目录

参考资料：**(Kittel 固体物理导论之配套题解)固体物理习题详解_吴代鸣.pdf**

https://www.taodocs.com/p-2468482.html

期末习题 1 的参考答案.jpg

期末习题 2 的参考答案.jpg

期末习题 3 的参考答案.jpg

期末习题 4 的参考答案.jpg

期末习题 5 的参考答案.jpg

294302704@qq.com

晶胞(同时考虑了周期性和对称性后的最小重复单元；具有物理内涵)中有 m 个原胞(体积最小的重复单元；即能描述所有格点的基矢，所构成的平行六面体；不具有物理内涵)，原胞内只含一个格点，一个格点代表一个基元(具有物理内涵；格点可用基元的重心或中心等任何一个代表点表示，但需保证每个格点相对于各对应基元的位置相同，这样格点才具有代表性)，一个基元中包括了许多原子分子或离子。

一.晶格振动

1.一维单原子晶格的振动：(a=$x_i^0-x_{i-1}^0$；质量同、等间距)

第 i 个原子的位置x_i=x_i^0+u_i，第 j 个原子的位置x_j=x_j^0+u_j，于是 i 号原子相对于 j 号原子的位置$x_{ij}=x_i-x_j=(x_i^0+u_i)-(x_j^0+u_j)=(x_i^0-x_j^0)+(u_i-u_j)=x_{ij}^0+u_{ij}$。

任意两个原子间的相互作用势(能)$\phi(x_{ij})=\phi(x_{ij}^0+u_{ij})=\phi(x_{ij}^0)+(\frac{\partial\phi}{\partial x_{ij}})|_{x_{ij}^0}u_{ij}+\frac{1}{2}(\frac{\partial^2\phi}{\partial x_{ij}^2})_0u_{ij}^2+\ldots$($=\phi(x_{ji})=\phi(|x_{ij}|)$)。考虑简谐近似，即略去二阶以上的项，则 $V=\frac{1}{2}\sum_{ij}'\phi(x_{ij})=\frac{1}{2}\sum_{ij}'[\phi(x_{ij}^0)+(\frac{\partial\phi}{\partial x_{ij}})_0u_{ij}+\frac{1}{2}(\frac{\partial^2\phi}{\partial x_{ij}^2})_0u_{ij}^2]=\frac{1}{2}\sum_{ij}'\phi(x_{ij}^0)+\frac{1}{4}\sum_{ij}'(\frac{\partial^2\phi}{\partial x_{ij}^2})_0u_{ij}^2$ $=V_0+\frac{1}{4}\sum_{ij}'\beta_{ij}u_{ij}^2$，其中$V_0=\frac{1}{2}\sum_{ij}'\phi(x_{ij}^0)$、力常数$\beta_{ij}:=(\frac{\partial^2\phi}{\partial x_{ij}^2})_0=\beta_{ji}$。【'表示 i≠j，是国际通用的，但仍可以 i,j=1,2 和 2,1；$\frac{1}{2}$表示对于重复计入 2 次的同一对原子间的势只计算一次；在 i,j 都处在平衡位置处x_i^0,x_j^0时，n+1 对 n 与 n-1 对 n 号的力相等，一对对关于 n 号原子对称的$(\frac{\partial\phi}{\partial x_{ij}})_0$相互抵消，而$u_{ij}$也因随机而对称分布的，因此没有了线性项】

对于第 n 个原子，牛二$M\ddot{u}_n=F_n=-\nabla V_n=-\frac{\partial V_n}{\partial x_n}=-\frac{\partial V_n}{\partial u_n}\frac{\partial u_n}{\partial x_n}=-\frac{\partial V_n}{\partial u_n}(\frac{\partial(x_n^0+u_n)}{\partial u_n})^{-1}=-\frac{\partial V_n}{\partial u_n}=-\frac{\partial V}{\partial u_n}$，代入 $V=V_0+\frac{1}{4}\sum_{ij}'\beta_{ij}u_{ij}^2$，得到$-\frac{\partial V}{\partial u_n}=-\frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial u_n}\sum_{ij}'\beta_{ij}u_{ij}^2=-\frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial u_n}(\sum_{nj}'\beta_{nj}u_{nj}^2+\sum_{in}'\beta_{in}u_{in}^2)=-\frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial u_n}(\sum_{nj}'\beta_{nj}u_{nj}^2+\sum_{ni}'\beta_{ni}u_{ni}^2)=-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u_n}\sum_{i\neq n}\beta_{ni}u_{ni}^2$，现若只考虑最近邻作用，即 i 只取非 n 中的 n-1 和 n+1，则求和只剩两项$-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u_n}(\beta_{n,n-1}u_{n,n-1}^2+\beta_{n,n+1}u_{n,n+1}^2)=-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u_n}[\beta_{n,n-1}(u_n-u_{n-1})^2+\beta_{n,n+1}(u_n-u_{n+1})^2]=-[\beta_{n,n-1}(u_n-u_{n-1})+\beta_{n,n+1}(u_n-u_{n+1})]$，这是个一维振动的普遍结论。对于同原子单原子，相邻间距也相等，$\beta_{n,n-1}=\beta_{n,n+1}=\beta$，于是 $M\ddot{u}_n=\beta(u_{n-1}+u_{n+1}-2u_n)$，此即第 n 个原子的运动方程。【其中$V_n$为所有与 n 号原子有关的势，也可看做 n 号原子在其余原子创造的总外场中的势能】

但发现该方程不适用于第 1、N 号原子，因此 Born-Karman 在 1912 年加上了周期性边界条件/循环边界条件：$u_{N+1}=u_1$。该条件对 bulk 块体材料适用，对薄膜材料不适用，因为后者研究的就是边界(面)上的事情。设方程的解为$u_n=e^{i(kx_n-\omega t)}=e^{i(q\cdot na-\omega t)}$，代入方程即$-\omega^2M=\beta\left(e^{i(-aq)}+e^{i(aq)}-2\right)$，得色散关系：$\omega^2(q)=\frac{2\beta}{M}[1-\cos(qa)]$(开方后取正，$\omega$不像$q$可以取负)。

再代入边界条件，得$e^{i[(N+1)aq]}=e^{i(aq)}$，$e^{i(Naq)}=1$，得到$Naq=2\pi l$，得到格波波矢$q_l=\frac{2\pi l}{Na}=\frac{2\pi l}{L}$($l$=0,1,2…N)，$L=Na$即一维原子链长度。为什么$l$往上只取到 N 呢？因为$\omega^2(q)$中有个 cos(qa)，使得对于$qa=2\pi m$，$\omega^2(q+\frac{2\pi m}{a})=\omega^2(q)$，因此对于qa取$2\pi m\geq 2\pi$的取值，便使得$\omega$开始取重复的值了；因此有效的 $q\leq\frac{2\pi}{a}$，即$\frac{2\pi l}{Na}\leq\frac{2\pi}{a}$，得到$l\leq N$。

画出$\omega-q$图，人们把q轴上$-\frac{\pi}{a}\sim\frac{\pi}{a}$的区间，称为第一布里渊区；既然最小不重复/代表性区域的q取值为$[-\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{a})$，而不是$l$=0,1,2…N 所对应的$[0,\frac{2\pi}{a})$，则$q=\frac{2\pi l}{Na}$中的$l$修正为$l=0,\pm1,\pm2\ldots\pm\frac{N}{2}$。这样做可以使得波矢 q 的物理意义更鲜明：<0 意味着朝着负半轴传播。【该$\omega-q$图也可纵横轴同乘以$\hbar$，以变为$\hbar\omega-\hbar q$图即$\varepsilon-p$图】

因此对于第 n 号原子，l有 N 个意味着其q_l、ω_l也分别有 N 个，每对q_l,ω_l所对应的$e^{i(naq_l-\omega_l t)}$都是第 n 号原子的第l种振动模式，并且由于它的模已经归一化了，因此该格波/该简正模u_l是方程的一个归一化的特解、一个基矢、基本函数族之一(注意：根据数学物理方法，e 指数为虚数时可以成为基矢，它与三角函数族无异；而 e 指数为实数时，不可能构成基本函数族)；因此$u_n=\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}A_l e^{i(naq_l-\omega_l t)}$，其中$l$为$-\frac{N}{2}\leq l\leq\frac{N}{2}$的整数。

可见对于 N 个原子组成的一维单原子线，每个原子的振动模式(u_n)，都有 N 种(总的l的可取数量)。但是格波数量仍然只有 N 个(种)，而不是N^N个。——虽然$e^{i(naq_l-\omega_l t)}$中含有 n，但这只是原子链不同位置处相位不同而已(同一时刻不同地点的位移不同)，它仍然反映的是原子链的整体振动，振动模式由q_l,ω_l完全确定，不同l对应不同波矢和角频率的格波。

晶格振动，是原子的集体行为。每个原子的振动，为u_l这 N 种振动模式的叠加/线性组合。

2.一维双原子晶格的振动：(a=$x_i^0-x_{i-1}^0$；质量不等、等间距；M 表示单个基元质量)

2N 个原子仍然相间地共线。设第 i 对原子中靠左的那个，所对应的振动/偏离平衡位置的位移为u_i(坐标仍为x_i)，靠右的为v_i(坐标为$x_i+\frac{a}{2}$)；则为得到第 n 对原子中靠左的原子(u 类)的运动方程u_n，考察一维单原子处的普适公式：$M\ddot{u}_n=-[\beta_{n,n-1}(u_n-u_{n-1})+\beta_{n,n+1}(u_n-u_{n+1})]$，此时$v_{n-1}$作为$u_{n-1}$出现，$v_n$代替方程中的$u_{n+1}$，于是$M_1\ddot{u}_n=-[\beta_{u_n,v_{n-1}}(u_n-v_{n-1})+\beta_{u_n,v_n}(u_n-v_n)]$，由于 u 类原子左右两边都是 v 类原子，且 u 的平衡位置，距左右相邻俩 v 的间距都是$\frac{a}{2}$，所以 v→u 间力常数应=u←v 间的，因此$\beta_{u_n,v_{n-1}}=\beta_{u_n,v_n}=\beta$。于是得到$M_1\ddot{u}_n=\beta(v_n+v_{n-1}-2u_n)$。

同样的道理，对于v_n有$M_2\ddot{v}_n=-[\beta_{v_n,u_n}(v_n-u_n)+\beta_{v_n,u_{n+1}}(v_n-u_{n+1})]$、$M_2\ddot{v}_n=\beta(u_n+u_{n-1}-2v_n)$。此即得到了 2 个代表的运动方程。而边界条件：$u_{N+1}=u_1$、$v_{N+1}=v_1$。设解为$u_n=Ae^{i(naq-\omega t)}$、$v_n=B'e^{i(naq-\omega t+\frac{1}{2}aq)}=Be^{i(naq-\omega t)}$。

代入方程，得$-A\omega^2 M_1=\beta(B+Be^{i(-aq)}-2A)$、$-B\omega^2 M_2=\beta(A+Ae^{i(-aq)}-2B)$，该方程要有非零解(A,B)，$\begin{cases}\beta[1+e^{i(-aq)}]B+(\omega^2 M_1-2\beta)A=0\\(\omega^2 M_2-2\beta)B+\beta[1+e^{i(-aq)}]A=0\end{cases}$其系数行列式=0，得到色散关系$\omega^2(q)=\frac{\beta}{M_1 M_2}[M_1+M_2\pm\sqrt{M_1^2+M_2^2+2M_1M_2\cos(qa)}]$。【$\omega$开方后仍取正；色散关系有两支，这可从系数行列式对角乘积出现ω^4看出，其解ω^2有两个】

由于边界条件不变，且$\omega^2(q)$仍然是$\cos(qa)$关系，则第一布里渊区中$q_l=\frac{2\pi l}{Na}=\frac{2\pi l}{L}(l=0,\pm1,\pm2\ldots\pm\frac{N}{2})$个数仍为 N 个不变。但对应的$\omega_l$有 2N 个。这是因为同一 q 区间内上下有两支色散关系。上下两支色散关系都是同周期的周期函数，分别对应两段频率(纵坐标)区间，之间存在频率禁区，即不出现共振吸收。

上面一个是光学支，其ω_l^+(+表示“在上面”)与材料的光学性能有关，当外加红外光的频率，匹配其光学支频率区间中的某固有频率ω_l^-与时，材料会共振吸收该 Ti(10^{12})Hz 的波(Ti→G→M→k)，微观情形是外加周期性电磁场驱动相邻两个粒子的相对/相向/反向运动(会产生电偶极矩、及其变化量)，因其对应的非零(A,B)解满足$(\frac{A}{B})_{\omega_+}<0$，其所对应的两种原子的振动$u_n$,$v_n$的系数便反号。

靠下的那个像之前的图案的曲线，叫声学支，它反映的是相邻粒子的同向/整体运动，因其(A,B)解满足$(\frac{A}{B})_{\omega_-}>0$。该声学支在原点附近几乎是线性的，这就很像$\omega\propto q$、$\varepsilon\propto p$的谐振子了，所以也称之为弹性波。

光学支的 N 个(ω_l,q_l)构成ω中的一支ω_+；声学支里的 N 个(ω_l,q_l)构成ω中的第二支ω_-。因而格波数量有 2N 个/种，振动模式u_l,v_l之和有 2N 种。每个原子的振动，为 2N 种振动模式的叠加/线性组合。

3.三维 S 原子晶格的振动：

从上一个例子可知，一维情况下，一个基元中有 2 个原子时，有 2 支ω，格波数量=2N(认为上一个的格点数也只有 N 个)；则一维情况下，一个基元中有 S 个原子时，解出的ω有 S 支(以j表示具体哪一支的序号)，格波u_l^j数=SN；则三维情况下，一个原胞即一个格点即一个基元中，有 S 个原子时，三个方向上每个方向解出的ω均有 S 支(每个基元相当于一个相应格点附近的三维谐振子)，ω共分出 3S 支，格波u_l^j数=3SN。

比如一个 Si 原胞有 $1+4\times\frac{1}{4}$=2 个 Si 原子，这就要画 3S=3×2=6 支ω。

4.一维单原子晶格的振动：(a=$2(x_i^0-x_{i-1}^0)$；质量等、等间距、力常数相间不等)

