

國術物理題解三編

目录

第一部分 苟凌聚“固体物理简明教程”习题解	1—56
第一章 晶体结构	1
第二章 晶体中的原子结合	9
第三章 晶体中的原子热振动	12
第四章 晶体中的缺陷与运动	19
第五章 晶体中的电子状态	22
第六章 金属与合金	42
第七章 半导体	45
第八章 固体的磁性	49
√ 第二部分 方俊鑫“固体物理学”习题解	56—104
第三部分 谢希德“固体物理”习题解及其补充	116—214
一. 晶体结构与X射线衍射	116
二. 晶体结合和弹性	137
√ 三. 晶格振动	141
四. 晶体中的缺陷与运动	166
五. 固体电子论基础	171
六. 能带理论	183
七. 金属的电子理论	189

第一章

(*) 试证体心立方格子和面心立方格子互为正、倒格子。

证明：根据定义：
$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \dots \dots \dots (1)$$

已知面心立方基矢为

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j}) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i}) \times \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j}) \\ &= \frac{a^2}{4}[\vec{k} \times \vec{i} + \vec{i} \times \vec{i} + \vec{k} \times \vec{j} + \vec{i} \times \vec{j}] = \frac{a^2}{4}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \end{aligned} \dots \dots \dots (2)$$

由书第 17 页知道晶胞体积 $a_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{1}{4}a^3 \dots \dots \dots (3)$

将(2)、(3)式代入(1)式得：

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{\frac{a^2}{4}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})}{\frac{a^3}{4}} = \frac{a^2}{a^3} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ &= \frac{1}{a}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \end{aligned}$$

与体心立方基矢 $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$ 对比，这正好是以 $\frac{2}{a}(\frac{1}{a} = \frac{x}{2}, x = \frac{2}{a})$ 为晶胞常数的体心立方格子。

\vec{b}_2, \vec{b}_3 证明相同。

验证是否满足 $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}$ 式(1.4)

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = \frac{1}{a}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \cdot \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) = \frac{1}{2}(1+1) = 1$$

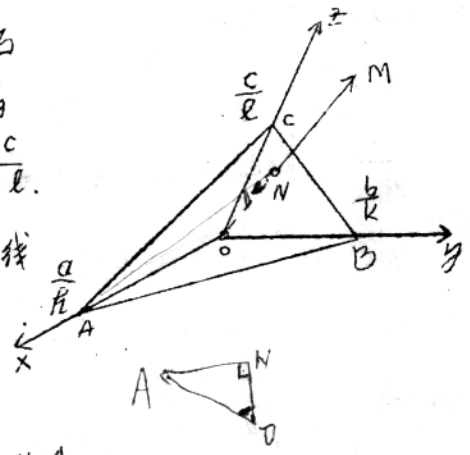
$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = \frac{1}{a}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \cdot \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i}) = \frac{1}{2}(1-1) = 0$$

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad ij=1,2,3$$

如果基矢 a, b, c 构成正交系，证明晶面族 (hkl) 的晶面间距为

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

证明：设 (hkl) 晶面族内一晶面通过原点，另一最近邻晶面为 ABC ，其截距比应为 $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ 。



令 OM 为晶面 ABC 通过原点的法线 (见右图)

ON 为所求的晶面间距

- 连上 NA 则构成直角三角形 NOA
- 连上 NB 则构成直角三角形 NOB
- 连上 NC 则构成直角三角形 NOC

$$\therefore d(ON) = \frac{a}{h} \cos \angle NOA = \frac{b}{k} \cos \angle NOB = \frac{c}{l} \cos \angle NOC$$

$$\text{由于 } \cos^2 \angle NOA + \cos^2 \angle NOB + \cos^2 \angle NOC = 1$$

$$\text{故 } \left(\frac{hd}{a}\right)^2 + \left(\frac{kd}{b}\right)^2 + \left(\frac{ld}{c}\right)^2 = 1$$

$$\therefore d_{hkl} = d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

$$\frac{d}{\frac{a}{h}} = \frac{dh}{a}$$

若所讨论的是立方晶系 ($a=b=c$) 则

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

另一种证法：(参考许顺生的“金属X射线学”P85.86)

