

Review on Elements of Statistical Physics

2019年5月2日

Contents

1 导语	4
2 统计物理学的基本原理	5
2.1 相空间	5
2.1.1 量子微元与经典微元	6
2.1.2 独立性	8
2.2 经典统计基本原理	10
2.3 量子统计基本原理	12
2.4 熵	16
3 热力学	20
3.1 麦克斯韦关系的要素	20
3.1.1 温度	20
3.1.2 绝热过程	21
3.1.3 压强	22
3.1.4 第一对麦克斯韦关系	24
3.1.5 麦克斯韦关系的其他元素	24

3.1.6 小增量原理	27
3.1.7 麦克斯韦关系中的不等式	28
3.1.8 麦克斯韦关系中的偏微分	29
3.2 例：焦耳-汤姆孙过程	31
3.3 例：向真空扩散	32
3.4 最大功原理	32
3.5 熵的二阶导数，其他平衡条件	35
3.6 勒夏特列原理	37
3.7 例：绝对零度	41
3.8 允许粒子数变化的系统	41
4 吉布斯分布	46
4.1 吉布斯分布的一般形式	46
4.2 例：麦克斯韦分布*****	48
4.3 例：振子系统的分布	51
4.3.1 预备知识：量子简谐振子	51
4.4 自由能与配分函数	59
4.4.1 吉布斯分布与自由能	59
4.4.2 配分函数	61
4.4.3 势能的形式与自由能形式的例子	62
4.5 从吉布斯分布出发的热力学关系	63
4.5.1 化学势	63
4.5.2 其他热力学关系的导出	65
4.6 热力学量的微扰（时无关）*	67
4.6.1 预备知识：微扰哈密顿算符的特征状态和特征值	67
4.6.2 自由能的微扰	72

5 气体统计	73
5.1 玻尔兹曼统计	73
5.1.1 量子图景	74
5.1.2 其他导出方法	76
5.1.3 经典图景*****	78
5.1.4 例：粒子的碰撞*****	80
5.1.5 自由能	82
5.1.6 理想气体物态方程	82
5.2 费米统计	85
5.2.1 热力学势的导出	86
5.2.2 最大化熵的导出	86
5.2.3 经典图景与物态方程	87
5.2.4 例：退化电气体	90
5.3 玻色统计	93
5.3.1 热力学势的导出	93
5.3.2 最大化熵的导出	93
5.3.3 经典图景与物态方程	93
5.3.4 例：退化玻色气体	93

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，其任意时刻的状态描述，以及今后的状态预测，都可以唯一地由向量(1)表征：

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

或者等价地 $(q_1, q_2, \dots, q_s, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s)$ 。区别在于前者从哈密顿量导出，后者从拉格朗日量导出，二者可以通过勒让德变换联系。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，以及分立性的形式化。这个向量所处的空间就是该系统的**相空间**，记为 \mathbb{P} 。

整个系统随着时间的演化在它的相空间中画出一条曲线，称为它的相轨道，它是一个函数 $\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{P}$ 。给定相轨道的出发点，它今后的运动是唯一确定的。任意两条相轨道（对应同一个系统从两种初始状态开始的两次演化）不会相交，否则和物理运动对于时间的反演性矛盾。

对于整个系统的一部分，一个**子系统**，以下脚标 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 \mathbb{P}_a ，并将其切分为由诸多 $\Delta q \Delta p$ 的小块。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，从长程角度而言，子系统相点处于某个特定子块的时间占比是确定的：

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

其中 ΔT 是子系统相点在总长为 T 的时间内，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，即理想情况时，写成微分：

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

这里**密度函数** ρ 应该理解为联系两个相空间中的测度： $d\omega$ 和 $d^s q d^s p$ ，的Lebesgue-Radon-

Nikodym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）：

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

2.1.1 量子微元与经典微元

出于记号一致性和理解上的价值，我们审慎地讨论量子 and 经典图景中微元相空间和微元概率、概率密度的含义。无穷小量相关的问题一般都值得更多的谨慎。

对于量子场景而言，整个系统的量子态由 k 表征（注意到 k 应该是整个系统中所有粒子的量子数之组合），系统的所有可能状态就是所有可能的 k 的取值的集合 $\{k\}$ ，在任意时刻系统处于且只能处于其中一个状态。对时间取平均得到在长程时域中系统处于某个特定状态的时间占比 w_k ，它满足的归一化条件是：

$$\sum_k w_k = 1 \quad (5)$$

这里一个隐含的假设是：由所有量子态构成的量子相空间是可枚举的，即其上附带了一个计数测度 τ 。对于相空间的一个子集而言，该测度进行测量的结果是该子集中不同量子态的总数。统计系统的量子相空间有一个计数测度是一个非平凡的假设，它使得量子物理得以区别于经典物理中对于维的连续性的过强假设，并通过将积分转化为求和，很大程度上减少了计算的复杂性。

