

The Fireside Chat on Elements of Statistical Physics

Contents

1 导语	3
2 统计物理学的基本原理	4
2.1 相空间	4
2.2 量子统计基本原理	9
2.3 熵	14
3 热力学	17
3.1 麦克斯韦关系的要素	17
3.1.1 温度	17
3.1.2 绝热过程	18
3.1.3 压强	19
3.1.4 第一对麦克斯韦关系	21
3.1.5 麦克斯韦关系的其他元素	21
3.1.6 小增量原理	25
3.1.7 麦克斯韦关系中的不等式	25
3.1.8 麦克斯韦关系中的偏微分	26
3.2 例：焦耳-汤姆孙过程	28

CONTENTS	2
3.3 例：向真空扩散	29
3.4 最大功原理	30
3.5 熵的二阶导数，其他平衡条件	33
3.6 勒夏特列原理	34
3.7 例：绝对零度	38
3.8 允许粒子出入的系统	39
4 吉布斯分布	43
4.1 吉布斯分布的一般形式	43
4.2 例：麦克斯韦分布	45
4.3 预备知识：量子简谐振子	48
4.4 例：振子系统的分布	52

1 导语

2 统计物理学的基本原理

2.1 相空间

对于拥有 s 个自由度的系统，其任意时刻的状态，以及今后的状态，唯一地由如下向量表征：

$$(q_1, q_2, \dots, q_s, p_1, p_2, \dots, p_s) \quad (1)$$

或者等价地 $(q_1, q_2, \dots, q_s, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s)$ ，区别在于前者是贴近哈密顿原理导出的，后者从拉格朗日量导出，通过勒让德变换可以联系二者。一般采取坐标加动量的描述，因为更容易进行量子物理的推广，以及分立性。这个向量所处的空间就是该系统的**相空间**。

整个系统随着时间的变化在它的相空间中画出一条曲线，称为它的相轨道。给定相轨道的出发点，它是唯一确定的。并且两条相轨道不会相交，否则和反演性矛盾。

对于整个系统的一部分，即一个**子系统**，以 a 表征，它在长程中会经历各种可能的状态，考虑子系统的相空间，并将其切分为由诸多 $\Delta q \Delta p$ 的小块组成的整体空间。从长程角度而言，子系统对应的状态/相点在子系统相空间中历经各个子块，从平稳的角度而言，子系统相点出于某个特定子块的时间占比是确定的：

$$\omega(q, p) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{t} \quad (2)$$

其中 Δt 是子系统相点在 t 时间内处在 $(q \sim q + \Delta q, p \sim p + \Delta p)$ 相区域的时间，它也等同于在任意一个时间观测该子系统时，它正好处于该相区域的概率，即微分到理想情况时：

$$d\omega = \rho(p_1, p_2, \dots, p_s, q_1, q_2, \dots, q_s) d^s q d^s p \quad (3)$$

这里密度函数 ρ 应该理解为联系两个微分 $d\omega$ 和 $d^s q d^s p$ 的函数，即 $\frac{d\omega}{d^s p d^s q}$ ，这里的符号取广

义微分的涵义，且密度函数应该满足（从广义微分的意义上而言）：

$$\int \rho d^s q d^s p = \int d\omega = 1 \quad (4)$$

对于一个物理量 f 而言，它在长程意义上的平均值应该是：

$$\langle f \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt \quad (5)$$

由于我们已经知道 ω 的物理意义，所以在时间上的平均可以改写为对于状态的平均：

$$\langle f \rangle = \int f(q, p) d\omega = \int f(q, p) \rho(q, p) d^s q d^s p \quad (6)$$

对于复数个子系统而言，不是一般性我们考虑两个子系统，并假设它们互相独立，这里互相独立的意思就是，一个系统的状态不会作用于另一个系统。换言之，如果同时考察两个系统所处的状态，跟分别地、独立地考察两个系统的状态，会得到一样的结果，即：

$$d\omega_{1,2} = d\omega_1 d\omega_2 \quad (7)$$

这可以从独立事件的概率满足的贝叶斯公式得出，类似地进行微分，可以继而得到：

$$\rho_{1,2} dq^{1,2} dp^{1,2} = \rho_1 dq^1 dp^1 \rho_2 dq^2 dp^2 \quad (8)$$

这里我们省略了 ρ ...对应的参数，上式的概率意义依旧是明显的。当两个子系统独立时，

考虑一个联合系统的物理量，它是两个子系统对应量的乘积，即 $f_{1,2} = f_1 \cdot f_2$ ，则：

$$\begin{aligned}
 \langle f_{1,2} \rangle &= \int f_{1,2}(q_1, p_1, q_2, p_2) \rho_{1,2} dq^{1,2} dp^{1,2} \\
 &= \int f_1 f_2 \rho_1 \rho_2 dq^1 dp^1 dq^2 dp^2 \\
 &= \left(\int f_1 \rho_1 dq^1 dp^1 \right) \left(\int f_2 \rho_2 dq^2 dp^2 \right) \\
 &= \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle
 \end{aligned} \tag{9}$$

这也符合一般统计理论的结论，即独立变量函数的积的平均等于平均值的积。这一结论可以推导出中心极限的类似结论。考虑整体系统的一个物理量 f ，它是各个子系统对应物理量的和 $f = \sum_{i=1}^N f_i$ ，其中把整个系统分为 N 个互相独立的子系统。这种可加性是很普遍的，譬如运动积分和许多热力学量，所以这种讨论是不失一般性的。首先有：

$$\begin{aligned}
 \langle f \rangle &= \int f(q^{1 \sim N}, p^{1 \sim N}) d\rho_{1 \sim N} q^{1 \sim N} dp^{1 \sim N} \\
 &= \int \sum_{i=1}^N f_i(q^i, p^i) \prod_{i=1}^N \rho_i dq^i dp^i \\
 &= \sum_{i=1}^N \int f_i \prod_{i=1}^N \rho_i dq^i dp^i \\
 &= \sum_{i=1}^N \int \left(\int f_i \rho_i dq^i dp^i \right) \prod_{j=1, j \neq i}^N \rho_j dq^j dp^j \\
 &= \sum_{i=1}^N \left(\int f_i \rho_i dq^i dp^i \right) \\
 &= \sum_{i=1}^N \langle f_i \rangle
 \end{aligned} \tag{10}$$

我们还可以继而考虑 f 的方均涨落，根据定义：

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \langle \left(\sum_{i=1}^N \Delta f_i \right)^2 \rangle \tag{11}$$

但是对于 $i \neq j$:

$$\langle \Delta f_i \Delta f_j \rangle = \langle \Delta f_i \rangle \langle \Delta f_j \rangle = 0 \quad (12)$$

根据独立性乘积变量的讨论，所以：

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta f_i)^2 \rangle \quad (13)$$

导致：

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta f)^2 \rangle}}{\langle f \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (14)$$

这是中心极限定理，或者弱大数定律在统计物理中的体现，也是统计物理正确性的支柱。

回到对于 ρ 的讨论，既然 ρ 是子系统相空间中的密度，就可以把它理解为一种相空间中的流体，并且满足流量的连续性方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (15)$$

其中的 \mathbf{v} 应该理解为概率流体在相空间中的流速，这种流速的成因是子系统状态在时间中的不断变迁，展开散度项：

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = \sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) \quad (16)$$

其中 s 为子系统的自由度，每个 x_i 对应于某个广义坐标或者广义动量，代入它们的形式并

且利用哈密顿正则关系：

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) &= \sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) \\
 &= \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_i} \rho \dot{q}_i + \frac{\partial}{\partial p_i} \rho \dot{p}_i \right] \\
 &= \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] + \rho \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] \\
 &= \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] \\
 &= \frac{d\rho}{dt} - \frac{\partial \rho}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{17}$$

所以连续性条件化归为 $\frac{d\rho}{dt} = 0$ ，所以 ρ 只能是运动积分的函数，而独立子系统联合密度可改写为连乘的形式蕴含着，分布函数的对数应该是可加的运动积分，总共有7个备选项，但是动量，角动量可以通过整体移动来消除，所以不是一般性的：

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(q, p) \tag{18}$$

其中 a 为子系统标记。换言之，子系统被观测处于某个状态 (q, p) 的概率，仅仅和 (q, p) 对应的能量有关。这继而引出一种理想情况，即子系统 a 的能量完全处于值 E_0 附近，即 $(E_0 - \Delta E, E_0 + \Delta E)$ ，则此时可以认为，在 $E_a \neq E_0$ 对应的 (q, p) 处，子系统被观测到的概率均为0，此时子系统的概率密度平均地分布在 E_0 对应的所有可能的 (q, p) 值的集合上，而这个值的集合是该相空间中的低维流形（ $\lim \Delta E \rightarrow 0$ 时），导致归一化条件失效。此时要么对 ΔE 进行非零化并且尝试在计算末尾消去，要么使用狄拉克函数来确保积分的有效性，具体地：

$$\rho = C \cdot \delta(E_a - E_0) \tag{19}$$

这个分布，称为微正则（micro-canonical）分布显然满足平稳分布的条件，因为系统的 E_0 守恒不变，所以 ρ 在相空间中任一点对时间的微分都是零。

2.2 量子统计基本原理

在量子物理的讨论范围内，我们不再能够直接地以（子）系统的广义坐标或者动量来唯一地表征系统，而需要预设（子）系统所处状态并继而推断它的坐标和动量表象。对于子系统，令它的哈密顿算符为 \hat{H} ，那么系统的状态可以在 \hat{H} 的特征状态张成的空间中进行唯一地表述：

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (20)$$

其中 $|\psi_n\rangle$ 是 \hat{H} 的对应特征值，即能量为 E_n 的特征状态。此时子系统某个表象物理量 f 的观测平均值为：

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_m \rangle \\ &= \sum_{n,m} w_{m,n} f_{n,m} \end{aligned} \quad (21)$$

其中 $w_{m,n} = c_n^* c_m$ ，而 $f_{n,m}$ 是算符 \hat{f} 在 \hat{H} 的特征状态空间的基中的矩阵表达。 $w_{m,n}$ 也可以看做算符 $\hat{w} = |\psi\rangle\langle\psi|$ 在同一组基下的矩阵元素：

$$\begin{aligned} \langle \psi_m | \psi \rangle \langle \psi | \psi_n \rangle &= c_m c_n^* \\ &= w_{n,m}. \end{aligned} \quad (22)$$