证明：根据该书P18(1.7)式 $d_{hkl} = \frac{1}{|K_{hkl}|}$

倒格矢 $\vec{K}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ ，为倒格矢

$$K_{hkl}^2 = \frac{1}{d^2}$$

而 K_{hkl}^2 可以用下法求出

$$\vec{K}_{hkl} \cdot \vec{K}_{hkl} = K_{hkl}^2 \cos 0^\circ = K_{hkl}^2$$

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = K_{hkl}^2 = \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{K}_{hkl} = (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) \cdot$$

$$(h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) = h^2 b_1^2 + k^2 b_2^2 + l^2 b_3^2 + 2hkl(\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2) + 2hkl(\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_3) + 2hkl(\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3)$$

我们知道 $\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\Omega}$ ，(2) $b_1^2 = \frac{(\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3)^2}{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3)^2}$

同样 $\vec{b}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\Omega}$ ，(3) $b_2^2 = \frac{(\vec{a}_3 \cdot \vec{a}_1)^2}{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3)^2}$

$$\vec{b}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\Omega}，(4) b_3^2 = \frac{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2)^2}{(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3)^2}$$

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 = \vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3 = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_3 = 0 \quad (5)$$

将(2)、(3)、(4)、(5)各式代入(1)式得：

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = h^2 (a_2 a_3)^2 + k^2 (a_2 a_1)^2 + l^2 (a_1 a_2)^2 / (\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3)^2$$

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2}$$

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \sqrt{\left(\frac{h}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{k}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{l}{a_3}\right)^2}$$

$$\therefore d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left(\frac{h}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{k}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{l}{a_3}\right)^2}}$$

注：我们这里的 a_1, a_2, a_3 就相当于 a, b, c

用等体积的硬球堆积成体心立方结构和面心立方结构，求证它们在这两种结构中的致密度分别为 0.68 及 0.74

证：原子致密度 = $\frac{\text{晶胞内原子所占的体积 } V_1}{\text{晶胞总体积 } V}$

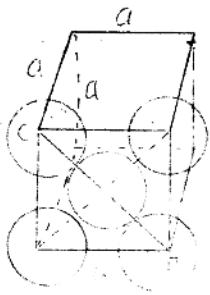
假设为密堆积，原子半径为 r ，晶格常数为 a ，原子直径为 d 。

<1> 面心立方结构

晶胞内含有 4 个原子， \therefore 根据右图

面对角线 $CD = 4R = \sqrt{2}a, a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$

$$K(\text{致密度}) = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}} R\right)^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\frac{64}{2\sqrt{2}} R^3} = \frac{4^2}{3} \pi \times \frac{2\sqrt{2}}{4^3} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi$$

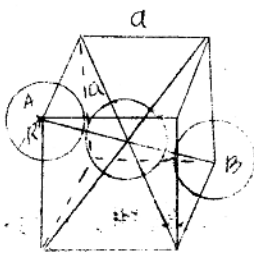


<2> 体心立方结构

根据右图，体对角线长度

$$D = AB = 4R = \sqrt{3}a, a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$

$$K = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}} R\right)^3} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi = 0.68$$



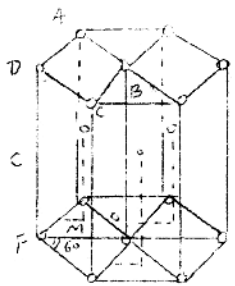
<3> 六角密积结构

根据右图知道，在单位晶格

ABCDEFGO 中包含两个原子。

但晶胞的体积 $V = \text{底面积} \times \text{高}$

$$\text{底面积} = a \cdot \sin 60^\circ \times a/2 \times 2 = a^2 \sin 60^\circ$$



\therefore 晶胞体积 $= a^2 \sin 60^\circ \times c$

$\therefore K = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^2 \sin 60^\circ \times c}$

由图(书下页图 1.15)可知: $a = 2R$ 且知: $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{3}{3}} = 1.633$

$$\begin{aligned} \therefore K &= \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{(2R)^2 \frac{1}{2} \sqrt{3} \times a \cdot 2\sqrt{\frac{3}{3}}} = \frac{8/3 \pi R^3}{4R^2 \cdot 2R \sqrt{2}} = \frac{8/3 \pi R^3}{8R^3 \sqrt{2}} \\ &= \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74 \end{aligned}$$

