1, 2, \dots, s$ annimmt. Für einen festen Wert k erhält man ein einfaches Gitter, wenn l_1, l_2, l_3 alle ganzen Zahlen durchlaufen.

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit dem Nullpunkt O haben die Gitterpunkte die Koordinaten:

$$(2') \quad \begin{cases} x_k^i = x_k + l_1 a_{1x} + l_2 a_{2x} + l_3 a_{3x}, \\ y_k^i = y_k + l_1 a_{1y} + l_2 a_{2y} + l_3 a_{3y}, \\ z_k^i = z_k + l_1 a_{1z} + l_2 a_{2z} + l_3 a_{3z}. \end{cases}$$

Für den Vektor, der von irgendeiner Partikel k' der Basis zu einer beliebigen Partikel k in der Zelle l gezogen wird, führen wir ein besonderes Zeichen ein, indem wir setzen:

$$(3) \quad \mathbf{r}_{kk'}^i = \mathbf{r}_k^i - \mathbf{r}_{k'} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'} + \mathbf{r}^i;$$

die Komponenten bezeichnen wir entsprechend mit

$$(3') \quad x_{kk'}^i, \quad y_{kk'}^i, \quad z_{kk'}^i.$$

Der von irgendeinem Gitterpunkte \mathbf{r}_k^i zu irgendeinem andern \mathbf{r}_k^i gezogene Vektor läßt sich mit Hilfe der Bezeichnungen (3) in der Form

$$(4) \quad \mathbf{r}_{kk'}^{i-i'} = \mathbf{r}_k^i - \mathbf{r}_{k'}^{i'}$$

schreiben. Ferner gilt die Relation

$$(5) \quad \mathbf{r}_{k'k}^{-i} = -\mathbf{r}_{kk'}^i.$$

Die Massen der Partikel der Basis seien

$$(6) \quad m_1, m_2, \dots, m_s,$$

wovon auch einige einander gleich sein können; die Gesamtmasse der Basis sei

$$(6') \quad m = m_1 + m_2 + \dots + m_s.$$

Die Dichte ρ erhält man hieraus durch Division mit dem Volumen der Zelle:

$$(7) \quad \rho = \frac{m}{\Delta}.$$