现在可以进一步写出：

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \sum_{n,m} w_{m,n} f_{n,m} \\ &= \sum_n \left[\sum_m w_{m,n} f_{n,m} \right] \\ &= \sum_n \left[\hat{f} \hat{w} \right]_n \\ &= \text{tr} \left[\hat{f} \hat{w} \right] = \text{tr} \left[\hat{w} \hat{f} \right] \end{aligned} \quad (23)$$

可以联想到这里的 \hat{w} 和量子统计理论中的密度算符 $\hat{\rho}$ 的相似性，但是此处我们暂且局限于

纯态系综 (pure ensemble) 的讨论中。 \hat{w} 的矩阵元素有一些其他限制, 考虑:

$$\begin{aligned}
 p(|\psi\rangle \text{ is observed to be in } |\psi_n\rangle) &= |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2 \\
 &= \langle\psi_n|\psi\rangle\langle\psi|\psi_n\rangle \\
 &= w_{n,n}
 \end{aligned} \tag{24}$$

所以应有 $w_{n,n} \geq 0$, 且 $\sum_n w_{n,n} = \text{tr}(\hat{w}) = 1$ 。

为了联系到相空间上, 需要进一步考虑 $|\psi\rangle$ 如何体现在广义坐标或者动量上, 此时由于坐标和动量的不可交换性, 无法同时考察, 我们首先考虑坐标 q , 这一关系由波函数引导:

$$\langle q|\psi\rangle = \sum_n c_n \langle q|\psi_n\rangle \tag{25}$$

所以以 $|\psi\rangle$ 表征的子系统被发现处于 q 附近的概率为 (此处的 q 是一个广义坐标值, 也是 $|q\rangle$ 在 \hat{q} 下对应的特征值):

$$\begin{aligned}
 |\langle q|\psi\rangle|^2 &= \left(\sum_n c_n^* \langle\psi_n|q\rangle \right) \left(\sum_m c_m \langle q|\psi_m\rangle \right) \\
 &= \sum_{n,m} w_{m,n} \langle\psi_n|q\rangle \langle q|\psi_m\rangle
 \end{aligned} \tag{26}$$

也可以记:

$$|\langle q|\psi\rangle|^2 = \langle q|\hat{w}|q\rangle \tag{27}$$

这两种表达显然是等价的：

$$\begin{aligned}
 \sum_{n,m} w_{m,n} \langle \psi_n | q \rangle \langle q | \psi_m \rangle &= \sum_{n,m} \langle \psi_m | \psi \rangle \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | q \rangle \langle q | \psi_m \rangle \\
 &= \sum_{n,m} \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | q \rangle \cdot \langle \psi | \psi_m \rangle \langle \psi_m | q \rangle \\
 &= \left(\sum_n \langle \psi | \psi_n \rangle \langle \psi_n | q \rangle \right) \left(\sum_m \langle \psi | \psi_m \rangle \langle \psi_m | q \rangle \right) \\
 &= \langle \psi | \left(\sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \right) | q \rangle \cdot \langle \psi | \left(\sum_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| \right) | q \rangle \\
 &= \langle q | \psi \rangle \langle \psi | q \rangle
 \end{aligned} \tag{28}$$

在坐标空间中某一点的观测概率就是前一章里的 ρ ，类似地可以将该概率测度转换为长程时间测度：

$$dw_q = \langle q | \hat{w} | q \rangle dq \tag{29}$$

对于动量的测量完全同理：

$$dw_p = \langle p | \hat{w} | p \rangle dp \tag{30}$$

类似经典情况下的刘维尔定理，我们尝试导出量子情况下平稳状态的条件，此时应该有 \hat{w} 的所有矩阵元素不变（前提是假定 \hat{H} 不变，否则需要进入扰动理论进一步探讨），换言之： $\frac{\partial}{\partial t} w_{m,n}$ 应为零。回忆一下 $|\psi\rangle$ 在以 \hat{H} 为哈密顿算符的情形下随时间的演变，众所周知地：

$$\begin{aligned}
 |\psi\rangle(t) &= \mathcal{U}(t) |\psi\rangle \\
 &= \exp \left\{ -\frac{it\hat{H}}{\hbar} \right\} |\psi\rangle \\
 &= \exp \left\{ -\frac{it\hat{H}}{\hbar} \right\} \sum_n c_n |\psi_n\rangle \\
 &= \sum_n c_n \exp \left\{ -\frac{itE_n}{\hbar} \right\} |\psi_n\rangle \\
 &= \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle
 \end{aligned} \tag{31}$$

现在我们可以显式地写出：

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} w_{m,n} &= \frac{\partial}{\partial t} [c_n^*(t) c_m(t)] \\
 &= \frac{\partial}{\partial t} \left[c_n^* c_m \exp \left\{ \frac{it}{\hbar} (E_n - E_m) \right\} \right] \\
 &= c_n^* c_m \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) \exp \left\{ \frac{it}{\hbar} (E_n - E_m) \right\} \\
 &= \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) w_{m,n}
 \end{aligned} \tag{32}$$

可以将这个关系泛化到算符的层面：

$$\dot{\hat{w}} = \frac{i}{\hbar} (\hat{w} \hat{H} - \hat{H} \hat{w}) \tag{33}$$

证明方法是将上式左乘 $\langle \psi_m |$ ，右乘 $|\psi_n\rangle$ ，利用它们是 \hat{H} 的特征状态的性质，以及哈密顿算符的特征状态基是完备的性质即可。如果想要 \hat{w} 平稳，则等价地应该有：

$$[\hat{w}, \hat{H}] = 0 \tag{34}$$

即二者可交换，这继而蕴含二者可同时对角化，所以 \hat{w} 的矩阵形式仅有对角元素非零，这就导致子系统物理量的平均值退化为：

$$\langle f \rangle = \sum_n w_{n,n} \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_n \rangle \tag{35}$$

类比上一节中关于独立子系统的推导，并联系 w 应和运动积分相关的事实，可以类似地得出，对于一个子系统而言：

$$\ln w_{n,n} = \alpha + \beta E_n \tag{36}$$

沿用微正则的假设，我们现在需要处理 \hat{H} 的特征状态退化的问题，退化的存在使得 $w_{n,n}$ 上的分布需要进行重新累积，才能得到能量谱上的正确分布。这要求我们对于相空间以 E 为参

照进行划分，譬如在以动量空间为相空间的情形下，这种划分就是同心球壳，但在有不均匀外场的情况下，情况会变得复杂起来。在微正则的假设下，所有满足 $E_{q,p} = E_0$ 的量子态都有相同的概率测度，而 $E_{q,p} \neq E_0$ 的量子态概率测度为零。以 $\Gamma(E)$ 记相空间中，能量在 E 以下的量子态数量，则它在能量上引导了一个分布，在 E 处微分，可得到在 $(E, E + \Delta E)$ 中的量子态数量为：

$$\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma(E)}{dE} \Delta E \quad (37)$$

从已经可计算的 $w_{n,n}$ 出发，我们想要变换得到在能量上的观测密度 $W(E)$ ，直观上，这需要取出在 $(E, E + \Delta E)$ 中所有的量子态，并将这些量子态所对应的 w 全部相加即可。考虑到 $w_{n,n}$ 又仅仅和 E_n 相关，那么 $(E, E + \Delta E)$ 中所有的量子态，因为具有相同的能量，所以具有相同的 $w_{n,n}$ ，则求和转化为乘积，而这球壳中量子态的数量由之前一式给出：

$$W(E)\Delta E = w(E) \cdot \frac{d\Gamma(E)}{dE} \Delta E \quad (38)$$

在微正则假设下，全部的概率密度都必须集中在 $(E, E + \Delta E)$ 的壳内，所以：

$$W(E)\Delta E = w(E)\Delta\Gamma = 1 \quad (39)$$

到目前为止，关于量子态的讨论是脱离经典图景中的相空间的。二者之间的联系是：在以广义坐标和动量表征的相空间中，每个体积为 $(2\pi\hbar)^s$ 的微元空间对应一个量子态，所以可以在经典图景的相空间中对量子态进行计数，只需要在其中构造出等能量流形再划分即可。可以粗略地认为：

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta q \Delta p}{(2\pi\hbar)^s} \quad (40)$$

2.3 熵

沿用上一节末尾的讨论，一个子系统的熵定义为：

$$S = \ln \Delta\Gamma = \ln \frac{\Delta q \Delta p}{(2\pi\hbar)^s} \quad (41)$$

因为 $\Delta\Gamma \geq 1$ ，所以子系统的熵不会是负的。在微正则假设下：

$$S = \ln \Delta\Gamma = -\ln w(E) \quad (42)$$

在更一般的情形中，应该有：

$$\begin{aligned} S &= \langle -\ln w(E) \rangle \\ &= -\sum_n w_n \ln w_n \\ &= -\text{tr}(\hat{w} \ln \hat{w}) \end{aligned} \quad (43)$$

在这更一般地情形中，子系统的能量可能有所浮动，所以需要包括更多的一系列的特征状态。经典图景中类似地：

$$S = -\langle \ln [(2\pi\hbar)^s \rho] \rangle \quad (44)$$

现在考虑将一个整体的系统划分为一系列独立的子系统，分别对应统计权重 $\Delta\Gamma_1, \Delta\Gamma_2, \dots$ ，则母系统对应的量子态数量应为： $\prod_a \Delta\Gamma_a$ ，而熵则相应是可加的。

现在将微正则假设应用于这个母系统，当各个子系统的能量在 E_a^* 附近进行微小的涨落 ΔE_a^* ，

并且不太影响母系统总能量时，它们总共对应的量子态数量为：

$$\begin{aligned}
 \prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a}(E_a^*) \Delta E_a &= \prod_a \frac{\Delta\Gamma_a(E_a^*)}{\Delta E_a^*} \Delta E_a \\
 &= \exp\{S(E_1^*, E_2^*, \dots)\} \prod_a \frac{\Delta E_a}{\Delta E_a^*} \\
 &\propto \exp\{S(E_1^*, E_2^*, \dots)\} \prod_a \Delta E_a
 \end{aligned} \tag{45}$$

而我们又知道，每个子系统的能量都在 E_a 为均值附近涨落，所以 $S(*)$ 应该在 $E_a^* = \bar{E}_a$ 附近取到最大值，因为这附近的区域，近似为微正则分布时，由 w 给出最多的量子态。总结起来，母系统最可能处于的状态，对应该系统的熵 S 最大的状态。这就是熵增长定律的一种表述。

