固体物理学作业

Charles Luo

2025 年 5 月 12 日

目录

1　第一章习题

习题 1. 在正交直角坐标系中，若矢量 $\mathbf{R}_n = n_1\,\mathbf{i} + n_2\,\mathbf{j} + n_3\,\mathbf{k}$，其中 $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$ 为单位矢量，$n_i\ (i = 1,2,3)$ 为整数。问下列情况属于什么点阵?

(a) 当 n_i 为全奇加全偶时；

(b) 当 n_i 之和为偶数时。

解答.

(a) 据题意，全奇加全偶应是两个布拉维格子的叠加。

若 $n_i\ (i = 1,2,3)$ 全为偶数，可以提取公因子 2 得到 $\mathbf{R}_n = n_1'(2\mathbf{i}) + n_2'(2\mathbf{j}) + n_3'(2\mathbf{k})$，此时 $n_i'\ (i = 1,2,3)$ 为整数，对应简单立方点阵，格矢长度为 2 个单位长度。

同理可得 $n_i\ (i = 1,2,3)$ 全为奇数时也为简单立方点阵，可由全为偶数时点阵沿 $(1,1,1)$ 方向平移移一个单位长度得到。

二者的嵌套为体心立方点阵。

(b) 据题意，$n_1 + n_2 + n_3 = 2k,\ k \in \mathbb{N}$。

不妨取 $k = 1$ 和 $k = 2$ 来猜测，可以得到格点坐标为 $(1,1,0),\cdots,(0,1,1),(2,0,0),\cdots,(0,0,2)$. 为面心立方点阵。

习题 1 的注记.

- (b) 可取 $k_1 = k - n_1, k_2 = k - n_2, k_3 = k - n_1 - n_2$，得到 $\mathbf{R}_n = (k_2 + k_3)\,\mathbf{i} + (k_3 + k_1)\,\mathbf{j} + (k_1 + k_2)\,\mathbf{k}$.

习题 2. 分别证明:

(a) 面心立方（fcc）和体心立方（bcc）点阵的惯用初基元胞三基矢间夹角 θ 相等，对 fcc 为 $60°$ ，对 bcc 为 $109°27'$;

(b) 在金刚石结构中，作任一原子与其四个最近邻原子的连线。证明任意两条线之间夹角 θ 均为 $\arccos\left(-\dfrac{1}{3}\right) = 109°27'$。

解答.

(a) fcc 三个基矢为 $\mathbf{a_1} = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \mathbf{a_2} = \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \mathbf{a_3} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$.

故 $\cos\theta = \dfrac{\mathbf{a_1}\cdot\mathbf{a_2}}{|\mathbf{a_1}|\,|\mathbf{a_2}|} = \dfrac{\mathbf{a_2}\cdot\mathbf{a_3}}{|\mathbf{a_2}|\,|\mathbf{a_3}|} = \dfrac{\mathbf{a_3}\cdot\mathbf{a_1}}{|\mathbf{a_3}|\,|\mathbf{a_1}|} = \dfrac{1}{2}$，即 $\theta = 60°$.

bcc 三个基矢为 $\mathbf{a_1} = \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \mathbf{a_2} = \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \mathbf{a_3} = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$.

故 $\cos\theta = \dfrac{\mathbf{a_1}\cdot\mathbf{a_2}}{|\mathbf{a_1}|\,|\mathbf{a_2}|} = \dfrac{\mathbf{a_2}\cdot\mathbf{a_3}}{|\mathbf{a_2}|\,|\mathbf{a_3}|} = \dfrac{\mathbf{a_3}\cdot\mathbf{a_1}}{|\mathbf{a_3}|\,|\mathbf{a_1}|} = -\dfrac{1}{3}$，即 $\theta = \arccos\left(-\dfrac{1}{3}\right) = 109°27'$.

(b) 金刚石结构中坐标为 $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ 的原子相邻的 4 个原子坐标分别为 $(0,0,0), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right),$ $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$. 邻边 $\mathbf{l_1} = \left(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}\right), \mathbf{l_2} = \left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \mathbf{l_3} = \left(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \mathbf{l_4} = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{4}\right)$.

故 $\cos\theta = \dfrac{\mathbf{l_1}\cdot\mathbf{l_2}}{|\mathbf{l_1}|\,|\mathbf{l_2}|} = \dfrac{\mathbf{l_2}\cdot\mathbf{l_3}}{|\mathbf{l_2}|\,|\mathbf{l_3}|} = \dfrac{\mathbf{l_3}\cdot\mathbf{l_4}}{|\mathbf{l_3}|\,|\mathbf{l_4}|} = \dfrac{\mathbf{l_4}\cdot\mathbf{l_1}}{|\mathbf{l_4}|\,|\mathbf{l_1}|} = -\dfrac{1}{3}$，即 $\theta = \arccos\left(-\dfrac{1}{3}\right) = 109°27'$.

习题 3. 证明在六角晶系中米勒指数为 (hkl) 的晶面族间距为

$$d = \left[\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)\right]^{-\frac{1}{2}}.$$

解答. 米勒指数以单胞的三条棱为坐标系.

正点阵的一族晶面 (hkl) 垂直于倒格矢 $\mathbf{K_h} = h\mathbf{b_1} + k\mathbf{b_2} + l\mathbf{b_3}$，晶面间距 $\dfrac{2\pi}{|\mathbf{K_h}|}$.

在六角晶系中 $\mathbf{a} = (a,0,0), \mathbf{b} = \left(-\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0\right), \mathbf{c} = (0,0,c)$.