我们将之前的不等质量的双原子u_i,v_i，替换为等质量的单原子u_{2i-1},u_{2i}，2N 个原子位置不变，a 也不变(数值上 a 没变，但公式变了)。

那么第一个振动方程$M_1\ddot{u}_n=-[\beta_{u_n,v_{n-1}}(u_n-v_{n-1})+\beta_{u_n,v_n}(u_n-v_n)]$被替换为$M\ddot{u}_{2n-1}=-[\beta_{2n-1,2n-2}(u_{2n-1}-u_{2n-2})+\beta_{2n-1,2n}(u_{2n-1}-u_{2n})]$。第二个振动方程$M_2\ddot{v}_n=-[\beta_{v_n,u_n}(v_n-u_n)+\beta_{v_n,u_{n+1}}(v_n-u_{n+1})]$被替换为$M\ddot{u}_{2n}=-[\beta_{2n,2n-1}(u_{2n}-u_{2n-1})+\beta_{2n,2n+1}(u_{2n}-u_{2n+1})]$。

由于原子排列的周期性导致力常数的周期性，有$\beta_{2n-1,2n-2}=\beta_{2n,2n+1}=\beta_1$(次近邻的力常数相同)；而$\beta_{2n-1,2n}=\beta_{2n,2n-1}=\beta_2$用到的是$\beta_{ij}=\beta_{ji}$(力常数的性质)。得到

$$\begin{cases}M\ddot{u}_{2n-1}=-[\beta_1(u_{2n-1}-u_{2n-2})+\beta_2(u_{2n-1}-u_{2n})]=\beta_2u_{2n}+\beta_1u_{2n-2}-(\beta_1+\beta_2)u_{2n-1}\\ M\ddot{u}_{2n}=-[\beta_2(u_{2n}-u_{2n-1})+\beta_1(u_{2n}-u_{2n+1})]=\beta_2u_{2n-1}+\beta_1u_{2n+1}-(\beta_1+\beta_2)u_{2n}\end{cases}$$

，此即两个代表性原子的运动方程。而边界条件：$u_{2N+1}=u_1$、$u_{2N+2}=u_2$。

设解为$u_{2n-1}=A'e^{i[(2n-1)\frac{a}{2}q-\omega t]}=A'e^{i[(2n)\frac{a}{2}q-\omega t-\frac{a}{2}q]}=Ae^{i(naq-\omega t)}$、$u_{2n}=Be^{i[(2n-1)\frac{a}{2}q-\omega t+\frac{1}{2}aq]}=Be^{i(naq-\omega t)}$。代入即有

$$\begin{cases}-A\omega^2M=\beta_2B+\beta_1Be^{i(-aq)}-(\beta_1+\beta_2)A\\ -B\omega^2M=\beta_2A+\beta_1Ae^{i(aq)}-(\beta_1+\beta_2)B\end{cases}$$，整理/合并同类项得

$$\begin{cases}[\beta_2+\beta_1e^{i(-aq)}]B+[\omega^2M-(\beta_1+\beta_2)]A=0\\ [\omega^2M-(\beta_1+\beta_2)]B+[\beta_2+\beta_1e^{i(aq)}]A=0\end{cases}$$，要想之有非零解(A,B)，则其系数行列式=0。

于是即$[\beta_2^2+\beta_1^2+2\beta_1\beta_2\cos(aq)]-[\omega^4M^2+(\beta_1+\beta_2)^2-2(\beta_1+\beta_2)\omega^2M]=-M^2\omega^4+2(\beta_1+\beta_2)M\omega^2+2\beta_1\beta_2[\cos(aq)-1]=0$，。

得到色散关系$\omega^2(q)=\frac{2(\beta_1+\beta_2)M\pm\sqrt{[2(\beta_1+\beta_2)M]^2+4M^22\beta_1\beta_2[\cos(aq)-1]}}{2M^2}=\frac{(\beta_1+\beta_2)\pm\sqrt{[(\beta_1+\beta_2)]^2+2\beta_1\beta_2[\cos(aq)-1]}}{M}$，一方面它$=\frac{(\beta_1+\beta_2)\pm\sqrt{\beta_1^2+\beta_2^2+2\beta_1\beta_2\cos(aq)}}{M}$(表达式一)，另一方面$=\frac{\beta_1+\beta_2}{M}[1\pm\sqrt{\frac{(\beta_1+\beta_2)^2-4\beta_1\beta_2\sin^2(\frac{a}{2}q)}{(\beta_1+\beta_2)^2}}]=\frac{\beta_1+\beta_2}{M}[1\pm\sqrt{1-\frac{4\beta_1\beta_2\sin^2(\frac{a}{2}q)}{(\beta_1+\beta_2)^2}}]$。

由边界条件得$e^{i(2N\frac{a}{2}q)}=1$，仍得$Naq=2\pi l$，得到$q_l=\frac{2\pi l}{(2N)\frac{a}{2}}=\frac{2\pi l}{L}(l=0,1,2...N)$，而$\omega^2(q)$是$\cos(aq)$关系(见表达式一)，则$aq\le2\pi$，有效的 $q\le\frac{2\pi}{a}$，即$\frac{2\pi l}{Na}\le\frac{2\pi}{a}$，得到$l\le N$，于是第一布里渊区中$q_l=\frac{2\pi l}{Na}=\frac{2\pi l}{L}(l=0,\pm1,\pm2...\pm\frac{N}{2})$个数仍为 N 个不变(即使现在原子数变成 2N 个了，但是基元仍是 N 个)。不过由于ω有 2 支，对应的ω_l有 2N 个。

二.简正模

1.一维简正模

考虑体系的 $H=T+V=\frac{1}{2}M\sum_{i=1}^{N}\dot{u}_i^2+V$，而我们之前算过简谐近似下的$V=V_0+\frac{1}{4}\sum_{ij}'\beta_{ij}u_{ij}^2=V_0+\frac{1}{4}\sum_i\sum_{j\neq i}\beta_{ij}u_{ij}^2$，只考虑最近邻作用$=V_0+\frac{1}{4}\sum_i(\beta_{i,i-1}u_{i,i-1}^2+\beta_{i,i+1}u_{i,i+1}^2)=\frac{1}{4}\sum_i(\beta_{i,i-1}u_{i,i-1}^2+\beta_{i+1,i}u_{i+1,i}^2)$，假设每个原子左右力常数相等$\beta_{i,i-1}=\beta_{i,i+1}$

或者说$\beta_{i,i-1}=\beta_{i+1,i}=\beta$，则错位(i 间隔 1 地)合并同类项$u_{i,i-1}^2$和$u_{i+1,i}^2$，得：$V_0+\frac{1}{2}\sum_i(\beta_{i,i-1}u_{i,i-1}^2)=V_0+\frac{1}{2}\beta\sum_i u_{i,i-1}^2$，若令$V_0=0$则$V=\frac{1}{2}\beta\sum_i(u_i-u_{i-1})^2$，但这出来了交叉项$(u_i-u_{i-1})^2$，我们不希望看到它。

于是有以下“套路”：$u_n=\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}A_l e^{i(naq_l-\omega_l t)}=\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sqrt{NM}A_l e^{-i(\omega_l t)}\cdot e^{i(naq_l)}=\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_l\cdot e^{i(naq_l)}$，$Q_l=\sqrt{NM}A_l e^{-i(\omega_l t)}$叫做简正坐标/简正模，相当于$u_n$在以$\frac{1}{\sqrt{NM}}e^{i(naq_l)}$为单位刻度的第$l$个轴上的坐标(如果把$u_n$、$Q_l$理解为矢量的话；事实上由于$Q_l$是基矢，从函数的角度上它们也是相互正交归一的)，它在数值上正比于格波的振幅A_l。这些轴与$u_n=\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}u_l$中以 1 为单位刻度、以$u_l$为坐标/数值的各$l$轴类似，但后者以$u_l$为读数的 N 维空间虽然也是个正交坐标系，但势能部分有交叉项。而前者以Q_l为读数的 N 维空间除了是个正交坐标系外，还能将体系的势能写成各坐标独立的振动之和。下面我们来证明之：

【如果A_l与 n 无关，则它可被包括入$Q_l=\sqrt{NM}A_l e^{-i(\omega_l t)}$，但若$A_{n,l}$与 n 有关，则不能被含入$Q_l$：$Q_l$必须与 n 无关。若真这样，则此时$Q_l=\sqrt{NM}e^{-i(\omega_l t)}$、$u_n=\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_l\cdot A_{n,l}e^{i(naq_l)}$，接下来的一切都得修改。但既然是原子的集体振动，则$A_{n,l}=A_l$，n 所带来的相位上的区别，已经在$e^{i(naq_l-\omega_l t)}$中体现了。所以$A_{n,l}=A_l$。】

Q_l的第一个性质：$Q_l^*=Q_{-l}$

先证明$u_n^*=\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}A_l^* e^{-i(naq_l-\omega_l t)}=\sum_{-l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}A_l e^{i(naq_{-l}+\omega_{-l}t)}=\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}A_{-l}e^{i(naq_l+\omega_l t)}\overset{?}{\rightarrow}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}A_l e^{i(naq_l-\omega_l t)}=u_n$。【除非$A_l e^{-i(\omega_{-l}t)}=A_{-l}e^{i(\omega_{-l}t)}$？话说回来，按理说再怎么也不可能有$u_n^*=u_n$啊！这就要求$-\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}A_l\sin(naq_l-\omega_l t)=\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}A_l\sin(naq_l-\omega_l t)$啊！实部是相等的，但虚部就不行了。或许这里的$u_n^*=u_n$就是指三角函数这种实数作为格波的叠加，而不是 e 的指数形式】

根据$u_n=\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_l\cdot e^{i(naq_l)}$，有$u_n^*=\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_l^*\cdot e^{-i(naq_l)}$。而另一方面$l\rightarrow -l$替换得$u_n=\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{-l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_{-l}\cdot e^{i(naq_{-l})}\xrightarrow{\text{转换为对}l\text{的求和}}\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=\frac{N}{2}}^{-\frac{N}{2}}Q_{-l}\cdot e^{i(naq_{-l})}$
$\xrightarrow{\text{等价于}l\text{的正向求和}}\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_{-l}\cdot e^{i(naq_{-l})}\xrightarrow{q_{-l}=-q_l}\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_{-l}\cdot e^{-i(naq_l)}$，根据$u_n^*=u_n$，可得$Q_l^*=Q_{-l}$。【但这似乎无法通过$Q_l$的定义直接得到：$Q_l^*=\sqrt{NM}A_l^* e^{i(\omega_l t)}\xrightarrow{\omega_{-l}=\omega_l}\sqrt{NM}A_l^* e^{i(\omega_{-l}t)}\overset{?}{\rightarrow}\sqrt{NM}A_{-l}e^{-i(\omega_{-l}t)}=Q_{-l}$，按理说其中振幅$A_l^*$是实数，于是$A_l^*=A_l$，但这样两边的 e 指数仍差个符号，除非$A_l e^{i(\omega_{-l}t)}=A_{-l}e^{-i(\omega_{-l}t)}$，

而这和之前使得$u_n^*=u_n$成立的假设又不一样。所以，我们动用求和来证明它，可能用到了其中 i 的取负，用序号错位的项相等来凑成这个关系】

Q_l的第二个性质：正交归一

(1).正交性：

为了考察$Q_{l'}^*Q_l$，根据性质一，$Q_{l'}^*Q_l=Q_{-l'}Q_l$，于是我们得先进行如下考察：

先考虑$\sum_{n=1}^N u_n\cdot e^{-i(naq_{l'})}=\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{n=1}^N\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_l\cdot e^{ina(q_l-q_{l'})}=$ $\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_l\sum_{n=1}^N e^{ina(q_l-q_{l'})}$，其中$\sum_{n=1}^N e^{ina(q_l-q_{l'})}=\sum_{n=1}^\infty X^n-\sum_{n=N+1}^\infty X^n=\frac{X}{1-X}-\frac{X^{N+1}}{1-X}=\frac{X(1-X^N)}{1-X}=X(1+X+X^2+\cdots+X^{N-1})$(这最后一步不要，因为又回去了= =)，当$q_l=q_{l'}$、X=$e^{ia(q_l-q_{l'})}$=1 时，$\sum$=N；当$q_l\neq q_{l'}$、X≠1 时，$|\sum|=|\frac{1-e^{iNa(q_l-q_{l'})}}{1-e^{ia(q_l-q_{l'})}}|=\sqrt{\frac{\{1-\cos[Na(q_l-q_{l'})]\}^2+\sin^2[Na(q_l-q_{l'})]}{\{1-\cos[a(q_l-q_{l'})]\}^2+\sin^2[a(q_l-q_{l'})]}}\to 0$？？？(第三个中括号对此进行了解释)于是$\sum_{n=1}^N e^{ina(q_l-q_{l'})}=N\delta_{l,l'}$，这个结论很重要，之后的证明常常用到。同样的道理也有$\sum_{l=1}^N e^{iaq_l(n-n')}=N\delta_{n,n'}$。

【$q_l\neq q_{l'}$的另一种解释：$\sum_{n=1}^N\cos[na(q_l-q_{l'})]+i\sum_{n=1}^N\sin[na(q_l-q_{l'})]$，然后利用数学物理方法中一道习题的结论$\sum_{n=1}^N\cos(n\theta)=\frac{1}{2}\{\frac{\sin(n\theta)}{\tan\frac{\theta}{2}}-[1-\cos(n\theta)]\}$、$\sum_{n=1}^N\sin(n\theta)=\frac{1}{2}[\sin(n\theta)+\frac{1-\cos(n\theta)}{\tan\frac{\theta}{2}}]$，其中$\theta=a(q_l-q_{l'})$，因$aq\leq 2\pi$而$|\theta|\leq 2\pi$；但似乎仍然无法得到→0 的结论】

【一个比较好的解释：数物中的复数形式的傅里叶级数，f(x)=$\sum_{k=-\infty}^\infty c_k e^{i\frac{k\pi x}{l}}$，$c_k=\frac{1}{2l}\int_{-l}^{l}f(x)\cdot e^{-i\frac{k\pi x}{l}}\cdot dx$(k=0,±1,±2...)。而对应的复数形式的傅里叶积分为：傅里叶积分 f(x)=$\int_{-\infty}^\infty F(w)e^{iwx}dw$，傅里叶变换$F(w)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty f(\xi)\cdot e^{-iw\xi}\cdot d\xi$。

