

固体物理译丛

——问题和习题解答

(上册)

河北师范大学

一九八四年八月

译者前言

固体物理学是研究固体材料和固体器件的理论基础，国内外综合大学理科、高等工科院校和师范院校理科的许多专业已普遍开设固体物理学课程，以及许多涉及固体物理学各分支学科的研究生课程，在教学过程中，师生普遍感到选择和解答习题是一件比较困难的事，他们迫切需要一部较为完善的固体物理题解作为参考。据此，我们几所院校从事固体物理工作的同志共同翻译了H.J.哥德斯米德主编的《固体物理学习题集》。该书内容广泛，选题典型，难易兼顾，解答详尽，富于启发性，在国际上享有盛誉，被译成多种文字广泛流行，出版十余年来，一再重印，发行量非常大。

原书中的错误或印刷错误、笔误等，凡是我们发现并且确认的都已改正，部分加了译注。

另外，我们还翻译了M.A.奥马尔主编的《初等固体物理学原理与应用》中的问题和习题，供读者参考。

H.J.哥德斯米德主编的《固体物理学习题集》由河北师大，苏州大学，河北大学和山西师院等院校的同志合作翻译。分工如下：第一、十二、十四章：河北师大聂向富；第七、八、九、十、十五和十六章：苏州大学张文彬；第六、十一章：河北大学张素德；第二、四、五章：河北师大唐贵德；第十三章：河北师大张通民；第三章：山西师院张亮。全书由华侨大学王镇皋副教授和苏州大学方兆炷副教授审校。

M.A.奥马尔主编的《初等固体物理学原理与应用》中的问题与习题由河北师大孙慧玲译，由张素德副教授、方兆娃副教授和中国科学院物理所韩宝善助理研究员审校。这一部分中图的编号均以原书中的编号为准，以便做题时查阅原书。

由于时间紧迫，译校者水平有限，不妥之处望广大读者批评指正。

译者

1983.12

序

在一些学院和大学可能只安排了少数大学物理学课程，并不怎么重视固态知识的学习，但这方面内容的讲授往往还是有相当深度的。也有相当多研究生课程涉及固体物理学的各个方面。有一些优秀的教科书可以满足学生学习这类课程的需要，其中有几本还包含许多要求学生完成的习题。然而，更广泛地选择一些习题和解答供从事固体物理学教学的师生之用，看来确是一种实际需要。本书就是为此而编写的，适合于高年级大学生和研究生使用。

本书的多数作者在编写其习题时，均设法提供一些例题，从比较简单的到确实有些难解的，并且在内容上包罗了该学科与其相关分支的一切较为重要的方面。将作者认为较难的习题标以实三角形记了“►”，但这并不是要让大学生们望而生畏。读者最好按顺序解题。

在写作方式方法上我未曾对合作者强求一致，而让他们按可能的最好的方式编写各自的材料。他们完全没有辜负我的信任，对于他们细致而耐心地完成自己的工作，谨致诚挚的谢意。

一般说来，不必每章有专门的引言，基本内容可在任何一部权威著作（如 Kittel 著“Introduction to solid-state physics”）中找到。在必要处将指出更专门的参考书目。或许我应特别指出下述两章，一是 Hurle 博士编写的第二章，它所涉及的内容对于固态科学家是很重要的，但在任何一本普通教科书中，一般均未充分讨论，故读者在解这一章的任何习题之前有必要参考一部专著；另一是 Drabble 博士编写的第四章，他采用了与众不同的方法来描述弹性，在该章中他解释了自己的方法。（下略）

H.J. 哥德斯米德

1968年8月于巴斯(Bath)

一般参考书

以下列出优秀教科书中的几种，可作为学生的基础读本，较浅的排在前面，较高等的则排在末尾：

- A.J.Decker, "Solid State physics", Prentice Hall, 1967 (有中译本).
- J.C.Slater, "Introduction to chemical physics", McGraw Hill, 1939.
- C.Kittel, "Introduction to Solid-state Physics," 3rd Edition, Wiley, 1966 (1976年的第五版有中译本) .
- N.F.Mott and H. Jones, "The Theory of the Properties of Metals and Alloys" .Oxford, 1936 (有中译本) .
- J.M.Ziman, "Principles of the Theory of Solids," Cambridge, 1964 (第二版于1972年出版) .
- S.Raimes, "Wave Mechanics of Electrons in Metals" , North Holland, 1961
- R.E.Peierls, "Quantum Theory of Solids" ,Oxford, 1955.
- C.Kittel, "Quantum Theory of Solids" ,Wiley, 1963.
- F.Seitz and D.Turnbull(Editors), "Solid State Physics, Advances in Research and Applications" ,Academic Press; 一种连续丛书, 1956年开始出版第1卷.