求倒点阵基矢：

$$\mathbf{b_1} = 2\pi\frac{\mathbf{a_2}\times\mathbf{a_3}}{\mathbf{a_1}\cdot(\mathbf{a_2}\times\mathbf{a_3})} = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{\sqrt{3}}{3}, 0\right).$$

$$\mathbf{b_2} = 2\pi\frac{\mathbf{a_3}\times\mathbf{a_1}}{\mathbf{a_1}\cdot(\mathbf{a_2}\times\mathbf{a_3})} = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{2\sqrt{3}}{3}, 0\right).$$

$\mathbf{b_3} = 2\pi \dfrac{\mathbf{a_1} \times \mathbf{a_2}}{\mathbf{a_1} \cdot (\mathbf{a_2} \times \mathbf{a_3})} = \dfrac{2\pi}{c}\,(0, 0, 1).$

倒格矢 $\mathbf{K_h} = \left(\dfrac{2\pi}{a} h, \dfrac{2\sqrt{3}\pi}{3a} h + \dfrac{4\sqrt{3}\pi}{3a} k, \dfrac{2\pi}{c} l \right)$, 故 $d = \dfrac{2\pi}{|\mathbf{K_h}|} = \left[\dfrac{4}{3} \left(\dfrac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \dfrac{l^2}{c^2} \right) \right]^{-\frac{1}{2}}.$

习题 4. 证明底心正交点阵的倒点阵仍为底心正交点阵。

解答. 底心正交阵基矢 $\mathbf{a_1} = (a, 0, 0)\,, \mathbf{a_2} = \left(\dfrac{a}{2}, \dfrac{b}{2}, 0 \right), \mathbf{a_3} = (0, 0, c).$

倒点阵基矢：

$\mathbf{b_1} = 2\pi \dfrac{\mathbf{a_2} \times \mathbf{a_3}}{\mathbf{a_1} \cdot (\mathbf{a_2} \times \mathbf{a_3})} = 2\pi \left(\dfrac{1}{a}, -\dfrac{1}{b}, 0 \right).$

$\mathbf{b_2} = 2\pi \dfrac{\mathbf{a_3} \times \mathbf{a_1}}{\mathbf{a_1} \cdot (\mathbf{a_2} \times \mathbf{a_3})} = 2\pi \left(0, \dfrac{2\pi}{b}, 0 \right).$

$\mathbf{b_3} = 2\pi \dfrac{\mathbf{a_1} \times \mathbf{a_2}}{\mathbf{a_1} \cdot (\mathbf{a_2} \times \mathbf{a_3})} = 2\pi \left(0, 0, \dfrac{1}{c} \right).$

倒点阵仍为底心正交阵，底面边长为 $\dfrac{4\pi}{a}$ 和 $\dfrac{4\pi}{b}$，高为 $\dfrac{2\pi}{c}$.

习题 5. 试证明具有四面体对称性的晶体，其介电常量为一标量介电常量：

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha\beta} = \varepsilon_0 \delta_{\alpha\beta}.$$

解答. 根据电动力学有

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\varepsilon}\mathbf{E},\ \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}.$$

四面体对称性包括三个四重反演轴，绕 x,y,z 轴旋转的操作分别记为 $\mathbf{A}_x, \mathbf{A}_y, \mathbf{A}_z$，反演操作记为 $\mathbf{I}$.

$$\mathbf{A}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{A}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{A}_z = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \mathbf{I} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

由题意，应有 $\left(\mathbf{IA}_x\right)\boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{IA}_x\right)^T=\boldsymbol{\varepsilon}$. 即

$$\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&-1\\0&1&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&\varepsilon_{12}&\varepsilon_{13}\\\varepsilon_{21}&\varepsilon_{22}&\varepsilon_{23}\\\varepsilon_{31}&\varepsilon_{32}&\varepsilon_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&0&1\\0&-1&0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}&\varepsilon_{12}&\varepsilon_{13}\\\varepsilon_{21}&\varepsilon_{22}&\varepsilon_{23}\\\varepsilon_{31}&\varepsilon_{32}&\varepsilon_{33}\end{pmatrix}$$

可得 $\varepsilon_{13}=\varepsilon_{12}=0,\varepsilon_{21}=-\varepsilon_{31},\varepsilon_{32}=-\varepsilon_{23},\varepsilon_{22}=\varepsilon_{33}$.

利用 $\left(\mathbf{IA}_y\right)\boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{IA}_y\right)^T=\boldsymbol{\varepsilon}$ 及 $\left(\mathbf{IA}_z\right)\boldsymbol{\varepsilon}\left(\mathbf{IA}_z\right)^T=\boldsymbol{\varepsilon}$ 可知 $\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha\beta}=\varepsilon_0\delta_{\alpha\beta}$.

习题 6. 若 AB_3 的立方结构如图所示，设 A 原子的散射因子为 $f_A(\mathbf{K}_{hkl})$，B 原子的散射因子 $f_B(\mathbf{K}_{hkl})$.

(a) 求其几何结构因子 $F(\mathbf{K}_{hkl})=?$

(b) 找出 (hkl) 衍射面的 X 射线衍射强度分别在什么情况下有

$$I\left(\mathbf{K}_{hkl}\right)\propto\begin{cases}\left|f_A(\mathbf{K}_{hkl})+3f_B(\mathbf{K}_{hkl})\right|^2\\\left|f_A(\mathbf{K}_{hkl})-f_B(\mathbf{K}_{hkl})\right|^2\end{cases}$$

(c) 设 $f_A(\mathbf{K}_{hkl})=f_B(\mathbf{K}_{hkl})$，问衍射面指数中哪些反射消失？试举出五种最简单的。

解答.

(a) 取原子坐标 A $(0,0,0)$, B $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right),\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right),\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$.

$$F(hkl)=\sum_j f_j\mathrm{e}^{-2\pi i(hr_{j1}+kr_{j2}+lr_{j3})}=f_A+f_B\left(\mathrm{e}^{-\pi i(h+k)}+\mathrm{e}^{-\pi i(k+l)}+\mathrm{e}^{-\pi i(h+l)}\right).$$

(b) 当 $(h+k),(h+l),(k+l)$ 均为偶数时, $F(hkl)=f_A+3f_B$, $I\left(\mathbf{K}_{hkl}\right)\propto\left|f_A(\mathbf{K}_{hkl})+3f_B(\mathbf{K}_{hkl})\right|^2$.

当 $(h+k),(h+l),(k+l)$ 两奇一偶时，$F(hkl)=f_A-f_B$, $I\left(\mathbf{K}_{hkl}\right)\propto\left|f_A(\mathbf{K}_{hkl})-f_B(\mathbf{K}_{hkl})\right|^2$.

(c) 消光条件 $F(hkl)=0$，据此可得 $(1,0,0),(0,1,0),(0,0,1),(1,1,0),(1,0,1)$.

