简正合成

任意势能函数可作展开

$$V=V_0+\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i}\right)_0\mu_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3N}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \mu_i\partial \mu_j}\right)_0\mu_i\mu_j+\text{更高阶}$$

简谐近似取平衡点展开，即取极值点$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu_i}\right)_0=0,\forall i\in 3N$

并简单起见令$V\approx V_0$，再舍去高阶项，此时的V的形式等价于谐振子

此时$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}m_i\dot{\mu}_i^2$是动能，但不方便，一般要引入一个$3N\times 3N$的矩阵$\alpha$，使得$\sqrt{m_i}\mu_i=\sum_{j=1}^{3N}\alpha_{ij}Q_j$，将$\mu_i$和$\sqrt{m_i}$化为一个量$Q_j$使得$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\dot{Q}_i^2$

此时动能不再依赖质量，且$V\approx\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\omega_i^2Q_i^2$势能解耦

由此写出的哈密顿量，解正则方程可得$3N$个无关的解，相当于$3N$个谐振子

每个解为$Q_i=A\sin(\omega_i t+\delta)$

还原原坐标$\mu_i=\sum_j\frac{\alpha_{ij}}{\sqrt{m_i}}A\sin(\omega_j t+\delta)$

即，原坐标间多个振动的线性组合，合成简正坐标下一个频率为ω_i的模式，称为简正模

当然，直接从牛顿方程出发暴力求解也是可行的。

一维原子链

作假设，各原子质量$m_i\equiv m$，并以一维为例，弹力由胡克定律$F=-\frac{dV}{d\delta}=-\beta\delta$是与偏移成正比的

则牛顿方程：$m\cdot\ddot{\mu}_n=\beta(\mu_{n+1}-\mu_n)-\beta(\mu_n-\mu_{n-1})$

这里n有N个取值，上述看作N次联立，是二阶线性齐次微分方程边。数学上 ODE 课程中已经证明，其解的形式为$\mu_{n_q}=Ae^{i(\omega t-n_q a)}$

其中n取值是宏观的，但ω无限制，这是3个自由度，但二阶微分方程只含有两个自由度，因此有一个限制关系还没找到，将其代入牛顿方程即可找到，有

$$\begin{aligned}m(i\omega)^2Ae^{i(\omega t-n_q a)}&=\beta\left[Ae^{i(\omega t-(n+1)qa)}+Ae^{i(\omega t-(n-1)qa)}-2Ae^{i(\omega t-n_q a)}\right]\\ \text{即}-m\omega^2&=\beta\left[e^{-iqa}+e^{iqa}-2\right]\\ \text{即}\omega^2&=\frac{2\beta}{m}[1-\cos qa]=\frac{4\beta}{m}\sin^2\left(\frac{1}{2}qa\right)\end{aligned}$$

这是一个ω关于q的限制条件，因此现在方程剩两个自由度，这是由初始条件确定的。不过，周期性条件还有额外的隐藏取值限制，注意到$\frac{qa}{2\pi}$变化2π，三角函数并不有区别，因此不妨简单起见，限制$-\pi < qa < \pi$，不考虑超出的范围

此外，我们采用的是$N \to \infty$不太严格，但我们可以假设玻恩 - 卡曼边界条件，即$e^{-i(Nqa)} = 1$，条件是一圈N个格子后，周期性复原。

则应有$q = \frac{2\pi}{Na} \cdot h$的取值，$h \in \mathbb{Z}$，否则比如$q$取$e$或者$\pi$等，那么$Nqa \neq 2n\pi$无法实际，这无法满足周期性

上述讨论不影响自由度，总之我们把限制条件称为色散关系$\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \left(\frac{1}{2}qa\right)$

由于上述式子一般左右开根号，保留正的ω即可：

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

其中$-\pi \leq qa \leq \pi$且$q = \frac{2\pi}{Na} \cdot h$，可知$q$允许的取值共有$\frac{N}{2} + \frac{N}{2} = N$个。

这侧面反映了q作为简正振动的解的意义，共N个解的取值，对应有N个ω。

在长波近似下，即$\lambda \gg a$，反映相邻格点间qa变化很小，即qa很小，可做泰勒展开：

$$\omega = \left(a\sqrt{\frac{\beta}{m}}\right) q$$

从简正变换的角度看上述方程，结果是类似的，从略。

双原子链，比上述复杂一些，因为此处质量m_i可取m和M，不过由于原弹簧作用力的形式仍是β不变。当然，作业有$m_i \equiv m$相同不变，但β可选取a, β的例子。