另一个推论是，给定一个能量区间 $(E, E + \Delta E)$ 时，对应其中量子态数目 $\Delta\Gamma = \exp(S)$ ，则其中各个能量态之间的平均距离为：

$$D(E) = \Delta E \cdot \exp(-S(E)) \tag{46}$$

当系统很大时，系统的熵也相对更大，所以能量态之间的平均距离更小，能量谱更稠密。

统计物理里的熵和信息论中的信源熵可以进行很密切的关联，首先考虑微正则情况，此时熵可以通过相空间体积定义，也可以通过 w 定义，假设此时子系统的能量为 E_0 ，且拥有总共 $\Delta\Gamma_0$ 个量子态：

$$S = \ln \Delta\Gamma_0 = -\ln w_0 \tag{47}$$

这个熵和一个拥有 $\Delta\Gamma_0$ 个符号，且各个符号输出概率相同的信源的信源熵相同：

$$\begin{aligned}
 S_I &= \sum_{i=1}^{\Delta\Gamma_0} -p_i \ln p_i \\
 &= \Delta\Gamma_0 \frac{1}{\Delta\Gamma_0} \ln \Delta\Gamma_0 \\
 &= S
 \end{aligned} \tag{48}$$

当子系统拥有不同的能级时，微正则情况中利用相空间体积的定义不在适用，考虑拥有两个能级 E_1, E_2 的情况，且分别对应量子态数量 $\Delta\Gamma_1, \Delta\Gamma_2$ ，被观测概率分别为 p_1, p_2 。且需知，任何对应能量为 E_i 的特征状态被观测到的概率都必为 p_i ，不会出现能量符合但是未被包含进入系综的情况，因为 $\ln w = \alpha + \beta E$ 。我们有归一化条件：

$$\Delta\Gamma_1 p_1 + \Delta\Gamma_2 p_2 = 1 \tag{49}$$

系统被发现在 E_i 的概率为 $\Delta\Gamma_i p_i$ ，此时系统的熵，根据定义，应该为：

$$\begin{aligned}
 S &= - \sum_{i=1}^{\Delta\Gamma_1} p_1 \ln p_1 - \sum_{i=1}^{\Delta\Gamma_2} p_2 \ln p_2 \\
 &= -\Delta\Gamma_1 p_1 \ln p_1 - \Delta\Gamma_2 p_2 \ln p_2 \\
 &= p(E_1)(-\ln p_1) + p(E_2)(-\ln p_2) \\
 &= \mathbb{E}_{p(E_i)} [S_i] - [p(E_1) \ln p(E_1) + p(E_2) \ln p(E_2)]
 \end{aligned} \tag{50}$$

其中 S_i 为对应能量为 E_i 的微正则系综的熵。换言之，具有混合能量态的系统（非微正则系统）的热力学熵是一系列微正则系综的熵的期望，再加上选择能量的信息熵，引导该期望的分布是观测该系统坍塌到各个能量态的概率。从信息论的角度，这等同于一个混合信源，混合信源发信的过程由：选择子信源，子信源发信组成，则整体的熵，即不确定性由两个部分构成：选择信源的不确定性、各个信源的不确定性。

上式作为非微正则系统的熵，写出了以熵的相空间定义导出的一般性情况。

3 热力学

3.1 麦克斯韦关系的要素

热力学是关于系统宏观量之间关系的讨论，对于一个系统而言，其在热力学范畴内值得注意的宏观量一般有四个：熵、温度、体积、压强，以及四个对应的全微分：能量、焓、自由能、热力学势，这八个元素由麦克斯韦关系关联起来。热力学中比较复杂的形式因素全部来源于这些量之间的冗余性、偏微分导出的各种关系。这些关系继而给出热力学系统符合物理直觉的各种属性。

我们首先从熵的最大性出发，利用已知的能量这一唯一参数，给出温度、体积、压强的形式定义。

3.1.1 温度

从系统整体的熵增加原理开始，考虑将整个系统划分为两个子部分，由能量和熵的可加性，分别具有 E_1, E_2, S_1, S_2 ，而 $S = S_1 + S_2$ ， $E = E_1 + E_2$ ，给定 E ，并且最大化熵，这要求：

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dE_1} &= \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} \\ &= \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_1}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} \\ &= \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0\end{aligned}\tag{51}$$

可见对于两个子系统而言，它们共享物理量 $\frac{dS_i}{dE_i}$ ，从中定义系统的（绝对）温度为：

$$\frac{1}{T} = \frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}\tag{52}$$

温度是属于这个平衡系统的本征状态，它被其各个子系统所共有。如果一个系统的两个

子系统未达到平衡，则根据熵的增加性，应该有系统总熵对时间的微商大于零：

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt} &= \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0\end{aligned}\tag{53}$$

所以如果 $T_1 > T_2$ ，则应有 $\frac{dE_1}{dt} < 0$ ，即能量从子系统1流向子系统2，直到二者的温度相等。以上两个结论分别对应热力学第零、第二定律。

值得回顾一下熵如何作为内能的函数 $S(E)$ ：在量子的场景中，如果子系统的内能已知，则其可以近似为以 E 为能量的微正则系统，此时通过在相空间中对 Γ 对能量在 E 处微分，就可以得到 $\Delta\Gamma$ ，继而得到熵；在经典场景中，一样可以以 E 引导分布 ρ 并代入熵在经典场景中的定义式即可。

3.1.2 绝热过程

在导出压强之前，我们首先介绍绝热过程，以及一种更一般的热力学量平均值求法。

绝热过程是这样一种过程，外界对于系统产生缓慢的影响，其影响造成改变的速度小于系统达到即时平衡的速度，此时系统的哈密顿可以写成：

$$E(q, p, \lambda(t))\tag{54}$$

绝热过程的熵是不变的，考虑熵的变化率应该取决于外场的变化率：

$$\frac{dS}{dt} = f\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)\tag{55}$$

将未知的取决关系按照级数展开：

$$\frac{dS}{dt} = C_0 + C_1 \frac{d\lambda}{dt} + C_2 \left(\frac{d\lambda}{dt}\right)^2 + \cdots\tag{56}$$

而其中 $C_0 = C_1 = 0$ ，因为如果 $\dot{\lambda}$ 为零，则平衡时应有 $\dot{S} = 0$ ，同时 $\dot{\lambda}$ 可能小于零，但是 $\dot{S} \geq 0$ ，所以当外界变化缓慢时，保留二次项的近似：

$$\frac{dS}{d\lambda} = C_2 \frac{d\lambda}{dt} \quad (57)$$

故 $\dot{\lambda} \rightarrow 0$ 时， $\frac{dS}{d\lambda} \rightarrow 0$ ，即系统的熵在绝热过程中不变。利用绝热过程的哈密顿量形式，考察 \dot{E} ，其中 E 是平均的哈密顿量，利用正则关系：

$$\frac{dE(q, p, \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(q, p, \lambda)}{\partial t} = \frac{\partial E(q, p, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (58)$$

所以：

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{\int E(q, p, \lambda(t)) \rho(q, p, \lambda(t)) dq dp}{dt} \\ &= \int \frac{\partial E(q, p, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \rho(q, p, \lambda(t)) dq dp \\ &= \dot{\lambda} \frac{\int E(q, p, \lambda(t)) \rho(q, p, \lambda(t)) dq dp}{\partial \lambda} \\ &= \dot{\lambda} \frac{\partial \bar{E}(\lambda)}{\partial \lambda} \end{aligned} \quad (59)$$

其中 $E(\lambda)$ 为外场参数为 λ 时能量的平均值。另一方面，能量 E 是熵 S 和参量 λ 的函数，所以：

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (60)$$

而绝热过程中熵不变，联立上两式：

$$\frac{\partial \bar{E}(\lambda)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \quad (61)$$

3.1.3 压强

一个应用该式的例子就是求系统中的压强，考虑系统中微元面积 ds 上的作用力，根据力

的定义，它应该等于：

$$\mathbf{F} = - \frac{\partial E(q, p, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \quad (62)$$

所以平均的压力为：

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{F}} &= - \frac{\partial \bar{E}(q, p, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \\ &= - \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}} \right)_s \\ &= - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \right)_s \\ &= - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \\ &= - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s d\mathbf{s} \end{aligned} \quad (63)$$

定义压强为：

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s \quad (64)$$

则帕斯卡定律，即面元上的压力指向法向，并且和面元大小成正比成立。

根据熵和能量的可加性，应该知道，给定能量（熵）时，熵（能量）仅和体积相关。

一个利于理解这一点的方法是联想微正则状态中的量子气体，对于量子气体而言，如果给定能量，则其熵只和该能量对应的量子态的数量相关，而这一数量，在自由气体的情况下，在动量上有所限制（在球壳上），但是在位置上的限制完全由气体的体积给定。相反地，如果给定熵，则系统的量子态数量被限制了，而给定不同的体积，就可以类似地影响动量，继而影响能量。

【可以这样联系一种理想图景，三维空间的三个独立坐标对应动量的三个维度，量子态数量就是球壳的体积，而宏观气体的体积，以理想势垒的形式，在这个球壳中规定一个天顶角。】

3.1.4 第一对麦克斯韦关系

在这一关系可以被理解以后，自然地有：

$$\begin{aligned} dE &= \frac{\partial E}{\partial S} dS + \frac{\partial E}{\partial V} dV \\ &= TdS - PdV \end{aligned} \quad (65)$$

对于相接触的两个系统，可以得出它们在平衡时，平衡处压强相等的结论，分别记二者的体积为 $V_1, V_2, V_1 + V_2 = V$ ，则 V_1 应变化直到总体的熵取极大值：

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial V_1} &= \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0 \end{aligned} \quad (66)$$