①.4 试证密排六方结构中 $\frac{c}{a} = 1.633$, 并证明它的致密度

与面心立方结构的相同。

证明: 由书下页可知密排六方结构中原子间距为 $d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$

下面先简单证明一下这个式子, 由图1可以看出:

$\frac{a}{2} = b \sin 60^\circ = b \frac{\sqrt{3}}{2}$

$\therefore b = \frac{1}{\sqrt{3}} a$

由图2知

$d^2 = (\frac{c}{2})^2 + (\frac{1}{\sqrt{3}} a)^2$

$\therefore d^2 = \frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}$

$d = \sqrt{\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}}$

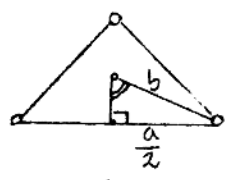


图1

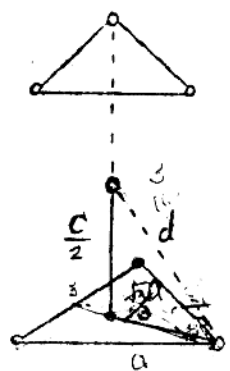


图2

我们又知道理想密排六方结构 $d = a$

$\therefore d = a = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$

$a^2 = \frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}, \quad \frac{2}{3}a^2 = \frac{c^2}{4} \quad c^2 = \frac{8}{3}a^2$

$\therefore \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$

至于该题的后半问1.3题已有证明

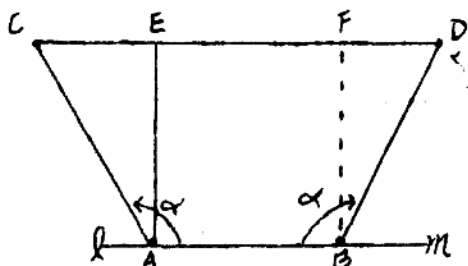
1.5 面心立方结构与密排六方结构中, 硬球的堆积方式有所不同? (请看本书P21)

1.6 试证: 在晶体中由于受到晶体周期性的限制, 只能有 C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 这五种旋转对称轴, C_5 和 $n > 6$ 的对称轴 C_n 不存在。

证明:

方法1: 晶体由于受到格子构造的限制, 因此可能存在的旋转轴的轴次不是任意的, 只能为1, 2, 3, 4, 和6此即为晶体对称定律。现证明如下:

如右图所示, 设有一基转角为 α 的旋转轴 l 垂直纸面而且通过空间格子中的一个结点, 即B则为与A相邻的另一个结点。由于空间格子中的各个结点必互为等同点,



因此必须还存在另一基转角亦为 α 的旋转轴 m' 垂直纸面且通过结点B, 结点A和B分别经过旋转轴 m' 和 l 的变换, 若旋转 α 角后将被转至D和C。显然, D和C既可以通过旋转轴 m' 和 l 的作用而与结点A和B重叠, 因此C和D必定也为结点; 同时,

$$\overline{AC} = \overline{BD} = \overline{AB}$$

于是, 联接A, B, C, D成一等腰梯形, $AB \parallel CD$, 由于空间格子中相互平行的行列其结点间距必定相等, 因此必须:

$$\overline{CD} = N \cdot \overline{AB} \quad N \text{ 为整数}$$

过A点和B点分别作CD的垂线AE和BF, 于是

$$\begin{aligned}\overline{CD} &= \overline{CE} + \overline{EF} + \overline{FD} \\ &= \overline{AC} \cdot (\cos(180^\circ - \alpha)) + \overline{AB} + \overline{BD} \cdot (\cos(180^\circ - \alpha)) \\ &= \overline{AB}(1 - 2\cos\alpha)\end{aligned}$$

$$\therefore \overline{CD} = N \cdot \overline{AB} = \overline{AB}(1 - 2\cos\alpha)$$

$$\therefore N = 1 - 2\cos\alpha$$

$\therefore \cos\alpha$ 必须在 1 到 -1 之间, N 只能取 -1, 0, 1, 2, 3 五个值, 相应地

$$\alpha = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$$

说明在晶体中旋转轴的旋转角 α 只可能为 $360^\circ (0^\circ)$, 180° , 120° , 90° , 60° , 即只可能有轴次为 1, 2, 3, 4, 6 的旋转轴, 而不可能有 5 次和高于 6 次旋转轴存在。