习题 7. 在某立方晶系的铜 $\mathbf{K}_\alpha X$ 射线粉末相中，观察到的衍射角 θ_i 有下列关系：

$$\sin\theta_1:\sin\theta_2:\sin\theta_3:\sin\theta_4:\sin\theta_5:\sin\theta_6:\sin\theta_7:\sin\theta_8$$

$$= \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{8} : \sqrt{11} : \sqrt{12} : \sqrt{16} : \sqrt{19} : \sqrt{20}.$$

(a) 试确定对应于这些衍射角的晶面的衍射面指数；

(b) 问该立方晶体时简单立方、面心立方还是体心立方?

解答.

(a) 晶面间距 $d_{hkl} = \dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$，布拉格反射定律 $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$，

可得 $\sin\theta \propto \sqrt{(nh)^2+(nk)^2+(nl)^2}$.

故衍射面指数 $(1,1,1)\,,(2,0,0)\,,(2,2,0)\,,(1,1,3)\,,(2,2,2)\,,(4,0,0)\,,(3,3,1)\,,(4,2,1)$.

(b) 简单立方允许所有 (hkl) 值，没有消光.

体心立方要求 $(h+k+l)$ 为偶数.

面心立方则要求 h,k,l 全奇或全偶.

故该立方晶体是面心立方。

习题 8. X 射线衍射的线宽。

假定一个有限大小的晶体，点阵节点由 $R_l = \sum\limits_{i=1}^{3} l_i\mathbf{a}_i$ 确定，其中 l_i 取整数 $0,1,2,\cdots,N_i-1$，每个结点处有全同的点散射中心。散射振幅可写为

$$u_{\mathbf{k}\to\mathbf{k}'} = c\sum_{l_i=0}^{N_i-1} \mathrm{e}^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\sum\limits_{i=1}^{3} l_i\mathbf{a}_i}.$$

(a) 证明散射强度 $I = |u|^2 = u^*u = c^2\prod\limits_{i=1}^{3}\dfrac{\sin^2\frac{1}{2}N_i\left(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i\right)}{\sin^2\frac{1}{2}\left(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i\right)}$，$\Delta k = k'-k$;

(b) 当 $\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i = 2\pi h_i$（$h_i$ 为整数）时，出现衍射极大值，函数 $\sin^2\frac{1}{2}N_i\left(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i\right)$ 的第一个零点定义了 X 射线衍射的线宽 Δ_i，证明 $\Delta_i = \dfrac{2\pi}{N_i}$;

(c) 对于一个无限大的晶体，$N_i\to\infty$，证明 $I = c^2N^2\delta_{\mathbf{k}'-\mathbf{k},\mathbf{K}_h}$.

解答.

(a) 对散射振幅分析，$u_{\mathbf{k}\to\mathbf{k}'}=c\sum\limits_{l_i=0}^{N_i-1}\mathrm{e}^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\sum\limits_{i=1}^{3}l_i\mathbf{a}_i}=c\sum\limits_{l_i=0}^{N_i-1}\mathrm{e}^{-il_1(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1)}\cdot\mathrm{e}^{-il_2(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2)}\cdot\mathrm{e}^{-il_3(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_3)}$.

写成连乘形式 $u_{\mathbf{k}\to\mathbf{k}'}=c\prod\limits_{i=1}^{3}\sum\limits_{l_i=0}^{N_i-1}\mathrm{e}^{-il_i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}$.

$$\sum_{l_i=0}^{N_i-1}\mathrm{e}^{-il_i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}=\frac{1-\mathrm{e}^{-iN_i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}}{1-\mathrm{e}^{-i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}}=\frac{\mathrm{e}^{-i\frac{1}{2}N_i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}\left(\mathrm{e}^{i\frac{1}{2}N_i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}-\mathrm{e}^{-i\frac{1}{2}N_i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}\right)}{\mathrm{e}^{-i\frac{1}{2}(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}\left(\mathrm{e}^{i\frac{1}{2}(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}-\mathrm{e}^{-i\frac{1}{2}(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}\right)}.$$

由欧拉公式可化简为 $\sum\limits_{l_i=0}^{N_i-1}\mathrm{e}^{-il_i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}=\dfrac{\mathrm{e}^{-i\frac{1}{2}N_i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}\sin\frac{1}{2}N_i\left(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i\right)}{\mathrm{e}^{-i\frac{1}{2}(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)}\sin\frac{1}{2}\left(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i\right)}$.

故 $I=|u|^2=u^*u=c^2\prod\limits_{i=1}^{3}\dfrac{\sin^2\dfrac{1}{2}N_i\left(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i\right)}{\sin^2\dfrac{1}{2}\left(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i\right)}$，$\Delta k=k'-k$.

(b) 函数 $\sin^2\dfrac{1}{2}N_i\left(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i\right)$ 的第一个零点出现在：$\dfrac{1}{2}N_i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i)=\pi\implies\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i=\dfrac{2\pi}{N_i}$.

即 $\Delta_i=\dfrac{2\pi}{N_i}$.

(c) 当 $N_i\to\infty$ 时，每个求和式 $\sum\limits_{l_i=0}^{N_i-1}\mathrm{e}^{(-il_i(\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i))}$ 转换为 δ 函数。因此，散射强度 I 表现为 δ 函数的形式：

$$I=c^2N^2\delta_{\mathbf{k}'-\mathbf{k},\mathbf{K}_h}$$

其中 $\mathbf{K}_h$ 是倒格矢，满足布拉格条件。

习题 8 的注记.

- (c) 不是很理解。

2 第二章习题

习题 9. 导出 NaCl 型离子晶体中排斥势指数的下列关系式：

$$n = 1 + \frac{4\pi\varepsilon_0 \times 18Br_0^4}{\alpha \mathrm{e}^2}\,(\text{SI 单位})$$

其中 r_0 为近邻离子间距，α 为以 r_0 为单位的马德隆常数，B 为体积弹性模量。已知 NaCl 晶体的 $B = 2.4 \times 10^{10}\mathrm{N/m^2}$, $r_0 = 2.81\mathring{A}$，求 NaCl 的 $n =$?