而由于δ函数的傅里叶变换 C(w)=$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty\delta(\xi)\cdot e^{-iw\xi}\cdot d\xi=\frac{1}{2\pi}e^{-iw0}=\frac{1}{2\pi}$，因此常数$\frac{1}{2\pi}$的傅里叶积分$=\int_{-\infty}^\infty\frac{1}{2\pi}e^{iwx}dw=\frac{1}{2\pi}\lim_{w\to\infty}\frac{e^{iwx}-e^{-iwx}}{ix}=\frac{1}{2\pi}\lim_{w\to\infty}\frac{2i\sin(wx)}{ix}=\lim_{w\to\infty}\frac{1}{\pi}\frac{\sin(wx)}{x}$ $=\delta_1(x)$，因此$\sum_{n=1}^N e^{ina(q_l-q_{l'})}$相当于 c_k=C(w)=1 的傅里叶积分 f(x)=$\sum_{k=-\infty}^\infty 1\cdot e^{i\frac{k\pi x}{l}}=\int_{-\infty}^\infty 1\cdot e^{iwx}dw=2\pi\delta_1(x)$，$a$相当于$\frac{1}{l}$、n 相当于 k、$(q_l-q_{l'})$相当于πx】

【额，走远了，其实根据$q_l=\frac{2\pi l}{Na}$，代入即有$|\sum|=|\frac{1-e^{iNa(q_l-q_{l'})}}{1-e^{ia(q_l-q_{l'})}}|=|\frac{1-e^{i2\pi(l-l')}}{1-e^{i2\pi(l-l')/N}}|=|\frac{1-1}{1-e^{i2\pi(l-l')/N}}|=0$，其中$|(l-l')/N|<1$】

则$\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot e^{-i(naq_{l'})}=\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_l N\delta_{l,l'}=\sqrt{\frac{N}{M}}Q_{l'}$，得到$Q_{l'}=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot e^{-i(naq_{l'})}$，代换$l'\to l$，$Q_l=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot e^{-i(naq_l)}$。它是各个原子位移的求和，各个格波振幅的叠加，反映集体的运动。【同时$Q_l=\sqrt{NM}A_l e^{-i(\omega_l t)}$】

于是$\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot u_n^*=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot \sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'} e^{-i(naq_{l'}-\omega_{l'}t)}=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'} e^{i(\omega_{l'}t)}\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot e^{-i(naq_{l'})}=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'} e^{i(\omega_{l'}t)}\sqrt{\frac{N}{M}}Q_{l'}=\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'} e^{i(\omega_{l'}t)}Q_{l'}=\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'} e^{i(\omega_{l'}t)}\sqrt{NM}A_{l'}e^{-i(\omega_{l'}t)}=\sqrt{NM}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'}^2$，于是$\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot u_n^*=N\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'}^2$。【这里没用$u_n^*=u_n$】

验证一下u_n和Q_l：将$u_n=\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{l'}\cdot e^{i(naq_{l'})}$带进去，$Q_l=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot e^{-i(naq_l)}=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{n=1}^{N}\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{l'}\cdot e^{i(naq_{l'})}\cdot e^{-i(naq_l)}=\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{l'}\cdot e^{ina(q_{l'}-q_l)}=\frac{1}{N}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{l'}\sum_{n=1}^{N} e^{ina(q_{l'}-q_l)}=\frac{1}{N}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{l'}N\delta_{l,l'}=\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{l'}\delta_{l,l'}=Q_l$。或者将$Q_l=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{n'=1}^{N} u_{n'} \cdot e^{-i(n'aq_l)}$代入$u_n=\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_l\cdot e^{i(naq_l)}=\frac{1}{N}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sum_{n'=1}^{N} u_{n'}\cdot e^{-i(n'aq_l)}\cdot e^{i(naq_l)}=\frac{1}{N}\sum_{n'=1}^{N} u_{n'}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} e^{iaq_l(n-n')}=\frac{1}{N}\sum_{n'=1}^{N} u_{n'}N\delta_{n,n'}=u_n$。

(2).正交归一性:

验证正交性：$\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{l'}^* Q_l=\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{-l'}Q_l=\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{-l}Q_l=MN\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'}^2$。也就是说其中的$\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sum_{l\neq l'} Q_{-l'}Q_l=0$?

验证归一化：$\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_l^* Q_l=\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_{-l}Q_l=MN\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'}^2$。

其中用到了:

$Q_l Q_{-l}=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot e^{-i(naq_l)}Q_{-l}=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot e^{i(naq_{-l})}\sqrt{NM}A_l e^{-i(\omega_{-l}t)}=M\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot A_l e^{i(naq_{-l}-\omega_{-l}t)}=M\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot A_l e^{i(naq_{-l}-\omega_{-l}t)}$，则

$\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_l Q_{-l}=M\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot A_l e^{i(naq_{-l}-\omega_{-l}t)}=M\sum_{n=1}^{N} u_n \sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_l e^{i(naq_l-\omega_l t)}=M\sum_{n=1}^{N} u_n u_n=M\sum_{n=1}^{N} u_n u_n^*$。

可见$\sum_{n=1}^{N} u_n \cdot u_n^*=N\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'}^2$、$\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} Q_l Q_{-l}=M\sum_{n=1}^{N} u_n u_n^*=MN\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} A_{l'}^2$。

2.哈密顿量表示

此时 H=T+V=$\frac{1}{2}\mathrm{M}\sum_{n=1}^{N}\dot{u}_n^2+\frac{1}{2}\beta\sum_n u_{n,n-1}^2$，每个原子的$\frac{p_n^2}{2M}$中，真实动量的平方$p_n^2=\mathrm{M}^2\dot{u}_n^2$变为简正动量$\dot{Q}_l$的模的平方$\dot{Q}_l^*\dot{Q}_l$(其实是$\mathrm{M}\dot{u}_n^2$变成了它，差了个 M)，势能$\frac{1}{2}\mathrm{kx}^2=\frac{1}{2}\beta u_{i,i-1}^2=\frac{1}{2}\omega_L^2 Q_l^* Q_l$也变成了简正坐标$Q_l$的模的平方，则看样子该写作$\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{N}\dot{Q}_l^*\dot{Q}_l+\frac{1}{2}\sum_l\omega_L^2 Q_l^* Q_l=\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{N}(\dot{Q}_l^*\dot{Q}_l+\omega_L^2 Q_l^* Q_l)$。

可以如下证明之：$\sum_{n=1}^{N}\dot{u}_n^2=\frac{1}{NM}\sum_{n=1}^{N}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\dot{Q}_l\cdot e^{i(naq_l)}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\dot{Q}_{l'}\cdot e^{i(naq_{l'})}=\frac{1}{NM}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\dot{Q}_l\dot{Q}_{l'}\sum_{n=1}^{N}e^{ina(q_l+q_{l'})}=\frac{1}{NM}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\dot{Q}_l\dot{Q}_{l'}N\delta_{-l,l'}=\frac{1}{M}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\dot{Q}_l\dot{Q}_{-l}=\frac{1}{M}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\dot{Q}_l\dot{Q}_l^*=\frac{1}{M}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}|\dot{Q}_l|^2$。于是 T=$\frac{1}{2}\mathrm{M}\sum_{n=1}^{N}\dot{u}_n^2=\frac{1}{2}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}|\dot{Q}_l|^2$。

$\sum_n u_{n,n-1}^2=\frac{1}{NM}\sum_{n=1}^{N}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_l\cdot e^{i(naq_l)}(1-e^{-i(aq_l)})\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_{l'}\cdot e^{i(naq_{l'})}(1-e^{-i(aq_{l'})})=\frac{1}{M}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sum_{l'=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_l(1-e^{-i(aq_l)})Q_{l'}(1-e^{-i(aq_{l'})})\,\delta_{-l,l'}=\frac{1}{M}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_l(1-e^{-i(aq_l)})Q_{-l}(1-e^{-i(aq_{-l})})=\frac{1}{M}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_lQ_l^*[2-e^{-i(aq_l)}-e^{i(aq_l)}]=\frac{1}{M}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_lQ_l^*2[1-cos(aq_l)]=\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}|Q_l|^2\frac{2}{M}[1-cos(aq_l)]$。于是 V=$\frac{1}{2}\beta\sum_n u_{n,n-1}^2=\frac{1}{2}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}|Q_l|^2\frac{2\beta}{M}[1-cos(aq_l)]=\frac{1}{2}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}|Q_l|^2\omega_l^2$。其中的$\omega_l^2$就是最简单的：一维单原子晶格振动的色散关系$\omega^2(q)=\frac{2\beta}{M}[1-\cos(qa)]$。【$q$是$l$的线性函数($q\propto l$)，而一维时，$\omega$又是$q$的单值函数，因此$\omega$是$l$的单值函数(但一个$l$可对应两个$\omega$，因为$\pm q$对应同一个$\omega$)】

则 H=T+V=$\frac{1}{2}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}|\dot{Q}_l|^2+\frac{1}{2}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}|Q_l|^2\omega_l^2=\frac{1}{2}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}(|\dot{Q}_l|^2+\omega_l^2|Q_l|^2)$。

可见简正模/简正坐标Q_l的个数与l的取值个数相同，只是这里恰好与 n 的取值个数相同罢了；在一维的情况下，如果基元个数 n 总记为 N，则l的数量也总=N。但如果是一维中每个基元 S 原子的情况，则虽然 n,l的总数仍=N，但之后会提到由于ω_l^j有 SN 个(ω的分支序数 j 的取值有 S 个，分别代表不同的格波)，则Q_l^j也应有 SN 个。

也有更简单的判断方法：简正模Q_l的个数，应该与格波u_l的个数相同(∵基基过渡/变换不改变基矢的个数)，因此对于三维 S 原子晶格的振动，格波u_l^j数=简正模Q_l^j数=3SN。

2.声子——简正模/简正坐标Q_l^j的能量量子，是玻色子

由于通过转化为简正坐标Q_l^j，系统的总 H 表示为了：一些列独立线性谐振子的哈密顿量的总和；即通过简正坐标Q_l^j我们把相互耦合的原子振动化成了无相互作用的简

谐振动。因此，我们一旦找出了简正坐标Q_l^j，就可以直接过渡到量子理论，每一简正坐标对应于一个谐振子方程。

而方程解出来每个谐振子Q_l^j的本征能量$\varepsilon_l^j=(\frac{1}{2}+\mathrm{n})\hbar\omega_l^j$，当某角频率为$\omega_l^j$的简正模/简正坐标的振动模式，被激发到量子数为 n 的能级时，我们等效地说该模式(ω_l^j)下有 n 个(角频率为ω_l^j的)声子。这就相当于热统中某个能级ε_l上呆有个g_l个简并的量子态。即这里的ω_l^j对应那里的ε_l，n 对应那里的g_l(之后我们会修正这一观点，ω_l^j对应的是$\varepsilon_s=\varepsilon_l$、n 对应的是$f_s$)。——而之所以$\omega_l^j$对应$\varepsilon_l$，是因为接下来会解释到$\omega_l^j$实际上就对应了$j_{max}\cdot l_{max}$=N·3S 个能级中的特定能级$\varepsilon_l^j=\hbar\omega_l^j$。而且这样也解释了$\varepsilon_l^j=(\frac{1}{2}+\mathrm{n})\hbar\omega_l^j$中的 n 表示的是 n 个声子(并且$\mathrm{n}=n_l^j$也是$l$,$j$的函数)。

每个模式(ω_l^j)都具有各自的零点能$\frac{1}{2}\hbar\omega_l^j$，它不包含在声子能量内。电子(或光子)与晶格振动相互作用，交换能量以$\hbar\omega_l^j$为单元，若电子从晶格获得能量，称为电子吸收一个声子，若电子给晶格能量，称为电子发射声子。

声子不是真实粒子，称为准粒子，它反映的是晶格原子集体运动状态的激发单元。多体系统集体运动的激发单元，常称为元激发。声子是固体中一种典型的元激发。

(1).以上各段中Q_l^j,ω_l^j,n_l^j的由来:

首先，根据$Q_l=\sqrt{NM}A_l e^{-i(\omega_l t)}$，同$l$下对应的$Q_l$与$u_l$共用同一个$\omega_l$，该简正模$Q_l$激发的声子的$\omega$也对应该$\omega_l$；但根据$Q_l=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{n=1}^{N}u_n\cdot e^{-i(naq_l)}$、$u_n=\frac{1}{\sqrt{NM}}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}Q_l\cdot e^{i(naq_l)}$，同$l$下对应的$Q_l$与$u_l$并不共用同一个$q_l$；因此在$q_l$方面二者互相是对方(*$e^{-i(naq_l)}$或$e^{i(naq_l)}$后的)的线性叠加，但在$\omega_l$方面二者找得到配对的。

【所以下面这几段认为声子的种类与ω_l^j绑定，其中的ω_l^j指的是 S 支中第 j 支u_l^j的ω_l^j，由于格波u_l^j的ω_l^j有 3NS 支，因而认为对应声子的种类也有 3NS 支。——但是，实际上决定声子的种类的是简正模Q_l^j的ω_l^j，而简正模的ω_l^j只与同一支(比如都在第j支)上，同一l的u_l^j的ω_l^j相同，因此从看上去声子的ω_l^j也该是 3NS 不变；

但若用Q_l^j的q_l^j来区分/标记/统计声子种类(数)，那么声子数目可能会比 3NS 小点，比如可能有些由 N 个u_l叠加而成的$Q_l=\sqrt{\frac{M}{N}}\sum_{n=1}^{N}u_n\cdot e^{-i(naq_l)}$的$q$值大小相同(同一分支$j$下各个$u_l$的$q_l$是一定不同的，毕竟有公式$q_l=\frac{2\pi l}{Na}$在)，但按理说既然$Q_l$能相互独立，说明每个$Q_l$的$q$值也像$u_l$的$q_l$一样因$l$的不同而互不相同，所以从$Q_l^j$的$q_l^j$的角度，声子数也该是 3NS? ——不不不，这只证明了同一j下的各个u_l^j的q_l^j随l不同而异，但若是同一l下，不同j的u_l^j的q_l^j的公式，应该都是$q_l=\frac{2\pi l}{Na}$，即使 3 个维度的 q 方向不同，它们的数值也是相同的、而且同一维的 S 支的q_l^j应都落在同一个一维维度的布里渊区里。也就是说，无论j取 3S 中哪个分支，$q_l^j=q_l$；因此从这个角度，声子数又只有 N