但是对于子系统而言有：

$$\frac{\partial S_i}{\partial V_i} = \frac{P_i}{T_i} \quad (67)$$

因为：

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (68)$$

所以热力学第零定律给出压强的均衡性。

3.1.5 麦克斯韦关系的其他元素

我们首先介绍热力学第一定律，即能量守恒定律，它将有助于理解引入除了能量以外的其他全微分量的物理意义。

微元功的定义从直观出发：

$$dR = -PdV \quad (69)$$

其中约定外界对系统做功时 R 是正的，此时 dV 是一个负值。系统内能的改变一方面来自

于功，剩余的部分被定义为热量：

$$dE = dR + dQ \quad (70)$$

这就是热力学第一定律，它直接给出：

$$dQ = dE + PdV \quad (71)$$

再利用 $dE = TdS - PdV$ ，就有：

$$dQ = TdS \quad (72)$$

比热被定义为升高温度时吸收的热量，也即热量对温度的微商，通常分别考虑系统体积一定和压强一定的情况：

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad (73)$$

在实际的非理想热过程中，除了物理上能量的交换以外，可能还有其他形式（譬如化学）能量的变化，导致实际的熵增速率比吸热带来的更多，这对应于不可逆过程：

$$\delta Q < TdS \quad (74)$$

这一点也可以从卡诺热机的理论出发来证得。【*****】

对于定容过程，即 $dV = 0$ ，有 $dQ = dE$ ，而对于恒压过程，即 $dP = 0$ ，可把热量增量写成某个宏观量的微分：

$$\begin{aligned} dQ &= dE + PdV + VdP \\ &= d(E + PV) \\ &= dW \end{aligned} \quad (75)$$

其中 $W = E + PV$ 定义为系统的焓，在恒压变化中，焓的变化就是系统吸收的热量。

不失一般性地，即取消关于体积和压强地约束，可以利用 $dE = TdS - PdV$ 化约：

$$dW = TdS + VdP \quad (76)$$

即 W 可以写成熵和压强的函数，两个偏导数分别给出系统的温度和体积。如果恒压变换同时还是热绝缘的（这是很容易实现的，只需要将绝热材料以恒定的压强封闭气体系统），则系统的焓是一个常量。

关系 $dE = TdS - PdV$ 还允许我们写出：

$$\begin{aligned} C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ &= T \left(\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (77)$$

类似地 $C_P = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P$ ，因为：

$$\begin{aligned} C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \\ &= T \left(\frac{1}{T} \frac{\partial W}{\partial T} \right)_P \\ &= \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (78)$$

从 $dE = TdS - PdV$ 和 $dW = TdS + VdP$ 中可以认为焓之于恒压过程，类比于能量之于定容过程。从能量到焓的过程可以认为是一种勒让德变换：

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV \\ dE &= TdS - [d(PV) - VdP] \\ d(E + PV) &= TdS + VdP \end{aligned} \quad (79)$$

注意这一变换对于热过程的宏观条件（绝热、等压、定容等等）没有任何预设。除了

对 (P, V) 应用勒让德变换，也可以对于 (T, S) 应用变换：

$$\begin{aligned}
 dE &= TdS - PdV \\
 dE &= [d(TS) - SdT] - PdV \\
 d(E - TS) &= SdT - PdV \\
 d(E - TS + PV) &= SdT + VdP
 \end{aligned} \tag{80}$$

其中 $F = E - TS$ 和 $\Phi = E - TS + PV$ 分别是系统的自由能（又称Helmholtz自由能）和热力学势（又称Gibbs势能）

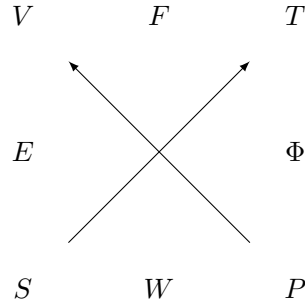


Figure 1: 四个宏观热力学量和四个全微分

所以只要给定四个全微分量中任意一个和其两个参数的定量关系，就可以通过偏导数求出另外两个宏观参数，继而解出系统的全部宏观指标，并求出另外三个全微分。

利用简单的微分可以得出它们之间进一步的联系，譬如：

$$\begin{aligned}
 E &= F + TS \\
 &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\
 &= -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V
 \end{aligned} \tag{81}$$

完全类似地：

$$W = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} \right)_P \tag{82}$$

3.1.6 小增量原理

当系统所处在在外场有其他的一系列参量 $\{\lambda_i\}_i$ 时，其哈密顿量的微分有其他的余项：

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (83)$$

而对于 (P, V) 或者 (S, T) 的勒让德变换不影响这些额外参数，所以有：

$$\frac{\partial \bar{E}(q, p, \lambda)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V} \quad (84)$$

可以改变 E 或者 F 为其他的全微分，并更改对应的不变量。

举例而言，若已知体系自由能的表达式，要求粒子的平均动能，我们首先有：

$$\frac{\partial E(q, p, m)}{\partial m} = -\frac{1}{m} K(p) \quad (85)$$

因为能量中势能的部分和质量无关，而动能部分 $K = \frac{p^2}{2m}$ ，所以对于平均动能：

$$\bar{K}(p) = -m \cdot \frac{\partial \bar{E}(q, p, m)}{\partial m} = -m \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial m} \right)_{T, V} \quad (86)$$

当 λ 的变化不大时，四个全微分的增量近似都相等：

$$\delta E_{S, V} = \delta F_{T, V} = \dots \quad (87)$$

这一性质叫做**小增量原理**。

3.1.7 麦克斯韦关系中的不等式

几个全微分形式允许我们在不同的热过程中挑选合适的量来简化表达，并建立不同的热过程中全微分量最小化的原理。这一推理的本质是将关于某一个全微分量的不等式，通过勒

让德变换加之于另外的全微分量。联立 $dQ \leq TdS$, $dQ = dE + PdV$, 有:

$$dE \leq TdS - PdV \quad (88)$$

这一不可逆过程带来的不等关系可以带来:

$$\frac{dE}{dt} \leq T \frac{dS}{dt} - P \frac{dV}{dt} \quad (89)$$

所以对于 (T, V) 恒定的热过程, 有:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{d(E - TS)}{dt} = \dot{E} - T\dot{S} - S\dot{T} \leq 0 \quad (90)$$

即对于 (T, V) 恒定的热过程, 系统的自由能会自发地下降到极小值。

类似地, 对于 (T, P) 恒定的热过程, 系统的热力学势会自发地下降到极小值。

但是对于能量和焓而言, 想要确保其自发地下降需要确保系统的熵恒定, 这从实验的角度较难保证。

3.1.8 麦克斯韦关系中的偏微分

由于麦克斯韦关系中内含的冗余性, 所以可以通过对于热力学量 (宏观指标以及全微分) 求偏导数来获得一般性的结论。不失一般性而言, 我们要求形如 $(\frac{\partial A}{\partial B})_C$ 的量之间的关系, 其中 $\{A, B, C\} \subset \{S, T, P, V, E, F, W, \Phi\}$ 。

这种关系求解的问题之本质从某种程度上而言是代数的, 利用下图中的结构的对称性可以简化很多的讨论:

譬如我们已知的成果, 如果 $\{A, B, C\}$ 在上图的同一条边上, 我们不失一般性地考虑其为 $\{V, E, S\}$, 则应该有六种偏微分, 其中四种 (对应 $C \neq E$ 的情况) 可由 $dE = TdS - PdV$ 直

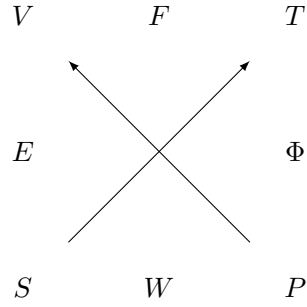


Figure 2: 四个宏观热力学量和四个全微分

接给出。另外两种需要利用雅各比行列式：

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_E &= \frac{\partial(V, E)}{\partial(S, E)} \\
 &= \frac{\frac{\partial(V, E)}{\partial(V, S)}}{\frac{\partial(S, E)}{\partial(V, S)}} \\
 &= - \frac{\frac{\partial(E, V)}{\partial(S, V)}}{\frac{\partial(E, S)}{\partial(V, S)}} \\
 &= \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S}
 \end{aligned} \tag{91}$$

转化成两个 $C \neq E$ 形式的，单边上偏微分的商，所以可以继而写成两个宏观量的商。

当三个量不再属于一条边上时，一般需要尝试其他的化规方法。可以导出更多的关系，如依次利用自由能的微分表达和二阶微分公式：

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= - \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\
 &= - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\
 &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V
 \end{aligned} \tag{92}$$

类似地：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P \\ &= -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T \\ &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\end{aligned}\tag{93}$$

从 $dE = TdS - PdV$ 出发：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \\ &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\end{aligned}\tag{94}$$

如果我们试图建立经验文图 τ 和热力学温度 T 的关系，可以从以下关系开始：

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT}\tag{95}$$

得到：

$$\frac{d \ln T}{d\tau} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau}\tag{96}$$

右侧两个量都是宏观可测量的。

3.2 例：焦耳-汤姆孙过程

考虑这样一种过程，气体从 (P_1, V_1) 绝热地变化到 (P_2, V_2) ，且系统热绝缘，此时气体能量的变化 $E_2 - E_1$ 完全由做功导致，气体做功 $P_2 V_2$ ，被做功 $P_1 V_1$ ，故气体的焓守恒。这一过程被称作焦耳-汤姆孙过程。

对于该种过程下变量间的关系，只需要将焓放在不变量位置即可，譬如：

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W &= \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, W)} \\
 &= \frac{\frac{\partial(T, W)}{\partial(P, T)}}{\frac{\partial(T, W)}{\partial(P, T)}} \\
 &= -\frac{\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P}
 \end{aligned} \tag{97}$$

而：

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial W}{\partial S} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + 0 = C_P \tag{98}$$

另一方面：

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial W}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial W}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial P}\right)_T \\
 &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \\
 &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V
 \end{aligned} \tag{99}$$

所以：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] \tag{100}$$

还可以求：

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W &= -\frac{\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P} \\
 &= -\frac{V}{T}
 \end{aligned} \tag{101}$$

即焦耳-汤姆孙过程如果使得压强降低，则必然伴随熵的增加。

3.3 例：向真空扩散

考虑气体在绝热情况下向真空扩散的例子，这个过程中能量守恒，现在求温度的变化和熵的变化，分别是 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$ 和 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$ 。

可以重复上一节的推导得到完全类似的结论，注意到：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T} \quad (102)$$

即向真空中扩散总会导致熵的增加，是一个自发的过程。

另一半结论是：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] \quad (103)$$

3.4 最大功原理

我们考虑两个子系统达到相互之间的热平衡的过程中所做的功，并且假设二者的体积在这一过程始末没有变化（否则还要考虑包含这两个子系统的外界系统，但是在过程中可能有变化并对外做功），且绝热。当体积固定时，熵和能量互为确定的函数关系，两个子系统结合的系统从初始状态 (E_0, S_0) 变化到 (E, S) 的过程中，所做的功，并且假设两个子系统具有温度 T_1 和 T_2 ：

$$|R| = E(S) - E_0 \quad (104)$$

则：

$$\frac{\partial |R|}{\partial S} = - \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = -T \quad (105)$$