解答. $\alpha = 1.747558$, $\varepsilon = 8.854 \times 10^{-12}$. 代入公式有

$$n = 1 + \frac{4\pi\varepsilon_0 \times 18Br_0^4}{\alpha \mathrm{e}^2} = 1 + \frac{4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \times 18 \times 2.4 \times 10^{10} \times \left(2.81 \times 10^{-10}\right)^4}{1.747588 \times (1.60219 \times 10^{-19})} = 7.78$$

习题 9 的注记. 见书 P63,P64。

设晶体有 N 个元胞，晶体内能 $U = N\left(-\frac{A_1}{r} + \frac{A_n}{r}\right), A_1 = \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0}, A_n = 6b, V = 2Nr^3.$

由平衡位置能量极小有 $\frac{\mathrm{d}U(r)}{\mathrm{d}r} = N\left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} - \frac{6nb}{r^{n+1}}\right) = 0$, 即 $6b = \frac{\alpha e^2 r_0^{n-1}}{4n\pi\varepsilon_0}$.

代回内能公式有 $U = N\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r} + \frac{r_0^{n-1}}{nr^n}\right)$.

体积弹性模量 $B = V\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2}\Big|_{r_0} = \frac{1}{18Nr_0}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2}\Big|_{r_0} = \frac{(n-1)\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 \times 18r_0^4}$.

晶体结合能 $W = -U(r_0) = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{N\alpha e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$.

习题 10. 带 $\pm e$ 电荷的两种离子相间排成一维晶格，设 N 为元胞数，$\frac{A_n}{r_0^n}$ 为排斥势，r_0 为正负离子间距。求证，当 N 很大时有：

(a) 马德隆常数 $\alpha = 2\ln 2$;

(b) 结合能 $W = \frac{Ne^2 2\ln 2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$;

(c) 当压缩晶格时 $r \to r_0(1-\delta)$，且 $\delta \ll 1$，则需做功 $\frac{1}{2}(2Nr_0)B\delta^2$，其中线弹模

$$B = \frac{(n-1)N2\ln 2}{8\pi\varepsilon_0 r_0^2}e^2$$

解答.

(a) 取一个电子分析，其静电势能 $u = 2 \times \left(-\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{\infty}\dfrac{(-)^i}{ir_0}\right)$.

而 $\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty}\dfrac{(-)^{n-1}}{n}x$, 取 $x=1$ 得 $\alpha = 2\ln 2$.

(b) 内能还需考虑排斥势能，在单电子分析上乘元胞数 N。

同习题 9 注记，此时 $\alpha = 2\ln 2$，可得 $W = \dfrac{Ne^2 2\ln 2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\dfrac{1}{n}\right)$.

(c) 将内能函数展开，一次项由于平衡位置能量极小为零，故在 $\delta \to 0$ 时仅需考虑二次项变化。

$U(r) \approx U(r_0) + \dfrac{1}{2}\cdot\dfrac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}r^2}\Big|_{r=r_0}(r-r_0)^2 = \dfrac{\alpha Ne^2(n-1)}{8\pi\varepsilon_0 r_0^3}(r-r_0)^2$.

做功等于内能增量 $W = U(r_0(1-\delta)) - U(r_0) = \dfrac{\alpha Ne^2(n-1)}{8\pi\varepsilon_0 r_0^3}r_0^2\delta^2 = \dfrac{1}{2}(2Nr_0)B\delta^2$.

故 $B = \dfrac{(n-1)\,N2\ln 2}{8\pi\varepsilon_0 r_0^2}e^2$.

习题 11. 量子固体。

在量子固体中，起主导作用的排斥能是原子的零点振动能，考虑晶态 ^{4}He 的一个粗略一维模型，即每个氦原子局限在一段长为 L 的线段上，每段内的基态波函数取为半波长为 L 的自由粒子波函数。

(a) 试求每个粒子的零点振动能；

(b) 推导维持该线段不发生膨胀所需力的表达式；

(c) 在平衡时，动能所引起的膨胀倾向被范德瓦耳斯相互作用所平衡，假定最近邻间的范德瓦耳斯能为 $U(L) = 1.6L^{-6}10^{-79}J$，其中 L 以 m 为单位，求 L 的平衡值。

解答.

(a) 波长 $\lambda = 2L$, 有 $p = \dfrac{h}{\lambda} = \dfrac{h}{2L}$, $T = \dfrac{p^2}{2m} = \dfrac{h^2}{8mL^2}$.

(b) 记 $U(L)$ 为吸引势，总能量 $E(L)=U(L)+T(L)=U(L)+\dfrac{h^2}{8mL^2}$.

平衡位置有 $\dfrac{\mathrm{d}E(L)}{\mathrm{d}L}=\dfrac{\mathrm{d}U(L)}{\mathrm{d}L}-\dfrac{h^2}{4mL^3}=0.$

故不发生膨胀所需力为 $F(L)=-\dfrac{\mathrm{d}U(L)}{\mathrm{d}L}=-\dfrac{h^2}{4mL^3}$.

(c) 平衡位置有 $\dfrac{\mathrm{d}E(L)}{\mathrm{d}L}=\dfrac{\mathrm{d}U(L)}{\mathrm{d}L}-\dfrac{h^2}{4mL^3}=0$，代入 $U(L)=1.6L^{-6}10^{-79}J$ 得

$$L=\left(\frac{4m\times 9.6\times 10^{-79}}{h^2}\right)^{\frac{1}{4}}=\left(\frac{4\times 1.67\times 10^{-27}\times 9.6\times 10^{-79}}{6.626\times 10^{-34}}\right)^{\frac{1}{4}}=4.918\times 10^{-10}\mathrm{m}=4.918\mathring{A}.$$

习题 11 的注记.

- (a) 基态波函数满足一维无限深势阱条件：$\Psi_0(x)=\sqrt{\dfrac{2}{L}}\sin\left(\dfrac{\pi x}{L}\right)$, 动能算符 $\hat{T}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$.