种。这或许便解释了为什么之后德拜模型中，用 k-space 算出的截止波矢 $q_D=\sqrt[3]{6\pi^2\frac{N}{V}}$，而不是 3NS】

由于声子的种类由ω或者说其所简并于的能级$\hbar\omega$的值所区分，而ω既与q_l有关，又与ω处于哪一分支有关。对于三维 S 原子晶格的振动，ω有 3S 支，格波数=3SN；其中每个维度的ω有 S 支，格波数=SN。虽然这 3S 支里的l的取值都是从$-\frac{N}{2}$~$\frac{N}{2}$(除非每个维度上的基元数不一定都=N，即不是个正方体)，且相同的l所对应的q_l的值也是相同的——但q_l的方向有 x,y,z 三种选择，且即使在同一轴向上，同一q_l在不同的 S 支ω分支中，所对应的$\omega(q_l)=\omega_l$也不同。——所以对于角标取值相同的l和q_l，在不同的ω分支中，对应的物理量的含义也不同。

之前我们用$\omega_$来表示 2 个分支中的声学支，用ω_l^-来表示该声学支中q_l所对应的ω；现在我们用ω_j来表示 3S 个分支中哪个分支，用$\omega_l^j=\omega_j(q_l)$来表示该分支中q_l所对应的ω。而振动模式为$\omega_j(q_l)$的“简并的”声子个数 n 表示成$n_j(q_l)=n_l^j$。【我觉得用$\omega_j(q_l)$、n_l^j这两个更具有物理意义，而不必形式上配对；毕竟与ω直接相关的是q，而与n直接相关的是l；当然关于某一个Q_l^j的具体属性的n，写作$n_j(q_l)$更妙，它更贴近$n(\omega_j,q_l)$，毕竟这就描绘了处于ω_j、q_l的振动模式的声子个数】

于是 H=总能量 E=$\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sum_{j=1}^{3S}(\frac{1}{2}+n_l^j)\hbar\omega_l^j$。其中每个具有振动模式$\omega_l^j$的简正坐标$Q_l^j$的零点能$\frac{1}{2}\hbar\omega_l^j$之和，相当于 H=$\frac{1}{2}\mathrm{M}\sum_{i=1}^{N}\dot{u}_i^2+\mathrm{V}_0+\frac{1}{2}\beta\sum_i u_{i,i-1}^2$中的$\mathrm{V}_0$。

如果不考虑零点能，则 E=$\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sum_{j=1}^{3S}n_l^j\hbar\omega_l^j$。

(2).具有频率ω_l^j的声子有n_l^j个，而在该频率的每个声子的能量都是简并于该能级的，都为$\varepsilon_l^j=\hbar\omega_l^j$。

由于 a.简振模Q_l^j们的势能项已经是互不相关的了，可写成单独的各个Q_l^j的势能项之和，即不考虑零点能的 E=H=$\frac{1}{2}\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}(|\dot{Q}_l|^2+\omega_l^2|Q_l|^2)$；或者说从 b. E=$\sum_{l=1}^{N}\sum_{j=1}^{3S}n_l^j\hbar\omega_l^j$也可看出体系被简化为了一个近独立系统(其特征在于 E=$\sum_i\varepsilon_i$能被写成每个粒子单独的能量之和，而$\varepsilon_i=\varepsilon_i^{动}+\varepsilon_i^{外势}$中$\varepsilon_i^{外势}$不包含相互作用项$\varepsilon_{ij}$)。

因此，根据(李楠的)统计物理，我们不需要用系综理论中的巨正则系综中的量子系综中的玻色系综，来处理该声子系统。——只需要使用处理近独立系统时所用到的量子统计中的玻色统计即可。

而粒子之间没有相互作用，则声子系统相当于理想玻色气体。于是本应使用玻色统计下的理想玻色气体中的相关结论。但进一步地，又由于每个声子的能量形式为$\varepsilon_l^j=\hbar\omega_l^j$，从形式上像光子$\varepsilon=\mathrm{h}v=\hbar\omega$即$\varepsilon=\frac{h}{\lambda}=\mathrm{pc}$一样属于相对论性理想 Bose 气体，化

学势=0；或者说从另一个角度：由于声子数不守恒(可以被电子或光子吸收，体系声子数减少；或被电子或光子发射，体系声子数增加)，则声子的化学势=0，则声子是相对论性气体，又因声子是 Bose 气体，所以现在我们使用相对论性理想 Bose 气体中有关结论来处理声子气体：

①.一种错误的方法：

我们通过先求玻色系统的巨配分函数的对数$\ln\Xi$，并由它导出各量。并且将$\ln\Xi$中的求和$\ln\Xi=-\sum_l g_l\ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})$转变为积分$\ln\Xi=-\int_0^\infty g\cdot D(\varepsilon)\ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon})d\varepsilon$，并且该过程没有考虑零点能。于是：

对于三维相对论性的玻色气体，能量空间中的量子态密度$D(\varepsilon)=\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon}=\frac{d}{d\varepsilon}\frac{\frac{4\pi(\varepsilon/c)^3}{3}}{(\frac{2\pi\hbar}{L})^3}=\frac{d}{d\varepsilon}\frac{\frac{4\pi\varepsilon^3}{3c^3}V}{(2\pi\hbar)^3}=\frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c)^3}\varepsilon^2$，$\ln\Xi=-\int_0^\infty g\cdot D(\varepsilon)\ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon})d\varepsilon=-g\frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c\beta)^3}\int_0^\infty(\beta\varepsilon)^2\ln(1-e^{-\alpha-\beta\varepsilon})d(\beta\varepsilon)=-g\frac{4\pi V}{(2\pi\hbar c\beta)^3}\int_0^\infty x^2\ln(1-e^{-\alpha-x})dx=g\frac{8\pi V}{(2\pi\hbar c\beta)^3}\sum_{n=1}^\infty\frac{e^{-n\alpha}}{n^4}=g\frac{V}{\pi^2(\hbar c\beta)^3}g_4(z)$。【虽然此时$e^\alpha=1$，但仍有$e^{-\alpha-x}<1$。这意味着$\ln(1-e^{-\alpha-x})$仍可作泰勒展开】

其中$\int_0^\infty x^2\ln(1-e^{-\alpha-x})dx=-\int_0^\infty x^2\sum_{n=1}^\infty\frac{(e^{-\alpha-x})^n}{n}dx=-\sum_{n=1}^\infty\frac{e^{-n\alpha}}{n}\int_0^\infty x^2e^{-nx}dx$ $=-\sum_{n=1}^\infty\frac{e^{-n\alpha}}{n^4}\int_0^\infty(nx)^2e^{-nx}d(nx)=-\sum_{n=1}^\infty\frac{e^{-n\alpha}}{n^4}\int_0^\infty t^{3-1}e^{-t}dt=-\sum_{n=1}^\infty\frac{e^{-n\alpha}}{n^4}\Gamma(3)=-\sum_{n=1}^\infty\frac{2e^{-n\alpha}}{n^4}$。

于是，$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Xi=kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\Xi=kT^2\frac{\partial}{\partial T}[g\frac{VT^3}{\pi^2(\hbar c/k)^3}g_4(z)]=3kT\cdot g\frac{V}{\pi^2(\hbar c\beta)^3}g_4(z)$。由于体系的$\mu=0$，于是$z=e^{-\alpha}=e^{\beta\mu}=1$，则以上的$g_4(0)=\zeta(4)=\frac{\pi^4}{90}$。于是 $U=3kT\cdot g\frac{V}{\pi^2(\hbar c\beta)^3}\frac{\pi^4}{90}=g\frac{\pi^2k^4}{30\hbar^3c^3}T^4V$，定容热容$C_V=(\frac{\partial U}{\partial T})_V=\frac{4U}{T}=g\frac{2\pi^2k^4}{15\hbar^3c^3}T^3V$。$g$代表同一个量子态上，因自旋而可多放几个声子。

②.对其进行修正：

上述方法之所以有误，是因为其中的单个声子的能量$\varepsilon=\hbar\omega$被认为可以取到无穷大。然而事实上积分时$\varepsilon_l^j=\hbar\omega_l^j$不能取到$+\infty$，因为声子所在的简正模$Q_l^j$的频率$\omega_l^j$不能是$\infty$(这非常像自由电子气体求 N，其积分上限不是$\infty$而是$\varepsilon_F$一样)。它必须满足以下条件：虽然声子数是不守恒的，但是简正模Q_l^j的数量=3NS 已经是确定了的，并且其中 3S 支的ω_l^j相同(我觉得ω_l^j也有 3NS 支的，但到处都说只有 N 支——量子态的简并度这么高的么，3 个方向上因原子链长度都是 N，倒是可以理解ω的相同，但 S 支的ω都相同这显然不行呀)？那么这相当于量子态数目给定$\sum_{l=0}^{某上限}g_l=\int_0^{\varepsilon_0}D(\varepsilon)=N$，即可以用$\omega_l^j$的数量限制其频率取值上限：

三维的动量空间(p space)中，能量比ε低的 3 维的 p 空间中动量球的体积为 $\frac{4\pi p^3}{3}=\frac{4\pi(\varepsilon/v)^3}{3}=\frac{4\pi(\hbar\omega/v)^3}{3}$(声子是相对论性粒子，ε=pv)，其中的量子态个数 $=\frac{\frac{4\pi(\hbar\omega/v)^3}{3}}{(\frac{2\pi\hbar}{L})^3}=\frac{\frac{4\pi(\omega/v)^3}{3}}{(\frac{2\pi}{L})^3}=\frac{4\pi V}{3(2\pi v)^3}\omega^3=\frac{V}{6\pi^2v^3}\omega^3$=N(我之前认为这里该是 3NS，或者至少是 NS)，得到截止频率$\omega_D=\sqrt[3]{N\frac{6\pi^2v^3}{V}}=\sqrt[3]{6\pi^2\frac{N}{V}}v$。【声子和简正模没有动量一说，按理说该步骤应该在波矢空间(q space)进行：一维的布里渊区中的$q_l=\frac{2\pi l}{Na}=\frac{2\pi l}{L}(l=0,\pm1,\pm2\ldots\pm\frac{N}{2})$，相邻$q_l$的长度为$\frac{2\pi}{L}$，则三维的布里渊区中相邻$q_l$的体积$(\frac{2\pi}{L})^3$，密度$(\frac{L}{2\pi})^3=\frac{V}{(2\pi)^3}$；于是$\frac{\frac{4\pi q^3}{3}}{(\frac{2\pi}{L})^3}=\frac{V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi q^3}{3}=\frac{V}{6\pi^2}q^3$=N，得到$q_D=\sqrt[3]{6\pi^2\frac{N}{V}}$】

由于色散关系$\omega(q)$，也存在q_D。

③.修正后的

根据平衡态时，玻色-爱因斯坦分布(可由巨正则系综理论或孤立系微观状态数取极值导出)$\bar{a}_l=\frac{g_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l}-1}$，对于相对论性玻色气体有$\bar{a}_l=\frac{g_l}{e^{\beta\varepsilon_l}-1}$。$\bar{a}_l$表示$\varepsilon_l$能级上的平均粒子数，$g_l$为简并度。于是每个量子态上的平均粒子数$f_s=\frac{\bar{a}_l}{g_l}=\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l}-1}=\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_s}-1}$。

那么在这里f_s即每个振动模式上的平均声子数$\bar{n}_l^j$，ε_s即单个声子的能量$\varepsilon_l^j=\hbar\omega_l^j$。即有$\bar{n}_l^j=\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l^j}-1}$。

于是 E=$\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\sum_{j=1}^{3S}n_l^j\hbar\omega_l^j=\sum_{q_l=q_{-\frac{N}{2}}}^{q_{\frac{N}{2}}}\sum_{j=1}^{3S}\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l^j}-1}\hbar\omega_j(q_l)=\int_{q_l=0}^{q_D}\frac{V}{(2\pi)^3}[\sum_{j=1}^{3S}\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l^j}-1}\hbar\omega_j(q_l)]dq_l=\frac{V}{(2\pi)^3}\sum_{j=1}^{3S}\int_{q_l=0}^{q_D}\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l^j}-1}\hbar\omega_j(q_l)dq_l$，令其中$\frac{1}{e^{\beta\varepsilon_l^j}-1}\hbar\omega_j(q_l)=\int_0^\infty\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\hbar\omega\cdot\delta[\omega-\omega_j(q_l)]d\omega$，于是原式变为：$\frac{V}{(2\pi)^3}\sum_{j=1}^{3S}\int_{q_l=0}^{q_D}[\int_0^\infty\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\hbar\omega\cdot\delta[\omega-\omega_j(q_l)]d\omega]dq_l$

令其中$\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{q_l=0}^{q_D}\delta[\omega-\omega_j(q_l)]dq_l=D_j(\omega)$，即第 j 支的模密度，则上式变为$\sum_{j=1}^{3S}\int_0^\infty D_j(\omega)\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\hbar\omega\cdot d\omega$。则总的模密度$D(\omega)=\sum_{j=1}^{3S}D_j(\omega)$，则上式进一步变为$\int_0^\infty D(\omega)\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\hbar\omega\cdot d\omega$。其中$D(\omega)d\omega$表示$\omega\sim\omega+d\omega$间有多少种格波。

a.德拜模型

根据$f\cdot\lambda=v$，$\omega=2\pi f=2\pi\frac{v}{\lambda}=vq$，有$\omega=vq$，即德拜模型的色散关系为$\omega(q)=vq$。根据截止频率$\omega_D=\sqrt[3]{6\pi^2\frac{N}{V}}v$，得到截止波矢$q_D=\sqrt[3]{6\pi^2\frac{N}{V}}$。