换言之， $|R|$ 总是随着 S 增大而减小，而且 S 总是不小于 S_0 的，所以如果想要在这一平衡达成的过程中做出尽可能多的功，则这一过程需要是一个绝热过程，即 $S(t) = S_0$ 。

【图示（20.图3）】

但是这一过程，既然是绝热的（可逆的），就不能通过简单地互相接触完成，因为热传递会增加系统的熵。为了实现绝热的能量交换，回忆：

$$dS = \frac{P}{T} dV + \frac{1}{T} dE \quad (106)$$

如果引入一种工质，使得它在和两个子系统接触时分别处于 T_1 和 T_2 ，工质等温地向子系统放射或吸收能量，并在自己调节温度的过程中对外做功。在这个过程中子系统的能量变化为 $\Delta E_1 = T_1 \Delta S_1$ ，同理系统二，拥有更高的温度，的能量变化 $-\Delta E_2 = -T_2 \Delta S_2$ ，而由之前的设置， $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$ ，则：

$$|R|_{\max} = -(T_2 - T_1) \cdot \Delta S_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2} |\Delta E_2| \quad (107)$$

这就是有关“卡诺过程是最高效”的能量转移过程的证明，注意到利用工质进行对两个子系统（在卡诺热机的语境中称作热容器reservior）分别进行等温传能，工质自身进行绝热变换向外做功。只要保证每个步骤都是绝热的，即总熵（两个子系统加上工质）不变，则由先前的推理，系统做功最大。而工质和子系统中任一个的等温过程是保证熵不变的：

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_m}{dt} \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \frac{\partial E_1}{\partial t} + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \frac{\partial V_1}{\partial t} + \frac{\partial S_m}{\partial E_m} \frac{\partial E_m}{\partial t} + \frac{\partial S_m}{\partial V_m} \frac{\partial V_m}{\partial t} \\ &= \frac{1}{T} (\dot{E}_1 + \dot{E}_m) + \frac{1}{T} [P_1 \dot{V}_1 + P_m \dot{V}_m] \\ &= \frac{1}{T} [P_1 \dot{V}_1 + P_m \dot{V}_m] \end{aligned} \quad (108)$$

故可以调节工质的体积变化使得工质和子系统的熵之和一定，以此达成整个的可逆循环。

结束对于两个以不同温度表征的系统达到平衡的过程的讨论，现在考虑一个子系统处在介质，即另一个很大的子系统的情况，并分别以 (P, T) 和 (P_0, T_0) 表征子系统和介质，由于介质很大，认为 (P_0, T_0) 都是常量。不是一般性地，假设子系统和介质之间的热过程由一个热绝缘的客体为媒介，则子系统的能量变化由以下几个量共同导致：

$$\Delta E = R + P_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0 \quad (109)$$

以上三项分别为：客体对子系统的做功、介质对子系统的做功、介质对子系统的传热。易见 $P_0\Delta V_0 - T_0\Delta S_0 = -\Delta E_0$ ，从（子系统，介质，客体）的角度考虑，能量守恒于该系统内。

这一变换满足约束：

$$\Delta V + \Delta V_0 = 0 \quad (110)$$

$$\Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \quad (111)$$

故有：

$$R \geq \Delta E + P_0\Delta V - T_0\Delta S \quad (112)$$

即系统达到平衡的吸收最小功应为 $\Delta E + P_0\Delta V - T_0\Delta S$ ，取等的条件是过程可逆，即 $\Delta S + \Delta S_0 = 0$ 。此时有：

$$R_{\min} = \Delta(E - T_0S + P_0V) \quad (113)$$

而输出的最大功也就是上值，取相反符号。

考虑两种特殊情况：子系统的体积、温度不变；子系统的温度、压强不变。

在子系统的体积、温度不变时，且 $T = T_0$ 时：

$$R_{\min} = \Delta(E - TS) = \Delta F \quad (114)$$

在另一种情况下，如果 $T = T_0, P = P_0$ ：

$$R_{\min} = \Delta(E - TS + PV) = \Delta\Phi \quad (115)$$

对于一般热过程，取消其中客体的影响， $R = 0$ ，则从不等关系出发：

$$\Delta(E - T_0S + P_0V) \leq 0 \quad (116)$$

对时间取微商，可得在子系统定容、等温时，其自由能单调减小；恒压、等温时，其热力学势单调减小，这也符合麦克斯韦关系给出的相关推论。

3.5 熵的二阶导数，其他平衡条件

为了更严谨地确认熵的自发最大性导致的热力学约束，考察在介质中的子系统，这里子系统和介质的区分形成于我们对于一个宏观系统的人为切分。由上一节的论断，在平衡时，量 $(E - T_0S + P_0V)$ 取到极小值。

换言之，对于任意的变分 $(\delta E, \delta S, \delta V)$ ，该量的变分是非负的，即：

$$\delta E - T_0\delta S + P_0\delta V \geq 0 \quad (117)$$

这是熵的最大性的一阶性质，考虑二阶情况：

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta^2 S + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta^2 V + \frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\delta S\delta V \quad (118)$$

将一阶条件代入二阶展开式，并取 $T = T_0, P = P_0$ 的近似，得到：

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\left(\frac{\delta S}{\delta V}\right) + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \geq 0 \quad (119)$$

该式对于任意变分恒成立的条件是：

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0 \quad (120)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial V}\right)^2 \geq 0 \quad (121)$$

其中第一个条件可以化为：

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad (122)$$

即 $C_V > 0$ ，连带着 $C_P > 0$ 。第二个条件化为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 &= \frac{\partial \left[\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right]}{\partial(S, V)} \\ &= -\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} \\ &= -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} \\ &= -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \geq 0 \end{aligned} \quad (123)$$

即 $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$ ，换言之，温度一定时，体积的增大必然带来压强的减小。

不满足这两个条件的系统，其所谓的平衡是不稳定的，因而不能在现实中出现。

注意到 $C_{V,P}$ 为正也意味着体积不变时，能量随温度单调增长，和压强不变时，熵随温度单调增长：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial W}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial W}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial T} \right)_P \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + 0 \\ &= C_P \end{aligned} \quad (124)$$

3.6 勒夏特列原理

现在我们泛化子系统和介质平衡的形式化描述，并对于“自然热过程有负反馈的倾向，但是无法完全磨平外部的影响”这种直觉进行量化。我们从最初的热力学表象量，熵，开始，记子系统和介质的总熵为 S ，并以两个一般性的变量 x 和 y 分别表示：

当 $\frac{\partial S}{\partial x} = 0$ 时，子系统与介质达到平衡；

当 $\frac{\partial S}{\partial y} = 0$ 时，子系统内部达到平衡。

并记：

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x} \quad (125)$$

$$Y = -\frac{\partial S}{\partial y} \quad (126)$$

则整个系统平衡时，必要地：

$$X = Y = 0 \quad (127)$$

考察二阶导数，因为熵是当前取的两个变量的函数 $S(x, y)$ ，平衡时熵的最大性还给出：

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y < 0 \quad (128)$$

对称地：

$$-\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x < 0 \quad (129)$$

再考虑熵的二阶变分的交错项：

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y \delta x + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x \delta y + \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_y \delta^2 x + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial y^2}\right)_x \delta^2 y + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} \delta x \delta y \right) \quad (130)$$

为使得它在任意的变分下不大于零，应该有：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0 \quad (131)$$

现在我们开始形式化“自然热过程有负反馈的倾向，但是无法完全磨平外部的影响”这一论断，考虑整个子系统收到外界影响，导致 x 产生了变化，即子系统和介质的平衡被打破，此时 X 的值会相应地改变。需要注意的是，外界的影响并不直接干涉 y 的数值，所以 X 在承受影响后的改变为：

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x \quad (132)$$

固定 y 而变动 x 势必会导致 $Y = -\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x$ 的变化，导致其不再为零。等待子系统和介质重新达到平衡以后，此时相比于收到影响前的系统，应该有：

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x \quad (133)$$

直觉上，我们想要有 $(\Delta X)_y > (\Delta X)_{Y=0}$ ，而这一直觉的验证只需要尝试偏导数的变换：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} &= \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} \\ &= \frac{\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)}} \\ &= \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x} \left(\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \right) \\ &= \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x} \left(\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \left(-\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial y}\right)_y \right) \\ &= \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x} \left(\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 \right) \\ &= \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x} \end{aligned} \quad (134)$$

由于二者之差的分子是二次项，分母是正的（由熵的二阶条件确保），所以有：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} < \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \quad (135)$$

再利用二阶条件的第二个关于交错项的推论：

$$(\Delta X)_y > (\Delta X)_{Y=0} > 0 \quad (136)$$

这就是勒夏特列原理的内容。

在举例说明这一原理的直觉性之前，我们回忆关于最大功的推论，在上一节中我们由

图3已经得到:

$$\Delta S = -\frac{dS(E)}{dE} R_{\min} \quad (137)$$

则系统总熵的变化为:

$$\Delta S = -\frac{R_{\min}}{T_0} \quad (138)$$

这就允许把 X 和 Y 写成:

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial x}, Y = -\frac{\partial S}{\partial y} = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial y} \quad (139)$$

当子系统变动微小量时:

$$dR_{\min} = dE - T_0 dS + P_0 dV = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV \quad (140)$$

为了方便考虑, x 最容易处理的取法分别为 S 和 V (此处的 S 是子系统的熵, 我们已不再单独计算子系统和介质的熵的和), 因为它们的偏导数可以直接从上式得出。

如果 $x = S$:

$$X = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial X} = \frac{T - T_0}{T_0} \quad (141)$$

此时平衡条件的 $X = 0$ 化为 $T = T_0$, 而勒夏特列原理进一步给出:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_y > \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{Y=0} > 0 \quad (142)$$

换言之, 如果子系统受到扰动, 以至于其熵增加了 ΔS , 此时子系统的温度升高 $\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_y$, 但是在这以后子系统和介质重新平衡, 以至于温度又有所下降, 最后总的温度上升没有一开始那样明显, 单也一定有所上升, 其数值为 $\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{Y=0}$ 。