对于经典场景而言，整个系统的状态由一个微小区间 $(q, q + \Delta q) \times (p, p + \Delta p)$ 表征，因为对于坐标和动量的测量总会有不可避免的误差，整个相空间由坐标和动量的所有可能取值做笛卡尔积构成。无法计算长程时间中系统处于某个点的占比（它在该点的占据时间一般是无穷小），应该计算它在相空间中某个微分区间 $(q, q + \Delta q) \times (p, p + \Delta p)$ 的时间占比。这个比值的形式记号是 $\Delta w_{q,p} = w_{q \sim q + \Delta q, p \sim p + \Delta p}$ ，该比值显然也和 Δq 以及 Δp 有关。我们可以粗略地认为 $q \times p$ 对应相空间中的 $2s$ 重 Lebesgue 测度，而 $w_{q \sim q + \Delta q, p \sim p + \Delta p}$ 对应同空间中的概率分布测度。

则实分析中的结论告诉我们，可取：

$$\rho(q, p) = \frac{dw_{q,p}}{dqdp} \quad (6)$$

(6)一个可能更容易理解的写法是：

$$w_{q \sim q + \Delta q, p \sim p + \Delta p} = \rho(q, p) \Delta q \Delta p \quad (7)$$

其中两侧均为定义良好的概率。

维系同一个系统状态的量子表述和经典表述的桥梁是这样一个事实：同一相空间既拥有量子理论赋予它的计数测度，又拥有经典理论中的勒贝格测度，而且它们之间有联系：

$$d\tau = \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^s} \quad (8)$$

或者更容易理解地写：

$$\tau(V) = \frac{\Delta q \Delta p}{(2\pi\hbar)^s} \quad (9)$$

其中 V 是经典空间中相空间体积元 $(q \sim q + \Delta q) \times (p \sim p + \Delta p)$ 对应的量子态集合，这一等式是一对坐标、动量的代数耦合，即两个算符的不可交换性所蕴含的。

建立了两个基准测度的联系以后，我们考虑两个分布测度的联系。对于经典相空间中的小体积 $\Delta q \times \Delta p$ ，系统处于其中的长程时间占比为 $\rho(q, p) \Delta q \Delta p$ ；而量子意义上，该比例是 V 中各量子态占比之和，如果 Δq 和 Δp 都足够小，则可以认为 V 中各个量子态从某种程度上等同，故它们的时间占比也相同：

$$w_V = \sum_{k \in V} w_k = \tau(V) w_k, k \in V \quad (10)$$

而两种图景应该是一致的，联合(9)和(10)：

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{w_k}{(2\pi\hbar)^s}, k \in V \quad (11)$$

这一关系有助于我们理解和重写很多公式，它提供了量子描述和经典描述的转换。特别值得注意的是，区别于量子场景，在经典场景中记号 $w_{q,p}$ 没有意义。

2.1.2 独立性

对于一个物理量 f 作为量子态或者系统位置、动量的函数，其在长程意义上的平均值是：

$$\langle f \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt \quad (12)$$

将(3)代入(12)：

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(q(t), p(t)) dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \int \int f(q, p) \mathbb{I}(q = q(t)) \mathbb{I}(p = p(t)) dq dp dt \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int \int f(q, p) \left(\int_0^T \mathbb{I}(q = q(t)) \mathbb{I}(p = p(t)) dt \right) dq dp \\ &= \int \int f(q, p) \rho(q, p) dq dp \end{aligned} \quad (13)$$

其中利用了示性函数的一些近似。对于复数个子系统而言，不失一般性地考虑两个子系统，并假设它们互相独立，这里互相独立的意思是：一个系统的状态不会影响另一个系统。换言之，同时考察两个系统所处的状态、跟分别独立地考察两个系统的状态，得到一样的结果，即（取1和2分别为子系统的下脚标）：

$$d\omega_{1,2} = d\omega_1 d\omega_2 \quad (14)$$

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：

$$\rho_{1,2} dq^{1,2} dp^{1,2} = \rho_1 dq^1 dp^1 \rho_2 dq^2 dp^2 \quad (15)$$

上式概率意义上的正确性是明显的。当两个子系统独立时，考虑联合系统的物理量，如果它是两个子系统对应量的乘积，即 $f_{1,2}(q_1, q_2, p_1, p_2) = f_1(q_1, p_1) \cdot f_2(q_2, p_2)$ ，则：

$$\begin{aligned} \langle f_{1,2} \rangle &= \int f_{1,2}(q_1, p_1, q_2, p_2) \rho_{1,2} dq^{1,2} dp^{1,2} \\ &= \int f_1 f_2 \rho_1 \rho_2 dq^1 dp^1 dq^2 dp^2 \\ &= \left(\int f_1 \rho_1 dq^1 dp^1 \right) \left(\int f_2 \rho_2 dq^2 dp^2 \right) \\ &= \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle \end{aligned} \quad (16)$$

这也符合一般统计理论的结论，即独立变量函数的积的期望等于期望的积。如果整体系统的一个物理量 f 是总共 N 个子系统对应分量之和 $f = \sum_{i=1}^N f_i$ 。这种可加性是很普遍的，譬如运动积分和许多热力学量，所以这种讨论不失一般性。首先：