于是$D_j(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{q_l=0}^{q_D}\delta[\omega-\omega_j(q_l)]dq_l=\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{|q|=0}^{|q_D|}\delta[\omega-vq]d^3q=\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{q=0}^{q_D}\delta[\omega-vq]4\pi q^2dq=\frac{V}{2\pi^2}\frac{1}{v^3}\int_{vq=0}^{vq_D}\delta[\omega-vq](vq)^2d(vq)=\frac{V}{2\pi^2v^3}\omega^2$。这也可以通过之前的$\frac{d}{d\omega}(\frac{V}{6\pi^2v^3}\omega^3)$得到。

于是，$D(\omega)=\sum_{j=1}^{3S}D_j(\omega)=3S\frac{V}{2\pi^2v^3}\omega^2$。那么 $E=\int_0^\infty D(\omega)\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\hbar\omega\cdot d\omega=3S\frac{V}{2\pi^2v^3}\int_0^{\omega_D}\omega^2\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\hbar\omega\cdot d\omega$。其中$\omega_D$可通过之前的得来，也可$=\int_0^{\omega_D}D(\omega)d\omega=3NS$，得到$\omega_D^3S\frac{V}{2\pi^2v^3}=3NS$，得到$\omega_D=\sqrt[3]{6\pi^2\frac{N}{V}}v$。

于是$C_V=(\frac{\partial U}{\partial T})_V=-k\beta^2(\frac{\partial U}{\partial\beta})_V=k\beta^2 3S\frac{V}{2\pi^2v^3}\int_0^{\omega_D}\omega^2\frac{\hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}\hbar\omega\cdot d\omega=k3S\frac{V}{2\pi^2v^3}\int_0^{\omega_D}\frac{(\beta\hbar\omega)^2e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}\omega^2\cdot d\omega=\frac{k3S}{(\beta\hbar)^3}\frac{V}{2\pi^2v^3}\int_0^{\beta\hbar\omega_D}\frac{(\beta\hbar\omega)^4e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}\cdot d(\beta\hbar\omega)=\frac{k3S}{(\beta\hbar)^3}\frac{V}{2\pi^2v^3}\int_0^{\beta\hbar\omega_D}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\cdot dx$。若定义特征温度$\theta_D=\frac{\hbar\omega_D}{k}$则$\beta\hbar\omega_D=\frac{\theta_D}{T}$，于是$C_V=k3S\omega_D^3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\frac{V}{2\pi^2v^3}\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\cdot dx=k3S\cdot 6\pi^2\frac{N}{V}v^3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\frac{V}{2\pi^2v^3}\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\cdot dx=k3S\cdot 3N\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\cdot dx=S\cdot 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\cdot dx$。对于单原子分子，$S=1$。

高温下$\frac{\theta_D}{T}\to 0$，$\frac{e^x}{(e^x-1)^2}\to\frac{1}{x^2}$，$C_V=9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}x^2\cdot dx=3R$。

低温时$\frac{\theta_D}{T}\to\infty$，于是$\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^4e^x}{(e^x-1)^2}\cdot dx\approx\int_0^\infty\frac{x^4}{e^x-1}\cdot dx=\Gamma(5)\zeta(5)=4!\,\zeta(5)$，$C_V=216\zeta(5)R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$，即低温时$C_V\propto\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$。低温与实验符合得较好。

对比这里直接令 T→∞时的热容，其系数$\Gamma(5)\zeta(5)\cdot 9=216\zeta(5)$与先算 T→∞时的 E，再求导所得的热容的系数$4\cdot\Gamma(4)\zeta(4)\cdot 9=\Gamma(5)\zeta(4)\cdot 9=\frac{12\pi^4}{5}$，有些许差异，它们的差异只体现在$\zeta(5)\neq\zeta(4)$上：

若参考 ppt 上的步骤，也可以先求 $E=3S\frac{V}{2\pi^2v^3}\int_0^{\omega_D}\omega^2\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\hbar\omega\cdot d\omega=\frac{1}{\beta(\beta\hbar)^3}3S\frac{V}{2\pi^2v^3}\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{(\beta\hbar\omega)^3}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\cdot d(\beta\hbar\omega)$，对比曾得到的$S\cdot 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3=\frac{k3S}{(\beta\hbar)^3}\frac{V}{2\pi^2v^3}$，有$\frac{1}{\beta(\beta\hbar)^3}3S\frac{V}{2\pi^2v^3}=S\cdot 9RT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$，于是 $E=S\cdot 9RT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{x^3e^x}{(e^x-1)^2}\cdot dx$，这样先求高温下的U，其中$\int_0^\infty\frac{x^3e^x}{(e^x-1)^2}\cdot dx=\Gamma(4)\zeta(4)=3!\frac{\pi^4}{90}=\frac{\pi^4}{15}$，得到高温时 $E=S\cdot 9RT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\frac{\pi^4}{15}=\frac{3\pi^4}{5}RT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$，然后再求偏导有$C_V=(\frac{\partial U}{\partial T})_V=\frac{12\pi^4}{5}R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$，这便是公认的结果。

b.爱因斯坦模型

相比之下，爱因斯坦模型的色散关系就太过简单了：$\omega(q)=\omega_0$。

$D_j(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\int_{q_l=0}^{q_D}\delta[\omega-\omega_j(q_l)]dq_l=\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\delta[\omega-\omega_j(q_l)]=\sum_{l=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}}\delta[\omega-\omega_0]=N\delta[\omega-\omega_0]$。$D(\omega)=\sum_{j=1}^{3S}D_j(\omega)=3SN\delta[\omega-\omega_0]$。

于是 $E=\int_0^\infty D(\omega)\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\hbar\omega\cdot d\omega=S\cdot 3N\int_0^{\omega_D}\delta[\omega-\omega_0]\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\hbar\omega\cdot d\omega=S\cdot 3N\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_0}-1}\hbar\omega_0$。

热容$C_V=(\frac{\partial U}{\partial T})_V=-k\beta^2(\frac{\partial U}{\partial \beta})_V=S\cdot 3k\beta^2 N e^{\beta\hbar\omega_0}\left(\frac{\hbar\omega_0}{e^{\beta\hbar\omega_0}-1}\right)^2=S\cdot 3kN(\beta\hbar\omega_0)^2\frac{e^{\beta\hbar\omega_0}}{(e^{\beta\hbar\omega_0}-1)^2}$，若同样设$\theta_0=\frac{\hbar\omega_0}{k}$则$\beta\hbar\omega_0=\frac{\theta_0}{T}$，则$C_V=S\cdot 3R(\frac{\theta_0}{T})^2\frac{e^{\frac{\theta_0}{T}}}{(e^{\frac{\theta_0}{T}}-1)^2}$。

高温下$\frac{\theta_D}{T}\to 0$，$e^{\frac{\theta_0}{T}}\to 1$、$\frac{(\frac{\theta_0}{T})^2}{(e^{\frac{\theta_0}{T}}-1)^2}\to 1$，符合杜隆-珀替定律$C_V=3R$。

低温时$\frac{\theta_D}{T}\to\infty$，$C_V\to\frac{(\frac{\theta_0}{T})^2}{e^{\frac{\theta_0}{T}}}\to\frac{1}{e^{\frac{\theta_0}{T}}}$，以近似 e 指数方式→0。低温与实验不符。

c.另外，爱因斯坦模型的 E 有另一种得来方式，这跟当年普朗克用经典统计的思想处理简正模并凑出光子的玻色统计的结果——热辐射的普朗克公式(光子是玻色子)类似：

不以声子的能量为最小单位，而是以简正模的能量为最小单位，视其为 3NS 个简正模(谐振子)来组成整个系统。每个能级$\varepsilon_n=n\hbar\omega_0$上只有一个量子态(简并度为 1)，且各个能级上的/每个量子态上的谐振子的振动频率ω相同$=\omega_0$。简振模总数为 3NS 支，对应的能级也有 3NS 个，由于 N 很大，求和时近似取成∞。于是：

经典统计的配分函数 $Z=\sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}=\sum_{n=0}^{3NS}e^{-\beta\varepsilon_n}=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-n\beta\hbar\omega_0}=\frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega_0}}$。于是$U=-(3NS)\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z=(3NS)\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(1-e^{-\beta\hbar\omega_0})=(3NS)\frac{\hbar\omega_0 e^{-\beta\hbar\omega_0}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_0}}=(3NS)\frac{\hbar\omega_0}{e^{\beta\hbar\omega_0}-1}$。后续操作步骤相同，也可得到爱因斯坦模型。

但是该做法是瞎猫碰上死耗子的做法：该做法默认了简正模服从经典统计：根据$g_l=1$，有$a_l=\frac{a_l}{g_l}=e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l}$(这里的$l$就是 n，表能级序数；简正模的化学势和$\alpha$不一定像声子一样=0)。不过也有可能声子服从玻色统计，而声子所对应的简正模们，服从的是经典统计。

期末习题 1：**晶面指数**

答案：**i,j,k→i′,j′,k′**，对应的晶面指数：(100)→(101)；(001)→(011)。

过程(有点长，有普遍性结论出现；题是很简单的，但我想得到通式)：

①.**i,j,k** 坐标系下(hkl)=(101)面在 **i′,j′,k′**坐标系下的米勒指数$(h'k'l')$的标准求法：

(100)晶面的单位法向量为$(\mathbf{i}\quad \mathbf{j}\quad \mathbf{k})\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=\mathbf{i}$，而该晶面与$\mathbf{i}$轴的交点为：$(\mathbf{i}\quad \mathbf{j}\quad \mathbf{k})\begin{pmatrix}a\\0\\0\end{pmatrix}=a\mathbf{i}$，因此可用一个与$\mathbf{i}$垂直的二维矢量$(\mathbf{i}\quad \mathbf{j}\quad \mathbf{k})\begin{pmatrix}0\\y\\z\end{pmatrix}=y\mathbf{j}+z\mathbf{k}$，与$a\mathbf{i}$之和，来用矢量式表示该晶面上所有点：$(\mathbf{i}\quad \mathbf{j}\quad \mathbf{k})\begin{pmatrix}a\\y\\z\end{pmatrix}=a\mathbf{i}+y\mathbf{j}+z\mathbf{k}$。

现考察该晶面与其中一个初基矢 $\mathbf{i}'=\frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{j})$所在的轴线的交点，设该交点在 $\mathbf{i}'$轴上的坐标为 x'。那么联立晶面表达式$a\mathbf{i}+y\mathbf{j}+z\mathbf{k}$与轴线表达式$x'\mathbf{i}'=x'\frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{j})$，即$a\mathbf{i}+y\mathbf{j}+z\mathbf{k}=x'\frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{j})$，得到$\begin{pmatrix}a\\y\\z\end{pmatrix}=x'\begin{pmatrix}\frac{a}{2}\\\frac{a}{2}\\0\end{pmatrix}$，解得$x'=2$、$y=x'\cdot\frac{a}{2}=a$、$z=0$。因此，该(100)晶面在 $\mathbf{i}'$所在轴线上的截距$=x'=2$。

同理，对于 $\mathbf{k}'=\frac{a}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{i})=(\mathbf{i}\quad \mathbf{j}\quad \mathbf{k})\frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$，联立$(\mathbf{i}\quad \mathbf{j}\quad \mathbf{k})\begin{pmatrix}a\\y\\z\end{pmatrix}=z'\mathbf{k}'=(\mathbf{i}\quad \mathbf{j}\quad \mathbf{k})z'\frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$，得$\begin{pmatrix}a\\y\\z\end{pmatrix}=z'\frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$，解得$z'=2$，$y=0$，$z=z'\frac{a}{2}=a$。于是该(100)晶面在$\mathbf{k}'$轴上的截距$=z'=2$。

而对于 $\mathbf{j}'=\frac{a}{2}(\mathbf{j}+\mathbf{k})=(\mathbf{i}\quad \mathbf{j}\quad \mathbf{k})\frac{a}{2}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$，$(\mathbf{i}\quad \mathbf{j}\quad \mathbf{k})\begin{pmatrix}a\\y\\z\end{pmatrix}=y'\mathbf{j}'=(\mathbf{i}\quad \mathbf{j}\quad \mathbf{k})y'\frac{a}{2}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$所得的$\begin{pmatrix}a\\y\\z\end{pmatrix}=y'\frac{a}{2}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$，解为$y'=\infty$、$y=\infty$、$z=\infty$。因此该(100)晶面在 $\mathbf{j}'$轴上的截距$=y'=\infty$。

【这一点也可直接通过 $\mathbf{j}'\perp\mathbf{i}$看出来】

那么(100)晶面在 $\mathbf{i}',\mathbf{j}',\mathbf{k}'$坐标系下的晶面指数为$(2,\infty,2)\times(\frac{1}{2}\,\frac{1}{\infty}\,\frac{1}{2})=(2,2)\times(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2})=2\times(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2})=(101)$，即密勒指数=(101)。

【其中$(2,\infty,2)$为求三者的最小公倍数；由于$(2,\infty,2)=\infty$会使得原式变为$(\infty 2\infty)$或$(\infty 1\infty)$，反正中间数是个有限值，但这样不好看，虽然也不能再除以最大公因数=1了。所以对含有∞的三数求最小公倍数时，只求另两个数的(·,·)。同理，之后会遇到，求含有 0 的最大公因数[·,·,·]时，也请忽略掉 0，求另两个数的[·,·]】

②.现换一种方法求(001)面在 $\mathbf{i}',\mathbf{j}',\mathbf{k}'$坐标系下的$(h'k'l')$，利用一种我开发的更普遍的方法：两个仿射坐标系的晶面指数的相互转化的数学表达式。

a.理论来源：受到课上"晶面族像平铺的原胞一样，将通过所有格点，且必有一个晶面通过原点，并且其他平行于该晶面的晶面，都将 x,y,z 轴均匀切割成等长的部分(但跨轴的每段长度不一)"的启发，我想出了一个更有效的快速求解方法，以从一种坐标系下的(hkl)过渡到另一种坐标系下的$(h'k'l')$：

正如($\frac{1}{a}$,$\frac{1}{b}$,$\frac{1}{c}$)总是要乘以 a,b,c 的最小公倍数，以“归一化”为密勒指数，因此对($\frac{1}{a}$,$\frac{1}{b}$,$\frac{1}{c}$)同时乘以或除以一个数，不改变这组数所对应的密勒指数——也就是说，平面无论是对 **i**,**j**,**k** 三轴的截距，还是交 **i′**,**j′**,**k′**三轴的截距，三个截距大小/数值可同时乘以一个缩放因子，均不改变对应的(hkl)或$(h'k'l')$。