总之方程组：

$$\begin{cases} m\ddot{\mu}_{2n} = -\beta\left(2\mu_{2n} - \mu_{2n+1} - \mu_{2n-1}\right) \\ M\ddot{\mu}_{2n+1} = -\beta\left(2\mu_{2n+1} - \mu_{2n+2} - \mu_{2n}\right) \end{cases}$$

仍然是一个二阶 ODE，数学上解形式为：

$$\begin{cases} \mu_{2n} = Ae^{i[\omega t - (2n)qa]} \\ \mu_{2n+1} = Be^{i[\omega t - (2n+1)qa]} \end{cases}$$

仍然，会有一个限制条件，代回，得两个式子：

$$\begin{cases} -m\omega^2 A = \beta\left(e^{-iqa}+e^{iqa}\right)B - 2\beta A \\ -M\omega^2 B = \beta\left(e^{-iqa}+e^{iqa}\right)A - 2\beta B \end{cases}$$

这个的解就是ω和qa的限制条件。

由于A, B是自由参数，因此可认为解ω, q关系相当于解线性齐次方程组，对应有非零A，B解的条件是行列式为零：

$$\begin{vmatrix} m\omega^2-2\beta & 2\beta\cos qa \\ 2\beta\cos qa & M\omega^2-2\beta \end{vmatrix} = 0$$

解得：

$$mM\omega^4 - 2\beta(m+M)\omega^2 + 4\beta^2\sin^2 qa = 0$$

得：

$$\begin{cases} \omega_+^2 \\ \omega_-^2 \end{cases} = \beta\frac{m+M}{mM}\left\{1 \pm \sqrt{1-\frac{4mM}{(m+M)^2}\sin^2 qa}\right\}$$

对应 4 个解，当然类似地做限制$-\pi < 2qa \leq \pi$，注意此时周期是$2a$，因为原胞长度$2a$。

此外，周期性边界条件$N(2qa) = 2\pi h$，也会限制q的离散取值。

上述两个条件可得q允许N个值，而色散关系有ω_+和ω_-，故有$2N$个频率ω，这确为体系$2N$个原子，由此全部的自由度已找到（振动）。

此处，把ω_+^2代回齐次方程中，会得到A和B的限制关系：

$$\left(\frac{B}{A}\right)_+ = -\frac{m\omega_+^2 - 2\beta}{2\beta\cos qa}$$

在长波极限下$q \to 0$，则$\omega_+ \to \sqrt{\frac{2\beta}{\frac{mM}{m+M}}}$，则$\left(\frac{B}{A}\right)_+ \to -\frac{m}{M}$，即两种原子的位相相反，是光频支振动；

对声频支，可类似地$\omega_- \to a\sqrt{\frac{2\beta}{mM}}q$，则$\left(\frac{B}{A}\right)_- \to 1$，即同相振动。

对于三维晶格，上述各过程类似，原胞位置标记$\vec{R}(l) = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$，其中$l_1, l_2, l_3$是对应格点标记，$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$是基矢标记。

在原胞中各原子位置为$\vec{R}\left(l+\frac{1}{s}\right), \vec{R}\left(l+\frac{2}{s}\right)$标记，偏离的位移$\vec{\mu}\left(l+\frac{1}{s}\right), \vec{\mu}\left(l+\frac{2}{s}\right)$，牛顿方程类似，解也类似，但具体求解过于困难。

因此我们重点放在解形式的讨论，首先，肯定解仍有二阶 ODE 的解：

$$\vec{\mu}(\vec{k}) = \vec{A}_{\vec{k}} e^{i[\omega t - \vec{k}(\vec{R})\cdot\vec{q}]}$$

也需要满足色散关系限制条件（ω关于$\vec{q}$的表达式）。

此外，$\vec{q}$仍限制在$-\pi$与π之间，并且取值离散以满足周期性边界条件，故$\vec{q} = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2 + x_3\vec{b}_3$，其中$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$应为倒格矢。

这样才能满足平移对称性，即$\vec{q}\cdot N_i\vec{a}_i = 2\pi h_i$（$h_i \in \mathbb{Z}$），故$x_i$应为$x_i = \frac{h_i}{N_i}$（$h_i \in \mathbb{Z}$），这样$\vec{q}\cdot N_i\vec{a}_i = 2\pi h_i$，满足周期性复原，其余方向同理。