  零点振动能为动能期望值

$$E_T=\langle\Psi_0|\hat{T}|\Psi_0\rangle=\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^L\left|\frac{d\Psi_0}{dx}\right|^2\mathrm{d}x=\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\cdot\frac{1}{L}\int_0^L\sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right)\mathrm{d}x=\frac{\hbar^2\pi^2}{4mL^2}.$$

3 第三章习题

习题 12. 在单原子组成的一维点阵中，假设每个原子所受的作用力左右不同，其力常数如图所示相间变化，且 $\beta_1 > \beta_2$。试证明在这样的系统中，格波仍存在着声频支和光频支，其格波色散关系为

$$\omega^2 = \frac{\beta_1 + \beta_2}{m} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4\beta_1\beta_2 \sin^2 \dfrac{qa}{2}}{(\beta_1 + \beta_2)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}.$$

解答. 和一维双原子链振动类似，一个周期内有两个不同原子，A 原子左侧力常数为 β_1，右侧力常数为 β_2，B 原子左侧力常数为 β_2，右侧力常数为 β_1。

不妨记第 n 个 A 原子的位移为 u_n，第 n 个 B 原子位移为 v_n，写出 A、B 原子的动力学（运动）方程：

$$m\ddot{u}_n = \beta_1(v_{n-1} - u_n) + \beta_2(v_n - u_n)$$

$$m\ddot{v}_n = \beta_1(u_{n+1} - v_n) + \beta_2(u_n - v_n)$$

将格波试探解 $u_n = A\mathrm{e}^{i(qna-\omega t)}$, $v_n = B\mathrm{e}^{i(qna-\omega t)}$ 代入运动方程有

$$-m\omega^2 A = \beta_1(B\mathrm{e}^{-iqa} - A) + \beta_2(B - A)$$

$$-m\omega^2 B = \beta_1(A\mathrm{e}^{iqa} - B) + \beta_2(A - B)$$

写成矩阵形式，有

$$\begin{bmatrix} m\omega^2 - \beta_1 - \beta_2 & \beta_1\mathrm{e}^{-iqa} + \beta_2 \\ \beta_1\mathrm{e}^{iqa} + \beta 2 & m\omega^2 - \beta_1 - \beta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

有解的条件为系数矩阵行列式为零，即

$$\begin{vmatrix} m\omega^2 - \beta_1 - \beta_2 & \beta_1\mathrm{e}^{-iqa} + \beta_2 \\ \beta_1\mathrm{e}^{iqa} + \beta 2 & m\omega^2 - \beta_1 - \beta_2 \end{vmatrix} = 0$$

化简得到

$$\left[m\omega^2 - (\beta_1 + \beta_2)\right]^2 - \left(\beta_1^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos qa + \beta_2^2\right) = 0$$

即

$$\left[m\omega^2 - (\beta_1 + \beta_2)\right]^2 = (\beta_1 + \beta_2)^2 - 4\beta_1\beta_2 \sin^2 \frac{qa}{2}$$

故可得到格波色散关系为

$$\omega^2 = \frac{\beta_1+\beta_2}{m}\left\{1 \pm \left[1 - \frac{4\beta_1\beta_2 \sin^2\dfrac{qa}{2}}{(\beta_1+\beta_2)}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}$$

其中光学支取 + 号，声学支取 − 号。

习题 12 的注记. 得到运动方程前的分析:

$$V(u_n) = \frac{1}{2}(u_n - v_{n-1})^2 + \frac{1}{2}(v_n - u_n)^2$$

$$f(u_n) = -\frac{\partial V(u_n)}{\partial u_n} = \beta_1(v_{n-1} - u_n) + \beta_2(v_n - u_n)$$

声学支、光学支的分析:

- 长波极限 $qa = \pi$ 时，光学支声子的色散关系近似为

$$\omega_+(q) = \sqrt{\frac{2(\beta_1+\beta_2)}{m}}\left[1 - \frac{1}{8}\frac{\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}q^2a^2\right]$$

- 长波极限 $qa = \pi$ 时，声学支声子的色散关系退化为连续介质下的声波

$$\omega_-(q) = \sqrt{\frac{\beta_1\beta_2/(\beta_1+\beta_2)}{2m}}aq = c_s q$$

  声速为

$$c_s = \sqrt{\frac{[\beta_1\beta_2/(beta_1+\beta_2)]a}{2m/a}} = \sqrt{\frac{B}{\rho}}$$

  由此得到线弹性模量 $B = \dfrac{\beta_1\beta_2}{\beta_1+\beta_2}a$，质量密度为 $\rho = \dfrac{2m}{a}$.

习题 13. 具有两维正方点阵的某简单晶格，设原子质量为 m，晶格常量为 a，最近邻原子间相互作用的恢复力常数为 β，假定原子垂直于点阵平面作横振动，试证明此二维系统的格波色散关系为 $m\omega^2 = 2\beta\left[2 - \cos(q_x a) - \cos(q_y a)\right]$.

解答. 取原点处原子 (u) 分析，受到周围四个原子 $(u_{10}, u_{01}, u_{-10}, u_{0-1})$ 的作用，其运动方程为

$$m\ddot{u} = \beta(u_{10} + u_{01} + u_{-10} + u_{0-1} - u)$$

将格波试探解 $u_{mn} = A\mathrm{e}^{iq_x ma + iq_y na - i\omega t}$ 代入运动方程有

$$-m\omega^2 A = \beta(\mathrm{e}^{q_x a} + \mathrm{e}^{q_y a} + \mathrm{e}^{-q_x a} + \mathrm{e}^{-q_y a} - 4)A$$

化简得到

$$m\omega^2 = 2\beta\left[2 - \cos\left(q_x a\right) - \cos\left(q_y a\right)\right]$$

习题 14. 求:

(a) 一维单原子链振动的声子态密度 $\rho(\omega)$，并作图;

(b) 一维双原子链振动的声子态密度 $\rho(\omega)$，并作图;

解答.

(a) 对于一维单原子链振动，由书 P72 可知色散关系为 $\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\left(\frac{1}{2}qa\right)\right|$.