方法 2: 晶体中不可能具有五次或高于六次的对称轴, 可

以用下列方法证明:

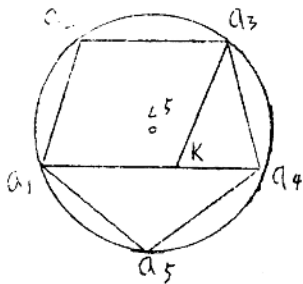


图 1 晶体不可能有五次对称轴的证明

如图 1, 假设晶体中有 L_5 点, 点 A_1 为距 L_5 最近的一个结点, 那么在 L_5 的周围一定尚可以找到结点 A_2, A_3, A_4, A_5 , 它们均应当位于以 L_5 为中心的同一直线上。连接 A_1 及 A_4 , 它平行于正五边形的一边 A_2A_3 , 我们知道在空间格子中平行的行列上结点间距应当是相等的, 因而我们在 A_1A_4 上截取等于 A_2A_3 间距的一段距离 A_1K , K 点必为一个结点, 但它

在圆周内, 比 A_1 点距 L_5 更近一些, 这与我们原来假设 A_1 为距 L_5 最近的一点的条件有了矛盾, 由此可知, 五次轴不与空间格子中结点排列的规律相符合, 因而不可能在晶体中存在, 同样的方法也可以证明在晶体中不可

晶体 高于六次的对称轴。

晶体中不可能有五次或高于六次的对称轴也可以用不同的方法来证明

在空间格子中，垂直对称轴一定有凸面存在，围绕该对称轴转动，形成的多边形应当符合于该凸面上结点所围成的网孔。从图 2 很明显的可以看出，围绕 L^2 、 L^3 、 L^4 和 L^6 所成的多边形，都可能符合于凸面的网孔，而围绕 L^5 所做成的多边形为正五边形。它的内角等于 108° ，因它不能除尽 360° ，因而正五边形毫无间隙地排列在一个平面上是不可能的，这样当然也就不可能符合于结点所围成的网孔的规律。同理，由高于六次的对称轴所形成的多边形，它们的内角也不能除尽 360° ，因而也不可能在此晶体中出现。

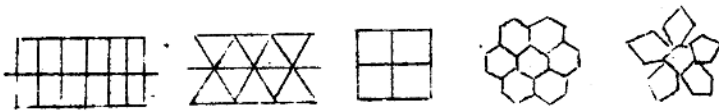


图 2. A. B. C. D 示围绕 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^6 所形成的多边形符合于面网孔的构造。

E 示围绕 L^5 所做成的正五边形，不能毫无空隙的排列在一个平面上，不符合于面网孔构造。

(2). NaCl 晶体的体弹性模量为 2.4×10^{10} 帕, 在二倍大气压的压力作用下, 晶体中两相邻离子间的距离将缩小百分之几?

(1 大气压 = 10^5 帕)

解: NaCl 晶体的体弹性模量 $K = 2.4 \times 10^{10}$ 帕

根据定义: $K = - \frac{\Delta P}{\frac{\Delta V}{V_0}}; \frac{\Delta V}{V_0} = - \frac{\Delta P}{K} = - \frac{2 \times 10^4 \times 10^5}{2.4 \times 10^{10}}$

$= - \frac{2}{24} = -8.33\%$ 粗略近似 $P = -K \ln \frac{V}{V_0}$

离子间相对距离缩小为:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{N V^3 - N V_0^3}{N V_0^3} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^3 - 1$$

$$\therefore \frac{\Delta V}{V} = \frac{-8.33}{100} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^3 - 1 \quad \left(\frac{V}{V_0}\right)^3 - 1 = -0.0833 \quad \left(\frac{V}{V_0}\right)^3 = 0.9167$$

$$\left(\frac{V}{V_0}\right) = (0.9167)^{1/3}$$

$$\text{而 } \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{V}{V_0} - 1 = (0.9167)^{1/3} - 1 = 0.97 - 1 = -0.03 = -3\%$$

(3) 分别把一摩尔的钠、铜、钨分离为中性的自由离子, 需分别作多少功? 哪一种结合得最强?