故$\vec{q} = \frac{h_1}{N_1}\vec{b}_1 + \frac{h_2}{N_2}\vec{b}_2 + \frac{h_3}{N_3}\vec{b}_3$。

这里讨论体积，$\vec{q}$的基矢构成的空间，每一个q点所占据的空间，就是三重积：

$$\frac{\vec{b}_1}{N_1}\cdot\left(\frac{\vec{b}_2}{N_2}\times\frac{\vec{b}_3}{N_3}\right) = \frac{\text{倒格子原胞体积}}{N}$$

那么，这一个q点代表数量1，其除以自己占据的体积，就是密度，这个密度对所有的q都成立因为所有的q占据的体积都是均等一样的：

$$\frac{N}{\frac{\vec{b}_1}{N_1}\cdot\left(\frac{\vec{b}_2}{N_2}\times\frac{\vec{b}_3}{N_3}\right)} = \frac{Nv_0}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$$

因此，$\vec{q}$空间的密度其实是体积量纲。

显然，对于每个$\vec{q}$会对应$3n$种振动频率ω，内有同X、同Y、同Z三种是同相振动模式，而剩余$3n-3$种存在异相振动，此$(3n-3+3)N = 3nN$，即得到全部振动模式。

3.5 和 3.6 太无聊，跳了

上述拿到了晶格运动方程，是简谐近似下各“弹簧”的行为，因此下面研究统计下的宏观热力学性质。

热力学性质

热容定义：$C_V = \left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_V$

若对于经典谐振子，由能量均分定理，每个振动模式能量$\bar{E} = k_BT$。
对$3N$个模式，总平均能量$\bar{E} = 3Nk_BT$，则$C_V = 3Nk_B$

但实验不符，需量子化修正，量子谐振子能量取值可能是：$E = \left(n_i + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j$（$n_i \in \mathbb{Z}$，$n_i$增大，能量高，出现概率低 ）

下面的过程都是基本的统计力学里的内容，目的是求各个能量出现的概率进而拿到能量期望值，熟悉统计力学的可以直接跳到结果

开始讨论

量子谐振子的能量本征值为：

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

其中$\frac{1}{2}\hbar\omega$是零点能，$n\hbar\omega$是激发态能量。

配分函数Z定义为“各微观态的玻尔兹曼权重和”，即：

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}$$

代入能量本征值E_n，展开得：

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n$$

这是等比级数求和，公比$q = e^{-\beta\hbar\omega} < 1$（因$\beta = \frac{1}{k_B T} > 0$，$\hbar\omega > 0$），利用等比级数和公式$\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}$（$|q| < 1$），得：

$$Z = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

平均能量$\bar{E}$是“能量的加权平均”，权重为$P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$，即：

$$\bar{E} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \cdot P_n = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n}$$

将$E_n = \frac{1}{2}\hbar\omega + n\hbar\omega$代入，拆分求和：

$$\bar{E} = \frac{1}{Z}\left(\frac{1}{2}\hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} + \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta E_n}\right)$$

注意到$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = Z$（配分函数定义），因此第一项简化为$\frac{1}{2}\hbar\omega$。

令$x = \beta\hbar\omega$，则第二项求和为：

$$\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega} = e^{-\frac{x}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} ne^{-nx}$$

利用微积分技巧：对等比级数$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1-e^{-x}}$两边关于$x$求导，得：

$$\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-nx} = \frac{e^{-x}}{(1-e^{-x})^2}$$

代入$x = \beta\hbar\omega$，则：

$$\sum_{n=0}^{\infty} ne^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \cdot \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2}$$

将两项代回$\bar{E}$的表达式：

$$\bar{E} = \frac{1}{Z}\left(\frac{1}{2}\hbar\omega \cdot Z + \hbar\omega \cdot e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \cdot \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2}\right)$$

注意到$Z = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$，代入后化简第二项：

$$\hbar\omega \cdot e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \cdot \frac{e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2} = \hbar\omega \cdot \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \cdot e^{-\beta\hbar\omega}}{(1-e^{-\beta\hbar\omega})^2} = \hbar\omega \cdot \frac{Z \cdot e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

最终合并得：

$$\bar{E} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

这就是**量子谐振子的平均能量**，其中：
-$\frac{1}{2}\hbar\omega$是零点能（量子效应，经典极限下$\hbar \to 0$时消失）；
-$\frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$是激发态的平均能量，对应声子的热激发贡献（经典极限下$k_BT \gg \hbar\omega$，$e^{\beta\hbar\omega}-1 \approx \beta\hbar\omega$，退化为$k_BT$，与能量均分定理一致）。