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \int f(q^{1 \sim N}, p^{1 \sim N}) \rho_{1 \sim N} dq^{1 \sim N} dp^{1 \sim N} \\ &= \int \sum_{i=1}^N f_i(q^i, p^i) \prod_{j=1}^N \rho_j dq^j dp^j \\ &= \sum_{i=1}^N \int f_i \prod_{j=1}^N \rho_j dq^j dp^j \\ &= \sum_{i=1}^N \int \left(\int f_i \rho_i dq^i dp^i \right) \prod_{j=1, j \neq i}^N \rho_j dq^j dp^j \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\int f_i \rho_i dq^i dp^i \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \langle f_i \rangle \end{aligned} \quad (17)$$

继而考虑 f 的方均涨落，根据定义：

$$\langle(\Delta f)^2\rangle = \langle(\sum_{i=1}^N \Delta f_i)^2\rangle \quad (18)$$

但是对于 $i \neq j$ ：

$$\langle\Delta f_i \Delta f_j\rangle = \langle\Delta f_i\rangle\langle\Delta f_j\rangle = 0 \quad (19)$$

根据独立性乘积变量的讨论(16)，以及(18)(19)：

$$\langle(\Delta f)^2\rangle = \sum_{i=1}^N \langle(\Delta f_i)^2\rangle \quad (20)$$

导致：

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta f)^2\rangle}}{\langle f\rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (21)$$

这是中心极限定理、或弱大数定律在统计物理中的体现，也是统计物理可靠性的支柱。

2.2 经典统计基本原理

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：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (22)$$

其中 \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(22)中的散度项：

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = \sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) \quad (23)$$

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，将(23)代入(22)并且利

用哈密顿正则关系：

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) &= \sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) \\
 &= \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_i} \rho \dot{q}_i + \frac{\partial}{\partial p_i} \rho \dot{p}_i \right] \\
 &= \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] + \rho \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] \\
 &= \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] \\
 &= \frac{d\rho}{dt} - \frac{\partial \rho}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{24}$$

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，分布函数的对数应是可加的运动积分，总共有7个备选项，而且动量，角动量可以通过整体移动来消除，所以不失一般性的：

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(q, p) \tag{25}$$

这就是经典图景中的刘维尔定理。其中 a 为子系统标记。各个子系统对应共同的 β 以确保可加性（独立性）。换言之，子系统被观测到处于某个状态 (q, p) 的概率，仅仅和 (q, p) 对应的能量有关。刘维尔定理的推论是：不同的状态，如果它们对应的能量一样，则子系统处于该状态的概率就是一样的，和其他任何参量无关。

这继而引出一种理想的近似：子系统 a 的能量完全处于值 E_0 附近，即 $(E_0 - \Delta E, E_0 + \Delta E)$ ，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近似为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 (q, p) 值的集合上，这个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：

$$\rho = C \cdot \delta(E_a - E_0) \tag{26}$$

这个分布称为微正则（micro-canonical）分布，它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。

2.3 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）系统所处的状态并继而推断它的坐标和动量表象。对于子系统，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表述：

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (27)$$

其中 $|\psi_n\rangle$ 是 \hat{H} 的对应特征值（能量） E_n 的特征状态。此时子系统某个物理量 f 的观测表象平均值为：

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle \\ &= \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_m \rangle \\ &= \sum_{n,m} w_{m,n} f_{n,m} \end{aligned} \quad (28)$$

其中 $w_{m,n} = c_m c_n^*$ ，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元素。 $w_{m,n}$ 也可以看做算符 $\hat{w} = |\psi\rangle\langle\psi|$ 在同一组基下的矩阵元素：

$$\langle \psi_m | \psi \rangle \langle \psi | \psi_n \rangle = c_m c_n^* = w_{n,m} \quad (29)$$

这个算符 $\psi\langle\psi|$ 是该量子状态的**统计算符（矩阵）**。现在可以进一步写出：

$$\begin{aligned}
 \langle f \rangle &= \sum_{n,m} w_{m,n} f_{n,m} \\
 &= \sum_n \left[\sum_m w_{m,n} f_{n,m} \right] \\
 &= \sum_n \left[\hat{f} \hat{w} \right]_n \\
 &= \text{tr} \left[\hat{f} \hat{w} \right] = \text{tr} \left[\hat{w} \hat{f} \right]
 \end{aligned} \tag{30}$$

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：

$$\begin{aligned}
 p(|\psi\rangle \text{ is observed to be in } |\psi_n\rangle) &= |\langle\psi_n|\psi\rangle|^2 \\
 &= \langle\psi_n|\psi\rangle\langle\psi|\psi_n\rangle \\
 &= w_{n,n}
 \end{aligned} \tag{31}$$

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

为了和以坐标和动量表征的相空间进行联系，考虑 $|\psi\rangle$ 如何体现在广义坐标或者动量上。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：

$$\langle q|\psi\rangle = \sum_n c_n \langle q|\psi_n\rangle \tag{32}$$

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）：

$$\begin{aligned}
 |\langle q|\psi\rangle|^2 &= \left(\sum_n c_n^* \langle\psi_n|q\rangle \right) \left(\sum_m c_m \langle q|\psi_m\rangle \right) \\
 &= \sum_{n,m} w_{m,n} \langle\psi_n|q\rangle \langle q|\psi_m\rangle \\
 &= \langle q| \left(\sum_{n,m} w_{m,n} |\psi_m\rangle \langle\psi_n| \right) |q\rangle = \langle q|\hat{w}|q\rangle
 \end{aligned} \tag{33}$$