如果在 $x = S$ 的基础上，再取 $y = V$ ，则：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} \quad (143)$$

而 $Y = \frac{1}{T_0}(P_0 - P)$ ，所以 $Y = 0$ 蕴含着 $P = P_0$ ：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} \quad (144)$$

此时勒夏特列原理再次给出：

$$C_P > C_V > 0 \quad (145)$$

3.7 例：绝对零度

热容大于零这一结论已经被各个方式证明，换言之，能量是温度的单调增函数。在最低的可能温度下，总能量为最小，则必然地，各个子系统的能量都为最小。从量子的角度而言，各个子系统都处于唯一的基态（基态不退化），则系统的总熵为零，因为此时整个系统也只对应唯一的一个量子态。

当 $T = 0$ 时，还自然地有：

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T} \approx \frac{\Delta S}{\Delta \ln T} \rightarrow 0 \quad (146)$$

还可以证明：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (147)$$

一般可以假设当 $T \rightarrow 0$ 时，熵的形式为 $S = \alpha(V)T^n$ ， α 也可以是压强的函数。则热容和 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 也以同样的速度变为零，但是 $\frac{C_P - C_V}{C_P}$ 以 $(n + 1)$ 的幂次速度变为0。

利用 $T = 0$ 时 $S = 0$ 的性质，我们可以不失一般性地写出：

$$S = \int_0^T \frac{C}{T} dT \quad (148)$$

其中 C 取决于等压升温还是定容升温。

3.8 允许粒子出入的系统

到目前为止我们都考虑（子）系统中的粒子数量不变，但这是一个过强的假设。现实中我们需要考虑系统中粒子数量的变化，譬如大气中固定的某个区域，其体积固定，但是其中粒子可以自由出入。以 N 记系统中的粒子数量，首先回忆起能量、熵、体积的可加性，则我们可以把能量写成一次齐次函数，但是也要注意温度和压强都不是可加的量。这种改写等同于将平衡的系统划分为 N 个子块：

$$E = N \cdot f_E\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \quad (149)$$

$$F = N \cdot f_F\left(\frac{V}{N}, T\right) \quad (150)$$

$$W = N \cdot f_W\left(\frac{S}{N}, P\right) \quad (151)$$

$$\Phi = N \cdot f_\Phi(T, P) \quad (152)$$

可以把粒子数 N 看作是系统的一个参量，回忆关于小增量原理的知识：

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (153)$$

且 μdN 是另外三个全微分也共有的，勒让德变换不对该项造成影响，所以：

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} \quad (154)$$

从中我们可以得出：

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{T,P} = f_{\Phi}(T, P) \quad (155)$$

是故：

$$\Phi = N \cdot \mu \quad (156)$$

语义上， μ 是单个粒子拥有的热力学势，它是 P 和 T 的函数，与 N 无关，即：

$$d\mu = -s dT + v dP \quad (157)$$

其中 s 和 v 是单个粒子的熵和体积。

现在我们考虑大气环境中的子系统，它拥有固定的体积和不定的粒子数，可以想象成在大气中人为地制定一个几何边界并考察其中的气体，此时利用 $dV = 0$ ：

$$dE = T dS + \mu dN \quad (158)$$

$$dF = -S dT + \mu dN \quad (159)$$

其中第二个等式更引起我们的注意，因为我们并不希望熵作为参数出现。对于 (N, μ) 对做勒让德变换：

$$d(F - \mu N) = -S dT + N d\mu \quad (160)$$

则我们得到一个新的全微分：

$$\Omega = F - \mu N = F - \Phi = -PV = -S dT - N d\mu \quad (161)$$

此时：

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (162)$$

在已经写明了 N 在五个全微分中的位置后，再考虑其他的环境参量，可以类似地改写小增量定理：

$$(\delta E)_{S,V,N} = \cdots = (\delta \Omega)_{T,V,\mu} \quad (163)$$

类似地，将熵单调的不等式引入新的全微分中，容易得到：当温度、体积、化学势不变时， Ω 自发下降到极小值。

本章最后，我们考虑在一般外场中粒子系统的平衡。由于非均匀外场的存在，粒子在空间中的分布是不均匀的，即不能把熵简单地作为体积的函数，系统内部的压强也可能不同，但是系统的温度仍然是一致的。

当我们考虑系统中两个体积固定的子系统时，仍然有 $S = S_1 + S_2$ ，还有 $N = N_1 + N_2$ ，此时系统平衡的条件有：

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0 \quad (164)$$

但是从 $dE = TdS - PdV + \mu dN$ 出发：

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad (165)$$

所以不失一般性的平衡条件为 $\mu_1 = \mu_2$ ，对于整个系统而言：

$$\mu = \text{Constant} \quad (166)$$

即系统各个位置粒子的化学势均等。当外场为零时，由于化学势是温度和压强的函数，此时也能得到压强处处相等。

关于压强相等的推导在一般情况下失效的缘由在于，在要求 $\frac{\partial S}{\partial V_1} = 0$ 时，必须假设 N_1 也不变，但这是不合理的，其原因是在不均匀外场下，能量的齐次函数形式不再适用。

举例说明，在近地面大气中，粒子的重力势能为 mgz ，则平衡条件为：

$$\mu_0(P, T) + mgz = \text{Constant} \quad (167)$$

在恒温的前提下，将上式对于 z 微分：

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dz} + mg = 0 \quad (168)$$

代入 $d\mu = -sdT + vdP$ ：

$$vdP = -mgdz \quad (169)$$

对两侧同时积分：

$$P = -\left(\frac{m}{v}\right)gh + \text{Constant} \quad (170)$$

也是熟悉的重力场中不可压缩流体的普遍压强公式。

4 吉布斯分布

4.1 吉布斯分布的一般形式

我们讨论一般的，任意一个系统的分布。一般的方法是将其作为一个更大系统的局部（子系统），否则无法列出相关的方程。可以认为我们所考虑的系统处在一个更大的介质体中，二者分别拥有自己的坐标、动量、能量等等。推理的基点是将总能量分给系统和介质，再分别应用微正则假设。

从量子图景的角度上：

$$dw(v_1, v_2) = C_1 \cdot \delta(E - E_1 - E_2) \cdot d\Gamma_1 d\Gamma_2 \quad (171)$$

其中 v_1, v_2 分别是系统和介质的量子状态区间， Γ_1 和 Γ_2 分别是 (v_1, E_1) 和 (v_2, E_2) 对应的量子态数量，我们感兴趣的是子系统处于某个特定状态 n 的概率：

$$\begin{aligned} w(n) &= C_2 \cdot \int w(n, v_2) d\Gamma_2 \\ &= C_2 \cdot \int \delta(E - E_n - E_2) d\Gamma_2 \\ &= C_2 \cdot \int \delta(E - E_n - E_2) \frac{d\Gamma_2}{dE_2} dE_2 \\ &\approx C_2 \cdot \int \delta(E - E_n - E_2) \frac{\Delta\Gamma_2}{\Delta E_2} dE_2 \\ &= C_3 \cdot \int \delta(E - E_n - E_2) \Delta\Gamma_2 dE_2 \\ &= C_3 \cdot \int \delta(E - E_n - E_2) \exp\{S_2(E_2)\} dE_2 \\ &= C_3 \cdot \exp\{S_2(E - E_n)\} \end{aligned} \quad (172)$$

可以进一步假设总能量 E 远大于我们感兴趣的系统的能量 E_n ，并将 $S_2(E - E_n)$ 在 E 处展开：

$$S_2(E - E_n) = S_2(E) - \frac{dS_2}{dE} E_n + \cdots \quad (173)$$

所以：

$$\begin{aligned}
 w(n) &= C_3 \cdot \exp \{S_2(E - E_n)\} \\
 &\approx C_3 \cdot \exp \{S_2(E)\} \exp \left\{ -\frac{dS_2}{dE} E_n \right\} \\
 &= C_4 \cdot \exp \left\{ -\frac{E_n}{T} \right\}
 \end{aligned} \tag{174}$$

其中 $-\frac{dS_2}{dE} = \frac{1}{T}$ 是系统和介质共享的温度，由熵的最大性（第零定律）保证。

常数项 C_4 要保证系统的分布对于可能的量子态归一化：

$$\frac{1}{C_4} = \int \exp \left\{ -\frac{E_n}{T} \right\} dn \tag{175}$$

从经典图景而言可以做出类似的考察，但是微分的空间不再是量子态的，而是广义坐标与动量的空间，仍旧使用分离两部分的能量并分别施加微正则假设：

$$\rho(q_1, p_1, q_2, p_2) = C_5 \cdot \delta(E - E_1 - E_2) dq_1 dp_1 dq_2 dp_2 \tag{176}$$

之后的推理完全雷同：

$$\rho(q_1, p_1) = \int C_5 \cdot \delta(E - E_1 - E_2) dq_2 dp_2 \tag{177}$$

把对介质相空间的积分按照熵的定义转化即可，依旧得出：

$$\rho(q_1, p_1) = C_6 \cdot \exp \left\{ -\frac{E_1(q_1, p_1)}{T} \right\} \tag{178}$$

$$\frac{1}{C_6} = \int \exp \left\{ -\frac{E_1(q_1, p_1)}{T} \right\} dq_1 dp_1 \tag{179}$$

应该注意到吉布斯分布的一般形式里，系统状态的参量以能量的形式进入分布函数，这和第一章中的微正则假设很相似。事实上，只要把系统温度 T 设为无穷大，则几乎所有的概率质量就会被迫集中于系统能量最低的状态中，导致向微正则状态的退化。不要忽视此处的

分布是在相空间中的分布，而不是能量空间的分布，从吉布斯分布导出能量空间的分布还需要乘以能量态数量在能量空间中引导的测度。

4.2 例：麦克斯韦分布

麦克斯韦分布是吉布斯分布的特殊形式，它特别考察了某些相空间参数的形式，这些特殊考察之所以成立，是由于我们可以对于哈密顿量 $H(q_1, p_1)$ ，也即 $E(q_1, p_1)$ 对于参数的依赖关系进行进一步假设。

譬如假设系统中各个粒子相互间作用力微弱，则系统的能量不涉及粒子之间参量的交错项。在经典的情况下，假设单个粒子的势能仅取决于其位置，这里我们舍去表示系统和介质区分的下标1，转而对于体系内的所有粒子（以 a 标记）求和：

$$E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_a \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} + U(\mathbf{q}_a) \quad (180)$$