上面都是统计力学的基本功，参考相关教材就行。注意一下上面实际上最后还可以求平均占据数，得到的会是玻色爱因斯坦分布，因为声子是允许交换的。
结束讨论

由上面的知识，现在对于我们的体系结果是一样的，注意一下我们要对频率ω_j进行标记（令$\beta = \frac{1}{k_BT}$），得：

$$\bar{E}_j = \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\beta\hbar\omega_j}-1}$$

实际上体系含$3N$个不同ω_j的模式，总平均能量$\bar{E}=\sum_{j=1}^{3N}\bar{E}_j$。

不过我们待会再讨论总的，我们先看单个模式的热容（对T求导）：

$$\frac{d\bar{E}_j(T)}{dT}=k_B\frac{\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}\right)^2e^{\hbar\omega_j/(k_BT)}}{\left(e^{\hbar\omega_j/(k_BT)}-1\right)^2}$$

与实验对比，可分析高低温极限：

- **高温极限**（$k_BT\gg\hbar\omega_j$）：$\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}\ll 1$，展开得$\frac{d\bar{E}_j}{dT}\to k_B$（趋近经典值，符合实验）。
- **低温极限**（$k_BT\ll\hbar\omega_j$）：忽略分母1，$\frac{d\bar{E}_j}{dT}\to k_B\left(\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}\right)^2e^{-\hbar\omega_j/(k_BT)}$（指数衰减趋于 0，符合低温热容实验）。

固体含N原子，对应$3N$振动模式（ω_j共$3N$个），热容需对ω_j求和，但ω_j的具体分布，取哪些值由色散关系决定，需进一步处理。

ω与q满足色散关系$\omega=\omega(q)$，因$q\to\omega$映射复杂，需近似：

- 爱因斯坦近似
  假设所有$\omega=\omega_0$（即ω无差异），则总热容：

  $$C_V=\sum_{j=1}^{3N}C_{V,j}=3Nk_B\frac{\left(\frac{\hbar\omega_0}{k_BT}\right)^2e^{\hbar\omega_0/(k_BT)}}{\left(e^{\hbar\omega_0/(k_BT)}-1\right)^2}$$

  能定性反映趋势，但与实验细节不符（如低温热容衰减过快）。
- 德拜近似
  基于一维链色散关系$\omega=2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\frac{1}{2}q\alpha\right|$，长波近似（$q\to 0$）下$\omega\approx\alpha\sqrt{\frac{\beta}{m}}|q|=c|q|$（$c$类似“波速”，分纵波$c_l$、横波$c_t$，横波有 2 支）。
  假设ω与$|q|$线性相关（$\omega=c|q|$），则q均匀分布对应ω非均匀分布，需引入**态密度**$g(\omega)$（单位频率区间的模式数）。
  通过q空间体积元与ω空间转换，得：

  $$g(\omega)d\omega=\frac{V}{(2\pi)^3}\cdot 4\pi q^2dq\quad(\text{三维情况，}q=\frac{\omega}{c})$$

  代入纵波（1 支）、横波（2 支），总态密度：

$$g(\omega)=\frac{3V}{2\pi^2c^3}\omega^2\quad \text{其中定义了}\left(\frac{1}{c^3}=\frac{1}{3}\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\text{，平均波速}\right)$$

总之假设有了德拜近似态密度$g(\omega)$，总热容积分形式：

$$C_V(T)=k_B\int_0^{\omega_m}\frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2e^{\hbar\omega/(k_BT)}}{\left(e^{\hbar\omega/(k_BT)}-1\right)^2}g(\omega)d\omega$$

因实际模式数有限（$3N$个），引入**德拜截止频率**ω_m，满足方程$\int_0^{\omega_m}g(\omega)d\omega=3N$，该方程可以解得：

$$\omega_m=\left(\frac{6\pi^2N}{V}c^3\right)^{\frac{1}{3}}$$

令$\xi=\frac{\hbar\omega}{k_BT}$，$\Theta_D=\frac{\hbar\omega_m}{k_B}$（德拜温度），往回代入热容表达式化简：

$$C_V(T)=9Nk_B\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^4e^\xi}{\left(e^\xi-1\right)^2}d\xi$$