换言之，对于以 $|\psi\rangle$ 表征的量子态而言，其处于 q 处的概率等同于 $|\psi\rangle$ 引导的统计算符 \hat{w} 的对角元素 $w_{q,q}$ 。而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：

$$dw_q = \langle q|\hat{w}|q\rangle dq \quad (34)$$

对于动量的测量完全同理：

$$dw_p = \langle p|\hat{w}|p\rangle dp \quad (35)$$

类似经典情况下的刘维尔定理，我们尝试导出量子情况下相空间分布平稳的条件，此时应该有 \hat{w} 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： $\frac{\partial}{\partial t}w_{m,n}(t)$ 应为零。对于 $|\psi\rangle$ 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：

$$\begin{aligned} |\psi\rangle(t) &= \mathcal{U}(t)|\psi\rangle \\ &= \exp\left\{-\frac{it\hat{H}}{\hbar}\right\}|\psi\rangle \\ &= \exp\left\{-\frac{it\hat{H}}{\hbar}\right\}\sum_n c_n|\psi_n\rangle \\ &= \sum_n c_n \exp\left\{-\frac{itE_n}{\hbar}\right\}|\psi_n\rangle \\ &= \sum_n c_n(t)|\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (36)$$

所以显式地：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}w_{m,n}(t) &= \frac{\partial}{\partial t}[c_n^*(t)c_m(t)] \\ &= \frac{\partial}{\partial t}\left[c_n^*c_m \exp\left\{\frac{it}{\hbar}(E_n - E_m)\right\}\right] \\ &= c_n^*c_m \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m) \exp\left\{\frac{it}{\hbar}(E_n - E_m)\right\} \\ &= \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)w_{m,n}(t) \end{aligned} \quad (37)$$

可将这个关系泛化到算符的层面：

$$\dot{\hat{w}} = \frac{i}{\hbar}(\hat{w}\hat{H} - \hat{H}\hat{w}) \quad (38)$$

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。如果想要 \hat{w} 平稳，则等价地应该有：

$$[\hat{w}, \hat{H}] = 0 \quad (39)$$

这继而蕴含二者可同时对角化，所以 \hat{w} 的矩阵形式（按照哈密顿算符的特征状态表示）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：

$$\langle f \rangle = \sum_n w_{n,n} \langle \psi_n | \hat{f} | \psi_n \rangle \quad (40)$$

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，可以类似地得出量子情况下的刘维尔定理，对于一个子系统而言：

$$\ln w_{n,n} = \alpha_n + \beta E_n \quad (41)$$

沿用微正则的假设，我们考虑对于系统的能量进行观测时得到的结果。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，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，得到在 $(E, E + \Delta E)$ 中的量子态数量为：

$$\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma(E)}{dE} \Delta E \quad (42)$$

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 $W(E \sim E + \Delta E)$ 。直观上，这需要我们取出在 $(E, E + \Delta E)$ 中所有的量子态，并将这些量子态所对应的 w 全部相加。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 $\{n\}$ ，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(42)给出。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：

$$W(E)\Delta E = w(E)\Delta\Gamma = 1 \quad (43)$$

其中 $w(E)$ 是该区域内任意一个量子态被观测到的概率。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：

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta q \Delta p}{(2\pi\hbar)^s} \quad (44)$$

2.4 熵

沿用上一节末尾的讨论，一个子系统的熵定义为系统所可处于的量子态数量（称为统计权重）的对数：

$$S = \ln \Delta\Gamma = \ln \frac{\Delta q \Delta p}{(2\pi\hbar)^s} \quad (45)$$

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，代入(43)：

$$S = \ln \Delta\Gamma = -\ln w(E) \quad (46)$$

在更一般的情形中，有定义：

$$\begin{aligned}
 S &= \langle -\ln w(E) \rangle \\
 &= -\sum_n w_n \ln w_n \\
 &= -\text{tr}(\hat{w} \ln \hat{w})
 \end{aligned} \tag{47}$$

经典图景中类似地：

$$S = -\langle \ln [(2\pi\hbar)^s \rho] \rangle \tag{48}$$

这一等式可以通过之间的结论(11)直接得出，

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： $\prod_a \Delta\Gamma_a$ ，所以熵相应是可加的（这种可加性是将熵如(45)定义的动机）。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：

$$\begin{aligned}
 \prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a}(E_a^*) \Delta E_a &\approx \prod_a \frac{\Delta\Gamma_a(E_a^*)}{\Delta E_a^*} \Delta E_a \\
 &= \exp\{S(E_1^*, E_2^*, \dots)\} \prod_a \frac{\Delta E_a}{\Delta E_a^*} \\
 &\propto \exp\{S(E_1^*, E_2^*, \dots)\} \prod_a \Delta E_a
 \end{aligned} \tag{49}$$