此时：

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = C_1 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\sum_a \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} + U(\mathbf{q}_a) \right) \right\} \quad (181)$$

由于指数中的和式是一系列项的和，所以可以将它们展开，并利用独立性写出：

$$\rho(\mathbf{q}) = \int d\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{p} = C_2 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\sum_a U(\mathbf{q}_a) \right) \right\} \quad (182)$$

$$\rho(\mathbf{p}) = \int d\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} = C_3 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\sum_a \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} \right) \right\} \quad (183)$$

$$\rho(\mathbf{q}_a, \mathbf{p}_a) = \int d\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}_a^C d\mathbf{p}_a^C = C_4 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} + U(\mathbf{q}_a) \right) \right\} \quad (184)$$

$$\rho(\mathbf{q}_a) = \int d\rho(\mathbf{q}_a, \mathbf{p}_a) d\mathbf{p}_a = C_5 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} (U(\mathbf{q}_a)) \right\} \quad (185)$$

$$\rho(\mathbf{p}_a) = \int d\rho(\mathbf{q}_a, \mathbf{p}_a) d\mathbf{q}_a = C_6 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} \right) \right\} \quad (186)$$

这一系列独立性分布成立的条件都蕴含于哈密顿量的加性形式。这其中尤其令人感兴趣的是动量空间上的分布：

$$\begin{aligned}
 dw(\mathbf{p}_a) &= \rho(\mathbf{p}_a) d\mathbf{p}_a \\
 &= C_6 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} \right) \right\} d\mathbf{p}_a \\
 &= C_6 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2mT} (p_{a,x}^2 + p_{a,y}^2 + p_{a,z}^2) \right\} dp_{a,x} dp_{a,y} dp_{a,z}
 \end{aligned} \tag{187}$$

对动量的三个分量分别积分，此处可以注意到因为动能中动量的三个分量取相加形式，所以在各个分量上的分布还是独立的。解出：

$$\frac{1}{C_6} = \left(\int \exp \left\{ -\frac{p_{a,x}^2}{2mT} \right\} dp_{a,x} \right)^3 = (2m\pi T)^{\frac{3}{2}} \tag{188}$$

它可以直接转化为速度空间上的分布，利用：

$$d\mathbf{p} = m^3 d\mathbf{v} \tag{189}$$

有：

$$\begin{aligned}
 dw(\mathbf{v}_a) &= C_6 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{m\mathbf{v}_a^2}{2} \right) \right\} m^3 d\mathbf{v}_a \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{m\mathbf{v}_a^2}{2} \right) \right\} d\mathbf{v}_a
 \end{aligned} \tag{190}$$

想要进一步导出麦克斯韦速率分布，只需要利用雅可比关系变换微元：

$$\begin{aligned}
 d\mathbf{v} &= dv_x dv_y dv_z \\
 &= \frac{\partial(v_x, v_y, v_z)}{\partial(\theta, \psi, v)} d\theta d\psi dv \\
 &= v^2 \sin \theta d\theta d\psi dv
 \end{aligned} \tag{191}$$

所以：

$$\begin{aligned}
 dw(v_a) &= \rho(v_a) dv_a \\
 &= \left(\int \rho(v_a, \theta_a, \psi_a) d\theta_a d\psi_a \right) dv_a \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{mv_a^2}{2} \right) \right\} \right) \cdot \left(\int \sin^2 d\theta_a d\psi_a \right) v_a^2 dv_a \\
 &= 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{mv_a^2}{2} \right) \right\} \right) v_a^2 dv_a
 \end{aligned} \tag{192}$$

这就是麦克斯韦速率分布，类似地还可以导出动量大小的分布，以及能量的分布。试导出能量的分布：

$$\begin{aligned}
 dw(\epsilon_a) &= \rho(\epsilon_a) d\epsilon_a \\
 &= \left(\int \rho(\epsilon_a, \theta_a, \psi_a) d\theta_a d\psi_a \right) d\epsilon_a \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\exp \left\{ -\frac{\epsilon_a}{T} \right\} \right) \cdot \left(\int \sin^2 d\theta_a d\psi_a \right) \frac{2\epsilon_a}{m\sqrt{2m\epsilon_a}} d\epsilon_a \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} \exp \left\{ -\frac{\epsilon_a}{T} \right\} \sqrt{\epsilon_a} d\epsilon_a
 \end{aligned} \tag{193}$$

已经得到粒子的速度和速率分布以后，就可以计算单个粒子的动能的统计量，譬如平均动能，依旧利用速度三个分量的独立性：

$$dw(v_{a,x}) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{m}{2T} v_{a,x}^2 \right\} dv_{a,x} \tag{194}$$

$$\begin{aligned}
 \langle v_{a,x}^2 \rangle &= \int v_{a,x}^2 dw(v_{a,x}) \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \int v_{a,x}^2 \cdot \exp \left\{ -\frac{m}{2T} v_{a,x}^2 \right\} dv_{a,x} \\
 &= \frac{T}{m}
 \end{aligned} \tag{195}$$

其中利用了：

$$\begin{aligned}
 I_n &= \int_0^\infty \exp\{-\alpha x^2\} \cdot x^n dx \\
 &= \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^\infty \exp\{-y\} y^{\frac{n-1}{2}} dy \\
 &= \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)
 \end{aligned} \tag{196}$$

所以当 $n = 2r$ 时：

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}} \tag{197}$$

当 $n = 2r + 1$ 时：

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}} \tag{198}$$

粒子的平均动能为：

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{3}{2} T \tag{199}$$

所以整个体系的总动能为 $\frac{3}{2} NT$ 。

4.3 预备知识：量子简谐振子

出于文档的完整性，我们在这里复习量子图景中简谐振子的相关理论。简谐振子的哈密顿算符形式为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2} \tag{200}$$

为了求以上能量算符的特征状态和特征根，构造三个算符：

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i\hat{p}}{m\omega} \right) \tag{201}$$

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i\hat{p}}{m\omega} \right) \tag{202}$$

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \tag{203}$$

显然有：

$$\begin{aligned}
 [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} \\
 &= \frac{m\omega}{2\hbar} \frac{i}{m\omega} ([\hat{p}, \hat{x}] - [\hat{x}, \hat{p}]) \\
 &= \frac{i}{2\hbar} \cdot (-2i\hbar) = 1
 \end{aligned} \tag{204}$$

并且：

$$\begin{aligned}
 \hat{N} &= \hat{a}^\dagger\hat{a} \\
 &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left[\left(\hat{x}^2 + \frac{\hat{p}^2}{m^2\omega^2} \right) + \frac{i}{m\omega} [\hat{x}, \hat{p}] \right] \\
 &= \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}
 \end{aligned} \tag{205}$$

即：

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \tag{206}$$

所以 \hat{H} 和 \hat{N} 可同时对角化：

$$[\hat{H}, \hat{N}] = \hbar\omega [\hat{N}, \hat{N}] + \frac{\hbar\omega}{2} [1, \hat{N}] = 0 \tag{207}$$

所以我们转而寻找 \hat{N} 的特征状态，对应特征值 n （我们还没有证明 n 的取值范围的约束），记为 $|n\rangle$ ，有 $\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle$ ，显然 $\hat{H}|n\rangle = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega|n\rangle = E_n|n\rangle$ 。

这样的构造还蕴含着：

$$\begin{aligned}
 [\hat{N}, \hat{a}] &= [\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}] \\
 &= \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} \\
 &= \hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a} \\
 &= (\hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger)\hat{a} \\
 &= [\hat{a}^\dagger, \hat{a}]\hat{a} = -\hat{a}
 \end{aligned} \tag{208}$$

完全类似地：

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \tag{209}$$

现在考虑：

$$\begin{aligned}
 \hat{N}\hat{a}|n\rangle &= \left([\hat{N}, \hat{a}] + \hat{a}\hat{N} \right) |n\rangle \\
 &= -\hat{a}|n\rangle + \hat{a}n|n\rangle \\
 &= (n-1)\hat{a}|n\rangle
 \end{aligned} \tag{210}$$

换言之：

$$\hat{a}|n\rangle = c_1(n) \cdot |n-1\rangle \tag{211}$$

类似地：

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = c_2(n) \cdot |n+1\rangle \tag{212}$$

即 \hat{a} 和 \hat{a}^\dagger 应用于能量特征状态的结果是得到另一个能量特征状态，并且其能量级降低或者特征 $\hbar\omega$ 。为了求出系数 $c_{1,2}(n)$ ，从归一化条件出发：

$$\langle n|\hat{N}|n\rangle = n\langle n|n\rangle = n \tag{213}$$

$$\langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = c_1^\dagger(n)c_1(n)\langle n-1|n-1\rangle = |c_1(n)|^2 \tag{214}$$

所以 $c_1(n) = \sqrt{n}$ ，而：

$$\begin{aligned}
 \hat{a}^\dagger|n\rangle &= \hat{a}^\dagger \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{a}|n+1\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{N}|n+1\rangle \\
 &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle
 \end{aligned} \tag{215}$$

得出 $c_2(n) = \sqrt{n+1}$ 。

为了得到 n 的约束条件，首先：

$$n = \langle n|n\rangle n = \langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|\hat{N}|n\rangle = (\hat{a}|n\rangle)^\dagger (\hat{a}|n\rangle) \geq 0 \tag{216}$$

所以首先有 $n \geq 0$ 。

再考虑对于一个特征状态 $|n\rangle$ 连续地左乘 k 个 \hat{a} :

$$\hat{a}^k |n\rangle = \left(\prod_{i=0}^{k-1} \sqrt{n-i} \right) |n-k\rangle \quad (217)$$

如果 n 不是整数, 那么上式的乘积因子不会为零, 即使用 \hat{a} 将 $|n\rangle$ 变换为 $|n-1\rangle$ 总是合法的, 但当 $k > n$ 时, 这会导致 $|n-k\rangle$ 拥有对应于 \hat{N} 的小于零的特征值, 与 $n \geq 0$ 的条件矛盾。所以必须有 $n \in \mathbb{Z}^+$ 。此时对应能量最低的基态的特征状态为 $|0\rangle$, 能量为 $\frac{1}{2}\hbar\omega$ 。利用 \hat{a}^\dagger 不断左乘可以得到所有合法的 \hat{N} 的特征状态:

$$|n\rangle = (\hat{a}^\dagger)^n \frac{1}{\prod_{i=0}^{n-1} c_2(i)} |0\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (218)$$