目 录

译者前言

第一部分: 固体物理学习题集
H.J.哥德斯米德主编

题目—解答

原序

1. 结晶学和晶体结构 1—87
R.A.L.SULLIVAN
2. 晶体生长 6—104
D.T.J.HURLE
3. 化学键和晶格能量 7—109
J.L.BREBNER and E.MOOSER
4. 晶体弹性 18—136
J.R.DRABBLE
5. 晶格的热学性质 25—149
J.A.MORRISON, D.M.T.NEWSHAM and R.D.WEIR
6. 晶体中的缺陷 32—167
K.H.G.ASHBEE
7. 介电性 42—195
T.H.BEEFORTH
8. 逆磁性和顺磁性 46—205
A.H.MORRISH
9. 铁磁性, 反铁磁性和亚铁磁性 50—233
A.H.MORRISH
10. 磁共振 57—266
F.T.SQUIRE
11. 金属电子论 63—282
P.M.LEE
12. 能带结构 68—302
P.M.LEE

13. 均匀半导体的性质	71—321
J.P.MCKELVEY	
14. 半导体结	76—360
A.K.JONSCHER	
15. 固体的光学性质	77—373
M.CARDONA	
16. 超导电性	82—397
H.J.GOLDSMID	

第二部分: M.A奥马尔主编《初等固体物理学原理与应用》中的问题与习题

1. 晶体结晶和原子间力	418
2. 晶体中的X射线 中子和电子衍射	421
3. 晶格振动: 热、声和光学性质	425
4. 金属 I: 自由电子模型	430
5. 金属 II: 固体中的能带	434
6. 半导体 I: 理论	438
7. 半导体 II: 器件	444
8. 电介质和固体的	447
9. 磁性和磁共振	454
10. 超导电性	461
11. 冶金学中的课题和固体中的缺陷	465
12. 材料和固态化学	469
附录: 物理常数和单位变换表	471

1

结晶学和晶体结构

R. A. L. SULLIVAN

(Bath University of Technology)

▷ 1.1 证明:

(a) 一个无穷点阵只能有 2, 3, 4 和 6 重类型的旋转对称性;

(b) 外斯晶带定律, 即若 $[uvw]$ 是带轴, (hkl) 是晶带中的一个面, 那么 $hu + kv + lw = 0^+$;(c) 在立方晶系中, 晶向 $[hkl]$ 和晶面 (hkl) 的法线平行;(d) 在立方晶系中, 晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 的法线间夹角 ϕ 由下式给出.

$$\cos \phi = \frac{(h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2)}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

(e) 当使用密勒—布喇菲(Miller-Bravais)指数 $(hkil)$ 时, $h + k + i = 0$.▷ 1.2 正交硫磺晶体的一个面 (hkl) 位于晶带 $[\bar{2}30]$ 和 $[04\bar{1}]$ 的交线上, 并测得:(100) 与 (hkl) 的夹角 = $51^\circ 28'$ (010) 与 (hkl) 的夹角 = $70^\circ 18'$ 若 $b = 12.94 \text{ \AA}$, 确定指数 hkl 、(001) 和 (hkl) 间的夹角以及轴长 a 和 c .▷ 1.3 证明六角密堆积的金属结构中理论的晶轴比 c/a 是 $2\sqrt{6}/3 = 1.633$. 并计算下列角度:(0001) 与 $(10\bar{1}1)$ 的夹角 = α (0001) 与 $(11\bar{2}1)$ 的夹角 = β 以及 $(10\bar{1}1)$ 与 $(01\bar{1}0)$ 的夹角 = γ