代入约化声子态密度表达式

$$\rho(\omega) = \frac{1}{N}\sum_q \delta\left[\omega - \omega(q)\right] = \frac{a}{2\pi}\int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \mathrm{d}q\,\delta\left[\omega - \omega(q)\right]$$

记 $\omega_m = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$ 有

$$\rho(\omega) = \frac{a}{\pi}\left|\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}\omega(q)}\right|_{\omega} = \frac{2}{\pi}\frac{1}{\sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}}$$

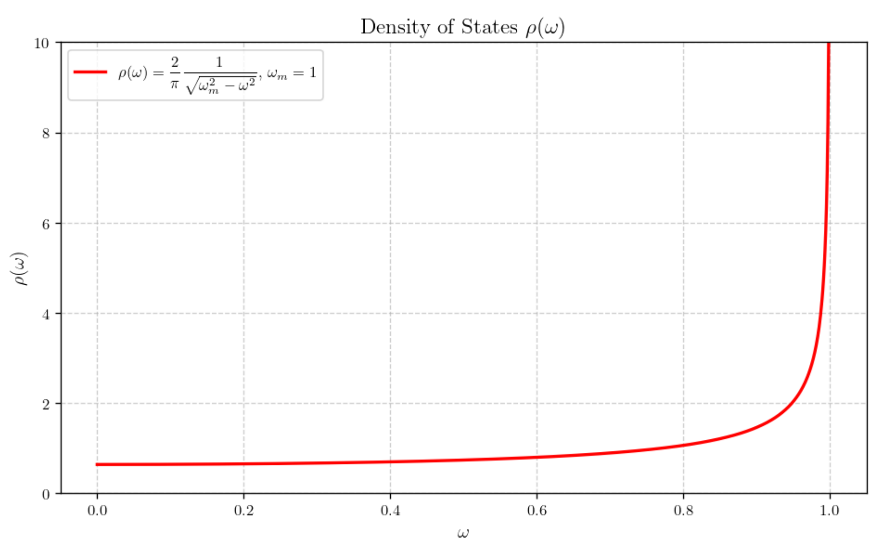

图 1: 一维单原子链振动的声子态密度

(b) 对于一维双原子链振动，由书 P78-79 可知色散关系为

$$\omega_{\pm}^2(q)=\beta\frac{m_2+m_1}{m_2m_1}\left\{1\pm\left[1-\frac{4m_2m_1}{(m_2+m_1)^2}\sin^2\frac{1}{2}qa\right]^{\frac{1}{2}}\right\}$$

为得到声子态密度 $\rho(\omega)=\frac{a}{\pi}\left|\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}\omega(q)}\right|_{\omega}$，不妨记 $\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$，对色散关系两边求导有

$$2\omega\mathrm{d}\omega=\frac{\frac{\beta^2a}{m_1m_2}\sin qa\mathrm{d}q}{\frac{\beta}{\mu}-\omega^2}$$

得到

$$\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}\omega}=\frac{\frac{2m_1m_2}{\beta^2a}\omega\left(\frac{\beta}{\mu}-\omega^2\right)}{\sin qa}$$

由于 $\rho(\omega)$ 是 ω 的函数，应反解色散关系将 $q(\omega)$ 代入上式，

$$\sin qa=\frac{m_1m_2\omega}{2\beta^2}\sqrt{\left(\frac{2\beta}{m_1}-\omega^2\right)\left(\frac{2\beta}{m_2}-\omega^2\right)\left(\frac{2\beta}{\mu}-\omega^2\right)}$$

$$\rho(\omega)=\frac{4}{\pi}\frac{\left|\frac{\beta}{\mu}-\omega^2\right|}{\sqrt{\left(\frac{2\beta}{m_1}-\omega^2\right)\left(\frac{2\beta}{m_2}-\omega^2\right)\left(\frac{2\beta}{\mu}-\omega^2\right)}}$$

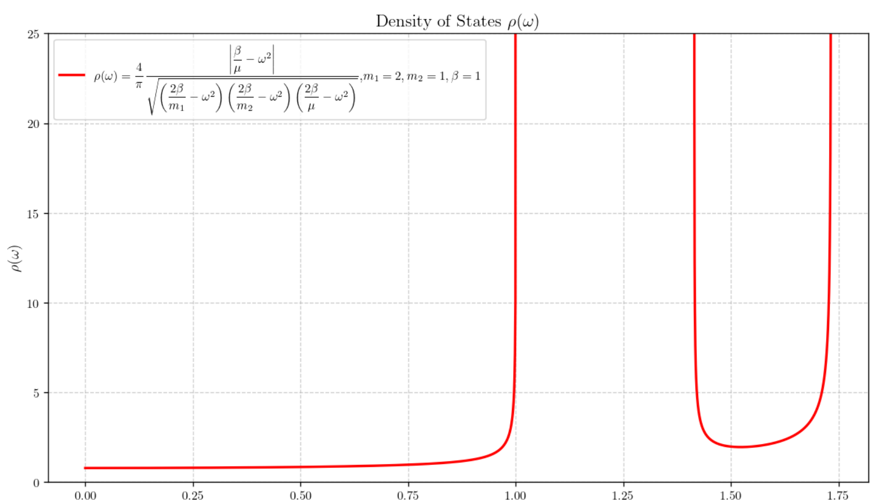

图 2: 一维双原子链振动的声子态密度

习题 15. 设某三维晶体光频支声子的某支色散关系为 $\omega(q)=\omega_0-Aq^2$，试证明其声子态密度为

$$\rho(\omega)=\begin{cases}\dfrac{V}{4\pi^2A^{\frac{3}{2}}}(\omega_0-\omega)^{\frac{1}{2}}, & \omega_{min}<\omega<\omega_0\\ 0, & \omega>\omega_0\\ 0, & \omega<\omega_{min}\end{cases}$$

式中 $\omega_{min}=\omega_0-A\left(\dfrac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$，$N$ 为晶体的元胞数。

解答. 根据三维声子态密度

$$\rho(\omega)=\sum_q\delta[\omega-\omega(q)]=\frac{V}{(2\pi)^3}\int\mathrm{d}^3q\delta[\omega-\omega(q)]=\frac{V}{(2\pi)^3}\iint\frac{\mathrm{d}S_\omega}{|\nabla\omega(q)|}$$

而 $\omega(q)=\omega_0-Aq^2$，等频率面为球面，$\iint\mathrm{d}S_\omega=4\pi q^2$, $\nabla\omega(q)=\dfrac{\mathrm{d}\omega(q)}{\mathrm{d}q}=-2Aq.$

$$\rho(\omega)=\frac{V}{2\pi^2}q^2\frac{1}{2Aq}=\frac{V}{4\pi^2A}q=\frac{V}{4\pi^2A^{\frac{3}{2}}}(\omega_0-\omega)^{\frac{1}{2}}$$

由声子态密度守恒，

$$N=\int_{\omega_{min}}^{\omega_0}\rho(\omega)\mathrm{d}\omega=\frac{V}{4\pi^2A^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{2}{3}\right)(\omega_0-\omega_{min})^{\frac{3}{2}}$$

解得

$$\omega_{min}=\omega_0-A\left(\frac{6\pi^2N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

习题 16. 设 d 维简单晶格中，声子色散关系 $\omega(\mathbf{q})$ 与 q^μ 成正比，试证明

(a) 声子态密度 $\rho=B\omega^{\frac{d}{\mu}-1}$;

(b) 比热容 $C_V=CT^{\frac{d}{\mu}}$。B、C 为常量。

解答.