而我们又知道，每个子系统的能量都以 \bar{E}_a 为均值涨落，所以 $S(\cdot)$ 应该在 $E_a^* = \bar{E}_a$ 附近取到最大值，这也是对应整个系统最概然的状态。这附近的区域，近似为微正则分布时 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：

$$D(E) = \Delta E \cdot \exp \{-S(E)\} \quad (50)$$

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：

$$S = \ln \Delta\Gamma_0 = -\ln w_0 \quad (51)$$

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：

$$\begin{aligned} S_I &= \sum_{i=1}^{\Delta\Gamma_0} -p_i \ln p_i \\ &= \Delta\Gamma_0 \frac{1}{\Delta\Gamma_0} \ln \Delta\Gamma_0 \\ &= S \end{aligned} \quad (52)$$

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再直接适用。考虑拥有两个能级 $E_1 \neq E_2$ 的情况，分别对应量子态数量 $\Delta\Gamma_1, \Delta\Gamma_2$ ，系统被观测到处于两种能级的概率分别为 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 $\frac{p_i}{\Delta\Gamma_i}$ ，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：

$$p_1 + p_2 = 1 \quad (53)$$

此时系统的熵，根据定义，应该为：

$$\begin{aligned}
 S &= - \sum_{i=1}^{\Delta\Gamma_1} \frac{p_1}{\Delta\Gamma_1} \ln \frac{p_1}{\Delta\Gamma_1} - \sum_{i=1}^{\Delta\Gamma_2} \frac{p_2}{\Delta\Gamma_2} \ln \frac{p_2}{\Delta\Gamma_2} \\
 &= -p_1 \ln p_1 - p_2 \ln p_2 + p_1 \ln \Delta\Gamma_1 + p_2 \ln \Delta\Gamma_2 \\
 &= H(p_1, p_2) + \mathbb{E}[S_m]
 \end{aligned} \tag{54}$$

其中 $H(p_1, p_2)$ 是一个二元分布的信息熵，而 $\mathbb{E}[S_m]$ 是整个系统作为两种微正则系统组合的熵的期望，也即系统所占的统计权重随时间的平均值。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有：熵、温度、体积、压强，以及四个全微分：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，利用已知的能量作为唯一参数，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：

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dE_1} &= \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} \\ &= \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_1}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} \\ &= \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0\end{aligned}\tag{55}$$

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：

$$\frac{1}{T} = \frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}\tag{56}$$

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：

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt} &= \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0\end{aligned}\tag{57}$$

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）。

值得回顾熵如何作为内能的函数 $S(E)$ ：在量子场景中，如果子系统的内能已知，则其可以近似为以 E_0 为能量的微正则系统，此时通过在相空间中对 $\Gamma(E)$ 在 E_0 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_0 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，所以系统一直处于热平衡状态，此时系统的哈密顿可以写成：

$$E(q, p, \lambda(t))\tag{58}$$

绝热过程的特点是熵不变，考虑熵的变化率应该取决于外场的变化率：

$$\frac{dS}{dt} = f\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)\tag{59}$$

将未知的 $f(\cdot)$ 按级数展开：

$$\frac{dS}{dt} = C_0 + C_1 \frac{d\lambda}{dt} + C_2 \left(\frac{d\lambda}{dt}\right)^2 + \cdots\tag{60}$$

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，但是恒有 $\dot{S} \geq 0$ ，所以当外界变化缓慢时，保留(60)二次项的近似：

$$\frac{dS}{d\lambda} = C_2 \frac{d\lambda}{dt} \quad (61)$$

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，同时代入正则关系：

$$\frac{dE(q, p, \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(q, p, \lambda)}{\partial t} = \frac{\partial E(q, p, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (62)$$

将(62)代入平均能量的变化率：

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{E}}{dt} &= \frac{\int E(q, p, \lambda(t)) \rho(q, p, \lambda(t)) dq dp}{dt} \\ &= \int \frac{\partial E(q, p, \lambda)}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \rho(q, p, \lambda(t)) dq dp \\ &= \dot{\lambda} \frac{\int E(q, p, \lambda(t)) \rho(q, p, \lambda(t)) dq dp}{\partial \lambda} \\ &= \dot{\lambda} \frac{\partial \bar{E}(\lambda)}{\partial \lambda} \end{aligned} \quad (63)$$

其中 $\bar{E}(\lambda)$ 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：

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} \quad (64)$$

而绝热过程中熵不变，联立(63)(64)：

$$\frac{\partial \bar{E}(\lambda)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \quad (65)$$

3.1.3 压强

一个应用(65)的例子是求系统中的压强，以系统中坐标 \mathbf{r} 作为参量。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：

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial E(q, p, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \quad (66)$$

代入(65)，平均的压力为：

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{F}} &= -\frac{\partial \bar{E}(q, p, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \\ &= -\left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}}\right)_s \\ &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}\right)_s \\ &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \\ &= -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s d\mathbf{s} \end{aligned} \quad (67)$$

从(67)定义压强为：

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_s \quad (68)$$

即得出帕斯卡定律，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。这是出于系统中物质分布平均的假设，则随着体积增加，子系统的数量线性增长。

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

已知能量是熵和体积的函数 $E(S, V)$ 以后, 利用(56)(68)有:

$$\begin{aligned} dE &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \\ &= TdS - PdV \end{aligned} \quad (69)$$