▷ 1.4 下列关系式是由欧拉(Euler)作图法导出的, 它涉及到通过三维空间内一点的三个旋转轴的许可组合:

$$\cos c = \frac{\cos(C/2) + \cos(A/2)\cos(B/2)}{\sin(A/2)\sin(B/2)}$$

其中 c 是两旋转轴间的夹角, 它们的摆幅(throws)为 A° 和 B° , 第三个轴的摆幅为 C° . 用这种关系考察旋转轴的组合 432, 532 和 643 是否许可. 对每一可许情况, 指出每一类轴需要多少?

▷ 1.5 带群(Band groups)是一些一维无限, 而另一维是有限延伸的二维条. 许可有一

个镜面沿着条和一些镜面垂直于条,但是只许可沿着条有一个滑移面.二重轴是允许垂直于条的.这样的带群有多少?

▷1.6 计算如图1.6.1所示由正负离子组成的无限平面阵列的马德隆 (Madelung) 常数.取最近邻距离AB作为常数.建议你就围绕一个负参考离子的近中性离子团来考虑,并使结果满足四位有效数字.

如果有 $2N$ 个离子处于平衡态,离子间距为 r_0 ,每个离子带电荷 $\pm q$.算出晶体的总晶格能量 U ,假设离子间有库仑引力,最近邻之间有排斥势能 K/r^n

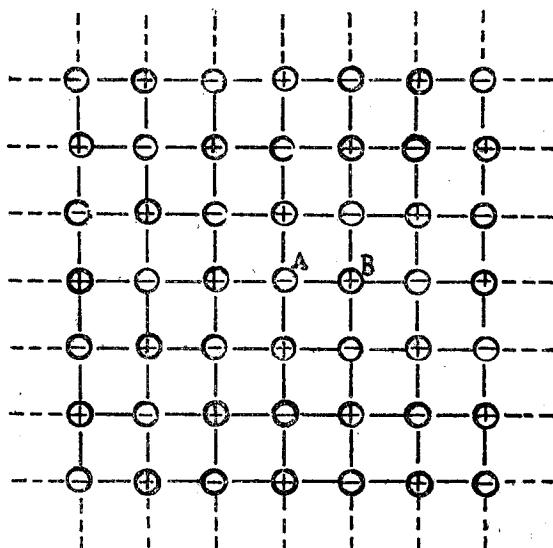


图1.61 正负离子阵列

▷1.7 计算下列硬球配置中的球所占空间的分数:

简立方结构;

体心立方和面心立方结构;

金刚石结构.

在一正四面体的角隅,相接触地放置四个球,这些球占四面体的几分之几?为什么不可能如此稠密地充实空间?

▷1.8 研究三个垂直的二重轴在四个空间群 $P222$, $P222_1$, $P2_12_12$, $P2_12_12_1$ 的每一个中是怎样在空间配置的?

▷1.9 单斜空间群 $P2_1/c$,通过改变晶胞轴的方向,可以表示为 $P2_1/n$.为此必须怎样改变晶胞轴?把以空间群 $P2_1/n$ 指示的面指数($h_2k_2l_2$)变换为适合于空间群 $P2_1/c$ 的面指数($h_1k_1l_1$)的矩阵是什么?同时证明适合 $P2_1/c$ 和 $P2_1/n$ 的系统短缺(systematic absences),可以与此变换一致.

►1.10 已知罗谢耳盐(酒石酸钾钠 $\text{NaKC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)在 24°C 时会经历一次转变,

在此温度以上，它无疑有正交(斜方)空间群 $P2_12_12$ 并且不是铁电体；在此温度以下认为它有单斜空间群 $P2_122$ (注意：‘a’轴是唯一的)，是铁电体。在此转变点，晶胞各边都没有明显的变化。你能找出在 24°C 之上和之下获得的X射线衍射照片有什么不同吗？为了确定铁电性罗谢耳盐的真实空间群可以进一步做些什么工作？