- **高温极限**（$T\gg\Theta_D$）：积分趋近$\frac{\Theta_D^3}{15T^3}$，$C_V\to 3Nk_B$（经典极限）。
- **低温极限**（$T\ll\Theta_D$）：积分近似$\frac{\pi^4}{15}$，$C_V\propto T^3$（符合实验“德拜T^3律”）。

态密度公式

要求态密度$g(\omega)=\frac{1}{(2\pi)^3}\cdot\frac{dN}{d\omega}$，就是要求在$q$空间中满足对应能量为$\omega$和$\omega+d\omega$的两个等能面之间的$q$的数量，那么就是要在这两个等能面之间的区域进行空间的积分，很容易想明白直接$dq_xdq_ydq_z$是一种思路，只需要限制积分区域是$\int_{\omega_q=\omega}^{\omega_q=\omega+d\omega}$，但是这样做会有一定的麻烦并且不太普适。因此，我们换一个积分区域的划分思维。我们将积分其余看成是这两个面的面积，乘上两个面之间的高度，即认为将体积元分解为：

$$dV_q=(\text{等能面面积})\times(\text{等能面间距})$$

- **等能面面积**：记为ds_q（$\boldsymbol{q}$空间中ω等能面的面积元）；
- **等能面间距**：沿等能面法向的距离dq_n，在几何意义上，这由色散关系的梯度决定：色散梯度$\nabla_q\omega=\left(\frac{\partial\omega}{\partial q_x},\frac{\partial\omega}{\partial q_y},\frac{\partial\omega}{\partial q_z}\right)$，满足$d\omega=|\nabla_q\omega|\cdot dq_n$，因此$dq_n=\frac{d\omega}{|\nabla_q\omega|}$。

$\boldsymbol{q}$空间中，体积元$dV_q=ds_q\cdot dq_n$，因此$\omega\to\omega+d\omega$区间的态数：

$$dN=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_\omega^{\omega+d\omega}dV_q=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{ds_q}ds_q\cdot\frac{d\omega}{|\nabla_q\omega|}$$

提取$d\omega$后，态密度定义代入得：

$$g(\omega)=\frac{1}{(2\pi)^3}\int_{S_q(\omega)}\frac{ds_q}{|\nabla_q\omega|}$$

其中$S_q(\omega)$是$\boldsymbol{q}$空间中$\omega(\boldsymbol{q})=\omega$的等能面。

若色散各向同性等能面为球面，则：

- 等能面面积$ds_q=4\pi q^2$（q为等能面半径，由$\omega=\omega(q)$解出）；
- 梯度模$|\nabla_q\omega|=\left|\frac{d\omega}{dq}\right|$（径向梯度）。

不过注意如果不是各向同性的，即等能面不是球面的，那么积分就还是很复杂

但是必定的，只要有色散关系$\omega(q)$，虽然说麻烦了点，但求梯度$\nabla_q\omega$以及限制区分区域，计算$g(\omega)$是肯定能拿到结果的。

以一维单原子链为例，色散关系$\omega=2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\frac{1}{2}q\alpha\right|$，则$g(\omega)=\frac{L}{\pi}\cdot\frac{1}{\frac{d\omega}{dq}}$（$L$为链长），计算得$g(\omega)=\frac{L}{\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{\frac{4\beta}{m}}\cos\frac{1}{2}q\alpha}$

德拜近似类似，若色散关系为$\omega=cq^2$（如某些模型），推导过程一致。

状态方程

后续状态方程：自由能$F=-k_BT\ln Z=-k_BT\sum e^{-E_i/(k_BT)}$，压强$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$。

注意：求F时，能量需包含晶体结合能U和振动能部分，勿遗漏U。修正后配分函数$Z=e^{-U/(k_BT)}\prod_j\left[\frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega_j/(k_BT)}}{1-e^{-\hbar\omega_j/(k_BT)}}\right]$，自由能$F=U+k_BT\sum_j\left[\frac{1}{2}\frac{\hbar\omega_j}{k_BT}+\ln\left(1-e^{-\hbar\omega_j/(k_BT)}\right)\right]$。

第三章剩下内容

这部分比较无聊，推导都很标准：

压强公式$P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$，注意由之前知识也跟$\frac{dU}{dV}$有关，一般取平衡态$\frac{dU}{dV}=0$（第二章讨论过）。

关于各种近似，格林艾森（Grüneisen）参数$\gamma=-\frac{d\ln\omega}{d\ln V}$，近似下常取$\gamma$为常数