解: 摩尔是一系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单元数与 0.012 千克碳-12 的原子数相等。(计算另单位名称, 从号方案)

查固体在 K , 1 大气压下分离成自由离子的焓的数据表如下

Na: 107 千焦耳/摩尔

Cu: 339

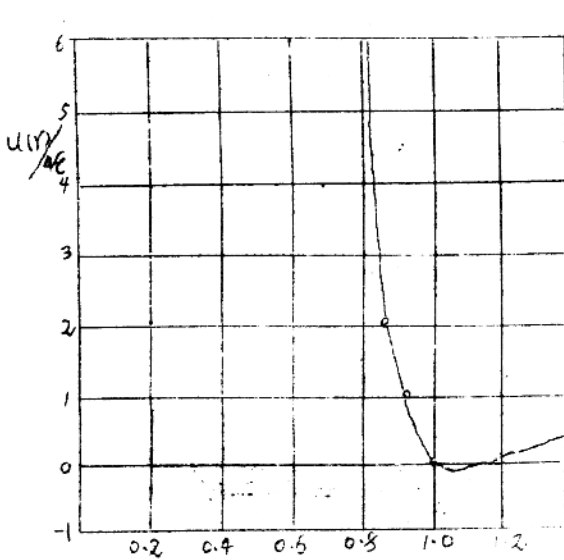
W: 809

∴ 铊的结合能最大，W 结合得最强。

2.3 相距 r 的两惰性气体原子，其相互作用能可以写为：

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

其中 ϵ 与 σ 为两个参数，上式表示的相互作用能可以写为：



r/σ	$U(r)/4\epsilon$
$(\frac{1}{2})^{1/6} = 0.89$	2
1	0
$(\frac{3}{2})^{1/6} = 1.067$	$-\frac{2}{9} = -0.222$
$(2)^{1/6} = 1.122$	$-\frac{1}{4} = -0.250$
$(\frac{5}{2})^{1/6} = 1.165$	$-\frac{6}{25} = -0.240$
$(3)^{1/6} = 1.200$	$(-\frac{2}{9}) = -0.222$
$(\frac{7}{2})^{1/6} = 1.232$	$-\frac{10}{49} = -0.204$
$(4)^{1/6} = 1.260$	$-\frac{3}{16} = -0.187$

r/σ

(1) 作图 令 $r/\sigma = x$ $U(r)/4\epsilon = x^{-12} - x^{-6} = f(x)$

$$f'(x) = 0 \quad x = 1.12 = 2^{1/6}$$

$$f'(x) < 0 \quad \text{当 } x < 2^{1/6} \quad \text{曲线斜率负}$$

$$f'(x) > 0 \quad \text{当 } x > 2^{1/6} \quad \text{正}$$

$$f''(x) = \frac{12 \times 13}{x^{14}} - \frac{6 \times 7}{x^8} \quad \text{拐点 } f''(x) = 0 \quad x = 1.245$$

(2) 应用 $\frac{d[U(r)/4\epsilon]}{dx} = -12x^{-13} + 6x^{-7} = 0$

$$-2x^{-13} + x^{-7} = 0 \quad 2x^{-6} = 1 \quad 2 = \frac{1}{x^{-6}}$$

∴ $x = 2^{1/6}$ 即 $r = 2^{1/6} \sigma = 1.12 \sigma$ 时势能达极小值。

(3) 将 $x = 2^{1/6}$ 代入 $f(x)$ 式中

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{1}{2^{1/6}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{2^{1/6}} \right)^6 \right] = 4\varepsilon \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{2} \right)$$

$$= 4\varepsilon \left(\frac{1}{4} - \frac{2}{4} \right) = 4\varepsilon \left(-\frac{1}{4} \right) = -\varepsilon$$