▷1.11 某一空间群内等效的一般位置的坐标为

$$\begin{aligned} & x, y, z, \quad \bar{x}, \bar{y}, z, \quad \bar{x}, y, \frac{1}{2}-z, \quad x, \bar{y}, \frac{1}{2}-z, \\ & \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}, \quad x, y, \bar{z}, \quad x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z, \quad \bar{x}, y, \frac{1}{2}+z, \\ & \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z, \quad \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z, \quad \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}, \quad \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}, \\ & \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z, \quad \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z, \quad \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, z, \quad \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z. \end{aligned}$$

这个空间群的惯用符号是什么，同时预期从一个具有此空间群的晶体反射的X-射线会显示什么样的系统短缺？

►1.12 对于SbTel(点群mmm)已知下列典型X-射线反射具有非零强度：

$$\begin{aligned} & 111, 121, 211, 231, 241, 331, 021, 041, 101, \\ & 301, 501, 110, 120, 130, 210, 220, 230, 200, \\ & 400, 600, 020, 040, 060, 002, 004. \end{aligned}$$

确定空间群并予图示，以对称中心为原点，表示出等效点和对称元素的分布。假设元胞含有四个结构单元，写下原子的诸可能坐标。每个元胞的对称中心总数是什么？

▷1.13 证明：

(a) 面心立方点阵的空间倒易点阵是体心立方点阵；反之亦然；

(b) 面心正交(斜方)点阵C的空间倒易点阵是另一个正交(斜方)点阵C。

▷1.14 在一用铜 $K\alpha$ 辐射($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)取得的立方物质的X-射线粉末相上，在布拉格角 $12.3, 14.1, 20.2, 24.0, 25.1, 29.3, 32.2$ ，和 33.1° 处观测到谱线。给定这些线的指数，确定此点阵是初基的，面心的，还是体心的；并计算晶胞的边长。物质的密度是 8.31g/cm^3 而它的分子量是 312，求一个立方晶胞内的分子数。原子的质量单位可取为 $1.660 \times 10^{-24}\text{g}$ 。

►1.15 拿德拜-谢乐(Debye-Scherrer) X-射线相机，用钼的 $K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$)，对一种粉末状的金属元素拍照。看到起首 6 条线的 θ 值分别是 $7.35, 7.82, 8.33, 10.7, 12.8$ 和 13.9 。求出晶格类型和各线的指数。物质的密度是 1.74g/cm^3 。计算它的原子量。原子的质量单位可取 $1.660 \times 10^{-24}\text{g}$ 。

►1.16 对一种正方单晶物质取X-射线旋转相。X-射线的波长为 $1.542 \text{ \AA}$ ，射线束垂直于旋转轴，即晶体的C轴。镜箱半径为 3cm ，长 10cm 。在零层出现的斑点距直射光束的标记，即

底片中心的距离分别为0.54, 0.75, 1.08, 1.19, 1.52, 1.63, 1.71和1.97cm. 第一层线在零层之上0.66cm处. 标记零层上观察到的那些斑点的指数. 计算晶格参量以及每一个观察层线离零层的距离.

►1.17 (a) 计算用铁的 K_{α} 辐射, 在硫化铁(立方结构, $a = 5.42\text{\AA}$)的X-射线粉末相上, 应该出现的300线的布拉格角 θ . 在实际照片上只有在辐射未经过滤时在这个角度才出现一条线. 如何说明之? (波长: 铁的 K_{α} 为 $1.937\text{\AA}$, K_{β} 为 $1.757\text{\AA}$).

(b) 当在一直径6cm的普通镜箱中取一材料的X-射线粉末相时, 使铜 K_{α} 的双重线分解的布拉格角的最小值是多大? 假设线宽是0.03cm并且为了分辨清楚, 两条线的间距必须两倍于这个线宽(波长: 铜 $K_{\alpha_1} = 1.5405\text{\AA}$, $K_{\alpha_2} = 1.5443\text{\AA}$).

►1.18 32种晶类的每一个都是一种抽象数学群的表示. 群的阶等于相应晶类的极射赤面投影上的等值点的数目. 例如, 类 $2/m$ 表示一个四阶群, 类 $4/m$ 表示一个八阶群. 给每一种表示四阶群的晶类作出群的乘法表(凯莱表)并且确定那些晶类的群是同构的.