(a) 设 $\omega(q)=Aq^\mu$，由约化声子态密度定义式有

$$\rho(\omega)=\frac{1}{N}\sum_q\delta[\omega-\omega(q)]=\frac{\Omega}{(2\pi)^d}\int\mathrm{d}^qq\delta[\omega-\omega(q)]\propto q^{d-1}\left|\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}\omega(q)}\right|$$

故有

$$\rho(\omega) \propto \frac{q^{d-1}}{q^{\mu-1}} \propto q^{d-\mu} \propto \omega^{\frac{d}{\mu}-1}$$

即

$$\rho = B\omega^{\frac{d}{\mu}-1}$$

(b) 内能为

$$U = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(K_BT)}-1} B\omega^{\frac{d}{\mu}-1}\mathrm{d}\omega = \frac{B(k_BT)^{\frac{d}{\mu}+1}}{\hbar^{\frac{d}{\mu}}} \int_0^{\omega_D} \frac{(\frac{\hbar\omega}{k_BT})^{\frac{d}{\mu}}\mathrm{d}(\frac{\hbar\omega}{k_BT})}{e^{\hbar\omega/(K_BT)}-1}$$

令 $x = \dfrac{\hbar\omega}{k_BT}$，故当 $T \to 0$ 时，$x \to \infty$，此时积分项近似为常数，故有

$$U \propto T^{\frac{d}{\mu}+1} \Longrightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = CT^{\frac{d}{\mu}}$$

习题 17. 求在一维单原子链中，$\omega > \omega_m$ (截止频率) 声子模式的阻尼系数 α 与 ω 的关系。

解答. 由书 P72 可得一维单原子链色散关系为

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\left(\frac{1}{2}qa\right)\right|$$

截止频率 $\omega_m = 2\sqrt{\dfrac{\beta}{m}}$，显然当 $\omega > \omega_m$ 时，q 应为复数，不妨记 $q = x + iy$，故有

$$\omega(q) = \pm\omega_m \sin\left(\frac{1}{2}ax + i\frac{1}{2}ay\right)$$

由复数正弦公式

$$\sin(x+iy) = \sin x \cdot \cosh y + i\cos x \cdot \sinh y$$

可以得到

$$\omega(q) = \pm\omega_m\left(\sin\frac{1}{2}ax \cdot \cosh\frac{1}{2}ay + i\cos\frac{1}{2}ax \cdot \sinh\frac{1}{2}ay\right)$$

由于 ω 为实数，得到

$$x = \frac{\pi}{a}, \quad \omega = \omega_m \cosh\frac{1}{2}ay$$

代回格波试探解 $u_n = Ae^{i(qna-\omega t)}$ 得到

$$u_n = Ae^{i\left(\frac{\pi}{a}\pm\frac{2}{a}\cosh^{-1}\frac{\omega}{\omega_m}\right)na - i\omega t} = Ae^{in\pi}e^{2n\cosh^{-1}\frac{\omega}{\omega_m}}e^{-i\omega t}$$

指数衰减因子[1] $\alpha = 2\cosh^{-1}\dfrac{\omega}{\omega_m}$.

习题 17 的注记. 复数正弦公式推导:

1. **定义复数正弦函数**

   基于欧拉公式 $\mathrm{e}^{iz} = \cos z + i\sin z$，复数正弦可定义为:

$$\sin z = \frac{\mathrm{e}^{iz} - \mathrm{e}^{-iz}}{2i}$$

   其中 $z = x + iy$（$x, y \in \mathbb{R}$）。

2. **代入复数角度**

   将 $z = x + iy$ 代入并展开指数项:

$$\begin{aligned}\sin(x+iy) &= \frac{\mathrm{e}^{i(x+iy)} - \mathrm{e}^{-i(x+iy)}}{2i} \\ &= \frac{\mathrm{e}^{-y+ix} - \mathrm{e}^{y-ix}}{2i}\end{aligned}$$

3. **分离实部与虚部**

   进一步展开欧拉公式中的三角函数:

$$\mathrm{e}^{-y}(\cos x + i\sin x) = \mathrm{e}^{-y}\cos x + i\mathrm{e}^{-y}\sin x,$$

$$\mathrm{e}^{y}(\cos x - i\sin x) = \mathrm{e}^{y}\cos x - i\mathrm{e}^{y}\sin x.$$

   代入原式后合并同类项:

$$\sin(x+iy) = \frac{(\cos x)(\mathrm{e}^{-y} - \mathrm{e}^{y}) + i(\sin x)(e^{-y} + \mathrm{e}^{y})}{2i}$$

4. **引入双曲函数**

   利用双曲函数的定义 $\cosh y = \dfrac{\mathrm{e}^{y} + \mathrm{e}^{-y}}{2}$ 和 $\sinh y = \dfrac{\mathrm{e}^{y} - \mathrm{e}^{-y}}{2}$，化简得到:

$$\begin{aligned}\sin(x+iy) &= \frac{-2\cos x\sinh y + i(2\sin x\cosh y)}{2i} \\ &= \sin x\cosh y + i\cos x\sinh y\end{aligned}$$

   最终公式为:

$$\boxed{\sin(x+iy) = \sin x\cosh y + i\cos x\sinh y}$$

[1] 只有轻杂质才会在能隙内或带边外产生 $\omega > \omega_m$ 的局域模，可在此基础上进行分析。

习题 18. 格林艾森常数。

(a) 证明频率为 ω 的声子模式的自由能为 $k_BT\ln\left[2\sinh\left(\dfrac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)\right]$;

(b) 如果 Δ 是体积的相对变化量，则晶体的自由能密度可以写为

$$F(\Delta,T)=\frac{1}{2}B\Delta^2+k_BT\sum_q\ln\left\{2\sinh\left[\frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{2k_BT}\right]\right\}$$

其中 B 为体积弹性模量。假定 $\omega(\mathbf{q})$ 与体积关系为 $\dfrac{\mathrm{d}\omega(\mathbf{q})}{\omega(\mathbf{q})}=-\gamma\Delta$，$\gamma$ 为格林艾森常数，且与模 $\mathbf{q}$ 无关。证明当 $B\Delta=\gamma\sum_q\dfrac{1}{2}\hbar\omega(\mathbf{q})\coth\left[\dfrac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{2k_BT}\right]$ 时，F 对 Δ 为极小。利用内能密度的定义，证明 Δ 可近似表达为 $\Delta=\dfrac{\gamma U(T)}{B}$。

(c) 根据德拜模型证明 $\gamma=-\dfrac{\partial\ln\theta_D}{\partial\ln V}$，其中 $\theta_D=\dfrac{\hbar\omega_D}{k_B}$。

解答.