已经构造出完备的特征状态基 $\{|n\rangle\}_{n=0}^\infty$ 之后 (注意到这是一组非退化的基), 我们考虑以该基表示的各个算符的矩阵表达。依次考虑在简谐振子中有涉及的算符: $\hat{a}, \hat{a}^\dagger, \hat{N}, \hat{H}, \hat{x}, \hat{p}$:

$$\langle n_1 | \hat{a} | n_2 \rangle = c_1(n_2) \delta_{n_1, n_2-1} = \sqrt{n_2} \cdot \delta_{n_1, n_2-1} \quad (219)$$

$$\langle n_1 | \hat{a}^\dagger | n_2 \rangle = c_2(n_2) \delta_{n_1, n_2+1} = \sqrt{n_2+1} \cdot \delta_{n_1, n_2+1} \quad (220)$$

$$\langle n_1 | \hat{N} | n_2 \rangle = n_2 \delta_{n_1, n_2} \quad (221)$$

$$\langle n_1 | \hat{H} | n_2 \rangle = \hbar\omega \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \delta_{n_1, n_2} \quad (222)$$

$$\begin{aligned} \langle n_1 | \hat{x} | n_2 \rangle &= \langle n_1 | \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | n_2 \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n_2} \cdot \delta_{n_1, n_2-1} + \sqrt{n_2+1} \cdot \delta_{n_1, n_2+1}) \end{aligned} \quad (223)$$

$$\begin{aligned} \langle n_1 | \hat{p} | n_2 \rangle &= \langle n_1 | i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) | n_2 \rangle \\ &= i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (-\sqrt{n_2} \cdot \delta_{n_1, n_2-1} + \sqrt{n_2+1} \cdot \delta_{n_1, n_2+1}) \end{aligned} \quad (224)$$

换言之, 对于 \hat{N} 和 \hat{H} , 只有主对角线有非零元素, 这是符合设想的。对于 \hat{x} 和 \hat{p} 而言, 只

有主对角线上下各一条线上有非零元素，其主对角线全零。

为了下文的分析，我们再证明能量特征状态的位置空间波函数为实数，从分析基态波函数 $\langle \mathbf{q}|0\rangle$ 开始：

$$\langle \mathbf{q}|\hat{a}|0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \langle \mathbf{q} | (\hat{\mathbf{q}} + \frac{i}{m\omega} \hat{\mathbf{p}}) | 0 \rangle = 0 \quad (225)$$

利用动量算符的定义，给出：

$$(\mathbf{q} + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{d\mathbf{q}}) \langle \mathbf{q}|0\rangle = 0 \quad (226)$$

这个微分方程的解为：

$$\langle \mathbf{q}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi k^2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{q}}{k} \right)^2 \right\}, k = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (227)$$

是一个实值函数，对于非基态的解，调用升能算符：

$$\langle \mathbf{q}|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \langle \mathbf{q}|\hat{a}^\dagger|n-1\rangle \quad (228)$$

譬如：

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q}|1\rangle &= \langle \mathbf{q}|\hat{a}^\dagger|0\rangle \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \langle \mathbf{q} | (\hat{\mathbf{q}} - \frac{i}{m\omega} \hat{\mathbf{p}}) | 0 \rangle \\ &= C_1 \cdot (\mathbf{q} - k^2 \frac{d}{d\mathbf{q}}) \langle \mathbf{q}|0\rangle \end{aligned} \quad (229)$$

仍旧为实值函数，以此类推。

4.4 例：振子系统的分布

考虑一个系统，其中所有粒子的运动都是简谐振子式的运动，即每个粒子的哈密顿形式

为:

$$E(\mathbf{q}_a, \mathbf{p}_a) = \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} + \frac{m\omega_a^2}{2}\mathbf{q}_a^2 \quad (230)$$

振子系统是一种不失一般性的假设, 譬如在晶体中, 固体粒子在平衡位置附近做简谐振动; 在某些力场下, 气体中的粒子也做简谐振动。哈密顿量中和的形式允许我们类似地, 独立地考虑单个振子的动量或者位置分布。粒子在动量空间中的分布和前一节得到的麦克斯韦分布相同, 这里我们感兴趣的是粒子在位置空间的分布。

在经典图景下, 这一讨论可以直接借用动量空间中的结论, 因为势能的形式和动能的形式很类似, 只是系数做出了更改, 所以:

$$dw(\mathbf{q}_a) = C_1 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{m\omega_a^2}{2} \mathbf{q}_a^2 \right) \right\} d\mathbf{q}_a \quad (231)$$

之后可以类似地导出在位置的某一分量、位置的大小、势能上的分布。

现在考虑在量子场景中的振子系统, 假设单个粒子振子由 $|n\rangle$, 即上一小节中 \hat{N} 的特征态基表示, 其能量为 $\epsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ 。(这一部分中我们只讨论一个粒子, 略去其下标 a) 我们的工作是从 $|n\rangle$ 的分布导出位置上的分布。粒子在 $\{|n\rangle\}$ 中的分布由吉布斯分布, 或者第一章中的讨论给出了:

$$w_n = C_2 \cdot \exp \left\{ -\frac{\epsilon_n}{T} \right\} \quad (232)$$

列出振子处于位置 \mathbf{q} 的概率, 注意和离散的 $|n\rangle$ 不同, 位置是一个连续的量:

$$\begin{aligned} dw(\mathbf{q}) &= \sum_{n=0}^{\infty} w_n |\langle \mathbf{q} | n \rangle|^2 d\mathbf{q} \\ &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{\epsilon_n}{T} \right\} |\langle \mathbf{q} | n \rangle|^2 d\mathbf{q} \\ &= \rho(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \end{aligned} \quad (233)$$

我们感兴趣的是分布函数 $\rho(\mathbf{q})$ ，理念上它应该是关于 \mathbf{q} 的连续函数，所以可以写：

$$\frac{d\rho}{d\mathbf{q}} = 2 \cdot C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n \rangle \frac{d\langle \mathbf{q}|n \rangle}{d\mathbf{q}} \quad (234)$$

而其中：

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathbf{q}|n \rangle}{d\mathbf{q}} &= \lim_{\Delta \mathbf{q}} \frac{\langle n|\mathbf{q} + \Delta \mathbf{q} \rangle - \langle n|\mathbf{q} \rangle}{\Delta \mathbf{q}} \\ &= \langle n | \frac{d}{d\mathbf{q}} | \mathbf{q} \rangle \\ &= \langle n | \frac{i}{\hbar} \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{q} \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_{n'=0}^{\infty} \langle n | \hat{\mathbf{p}} | n' \rangle \langle n' | \mathbf{q} \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}_{n,n+1} \langle n+1 | \mathbf{q} \rangle + \mathbf{p}_{n,n-1} \langle n-1 | \mathbf{q} \rangle] \\ &= \frac{m\omega}{\hbar} [\mathbf{q}_{n,n+1} \langle n+1 | \mathbf{q} \rangle - \mathbf{q}_{n,n-1} \langle n-1 | \mathbf{q} \rangle] \end{aligned} \quad (235)$$

代入上式：

$$\frac{d\rho}{d\mathbf{q}} = \frac{2C_2 m\omega}{\hbar} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n \rangle [\mathbf{q}_{n,n+1} \langle n+1 | \mathbf{q} \rangle - \mathbf{q}_{n,n-1} \langle n-1 | \mathbf{q} \rangle] \right\} \quad (236)$$

对两个级数中的一个改变指标再利用 $\mathbf{q}_{n,n+1} = \mathbf{q}_{n+1,n}$ 以及 ϵ_n 的定义式，得到：

$$\frac{d\rho}{d\mathbf{q}} = -\frac{2C_2 m\omega}{\hbar} (1 - \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{T}\right\}) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \mathbf{q}_{n,n+1} \langle \mathbf{q}|n \rangle \langle \mathbf{q}|n+1 \rangle \quad (237)$$

类似地，可以得到【作者一张嘴，读者写断腿】：

$$\begin{aligned}
 \mathbf{q}\rho &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle n|\mathbf{q}|\mathbf{q}\rangle \\
 &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle n|\hat{\mathbf{q}}|\mathbf{q}\rangle \\
 &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle n|\hat{\mathbf{q}}|n'\rangle \langle n'|\mathbf{q}\rangle \\
 &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=n-1, n+1} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle n|\hat{\mathbf{q}}|n'\rangle \langle n'|\mathbf{q}\rangle \\
 &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} [\langle \mathbf{q}|n\rangle \langle \mathbf{q}|n-1\rangle \mathbf{q}_{n,n-1} + \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle \mathbf{q}|n+1\rangle \mathbf{q}_{n,n+1}]
 \end{aligned} \tag{238}$$

重复对一个级数改写指标 $n \rightarrow n+1$ 的行为：

$$\mathbf{q}\rho = C_2 (1 + \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{T}\right\}) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \mathbf{q}_{n,n+1} \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle \mathbf{q}|n+1\rangle \tag{239}$$

对比得出：

$$\frac{d\rho}{d\mathbf{q}} = -\left(\frac{2m\omega}{\hbar} \tanh \frac{\hbar\omega}{2T}\right) \mathbf{q}\rho \tag{240}$$

所以：

$$\rho(\mathbf{q}) = C_3 \cdot \exp\left\{-\mathbf{q}^2 \frac{m\omega}{\hbar} \tanh \frac{\hbar\omega}{2T}\right\} \tag{241}$$

换言之，量子振子在位置上的分布仍然取 $\exp\{-\beta\mathbf{q}^2\}$ 的形式，但是其因子不再等于经典情况下的 $\frac{m\omega^2}{2T}$ ，而是另有修正。当 T 很大时 ($T \gg \hbar\omega$)，系统回归经典状态，此时取 $\tanh(\cdot)$ 泰勒展开的第一项，则因子变为 $\frac{m\omega}{\hbar} \frac{\hbar\omega}{2T} = \frac{m\omega^2}{2T}$ 也退化经典解。

当 T 极小时 ($T \ll \hbar\omega$)， $\tanh \frac{\hbar\omega}{2T} \rightarrow 1$ ，则密度写为 $\sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \cdot \exp\left\{-\mathbf{q}^2 \frac{m\omega}{\hbar}\right\}$ ，这对应于基态振子的波函数，即粒子处于基态，未被激发。

现在我们还可以类似地写出一一般情况下，即动量独立时，量子粒子的动量分布函数，只需要按照振子位置的分析调节系数即可。