►1.19 就面心立方点阵的一些反射线, 确定那些X-射线的反射是系统为零的. 对于金刚石结构, 通过寻找关于 F^2 的简化表示式, 断定在这种情况下观察到那些反射. 金刚石晶格是立方结构, 并且在下列分数坐标处有原子:

$$\begin{aligned} &0, 0, 0, \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \\ &\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}. \end{aligned}$$

►1.20 找出由非晶轴5和8导出的且可称为属于“五角”和“八角”系的对称类.

►1.21 常利用外森伯(Weissenberg)技术同时改变旋转轴的垂直方向与X射线束之间的夹角 μ 来收集由单晶得到的X-射线衍射斑点. 假定毋需收集 $F(hkl)$ 和 $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. 那么, 要探查倒易空间唯一的最大容积并且在一张底片上收集反射线, μ 的值应是多大? 因此被探查到的距倒易空间原点两个单位以内的此唯一半球的部分有多大?

►1.22 作锐钛矿(TiO_2)晶体的迴摆照相时, 取 $[001]$ 作为旋转轴, 使用铜的 K_{α} 辐射($\lambda = 1.54\text{\AA}$), 得到零层和第三层线间的距离是1.70cm. 第二次拍照取 $[111]$ 作为旋转轴, 得到零层和第二层线间的距离是2.10cm. 镜箱半径是3cm.

用平行 $[001]$ 的入射X-射线束取的劳厄相显示出4mm对称性, 而平行 $[100]$ 的射束时, 显示出2mm对称性.

已知沿 $[100]$ 的重复距离是 $3.73\text{\AA}$, 密度是 3.9gcm^{-3} , 确定

- 点阵类型;
- 劳厄(Lave)对称性(同时列出可能的晶类);
- 每个元胞内所含的结构单元数.

(原子量: O, 16; Ti, 48. 氢原子质量: $1.66 \times 10^{-24}\text{g}$)

►1.23 在一直径9cm的镜箱中, 用相同的辐射制备已知属于立方晶系的两种样品A和B的粉末相. X-射线束从胶片中心的一个小孔进入, 由它两端之间的缝隙离去. 样品中的一

种物质是纯的，另一种物质则含有一定量的杂质，这种情况实际上就产生了三条可见的粉末线。下表给出了每一种样品照片上左右对称的两线之间距离的测量值。样品A的单胞尺寸是 $6.576\text{\AA}$ 。

- (a) 指出样品A和B可能的晶格类型。
- (b) 辨别其中一张照片上属于杂质的三条线。
- (c) 求出所用辐射的波长和样品B的单胞尺寸。
- (d) 证明你的解与纯净物质有关的所有线能令人满意地符合，同时给出它们的

指数。

		两条相应线之间的距离						单位: cm
A	25.28	24.60	24.02	23.51	23.04	22.20	21.81	
	21.45	21.10	20.76	20.43	20.11	19.48	19.21	
B	23.94	22.09	20.80	20.62	19.33	18.16	17.06	
	15.99	14.95	13.93	13.50	12.94	11.88	11.20	

2

晶 体 生 长

D. T. JHURLE

(Royal Radar Establishment G.M)

▷2.1 一根长为 L 的棒,起初溶质均匀分布,浓度为 C_0 。一长为 L 的熔区以匀速通过它,溶质的分凝系数为 k_0 。试导出熔区通过棒一次后,描述溶质分布的方程。

试问,对于 $k=0.1$ 的溶质,在棒的最初10个熔区范围内(假设 $L \gg 11l$),平均提纯度是多少?

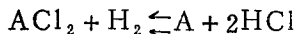
▷2.2 某晶体以速率 v 在含有一种溶质的熔体中生长,这种溶质在熔体中的扩散系数是 D ,质量流分界层度是厚 δ cm。试导出该晶体的有效分布系数与界面分布系数之间的关系。

一熔体含有两种无相互作用溶质,其浓度(原子百分数)分别为0.2和0.1at.%,它们的扩散系数都是 $10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$,而分凝系数分别为0.1和0.3。若给定 $\delta = 10^{-2} \text{cm}$,为使两种溶质在固体中浓度相等,晶体必须以多大的速率从熔体中生长?这个浓度是多大?