而对截距数值乘以一个缩放因子$\frac{1}{\lambda}$，相当于对给出截距读数的尺子——坐标轴的单位长度，乘以了λ；这也就使得坐标轴的刻度密度乘以了$\frac{1}{\lambda}$。因此，即使将坐标轴的单位长度——初基矢 **i′**=$\frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{j})$、**j′**=$\frac{a}{2}(\mathbf{j}+\mathbf{k})$、**k′**=$\frac{a}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{i})$(的模)同时变短相同倍数，所得的新的基矢 **i″**=$\frac{1}{\lambda}\frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{j})$、**j″**=$\frac{1}{\lambda}\frac{a}{2}(\mathbf{j}+\mathbf{k})$、**k″**=$\frac{1}{\lambda}\frac{a}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{i})$，其量度下的$(h''k''l'')$，在数值上也将=$(h'k'l')$保持不变。【同理对 **i**,**j**,**k** 乘以$\frac{1}{\lambda}$也不改变其量度出的(hkl)值】

既然如此，一个有趣的想法便来了：我们选择恰到好处的λ值，以使得初基矢 **i′**、**j′**、**k′**的模/大小，全都变成与 **i**,**j**,**k**(的模)等大，即全都变成单位 1。这样一来，两套坐标系便只有方向上的差别。

由于仿射坐标系的三基矢也变为了单位矢量，那么接下来所说的就是神来之笔了：设晶面(100)上 **i** 于 A 点、交 **i′**于 B 点；再过 A 点向 **i′**做垂线，垂足为 C 点。则 Rt△ABO 与斜边 BO 上的垂线 AC，构成射影定理的标准图案。又因已调整 **i′**轴的刻度密度与 **i** 轴的刻度密度相同，因此两轴分别度量 OB、OA 给出的示数遵循射影定理！：

即OA^2=OC·OB，于是 OC=$\frac{\mathrm{OA}^2}{\mathrm{OB}}$，而 OB 又可认为是 **i** 轴上的 OA 朝着 **i′**轴的投影大小，即 OB=**OA**·**i′**，于是 OC=$\frac{\mathrm{OA}^2}{\mathrm{OA}\cdot\mathrm{i}'}=\frac{\mathrm{OA}}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{i}'}$，其中$\mathrm{i}\cdot\mathrm{i}'$=cos<**i**,**i′**>，但我们仍然保留点乘形式以便计算。注意，该式子即使当<**i**,**i′**>>90°时也成立，此时 OC<0 意味着交于 **i′**负半轴，其所对应的晶面指数h'也<0。——OC 就是相应的截距，它可类比地被应用于 **i**,**j′**、**i**,**k′**，以及 **j** 轴对 **i′**,**j′**,**k′**等。

再进一步地，既然对于晶面(100)，截距$x'=\frac{a}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{i}'}$、$y'=\frac{a}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{j}'}$、$z'=\frac{a}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{k}'}$，我们让三个截距再同时除以 OA=a，这样也不改变 **i′**,**j′**,**k′**下的晶面指数，因此对晶面(100)而言，最终的公式为$(h'k'l')=(\frac{1}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{i}'}\frac{1}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{j}'}\frac{1}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{k}'})\div[\frac{1}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{i}'},\frac{1}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{j}'},\frac{1}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{k}'}]$，其中$[\frac{1}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{i}'},\frac{1}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{j}'},\frac{1}{\mathrm{i}\cdot\mathrm{k}'}]$表示求三者的最大公因数(因为 1÷cos 已经>1 了；实际上也可以×三者分母的最小公倍数$(\mathrm{i}\cdot\mathrm{i}',\mathrm{i}\cdot\mathrm{j}',\mathrm{i}\cdot\mathrm{k}')$，但分数的最小公倍数尚未定义？)。当然也可表示为$(\frac{1}{\cos<\mathrm{i}\cdot\mathrm{i}'>}\frac{1}{\cos<\mathrm{i}\cdot\mathrm{j}'>}\frac{1}{\cos<\mathrm{i}\cdot\mathrm{k}'>})\div[\frac{1}{\cos<\mathrm{i}\cdot\mathrm{i}'>},\frac{1}{\cos<\mathrm{i}\cdot\mathrm{j}'>},\frac{1}{\cos<\mathrm{i}\cdot\mathrm{k}'>}]$。

b.实际应用：对于(001)面，套用 **k** 轴对 **i′**,**j′**,**k′**的上述理论：

由于$(\frac{1}{\mathrm{k}\cdot(\mathrm{i}+\mathrm{j})}\frac{1}{\mathrm{k}\cdot(\mathrm{j}+\mathrm{k})}\frac{1}{\mathrm{k}\cdot(\mathrm{k}+\mathrm{i})})=(011)$，因此$(h'k'l')=(\frac{1}{\mathrm{k}\cdot\mathrm{i}'}\frac{1}{\mathrm{k}\cdot\mathrm{j}'}\frac{1}{\mathrm{k}\cdot\mathrm{k}'})\div[\frac{1}{\mathrm{k}\cdot\mathrm{i}'},\frac{1}{\mathrm{k}\cdot\mathrm{j}'},\frac{1}{\mathrm{k}\cdot\mathrm{k}'}]=(011)\div[0,1,1]=(011)\div[1,1]=(011)\div1=(011)$。

这就是这道题的答案：(100)→(101)；(001)→(011)。

与标准答案

〈解〉

如图 1—2，(100) 面在a′,b′，c′ 坐标系中与b′ 轴平行，在a′，c′轴上的截距为$2a'$和$2c'$，截距的倒数$\frac{1}{2}$，$\frac{1}{\infty}$，$\frac{1}{2}$，故面指数为 (101)．同样,(001) 面在a′，b′，c′ 三轴上的截距为$\infty a'$，$2b'$，$2c'$，截距的倒数为0，1/2，1/2，面指数为(011)。无异。

c.适用范围：

(1).这种 general 方法也有一定的局限性，那就是被过渡于的i′,j′,k′仿射坐标系的三个基矢长度必须相等(允许方向上不两两垂直，即适用于仿射坐标系)，即单位长度必须一样，这样才能伸缩至同一单位长度 1，使得射影定理能用在一轴/一斜边(如j′)上的同时，在其余两轴/两斜边(如i′,k′)也不失效(另一与斜边相夹的直角边为i,j,k中某轴)。

而且，i,j,k坐标系得是直角坐标系，以使得$h\mathrm{i}+k\mathrm{j}+l\mathrm{k}$是晶面的尾朝 O 点的法向量(可以证明仿射坐标系中，坐标为(h,k,l)的向量不是晶面的法向量；或者说晶面的法向量在仿射坐标系中的坐标不是(h,k,l)；但在直角坐标系中，二者却可互换)，于是公式变为$\left(\frac{1}{(h\mathrm{i}+k\mathrm{j}+l\mathrm{k})\cdot\mathrm{i}'}\ \frac{1}{(h\mathrm{i}+k\mathrm{j}+l\mathrm{k})\cdot\mathrm{j}'}\ \frac{1}{(h\mathrm{i}+k\mathrm{j}+l\mathrm{k})\cdot\mathrm{k}'}\right)$÷三者的最大公因数。

不过，i,j,k的长度可伸缩为$(\mathrm{i}_0\quad \mathrm{j}_0\quad \mathrm{k}_0)=(\lambda_i\mathrm{i}\quad \lambda_j\mathrm{j}\quad \lambda_k\mathrm{k})$，此时在$\mathrm{i}_0,\mathrm{j}_0,\mathrm{k}_0$下的晶面指数$(hkl)$需这么使用：“$\left(\frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\cdot\mathrm{i}'}\ \frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\cdot\mathrm{j}'}\ \frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\cdot\mathrm{k}'}\right)$÷三者的最大公因数” = “$\left(\frac{1}{(\lambda_i h\mathrm{i}+\lambda_j k\mathrm{j}+\lambda_k l\mathrm{k})\cdot\mathrm{i}'}\ \frac{1}{(\lambda_i h\mathrm{i}+\lambda_j k\mathrm{j}+\lambda_k l\mathrm{k})\cdot\mathrm{j}'}\ \frac{1}{(\lambda_i h\mathrm{i}+\lambda_j k\mathrm{j}+\lambda_k l\mathrm{k})\cdot\mathrm{k}'}\right)$÷三者的最大公因数”；同样的道理，如果$(\mathrm{i}_0\quad \mathrm{j}_0\quad \mathrm{k}_0)=(\mathrm{i}\quad \mathrm{j}\quad \mathrm{k})\begin{pmatrix}\lambda_{ii_0} & \lambda_{ij_0} & \lambda_{ik_0}\\ \lambda_{ji_0} & \lambda_{jj_0} & \lambda_{jk_0}\\ \lambda_{ki_0} & \lambda_{kj_0} & \lambda_{kk_0}\end{pmatrix}$，则$\left(\frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\cdot\mathrm{i}'}\ \frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\cdot\mathrm{j}'}\ \frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\cdot\mathrm{k}'}\right)$中的$(h\mathrm{i}_0\quad k\mathrm{j}_0\quad l\mathrm{k}_0)$中各量需分别写成$(\mathrm{i}\quad \mathrm{j}\quad \mathrm{k})\begin{pmatrix}h\lambda_{ii_0} & k\lambda_{ij_0} & l\lambda_{ik_0}\\ h\lambda_{ji_0} & k\lambda_{jj_0} & l\lambda_{jk_0}\\ h\lambda_{ki_0} & k\lambda_{kj_0} & l\lambda_{kk_0}\end{pmatrix}$，以至于$(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)=(\mathrm{i}_0\quad \mathrm{j}_0\quad \mathrm{k}_0)\begin{pmatrix}h\\ k\\ l\end{pmatrix}$ $=(\mathrm{i}\quad \mathrm{j}\quad \mathrm{k})\begin{pmatrix}\lambda_{ii_0} & \lambda_{ij_0} & \lambda_{ik_0}\\ \lambda_{ji_0} & \lambda_{jj_0} & \lambda_{jk_0}\\ \lambda_{ki_0} & \lambda_{kj_0} & \lambda_{kk_0}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}h\\ k\\ l\end{pmatrix}=\left((\lambda_{ii_0}\quad \lambda_{ij_0}\quad \lambda_{ik_0})\begin{pmatrix}h\\ k\\ l\end{pmatrix}\mathrm{i}+(\lambda_{ji_0}\quad \lambda_{jj_0}\quad \lambda_{jk_0})\begin{pmatrix}h\\ k\\ l\end{pmatrix}\mathrm{j}+(\lambda_{ki_0}\quad \lambda_{kj_0}\quad \lambda_{kk_0})\begin{pmatrix}h\\ k\\ l\end{pmatrix}\mathrm{k}\right)$。

这样一来，该方法也就适用于两个坐标系都是共点的仿射坐标系的情况(不共原点可挪至共点)，也就是说i,j,k坐标系进化为了$\mathrm{i}_0,\mathrm{j}_0,\mathrm{k}_0$坐标系，它也可以是仿射坐标系了，基矢的方向不必互相垂直，长度也可互不相同。

(2).同理，当$\mathrm{i}',\mathrm{j}',\mathrm{k}'$仿射坐标系不仅三基矢方向不同，而且大小也不一时，也需进行如下操作：设$(\mathrm{i}_0' \quad \mathrm{j}_0' \quad \mathrm{k}_0')=(\lambda_{i'}\mathbf{i}' \quad \lambda_{j'}\mathbf{j}' \quad \lambda_{k'}\mathbf{k}')$。其中$|\mathbf{i}'|=|\mathbf{j}'|=|\mathbf{k}'|=1$，此时公式变为了$(\frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\mathbf{i}'}\frac{1}{\lambda_{i'}} \frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\mathbf{j}'}\frac{1}{\lambda_{j'}} \frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\mathbf{k}'}\frac{1}{\lambda_{k'}})$÷三者的最大公因数=$(\frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\cdot\mathrm{i}_0'} \frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\cdot\mathrm{j}_0'} \frac{1}{(h\mathrm{i}_0+k\mathrm{j}_0+l\mathrm{k}_0)\cdot\mathrm{k}_0'})$÷三者的最大公因数，其中的$(h\mathrm{i}_0 \quad k\mathrm{j}_0 \quad l\mathrm{k}_0)=(\mathrm{i} \quad \mathrm{j} \quad \mathrm{k})\begin{pmatrix} h\lambda_{ii_0} & k\lambda_{ij_0} & l\lambda_{ik_0} \\ h\lambda_{ji_0} & k\lambda_{jj_0} & l\lambda_{jk_0} \\ h\lambda_{ki_0} & k\lambda_{kj_0} & l\lambda_{kk_0} \end{pmatrix}$、$(\mathbf{i}' \quad \mathbf{j}' \quad \mathbf{k}')=(\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k})C$均需用$(\mathrm{i} \quad \mathrm{j} \quad \mathrm{k})$表示。【既然已经用$(\mathrm{i}_0' \quad \mathrm{j}_0' \quad \mathrm{k}_0')$表示了，其实$(\mathbf{i}' \quad \mathbf{j}' \quad \mathbf{k}')$就用不上了，之后我们会给出结论】

=====================中间步骤；可跳过======================

(3).现在，$\mathrm{i}',\mathrm{j}',\mathrm{k}'$仿射坐标系也进化为了$\mathrm{i}_0',\mathrm{j}_0',\mathrm{k}_0'$仿射坐标系，基矢大小可调了。两个仿射坐标系$\mathrm{i}_0,\mathrm{j}_0,\mathrm{k}_0$、$\mathrm{i}_0',\mathrm{j}_0',\mathrm{k}_0'$没有任何限制了。且因地位相同，因此可以互相过渡。但要注意，虽然$\mathrm{i}_0,\mathrm{j}_0,\mathrm{k}_0$、$\mathrm{i}_0',\mathrm{j}_0',\mathrm{k}_0'$等价，但表达他们的基矢$(\mathrm{i} \quad \mathrm{j} \quad \mathrm{k})$与$(\mathbf{i}' \quad \mathbf{j}' \quad \mathbf{k}')$不等价：$(\mathrm{i}_0 \quad \mathrm{j}_0 \quad \mathrm{k}_0)=(\mathrm{i} \quad \mathrm{j} \quad \mathrm{k})\begin{pmatrix} \lambda_{ii_0} & \lambda_{ij_0} & \lambda_{ik_0} \\ \lambda_{ji_0} & \lambda_{jj_0} & \lambda_{jk_0} \\ \lambda_{ki_0} & \lambda_{kj_0} & \lambda_{kk_0} \end{pmatrix}$、$(\mathrm{i}_0' \quad \mathrm{j}_0' \quad \mathrm{k}_0')=(\lambda_{i'}\mathbf{i}' \quad \lambda_{j'}\mathbf{j}' \quad \lambda_{k'}\mathbf{k}')=(\mathbf{i}' \quad \mathbf{j}' \quad \mathbf{k}')\begin{pmatrix} \lambda_{i'} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{j'} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{k'} \end{pmatrix}=(\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k})C\begin{pmatrix} \lambda_{i'} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{j'} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{k'} \end{pmatrix}$。