(4) 当 $r = \infty$ 时, 即 $x = 1$ 代入 $U(r)$ 中得 $U(\infty) = 0$

由(4)的物理意义: 具有[长度]单位, 其意义为势能去0时的原子间距离 (引力势能与斥力势能相等)。

由(3) ε 的物理意义: 原子处于稳定平衡位置 ($r = 1.12a$) 时的势能。

2.4 证: $\left(\frac{dU(r)}{d\left(\frac{r}{\lambda}\right)} \right)_{r=R_0} = 2N\varepsilon \left\{ (12.3)(-12) \left(\frac{R_0}{\lambda} \right)^{-13} + (14.45) \left(\frac{R_0}{\lambda} \right)^{-7} \right\}$

$$12.13 \times 2 \left(\frac{R_0}{\lambda} \right)^{-6} = 14.45$$

$$\frac{12.13 \times 2}{14.45} = \left(\frac{R_0}{\lambda} \right)^6$$

$$\frac{24.26}{14.45} = \left(\frac{R_0}{\lambda} \right)^6$$

$$(1.68)^6 = \frac{R_0}{\lambda}$$

$$(1.68)^6 = \frac{R_0}{\lambda}$$

$$\therefore R_0 = (1.68)^6 \lambda = 1.09 \lambda$$

将 R_0 代入势能公式则:

$$U(R_0) = 2N\varepsilon_0 \left[(12.13) \left(\frac{1}{(1.68)^6} \right)^{12} - (14.45) \left(\frac{1}{(1.68)^6} \right)^6 \right]$$

$$= 2N\varepsilon \left[(12.13) \frac{1}{(1.68)^{12}} - (14.45) \frac{1}{1.68} \right]$$

$$= 2N\varepsilon \left[\frac{12.13 - 14.45 \times 1.68}{(1.68)^{12}} \right] = 2N\varepsilon \frac{12.13 - 24.276}{(1.68)^{12}}$$

$$= -2N\varepsilon \frac{12.146}{2.822} = -2N\varepsilon (4.3) = -(2.15)(4N\varepsilon)$$

第三章

3.1 试由热力学证明固体的两种热容量之差为 $C_p - C_v = V K \alpha^2 T$
 其中 K 为弹性模量, α 为体膨胀系数.

证: 压缩系数 $K_t = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 弹性模量 $K = \frac{1}{K_t}$

体膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)}}$$

$$= T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad \text{雅可比} \quad \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}$$

$$= C_p - T \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T} = C_p + T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T}$$

$$\therefore C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = -T \frac{\alpha^2 V^2}{-V K_t} = V K \alpha^2 T \quad (1)$$

在低温下: $\alpha = -\frac{2\pi^2 k (kT)^3}{15 k^2 V_0} \frac{d}{dP} \left(\frac{V_0}{\bar{u}^3} \right) \quad (2)$

$$\alpha \sim T^3 \quad \bar{u}: \text{平均声速}$$

在高温下: $\alpha = \frac{NC}{V_0 \bar{u}} = \frac{d\bar{u}}{dP} \quad \text{与 } T \text{ 无关} \quad (3)$

随着 P 增加, 固体中原子彼此互相靠近, 即它们振动的振幅 (在同一能级下) 减小, 故 $\frac{d\bar{u}}{dP} > 0 \Rightarrow \alpha > 0$

式(1)中, $\alpha = \alpha(P)$ [见式(3)] $C_p - C_v \ll C$ 这实际上意味着它按 $\frac{kT}{\epsilon_0}$ 的 17 次展开式是从一次项开始的, 但比热本身的展开式是从另次项(常数项)开始的, 由此得出结论: 固体在高温时也有 $C_p - C_v \ll C$

3.2 由晶体的自由能

$$F = U(V) + \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{1}{2} k V_i + k T \ln(1 - e^{-k V_i / kT}) \right\}$$

证明物态方程可写为 $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}_i \frac{d \ln V_i}{d \ln V}$

及 $P = -\frac{dU}{dV} + \gamma \frac{\bar{E}}{V}$ 其中 $\bar{E}_i = \frac{1}{2} k V_i + \frac{k V_i}{e^{k V_i / kT} - 1}$ 是频率

为 V_i 的格波振动能。

$$\frac{d \ln V_i}{d \ln V} = -\gamma \quad \gamma \text{ 与 } V_i \text{ 无关, 称格林乃森常数}$$