▶2.3 一种元素晶体以恒定速率 $4.1 \times 10^{-3} \text{cm s}^{-1}$ 自熔体生长,熔体中含有一种扩散系数为 $10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 、分凝系数为0.4的溶质。熔体中溶质的初始浓度是0.5at.%,溶质/溶剂体系的液相线的斜率是 $4^\circ \text{C}(\text{at.}\%)^{-1}$ 。熔体中存在恒定的温度梯度 $100^\circ \text{C cm}^{-1}$,并有厚度为 10^{-2}cm 的质量扩散分界层。试问熔体凝固百分之几时,开始出现组分过冷区?

▷2.4 A和B两种元素形成一个理想的二元固-液体系。两元素的熔解热分别为 $600 \text{cal g-atom}^{-1}$ 和 $200 \text{cal g-atom}^{-1}$,凝固点分别为1200K和500K。若晶体从富A的熔体中生长,平衡界面温度为1175K,试求熔体的成分以及在此成分时元素B的分凝系数和液相线与固相线的温度间隔。

▶2.5 把衬底放在一个开管式反应器中,工作气压为一个大气压,让某金属A的易挥发氯化物 ACl_2 、 HCl 气和氢的混合气体在衬底上面通过,便可在加热到1000K的衬底上获得气相沉积金属A。所涉及的这个可逆反应为



此反应中焓(enthalpy)和熵(entropy)的改变量 ΔH 和 ΔS (假定它们与温度无关)分别是 $-30 \text{kcal mole}^{-1}$ 和 $-43.8 \text{cal mole}^{-1} \text{deg}^{-1}$;输入混合气体中总的氯原子数与氢原子总数的比是0.1;假定气相混合物具有理想的特性。问: ACl_2 的最低浓度是多少时,A的沉积作用从热力学观点看是可行的?

3

化学键和晶格能量

J. L. BREBNER and E. MOOSER

(Cyanamid European Research Institute Geneva)

▷3.1 离子晶体(ionic crystals)是由带正、负电荷的原子性离子组成的。这些离子是球对称的，且彼此间通过有心力，即库仑力以及一些排斥力而相互作用。后者的起源在经典理论范围内尚得不到解释。所以，在合成物晶体XY（其组分分别带有电荷 $+e$ 和 $-e$ ）中，离子 i 与 j 之间的相互作用能 E_{ij} 包含两项，并可写成

$$E_{ij} = \pm \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n} \quad (3.1.1)$$

式中 r_{ij} 是两个离子间的距离， b 和 n 是经验常数。

若以最近邻距离 r 为单位来量度 r_{ij} ，即

$$r_{ij} = \alpha_{ij} r \quad (3.1.2)$$

并对所有离子 j ($j \neq i$) 求和，便得到离子 i 在所有其它离子的场中的能量 E_i ：

$$E_i = - \frac{Ae^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (3.1.3)$$

此处

$$A = \sum_{j \neq i} (\pm) \alpha_{ij}^{-1} \quad (3.1.4)$$

$$B = b \sum_{j \neq i} \alpha_{ij}^{-n}$$

如果参考离子 i 带负电荷，那么在马德隆常数(Madelung constant) A 的定义[(3.1.4)式]中的正负号分别与正负离子对应。

根据(3.1.3)式求得含 $2N$ 个离子的晶体的总晶格能为

$$U(r) = NE_i = -N \left(\frac{Ae^2}{r} - \frac{B}{r^n} \right) \quad (3.1.5)$$

倘若 N 大得足以使表面效应可以忽略。

在平衡时，离子的最近邻距离 $r = r_0$ ，证明晶格能 $U(r_0)$ 为：

$$U(r_0) = -\frac{NAe^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3.1.6)$$

▷3.2 已知NaCl的压缩系数 (compressibility) $\kappa = 3.3 \times 10^{12} \text{cm}^2 \text{dyne}^{-1}$, 马德隆常数 $A = 1.75$, 最近邻的平衡间距 $r_0 = 2.81 \text{\AA}$.