(a) 根据书 P83-84 声子定义可知，晶格振动谐振子能谱为

$$E=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

由书 P107-108 知系统自由能为

$$F^V(T,V)=-k_BT\ln Z^V$$

其中 Z^V 为系统的配分函数

$$Z^V=\sum_n^\infty \mathrm{e}^{-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_BT}}=\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}}{1-\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}}}$$

化简得到

$$Z^V=\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}-\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}}}=\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^{-1}$$

故

$$F^V(T,V)=-k_BT\ln Z^V=k_BT\ln\left[2\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)\right]$$

(b) 体积为 V 的晶体在有限温度下的自由能由零温时的内能 $U_0(V)$ 和有温度下声子激发贡献的自由能两部分组成，其中零温时的内能可以在平衡体积 V_0 处展开

$$U_0(V) = U_0(V_0) + U'(V_0)\delta V + \frac{1}{2}U''(V_0)\delta V^2$$

平衡位置处 $U'(V_0) = 0$，体弹性模量 $B = V_0\left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)$，故内能随体积的变化为

$$U_0(V) = U_0(V_0) + \frac{1}{2}V_0 B\left(\frac{\delta V}{V_0}\right)^2 = V_0\left[\frac{U_0(V_0)}{V_0} + \frac{1}{2}B\Delta^2\right]$$

这样给定温度和单位体积（$V_0 = 1$），亥姆霍兹自由能密度可写为

$$F(\Delta, T) = \frac{1}{2}B\Delta^2 + k_B T\sum_q \ln\left\{2\sinh\left[\frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{2k_B T}\right]\right\}$$

要证明当 $B\Delta = \gamma\sum_q \frac{1}{2}\hbar\omega(\mathbf{q})\coth\left[\dfrac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{2k_B T}\right]$ 时，F 对 Δ 为极小，有

$$\frac{\partial F}{\partial \Delta} = B\Delta + k_B T\sum_{\mathbf{q}}\frac{2\cosh\left[\hbar\omega(\mathbf{q})/2k_B T\right]}{2\sinh\left[\hbar\omega(\mathbf{q})/2k_B T\right]} \times \frac{\hbar}{2k_B T}\frac{\mathrm{d}\omega(\mathbf{q})}{\mathrm{d}\Delta} = 0$$

由于 $\mathrm{d}\Delta = \mathrm{d}V$, $\dfrac{\mathrm{d}\omega(\mathbf{q})}{\omega(\mathbf{q})} = -\gamma\Delta$, 有 $\dfrac{\mathrm{d}\omega(\mathbf{q})}{\mathrm{d}\Delta} = \dfrac{\mathrm{d}\omega(\mathbf{q})}{\mathrm{d}V} = -\gamma\omega(\mathbf{q})$，故

$$B\Delta = \gamma\sum_q \frac{1}{2}\hbar\omega(\mathbf{q})\coth\left[\frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{2k_B T}\right]$$

经检验，$\dfrac{\partial^2 F}{\partial \Delta^2} > 0$，此时确实为自由能极小值。

根据自由能可计算熵

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -k_B\sum_{\mathbf{q}}\ln\left[\left(2\sinh\frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{2k_B T}\right)\right] + \frac{1}{T}\sum_{\mathbf{q}}\frac{1}{2}\hbar\omega(\mathbf{q})\coth\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{2k_B T}\right)$$

内能密度函数

$$U(T, \Delta) = F + TS = \frac{1}{2}\Delta^2 + \sum_{\mathbf{q}}\frac{1}{2}\hbar\omega(\mathbf{q})\coth\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{2k_B T}\right)$$

利用 $B\Delta = \gamma\sum_q \frac{1}{2}\hbar\omega(\mathbf{q})\coth\left[\dfrac{\hbar\omega(\mathbf{q})}{2k_B T}\right]$ 得到

$$U(T, \Delta) = \frac{1}{2}B\Delta^2 + \frac{B\Delta}{\gamma} \approx \frac{B\Delta}{\gamma}$$

故 Δ 可近似表达为 $\Delta = \dfrac{\gamma U(T)}{B}$.

(c) 推广的格林艾森常数表达式为

$$\gamma = \frac{\sum_{\mathbf{q}s} \gamma_{\mathbf{q}s} C_V^{\mathbf{q}s}}{\sum_{\mathbf{q}s} C_V^{\mathbf{q}s}}$$

其中 $\gamma_{\mathbf{q}s} = \frac{\partial \ln \omega_s(\mathbf{q})}{\partial \ln V}$ 是（$\mathbf{q}s$）模式的格林艾森常数，$C_V^{\mathbf{q}s}(T)$ 是（$\mathbf{q}s$）模式的比热容。

德拜模型是单参量的晶格振动模型，ω_D 是计及非谐效应的唯一参量。德拜模型隐含假定 $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_D f_S(\mathbf{q})$，$f_s(\mathbf{q})$ 是与晶体结构有关的函数，非谐效应只包含在 ω_D 中，所以有

$$\gamma = \frac{\sum_{\mathbf{q}s} \gamma_{\mathbf{q}s} C_V^{\mathbf{q}s}}{\sum_{\mathbf{q}s} C_V^{\mathbf{q}s}} = \frac{\sum_{\mathbf{q}s} \gamma_D C_V^{\mathbf{q}s}}{\sum_{\mathbf{q}s} C_V^{\mathbf{q}s}} = \gamma_D$$

其中 $\gamma_D = -\frac{\partial \ln \omega_D}{\ln V} = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V}$，其中 $\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$。