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:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial V_1} &= \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_1} \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0 \end{aligned} \quad (70)$$

但是对于子系统, (69)给出:

$$\frac{\partial S_i}{\partial V_i} = \frac{P_i}{T_i} \quad (71)$$

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:

$$dR = -PdV \quad (72)$$

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 dQ :

$$dE = dR + dQ \quad (73)$$

这就是热力学第一定律，即：

$$dQ = dE + PdV \quad (74)$$

再代入 $dE = TdS - PdV$ ，就有：

$$dQ = TdS \quad (75)$$

换言之，微元功和热量分别是能量的全微分中两项的重命名。

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：

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P, \quad (76)$$

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：

$$\delta Q < T\delta S \quad (77)$$

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：

$$\begin{aligned} dQ &= dE + PdV + VdP \\ &= d(E + PV) = dW \end{aligned} \quad (78)$$

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的约束，可以利用 $dE = TdS - PdV$ 化约：

$$dW = TdS + VdP \quad (79)$$

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绝热的，则系统的焓是一个常量。

关系 $dE = TdS - PdV$ 还允许我们写出：

$$\begin{aligned} C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial T} + \frac{\partial S}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_V \\ &= T \left(\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (80)$$

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

$$\begin{aligned} C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial W} \frac{\partial W}{\partial T} + \frac{\partial S}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial T} \right)_P \\ &= T \left(\frac{1}{T} \frac{\partial W}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (81)$$

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：

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV \\ dE &= TdS - [d(PV) - VdP] \end{aligned} \quad (82)$$

$$d(E + PV) = TdS + VdP$$

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：

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV \\ dE &= [d(TS) - SdT] - PdV \\ d(E - TS) &= SdT - PdV \end{aligned} \quad (83)$$

$$d(E - TS + PV) = SdT + VdP$$

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）

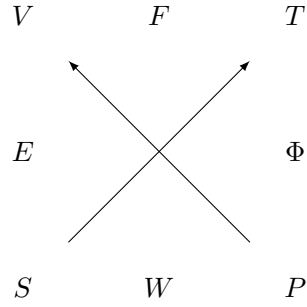


Figure 1: 四个宏观热力学量和四个全微分

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。

简单的变换可以得出它们之间进一步的联系，譬如：

$$\begin{aligned}
 E &= F + TS \\
 &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\
 &= -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V
 \end{aligned} \tag{84}$$

完全类似地：

$$W = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} \right)_P \tag{85}$$

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：

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \tag{86}$$

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：

$$\frac{\partial \bar{E}(q, p, \lambda)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V} \tag{87}$$

因此可以改变 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：

$$\frac{\partial E(q, p, m)}{\partial m} = -\frac{1}{m} K(p) \quad (88)$$

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，利用(87)：

$$\bar{K}(p) = -m \cdot \frac{\partial \bar{E}(q, p, m)}{\partial m} = -m \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial m} \right)_{T, V} \quad (89)$$

当 λ 的变化不大时，四个全微分的增量近似都相等：

$$\delta E_{S, V} = \delta F_{T, V} = \dots \quad (90)$$

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：

$$dE \leq TdS - PdV \quad (91)$$

这一不可逆过程带来的不等关系可以带来：

$$\frac{dE}{dt} \leq T \frac{dS}{dt} - P \frac{dV}{dt} \quad (92)$$

所以对于 (T, V) 恒定的热过程，有：

$$\frac{dF}{dt} = \frac{d(E - TS)}{dt} = \dot{E} - T\dot{S} - S\dot{T} \leq 0 \quad (93)$$

即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，这需要一个绝热环境，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：

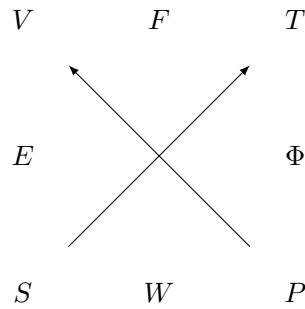


Figure 2: 四个宏观热力学量和四个全微分

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

接给出。另外两种需要利用雅各比行列式：

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_E &= \frac{\partial(V, E)}{\partial(S, E)} \\
 &= \frac{\frac{\partial(V, E)}{\partial(V, S)}}{\frac{\partial(S, E)}{\partial(V, S)}} \\
 &= -\frac{\frac{\partial(E, V)}{\partial(S, V)}}{\frac{\partial(E, S)}{\partial(V, S)}} \\
 &= \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S}
 \end{aligned} \tag{94}$$

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：

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\
 &= -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \\
 &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V
 \end{aligned} \tag{95}$$

类似地：

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P \\
 &= -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T \\
 &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P
 \end{aligned} \tag{96}$$

从 $dE = TdS - PdV$ 出发：

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \\
 &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P
 \end{aligned} \tag{97}$$

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(96)开始：

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT} \quad (98)$$

得到：

$$\frac{d \ln T}{d\tau} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau} \quad (99)$$

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：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W &= \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, W)} \\ &= \frac{\frac{\partial(T, W)}{\partial(P, T)}}{\frac{\partial(T, W)}{\partial(P, T)}} \\ &= - \frac{\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P} \end{aligned} \quad (100)$$