对这种物质试确定(3.1.5)式中的排斥势的指数 n . 计算时, 把离子电荷的绝对值 e 看成同电子电荷的绝对值相等, $e = 4.8 \times 10^{-10} \text{e.s.u.}$.

提示: 晶体的压缩系数定义为

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} \quad (3.2.1)$$

式中 V 是晶体的体积, p 是压强. 在 0°K

$$dU = -pdV$$

所以

$$\frac{1}{\kappa} = V \frac{d^2 U}{dV^2} \quad (3.2.2)$$

并用 r_0 表示 V .

▷3.3 若离子电荷加倍, 氯化钠晶格(sodium chloride lattice)的最近邻平衡间距 r_0 、压缩系数 κ 和晶格能量 U 将受什么影响?

▷3.4 晶格能量表示式(3.1.5)中排斥项 B/r^n 经常用 $[C \exp(-r/\rho)]$ 代替, 后者较易从理论上验证, 使这两种排斥势产生相同的晶格能量的最近邻平衡间距 $r_0 = r_0(n, \rho)$ 为何?

▷3.5 计算一个由正负离子等间距交替排列的线型链的马德隆常数 A .

▶3.6 计算马德隆常数中遇到的级数是条件收敛的. 因此, 若为了增加收敛速率而重新排列到级数的项可能导致误差.

试证明, 若按上述方式重新排列3.5题中级数的项: 在新级数中, 同号项的次序保持不变, 而遇到一个正项的几率 P 为

$$P = \frac{\exp 2S}{4 + \exp 2S} \quad (3.6.1)$$

则可使级数收敛于任意值 S .

提示: 令 S_n 表示重新排列级数的前 n 项之和, 它包含 k 个正项和 l 个负项, 此处

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{k}{n} = p \quad \text{且} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{l}{n} = 1 - p$$

用和式

$$h_m = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{4} + \cdots + \frac{1}{m} = \ln m + C + r_m \quad (3.6.2)$$

表示 S_n , 其中 $C = 0.577 \cdots$ 是欧拉常数(Euler's constant), 而余数 r_m 将随 m 趋于无穷大而趋于零, 同时便导出方程(3.6.1).

▷3.7 我们可以按照埃佛琴(Evjen)提出的下述方法计算晶体的马德隆常数：把晶体分成中性的离子团——“埃佛琴晶胞”(Evjen cells)，然后将这些晶胞(Call)对参考离子能量的贡献总加起来。用这样的方法分割晶体时，在晶胞表面上的一个离子所带电荷为分数，此分数由这个离子所在处晶胞界面所张整个立体角的部分所决定。因为一个中性离子团的势随距离的下降要比单个离子的势快，故用埃佛琴方法可以得到迅速收敛的级数。

用埃佛琴的方法计算3.5题中线型链的马德隆常数。对这种情形来说方便的埃佛琴晶胞是由一个离子及其两个近邻组成，中心离子带有电荷 $\pm e$ ，近邻离子各带分数的电荷 $\pm \frac{1}{2}e$ 。取 n 个晶胞组成的链的中心为参照离子。试证明，对这些晶胞所求的和将得到马德隆常数近似值 A_n ，它与真正的马德隆常数 A 的偏差 $\delta_n = |A - A_n|$ 将小于 $\frac{1}{n^2}$ 。再证明，对此链上 $2n$ 个离子直接求和(不计参考离子)，得到一个不太精确的值 A_n' ，它与 A 的偏差 $\sigma' = |A - A_n'|$ 小于 $\frac{1}{n}^+$

▷3.8 在图3.8.1中画出了一个适用于NaCl结构的埃佛琴晶胞(见3.7题)。依次计算位于用1、8或27个埃佛琴晶胞组成的NaCl立方体中心处参考离子的能量，进而计算出马德隆常数的近似值。