即从$(\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k})$开始，变换到$(\mathrm{i}_0' \quad \mathrm{j}_0' \quad \mathrm{k}_0')$要比变换到$(\mathrm{i}_0 \quad \mathrm{j}_0 \quad \mathrm{k}_0)$多一个步骤，即$C$这个不改变三条基矢长度的操作【$C=\begin{pmatrix} \lambda_{ii'} & \lambda_{ij'} & \lambda_{ik'} \\ \lambda_{ji'} & \lambda_{jj'} & \lambda_{jk'} \\ \lambda_{ki'} & \lambda_{kj'} & \lambda_{kk'} \end{pmatrix}$中每一列的平方和，比如$\lambda_{ii'}^2+\lambda_{ji'}^2+\lambda_{ki'}^2=1$】，使得先过渡到中间态$(\mathbf{i}' \quad \mathbf{j}' \quad \mathbf{k}')$，再过渡到$(\mathrm{i}_0' \quad \mathrm{j}_0' \quad \mathrm{k}_0')$。因而表达$(\mathrm{i}_0' \quad \mathrm{j}_0' \quad \mathrm{k}_0')$的$(\mathbf{i}' \quad \mathbf{j}' \quad \mathbf{k}')$要比表达$(\mathrm{i}_0 \quad \mathrm{j}_0 \quad \mathrm{k}_0)$的$(\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k})$高级一些。

(4).因此若要想从$\mathrm{i}_0',\mathrm{j}_0',\mathrm{k}_0'$坐标系过渡回$\mathrm{i}_0,\mathrm{j}_0,\mathrm{k}_0$坐标系，需令表达仿射坐标系$\mathrm{i}_0,\mathrm{j}_0,\mathrm{k}_0$的相应基矢$|\mathbf{i}|=|\mathbf{j}|=|\mathbf{k}|=1$，且方向不变(仍是仿射坐标系)；而让表达$\mathbf{i}'=\mathbf{j}'=\mathbf{k}'$的基矢$\mathrm{i}_0',\mathrm{j}_0',\mathrm{k}_0'$都是两两正交的单位基矢(构成直角坐标系)。

其中关键就在于如何得到$\lambda_{i'},\lambda_{j'},\lambda_{k'}$；一般人们只告诉你$(\mathrm{i} \quad \mathrm{j} \quad \mathrm{k})\to(\mathrm{i}_0 \quad \mathrm{j}_0 \quad \mathrm{k}_0)$的过渡矩阵$\begin{pmatrix} \lambda_{ii_0} & \lambda_{ij_0} & \lambda_{ik_0} \\ \lambda_{ji_0} & \lambda_{jj_0} & \lambda_{jk_0} \\ \lambda_{ki_0} & \lambda_{kj_0} & \lambda_{kk_0} \end{pmatrix}$一样，只告诉你$(\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k})$到$(\mathrm{i}_0' \quad \mathrm{j}_0' \quad \mathrm{k}_0')$的过渡矩阵。

比如$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix}$，需要你自己来算$C\begin{pmatrix} \lambda_{i'} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{j'} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{k'} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$中的$\lambda_{i'},\lambda_{j'},\lambda_{k'}$：$\begin{pmatrix} \lambda_{ii'}\lambda_{i'} & \lambda_{ij'}\lambda_{j'} & \lambda_{ik'}\lambda_{k'} \\ \lambda_{ji'}\lambda_{i'} & \lambda_{jj'}\lambda_{j'} & \lambda_{jk'}\lambda_{k'} \\ \lambda_{ki'}\lambda_{i'} & \lambda_{kj'}\lambda_{j'} & \lambda_{kk'}\lambda_{k'} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$，得到$\begin{pmatrix} \lambda_{ii'} & \lambda_{ij'} & \lambda_{ik'} \\ \lambda_{ji'} & \lambda_{jj'} & \lambda_{jk'} \\ \lambda_{ki'} & \lambda_{kj'} & \lambda_{kk'} \end{pmatrix}=$

$\begin{pmatrix} \frac{a_{11}}{\lambda_{i'}} & \frac{a_{12}}{\lambda_{j'}} & \frac{a_{13}}{\lambda_{k'}} \\ \frac{a_{21}}{\lambda_{i'}} & \frac{a_{22}}{\lambda_{j'}} & \frac{a_{23}}{\lambda_{k'}} \\ \frac{a_{31}}{\lambda_{i'}} & \frac{a_{32}}{\lambda_{j'}} & \frac{a_{33}}{\lambda_{k'}} \end{pmatrix}$，又因为$\begin{pmatrix} \lambda_{ii'}^2+\lambda_{ji'}^2+\lambda_{ki'}^2 \\ \lambda_{ij'}^2+\lambda_{jj'}^2+\lambda_{kj'}^2 \\ \lambda_{ik'}^2+\lambda_{jk'}^2+\lambda_{kk'}^2 \end{pmatrix}$=$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$，因此

$\begin{pmatrix} \lambda_{i'} \\ \lambda_{j'} \\ \lambda_{k'} \end{pmatrix}$=$\begin{pmatrix} \sqrt{a_{11}^2+a_{21}^2+a_{31}^2} \\ \sqrt{a_{12}^2+a_{22}^2+a_{32}^2} \\ \sqrt{a_{13}^2+a_{23}^2+a_{33}^2} \end{pmatrix}$。

==

额，其实若直接给了$C\begin{pmatrix} \lambda_{i'} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{j'} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{k'} \end{pmatrix}$，将

$(\mathbf{i}_0' \quad \mathbf{j}_0' \quad \mathbf{k}_0')$=$(\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k})C\begin{pmatrix} \lambda_{i'} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{j'} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{k'} \end{pmatrix}$、$(h\mathbf{i}_0 \quad k\mathbf{j}_0 \quad l\mathbf{k}_0)$的公式直接代入公式

“$\left(\frac{1}{(h\mathbf{i}_0+k\mathbf{j}_0+l\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{i}_0'} \quad \frac{1}{(h\mathbf{i}_0+k\mathbf{j}_0+l\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{j}_0'} \quad \frac{1}{(h\mathbf{i}_0+k\mathbf{j}_0+l\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{k}_0'}\right)$÷三者的最大公因数”即可；从(3).开始我就老想着要用$(\mathbf{i}' \quad \mathbf{j}' \quad \mathbf{k}')$和$\lambda_{i'},\lambda_{j'},\lambda_{k'}$们，现在不用了，两个仿射坐标系完全等价了，可通过该公式互相过渡了(事情还真变简单了许多，根本不需用到$(\mathbf{i}' \quad \mathbf{j}' \quad \mathbf{k}')$)。

附录 1：

利用线性代数中“线性空间与线性变换”一章的“基变换与坐标变换”一节的“基基过渡”：

在以//立方晶胞三边的单位矢量 **i,j,k** 为基矢、三边相交的格点为原点的坐标系下，两个晶面指数为(100)、(001)的晶面，它们的单位法向量的坐标分别为(1,0,0)、(0,0,1)，矢量式写作$(\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k})\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$=$\mathbf{i}$、$(\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k})\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$=$\mathbf{k}$。

现将即将过渡到的初基矢 $\mathbf{i}'$=$\frac{a}{2}(\mathbf{i}+\mathbf{j})$、$\mathbf{j}'$=$\frac{a}{2}(\mathbf{j}+\mathbf{k})$、$\mathbf{k}'$=$\frac{a}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{i})$合起来写作矩阵形式：$(\mathbf{i}' \quad \mathbf{j}' \quad \mathbf{k}')$=$(\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k})\frac{a}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$，其中 $\mathbf{C}$=$\frac{a}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$叫做过渡矩阵。方程两边同时乘以$C^{-1}$=$\frac{2}{a}\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$=$\frac{1}{a}\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$，得到

$(\mathbf{i}' \quad \mathbf{j}' \quad \mathbf{k}')\frac{1}{a}\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$=$(\mathbf{i} \quad \mathbf{j} \quad \mathbf{k})$。

再将其拆开，即得到$\mathbf{i}$在$(\mathbf{i}'\quad \mathbf{j}'\quad \mathbf{k}')$下的坐标为$\frac{1}{a}\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$、$\mathbf{k}$在$(\mathbf{i}'\quad \mathbf{j}'\quad \mathbf{k}')$下的坐标为$\frac{1}{a}\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$。

可见$\begin{pmatrix}1\\-1\\1\end{pmatrix}$与$\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}$、$\begin{pmatrix}-1\\1\\1\end{pmatrix}$与$\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}$，相距甚远。

期末习题 2：**金属中原子的振动**

(a).首先需求出均匀带电球体的场强分布：

根据高斯定理$\oiint_S \mathbf{E}\cdot d\mathbf{S}=\frac{\sum_{S内} q}{\varepsilon_0}$，求球内电子海，分别在球外、球内产生的$\mathbf{E}$；根据球对称性，$\mathbf{E}$只有$\mathrm{E_r}$径向分量，于是：

当 r>R 时，$\oiint_S \mathbf{E}\cdot d\mathbf{S}=\oiint_S \mathrm{E_r}\cdot d\mathbf{S}=\oiint_S \mathrm{E_r}\cdot dS=\mathrm{E_r}\cdot\oiint_S dS=\mathrm{E_r}\cdot 4\pi r^2=\frac{\sum_{S内} q}{\varepsilon_0}=\frac{Q}{\varepsilon_0}$，于是$\mathrm{E_r}\cdot 4\pi r^2=\frac{Q}{\varepsilon_0}$，得到$\mathrm{E_r}=\frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$，此时$\mathbf{E}_{ex}=\mathbf{E}_r=\mathrm{E_r}\cdot\mathbf{e}_r=\frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\cdot\mathbf{e}_r$；当 r<R 时，$\mathrm{E_r}\cdot 4\pi r^2=\frac{Q\cdot\frac{r^3}{R^3}}{\varepsilon_0}$，此时$\mathbf{E}_{in}=\frac{Q\cdot r}{4\pi\varepsilon_0 R^3}\cdot\mathbf{e}_r$。

因球内电子数体密度$\rho=\frac{3}{4\pi R^3}$，因此$Q=\rho(-e)V=\frac{3}{4\pi R^3}\frac{4\pi R^3}{3}(-e)=-e$，于是$\mathbf{E}_{in}=-\frac{e\cdot r}{4\pi\varepsilon_0 R^2}\cdot\mathbf{e}_r$。而简单金属的正离子，带电量为+e，因此处在球内的正离子，所受到的球内电子海的吸引力为$\mathbf{F}_{in}=\mathbf{E}_{in}\cdot e=-\frac{e^2\cdot r}{4\pi\varepsilon_0 R^3}\cdot\mathbf{e}_r$。其中 r 即金属正离子偏离球心、偏离平衡位置的位移。

运动方程便为$M\frac{d^2(r\cdot\mathbf{e}_r)}{dt^2}=\mathbf{F}_{in}=-\frac{e^2\cdot r}{4\pi\varepsilon_0 R^3}\cdot\mathbf{e}_r$，其中$d\mathbf{e}_r=\mathbf{0}$，即简谐振动方向不变，永远是径向；因此两边约去$\mathbf{e}_r$，得到$M\frac{d^2 r}{dt^2}=-\frac{e^2\cdot r}{4\pi\varepsilon_0 R^3}$，即$\frac{d^2 r}{dt^2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 MR^3}\cdot r=0$。方程的解为$r=A\sin(\omega t)+B\cos(\omega t)$形式，且角频率$\omega=\sqrt{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 MR^3}}$。

参考答案给出的值是$\omega\approx\left(\frac{e^2}{MR^3}\right)^{1/2}$，这是高斯单位制下的。我的是国际单位制下的，二者在根号里面差一个$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$。可见是吻合的。

(b).要想求 Na 的ω，则需要求它的M和R^3。

对于单个 Na 原子/原子实来说，其质量 M=23*u，或 M=23g/mol$\div N_A\times\frac{1kg}{1000g}$，都可得到 M=$23.0\times 1.66\times 10^{-27}kg=38.18\times 10^{-24}g=3.818\times 10^{-25}g$。

而对于R^3，如下计算之：Na 的晶格属于体心立方，一个晶胞中含有两个 Na 原子，且$a^2+(\sqrt{2}a)^2=(4R)^2$，得到$R=\frac{\sqrt{3}}{4}a$，则空间占用率为$2\cdot\frac{4\pi R^3}{3}/a^3=\frac{3^{\frac{3}{2}}\pi}{3\cdot 8}$=68%。但我们不需要此副产物，只需要通过关系式$R=\frac{\sqrt{3}}{4}a$，即可得到$R^3=\frac{3\sqrt{3}}{64}a^3=0.0812a^3$。【也可通过已知空间占用率，来求$R^3$与$a^3$的关系，但这种方法有绕弯子，而且不精确】

Na 的晶格常数 a=4.29 埃=$4.29\times10^{-10}\mathrm{m}$，于是$R^3=0.0812a^3=6.410\times10^{-30}\mathrm{m}^3$，该结果与标准答案 $R^3=\frac{3}{8\pi}a^3\approx 9.43\times10^{-24}\mathrm{cm}^3$ 不同，但拥有同一个数量级；但我敢肯定答案有误。因为即使用空间占用率算，式子也不该是 $\frac{4\pi}{3}R^3=\frac{1}{2}a^3$ ，而应该是$\frac{4\pi R^3}{3}=68\%\times\frac{1}{2}a^3$，差了 68%它没有算上；而两个结果之商$\frac{6.41}{9.43}$=0.68 恰好就是它没算上的空间占用率。