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^N \bar{E}_i \quad \text{为晶体热振动能}$$

证明: 见“固体物理”(谢奈德) p116

3.3 证明: $\alpha = \gamma C_v / K_V$ 格林乃森关系

其中 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 热膨胀系数

$K_V = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 压缩系数

$$K = \frac{1}{K_V} = \text{弹性模量} = -V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T \quad (2.11) \text{ P. 16}$$

证: 由题 3 的格林乃森状态方程

$$P = -\frac{dU}{dV} + \gamma \frac{\bar{E}}{V}$$

令 $p=0$ (热膨胀是在不施压力下 $V \sim T$ 变化关系)

$$\text{得 } \frac{dU}{dV} = \gamma \bar{E}$$

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_0 = 0$$

$\Delta V/V$ 较小 将 $\frac{dU}{dV}$ 在 V_0 附近展开

$$\frac{dU}{dV} = \left(\frac{dU}{dV}\right)_0 + \left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0} \Delta V + \dots$$

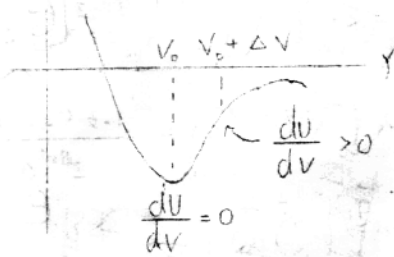
$$\left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0} \Delta V = \gamma \frac{\bar{E}}{V} \text{ 或 } \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\gamma}{V_0 \left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0}} \left(\frac{\bar{E}}{V}\right) \dots (1)$$

$$V_0 \left(\frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0} = K. \text{ 静止晶格的体积模量 } \frac{K}{V_0} = \frac{\gamma \bar{E}}{KV}$$

当 T 变化时, (1) 式右方主要是振动能 \bar{E} 的变化 (1) 对 T 取微商得

$$\text{体热膨胀系数 } \alpha = \frac{\gamma C_V}{KV} \quad (2)$$

体膨胀和热振动成正比, 因此体膨胀系数和 C_V 成正比。



3.4 如果子离开平衡位置 x 后的势能为

$$U(x) = cx^2 - gx^3 + vx^4$$

试证明 此势能为简谐势, 这种非简谐项对热容的贡献, 可

$$\text{近似写为 } C_V = \left(\frac{1}{2}k_B\right) + \left(\frac{1}{4}k_B\right) \left(\frac{v}{c}\right)^2$$

证：利用关系式

$$E = kT \int_0^{\infty} \ln Z / N dZ$$

求E 其中配分函数 $Z = \int_0^{\infty} e^{-E(x)/kT} dx$

先求配分函数

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{Cx^2 + x^4}{kT}} dx$$

保函 (x^2) 在指数上, 将其余 $(Cx^2/kT, x^4/kT)$ 展开: x 很小

$$e^{Cx^2/kT} = 1 + \frac{Cx^2}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{Cx^2}{kT} \right)^2; \quad e^{-x^4/kT} = 1 - \frac{x^4}{kT}$$

代入Z中

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 + \frac{Cx^2}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{Cx^2}{kT} \right)^2 + \dots \right] e^{-x^4/kT} dx$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left[1 + \frac{Cx^2}{kT} + \frac{Cx^4}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{Cx^2}{kT} \right)^2 + \dots \right] e^{-x^4/kT} dx$$

Z中对称函数积分为0, 偶函数 $\int_{-\infty}^{\infty} = 2 \int_0^{\infty}$

$$Z = 2 \int_0^{\infty} \left[1 + \frac{Cx^2}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{Cx^2}{kT} \right)^2 \right] e^{-x^4/kT} dx$$

$$\text{查表 } \int_0^{\infty} x^{2n-1} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_0^{\infty} x^{-2} e^{-x^4/kT} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-Cx^2/kT} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \sqrt{\frac{C}{kT}}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi kT}{C}}$$

$$\frac{1}{kT} \int_0^{\infty} x^2 e^{-Cx^2/kT} dx = \frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi kT}{C}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{C}}$$