而：

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial W}{\partial S} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P + 0 = C_P \quad (101)$$

另一方面，利用(96)：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial W}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial W}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial P}\right)_T \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \\ &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \end{aligned} \quad (102)$$

所以：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] \quad (103)$$

还可以求：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W &= -\frac{\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S}{\left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P} \\ &= -\frac{V}{T} \end{aligned} \quad (104)$$

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

考虑气体在热绝缘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：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T} \quad (105)$$

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：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] \quad (106)$$

3.4 最大功原理

考虑两个子系统达到相互之间的热平衡的过程，在这一过程中可以对外做功。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），且热绝缘。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) 的过程中做功，并且假设两个子系统具有

温度 T_1 和 T_2 。因为热绝缘，所以做的功等同于能量的变化：

$$|R| = E(S) - E_0 \quad (107)$$

则：

$$\frac{\partial |R|}{\partial S} = - \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = -T \quad (108)$$

此处的 T 是最后的平衡态中两个系统共同的温度。因为 $T \geq 0$ ，所以 $|R|$ 总是随着 S 增大而减小，而 $S \geq S_0$ ，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，则这一过程需要绝热，即 $S = S_0$ 。

【图示（20.图3）】

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并以热传导的形式完成，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：

$$dS = \frac{P}{T}dV + \frac{1}{T}dE \quad (109)$$

设想引入一种工质，使得它在和两个子系统接触时分别处于 T_1 和 T_2 ， $T_1 < T_2$ ，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。在这个过程的结尾，子系统统一的能量变化为 $\Delta E_1 = T_1 \Delta S_1$ ，同理系统二，拥有更高的温度，其能量变化为 $-\Delta E_2 = -T_2 \Delta S_2$ ，而由之前的设置， $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$ ，则：

$$|R|_{\max} = -(T_2 - T_1) \cdot \Delta S_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2} |\Delta E_2| \quad (110)$$

利用工质进行等温传能的设计就是卡诺热机，而最大功需要绝热地实现，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：

$$\begin{aligned}
 \frac{dS}{dt} &= \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_m}{dt} \\
 &= \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \frac{\partial E_1}{\partial t} + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \frac{\partial V_1}{\partial t} + \frac{\partial S_m}{\partial E_m} \frac{\partial E_m}{\partial t} + \frac{\partial S_m}{\partial V_m} \frac{\partial V_m}{\partial t} \\
 &= \frac{1}{T}(\dot{E}_1 + \dot{E}_m) + \frac{1}{T} [P_1 \dot{V}_1 + P_m \dot{V}_m] \\
 &= \frac{1}{T} [P_1 \dot{V}_1 + P_m \dot{V}_m]
 \end{aligned} \tag{111}$$

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。不失一般性地，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：

$$\Delta E = R + P_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0 \tag{112}$$

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。子系统和介质的平衡过程需要一直满足约束：

$$\Delta V + \Delta V_0 = 0 \tag{113}$$

$$\Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \tag{114}$$

将(113)和(114)代入(112)：

$$R \geq \Delta E + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S \tag{115}$$

即系统达到平衡时所需要吸收的最小功应为 $\Delta E + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S$ ，取等的条件是该过程可逆，

即 $\Delta S + \Delta S_0 = 0$ 。此时有：

$$R_{\min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V) \quad (116)$$

而变换过程所能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，且 $T = T_0$ 时：

$$R_{\min} = \Delta(E - TS) = \Delta F \quad (117)$$

在另一种情况下，如果 $T = T_0, P = P_0$ ：

$$R_{\min} = \Delta(E - TS + PV) = \Delta\Phi \quad (118)$$

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：

$$\Delta(E - T_0 S + P_0 V) \leq 0 \quad (119)$$

对时间取微商，可得在子系统定容、恒温时，其自由能单调减小；恒压、恒温时，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 $(E - T_0 S + P_0 V)$ 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：

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V \geq 0 \quad (120)$$

这是熵的最大性的一阶性质（因为(115)和(119)的符号都来自于熵的最大性），考虑二阶展开：

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S} \delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta^2 S + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta^2 V + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V \quad (121)$$

并取 $T = T_0, P = P_0$ 的近似，将(120)代入(121)得到：

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \left(\frac{\delta S}{\delta V} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \left(\frac{\delta S}{\delta V} \right) + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \geq 0 \quad (122)$$

该式对于任意变分 $(\delta S, \delta V)$ 恒成立的条件是：

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0 \quad (123)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (124)$$

(123)可以化为：

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad (125)$$

所以 $C_V > 0$ 。(124)化为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 &= \frac{\partial \left[\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right]}{\partial(S, V)} \\ &= - \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} \\ &= - \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} \\ &= - \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \geq 0 \end{aligned} \quad (126)$$

所以 $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$ ，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(123)和(124)的系统，其所谓的平衡是不稳定的，因而不能在现实中出现。

结合 $C_V > 0$ 和 $(\frac{\partial P}{\partial V})_T < 0$ ，代入(95)：

$$\begin{aligned}
 C_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \\
 &= T \frac{\left(\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, V)} \right)}{\left(\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \right)} = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \\
 &= C_V - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}
 \end{aligned} \tag{127}$$