于是，$\omega=\sqrt{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 MR^3}}=\sqrt{\frac{(1.6\times10^{-19})^2}{4\pi\cdot8.854\times10^{-12}\cdot38.18\times10^{-24}\cdot6.410\times10^{-30}}}=\sqrt{9.40\times10^{25}}=9.70\times10^{12}$Hz，该结果与答案 $\omega\approx2.53\times10^{13}\mathrm{Hz}$ 也∈一个数量级，但因参考答案有误，而只有参考价值。

(c).根据$\omega=2\pi f=2\pi\frac{v}{\lambda}(=vq)$，得到$v=\frac{\omega}{2\pi}\lambda=\frac{\omega}{\pi}a=\frac{9.70\times10^{12}}{\pi}\cdot4.29\times10^{-10}=\frac{9.70\times10^{12}}{\pi}\cdot4.29\times10^{-10}=1.32\times10^3\mathrm{m/s}$，其中$a=\frac{\lambda}{2}$的设定很有意思，这相当于声音在传播时，相邻正离子一上一下、相位相反地交错振动，一个处于波峰时，另一个处于波谷，以帮助声音传播。

参考答案为 $V\approx1.3\times10^5\mathrm{cm/sec}$ ，转换为 m/s 后，数量级相同。

期末习题 3：电子气体的压强和体膜量

(a).0K 时自由电子气体的几个热力学量的计算：$N_0\to U_0\to p_0$：

①.总粒子数$N_0=\sum_l g\frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l-\mu(0)}{k\cdot0}}+1}=\int_0^\infty D(\varepsilon)f_s(\varepsilon)d\varepsilon=g\frac{2\pi V}{(2\pi\tilde{h})^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty\varepsilon^{\frac{1}{2}}f_s(\varepsilon)d\varepsilon$ $=\frac{4\pi V}{(2\pi\tilde{h})^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon=\frac{2}{3}\frac{4\pi V}{(2\pi\tilde{h})^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon_F^{\frac{3}{2}}=\frac{1}{3}\frac{V}{\pi^2\tilde{h}^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon_F^{\frac{3}{2}}$。解得$\mu(0)=\varepsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\frac{N_0}{V})^{\frac{2}{3}}$。

【其中$D(\varepsilon)=g\frac{2\pi V}{(2\pi\tilde{h})^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$为 3*2=6 维相空间的量子态密度，且考虑了电子的自旋g=2；$f_s(\varepsilon)=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_l-\mu(0)}{k\cdot0}}+1}=\begin{cases}1,\varepsilon<\mu(0)\\0,\varepsilon>\mu(0)\end{cases}$为单位阶跃函数】

②.总内能$U_0=\sum_l g\frac{g_l\varepsilon_l}{e^{\frac{\varepsilon_l-\mu(0)}{k\cdot 0}}+1}=g\frac{2\pi V}{(2\pi\hbar)^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{2}}f_s(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon^{\frac{3}{2}}d\varepsilon$
$=\frac{2}{5}\frac{4\pi V}{(2\pi\hbar)^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon_F^{\frac{5}{2}}=\frac{1}{5}\frac{V}{\pi^2\hbar^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon_F^{\frac{5}{2}}=\frac{3}{5}N_0\varepsilon_F$。

③.根据热基方程 $dU=TdS-pdV+\mu dN$中的 Maxwell 关系之一阶偏导，有
$p_0=-(\frac{\partial U_0}{\partial V})_{S,N}=-[\frac{\partial(\frac{3}{5}N_0\varepsilon_F)}{\partial V}]_{S,N}=-\frac{3}{5}N_0(\frac{\partial\varepsilon_F}{\partial V})_{S,N}=-\frac{3}{5}N_0[\frac{\partial(\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\frac{N_0}{V})^{\frac{2}{3}})}{\partial V}]_{S,N}=\frac{2}{5}N_0\frac{\varepsilon_F}{V}=\frac{2}{3}\frac{U_0}{V}$。

这与参考答案 $P=\frac{2}{3}\frac{U_0}{V}$ 一致。

(b).体模量 $B=-V\frac{\partial p}{\partial V}=-V\frac{\partial(\frac{2}{3}\frac{U_0}{V})}{\partial V}$，其中$U_0=\frac{3}{5}N_0\varepsilon_F\propto\varepsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\frac{N}{V})^{\frac{2}{3}}\propto V^{-\frac{2}{3}}$，因此$\frac{U_0}{V}\propto V^{-\frac{5}{3}}$，得到$\frac{\partial p}{\partial V}=-\frac{5}{3}\frac{p_0}{V}$；代入 $B=-V\frac{\partial p}{\partial V}$，得 $B=\frac{5}{3}p_0=\frac{5}{3}\cdot\frac{2}{3}\frac{U_0}{V}=\frac{10}{9}\frac{U_0}{V}$。单位为$N\cdot m^{-2}$。

这与参考答案 $B=\frac{5}{3}P=\frac{10}{9}\frac{U_0}{V}$ 一致。

(c).进一步代入$U_0=\frac{3}{5}N_0\varepsilon_F$，得到 $B=\frac{10}{9}\frac{\frac{3}{5}N_0\varepsilon_F}{V}=\frac{2}{3}n_0\varepsilon_F=\frac{2}{3}n_0\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2n_0)^{\frac{2}{3}}=$
$\frac{\hbar^2}{3m}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}n_0^{\frac{5}{3}}=\left(\frac{6.13}{r_s}\right)^5\times10^9N\cdot m^{-2}=\left(\frac{6.13}{r_s}\right)^5\times10^{10}dyn\cdot cm^{-2}$，其中$n_0=\frac{N_0}{V}$表示 0K 时电子数密度、$r_s$与$n_0$有关且无量纲、1 $dyn=10^{-5}N$。——对钾元素而言，其r_s=4.86，代入即得其 $B=3.19\times10^9N\cdot m^{-2}=3.19\times10^{10}dyn\cdot cm^{-2}$。

这与参考答案 $B\approx3.18\times10^{10}dyn/cm^2$ 一致。

期末习题 4：**二维电子气体的化学势**

相空间中，非相对论性二维粒子的态密度为$D(\varepsilon)=\frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon}=\frac{d}{d\varepsilon}\frac{\pi(\sqrt{2m\varepsilon})^2}{(\frac{2\pi\hbar}{L})^2}=\frac{d}{d\varepsilon}\frac{\pi2m\varepsilon A}{(2\pi\hbar)^2}=\frac{2\pi Am}{(2\pi\hbar)^2}$，考虑电子自旋 g=2 后，$D(\varepsilon)=\frac{4\pi Am}{(2\pi\hbar)^2}$。

非零温时，$N=\sum_l g\frac{g_l}{e^{\frac{\varepsilon_l-\mu(T)}{k\cdot T}}+1}=\int_0^\infty D(\varepsilon)f_s(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{4\pi Am}{(2\pi\hbar)^2}\int_0^\infty\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu(T)}{k\cdot T}}+1}d\varepsilon=$
$\frac{Am}{\pi\hbar^2}\int_0^\infty\frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon}+1}d\varepsilon=\frac{Am}{\pi\hbar^2}\frac{1}{\beta}\int_0^\infty\frac{e^{-(\alpha+\beta\varepsilon)}}{1+e^{-(\alpha+\beta\varepsilon)}}d(\alpha+\beta\varepsilon)$，这个积分可以这么积：
$I=\int_0^\infty\frac{e^{-(\alpha+\beta\varepsilon)}}{1+e^{-(\alpha+\beta\varepsilon)}}d(\alpha+\beta\varepsilon)=-\ln[1+e^{-(\alpha+\beta\varepsilon)}]|_0^\infty=\ln[1+e^{\frac{\mu(T)-\varepsilon}{k\cdot T}}]|_\infty^0=\ln[1+e^{\frac{\mu(T)}{k\cdot T}}]$，因此
$N=\frac{AmkT}{\pi\hbar^2}\ln[1+e^{\frac{\mu(T)}{k\cdot T}}]$，于是可以反解得到$\mu(T)=kT\cdot\ln[e^{\frac{N\pi\hbar^2}{AmkT}}-1]=kT\cdot\ln[e^{\frac{n\pi\hbar^2}{mkT}}-1]$，其中$n=\frac{N}{A}$，此即所求。

这与参考答案 $\mu=k_BT\ \ln[\exp(\frac{n\pi\hbar^2}{mk_BT})-1]$ 一致。

期末习题 5：**S=1 体系的顺磁性**

(a).首先证明，发生轨道角动量冻结后，仅因自旋产生磁矩的顺磁性固体，当其 S=1 时，属于一个三能级系统：

(设构成系统的原子属于 LS 耦合)由于受到相邻原子库伦场作用，$\sum \mathbf{L_z}=\mathbf{0}$，则g和J中的 $L=\sum m_l=0$，以至于 $J=|L\pm S|=|0\pm S|=S$、$g=1+\frac{J^{*2}-L^{*2}+S^{*2}}{2J^{*2}}=1+\frac{S^{*2}-0+S^{*2}}{2S^{*2}}=2$，于是根据$\boldsymbol{\mu}_J=-g\frac{e}{2m}\mathbf{p}_J=-g\frac{\mu_B}{\tilde{h}}\mathbf{p}_J$、$p_J=J^*\tilde{h}$，有原子总磁矩$\mu_S=\mu_J=g\frac{\mu_B}{\tilde{h}}p_J=gJ^*\mu_B=2S^*\mu_B$(以$\widehat{\boldsymbol{\mu}_J}$为基矢的读数)。

同样根据$\boldsymbol{\mu}_{J_z}=-g\frac{e}{2m}\mathbf{p}_{J_z}=-g\frac{\mu_B}{\tilde{h}}\mathbf{p}_{J_z}$，有原子总磁矩在外场方向的投影$\mu_{J_z}=gm_J\mu_B$(以$\widehat{\boldsymbol{\mu}_{J_z}}$为基矢的读数)。于是磁矩在外场的势能$\varepsilon=-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{B}=-\boldsymbol{\mu}_J\cdot\mathbf{B}=-\mu_{J_z}B=-gm_J\mu_B B$，因 g=2、J=S，上面各式也可写为$\mu_{J_z}=2m_S\mu_B$、$\varepsilon=-2m_S\mu_B B$。

由于题设 S=1，则$m_S=1$、0、-1，对应三个能级$\varepsilon_1=-\varepsilon=-2\mu_B B$、$\varepsilon_2=0$、$\varepsilon_3=\varepsilon=2\mu_B B$。这样就证明了研究对象是一个三能级系统。

根据经典统计理论，N 个原子服从 Maxwell-Boltzman 分布，且各个能级的简并度g_l为 1，于是配分函数为 $Z=\sum_{l=1}^{3}g_l e^{-\beta\varepsilon_l}=e^{\beta\varepsilon}+1+e^{-\beta\varepsilon}=e^{\beta 2\mu_B B}+1+e^{-\beta 2\mu_B B}$。

在 pVT 系统中，-p,V 为广义力Y_λ与广义坐标y_λ；在磁化系统里，Y_λ与y_λ分别为μ_0H,m，或 B,μ；但如果包含了磁矩在磁场中的势能的负值$-\mu_0 m_z H$+磁化功μ_0Hdm，则微功$\bar{d}W=-\mu_0 mdH$，此时Y_λ与y_λ分别为$-m,\mu_0 H$。

因此代入$Y_\lambda=-\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial y_\lambda}\ln Z$即有系统总磁矩$m=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial B}\ln Z=\frac{N}{\beta}\frac{1}{Z}\frac{\partial(e^{\beta 2\mu_B B}+1+e^{-\beta 2\mu_B B})}{\partial B}=\frac{N}{\beta}\frac{\beta 2\mu_B e^{\beta 2\mu_B B}-\beta 2\mu_B e^{-\beta 2\mu_B B}}{e^{\beta 2\mu_B B}+1+e^{-\beta 2\mu_B B}}=N\frac{2\mu_B(e^{\frac{2\mu_B B}{kT}}-e^{-\frac{2\mu_B B}{kT}})}{(e^{\frac{2\mu_B B}{kT}}+e^{-\frac{2\mu_B B}{kT}})+1}$，磁化强度 $M=\frac{m}{V}=n2\mu_B\frac{(e^{\frac{2\mu_B B}{kT}}-e^{-\frac{2\mu_B B}{kT}})}{(e^{\frac{2\mu_B B}{kT}}+e^{-\frac{2\mu_B B}{kT}})+1}$。

其中，根据$\mu_{J_z}=2m_S\mu_B$，可知$2\mu_B$即为题设的磁矩μ，因此也可写作$M=n\mu\frac{e^{\frac{\mu B}{kT}}-e^{-\frac{\mu B}{kT}}}{e^{\frac{\mu B}{kT}}+e^{-\frac{\mu B}{kT}}+1}$。

这与参考答案 $M=n\langle\mu\rangle=n\mu\left(\frac{e^{\mu B/k_BT}-e^{-\mu B/k_BT}}{1+e^{\mu B/k_BT}+e^{-\mu B/k_BT}}\right)$ 一致。

(a)'.第二种方法：该题得到 Z 后，还可以通过总的亥姆霍兹自由能 $F=-NkT\ln Z$、$m=-\frac{\partial F}{\partial B}$来解算 m，不过这与广义力公式所得结果相同，可以验证一下：$m=-\frac{\partial F}{\partial B}=-\frac{\partial(-NkT\ln Z)}{\partial B}=NkT\frac{\partial}{\partial B}\ln Z=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial B}\ln Z$，可见这就是广义力的公式：$m=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial B}\ln Z$。

(b).高温弱场下，$\frac{2\mu_B B}{kT}<<1$，对分子分母的 e 指数泰勒展开到第二项，得到 M≈ $n2\mu_B\frac{\frac{4\mu_B B}{kT}}{2+1}=\frac{8n\mu_B^2}{3kT}B$。

据$\mu=2\mu_B$，上式可简写为$M=\frac{2n\mu^2}{3kT}B$，此即所求结果。

这与参考答案 $M\approx\frac{2n\mu^2 B}{3k_B T}$ 一致。