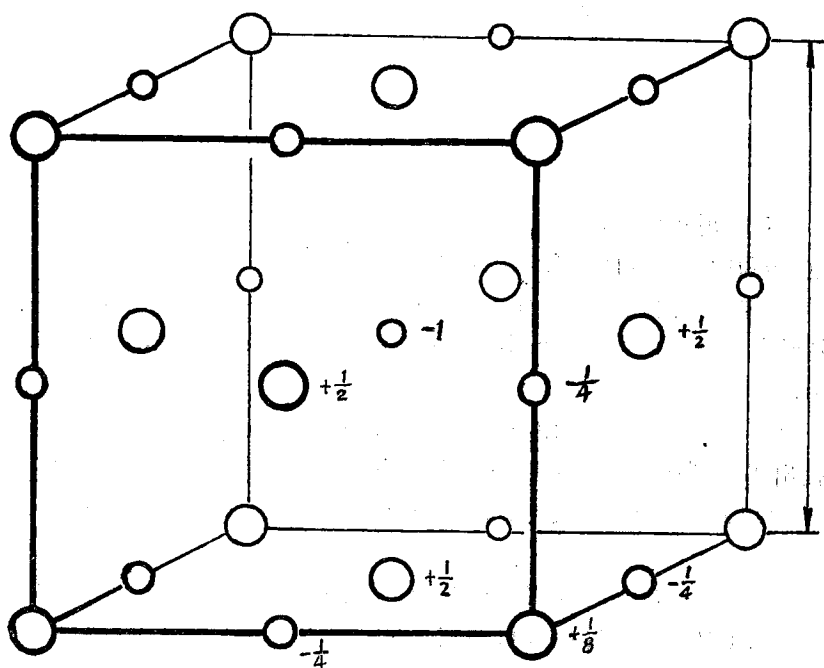


图3.8.1

* 原文如此。实际应为 $2/n$

►3.9 图3.9.1所示的立方体就CsCl结构的埃佛琴晶胞来说,似乎是一种自然的选择.但人们发现包含 $(2n)^3$ 个这种晶胞的CsCl立方体中心处的静电势与包含 $(2n-1)^3$ 个这种晶胞的立方体中心处的静电势相差一个量,它随 n 的增加而收敛于一个有限值 c .发生这种情况的原因是什么? c 的数值是多少?对图3.9.1所示并为尺寸不断增大的立方体所容纳的埃佛琴晶胞求和,如何才能仍然获得马德隆常数的近似值?若考虑立方体包含多到64个埃佛琴晶胞,试求出马德隆常数的近似值.

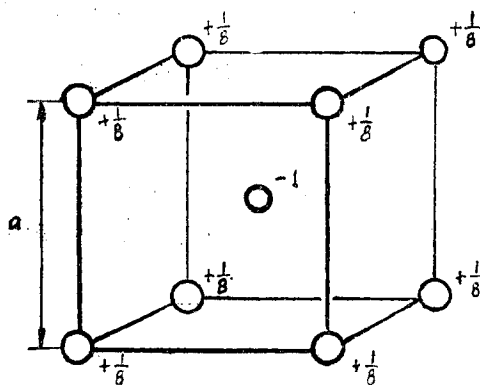


图3.9.1

►3.10 当我们用埃佛琴法求马德隆常数时,若选择诸面并不带有任何净电荷的埃佛琴晶胞则可避免3.9题中所遇到的那种不确定性.

试在CsCl结构中找出包含半个分子的这种埃佛琴晶胞;对分别含有4、32和108个埃佛琴晶胞的同心菱形十二面体(rhombic dodecahedra)中的离子求和,计算CsCl马德隆常数的逐次近似值.

►3.11 为了计算由于晶体的所有其它离子的存在而使某一离子受到的电势 V ,埃瓦尔德(Ewald)提出了得到快速收敛级数的下述方法:

除参考离子 i 以外,在每个离子 j 所在处的点电荷 q_j ,添加一个总电量为 $-q_j$ 的高斯电荷分布

$$\rho_j(r) = -q_j (\eta/\pi)^{3/2} \exp(-\eta r^2) \quad (3.11.1)$$

式中, η 是一个决定高斯分布宽度的可调整参量.

在所有 $j \neq i$ 处的点电荷和高斯电荷分布的贡献:

$$q_i \left[\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{ij}} \int_0^{r_{ij}} \rho(r) dr - \int_{r_{ij}}^{\infty} \frac{\rho(r)}{r} dr \right]$$