所以恒有 $C_P > C_V > 0$ 。

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，焓随温度单调增长：

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial W}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial W}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial T} \right)_P \\
 &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + 0 \\
 &= C_P
 \end{aligned} \tag{128}$$

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，对于“自然热过程有负反馈的倾向，但是无法完全抵消外部的影响”这种直觉进行量化。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：

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x} \tag{129}$$

$$Y = -\frac{\partial S}{\partial y} \tag{130}$$

整个系统平衡时，必要地：

$$X = Y = 0 \tag{131}$$

因为熵是当前取的两个变量的函数 $S(x, y)$ ，平衡时熵的最大性的二阶条件给出：

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y < 0 \quad (132)$$

对称地：

$$-\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x < 0 \quad (133)$$

再考虑熵的二阶变分的交错项：

$$\delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_y \delta x + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x \delta y + \frac{1}{2} \left(\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_y \delta^2 x + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial y^2}\right)_x \delta^2 y + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} \delta x \delta y \right) \quad (134)$$

为使得它在任意的变分下不大于零，应该有类似于(124)的：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0 \quad (135)$$

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 作为 x 的函数，其值相应地改变。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：

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x \quad (136)$$

不过固定 y 而变动 x 势必也会导致 $Y = -\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_x$ 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：

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x \quad (137)$$

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诉诸于偏导数的变换：

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} &= \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \frac{\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)}} \\
 &= \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x} \left(\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \right) \\
 &= \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x} \left(\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \left(-\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial y}\right)_y \right) \\
 &= \frac{1}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x} \left(\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 \right) \\
 &= \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}
 \end{aligned} \tag{138}$$

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：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} < \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \tag{139}$$

结合(136)(137)(139)：

$$(\Delta X)_y > (\Delta X)_{Y=0} > 0 \tag{140}$$

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：

$$\Delta S = -\frac{dS(E)}{dE} R_{\min} \tag{141}$$

则系统总熵的变化为：

$$\Delta S = -\frac{R_{\min}}{T_0} \tag{142}$$

这就允许把 X 和 Y 写成：

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial x}, Y = -\frac{\partial S}{\partial y} = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial y} \quad (143)$$

当子系统变动微小量时：

$$dR_{\min} = dE - T_0 dS + P_0 dV = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV \quad (144)$$

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 $x = S$ ：

$$X = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial X} = \frac{T - T_0}{T_0} \quad (145)$$

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：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_y > \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{Y=0} > 0 \quad (146)$$

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：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} \quad (147)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_P} \quad (148)$$

此时勒夏特列原理再次给出与(127)一致的：

$$C_P > C_V > 0 \quad (149)$$

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(127)，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，还自然有热容趋向零：

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T} \approx \frac{\Delta S}{\Delta \ln T} \rightarrow 0 \quad (150)$$

还可以根据(96)：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (151)$$

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，可以不失一般性地写出：

$$S = \int_0^T \frac{C}{T} dT \quad (152)$$

其中 C 取决于等压升温还是定容升温。

3.8 允许粒子数变化的系统

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，但是粒子可以自由出入其虚构的边界。以 N 记系统中的粒子数量，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：

$$E = N \cdot f_E\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \quad (153)$$

$$F = N \cdot f_F\left(\frac{V}{N}, T\right) \quad (154)$$

$$W = N \cdot f_W\left(\frac{S}{N}, P\right) \quad (155)$$

$$\Phi = N \cdot f_\Phi(T, P) \quad (156)$$

不失普遍性地，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(86)：

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (157)$$

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：

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} \quad (158)$$

特别地，将(156)代入(158)，可以得出：

$$\mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,P} = f_\Phi(T, P) \quad (159)$$

是故：

$$\Phi = N \cdot \mu \quad (160)$$

语义上， μ 是单个粒子拥有的热力学势，它是 P 和 T 的函数 $f_\Phi(T, P)$ ，与 N 无关，所以类

似地写出：

$$d\mu = -sdT + vdP \quad (161)$$

定义其中 s 和 v 是单个粒子的熵和体积。

现在我们考虑这样一种子系统：它拥有固定的体积（以虚拟的边界包络）和不定的粒子数，可以举例大气中人为地制定一个几何边界并考察其中的气体组成的系统，此时 $dV = 0$ ，将这一要素代入能量和自由能的微分表达（焓和热力学势的微分并不可以约简）：

$$dE = TdS + \mu dN \quad (162)$$

$$dF = -SdT + \mu dN \quad (163)$$

相比(162)，(163)更引起我们的注意，因为我们并不希望熵作为参数出现。对 (N, μ) 一对参数做勒让德变换：

$$d(F - \mu N) = -SdT + Nd\mu \quad (164)$$

则我们得到一个新的全微分：

$$\Omega = F - \mu N = F - \Phi = -PV = -SdT - Nd\mu \quad (165)$$

注意到 Ω 的全微分形式(165)仅在体积固定的系统中适用，一般情况下对自由能的勒让德变换给出：

$$d\Omega = -SdT + PdV - Nd\mu \quad (166)$$

此时：

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (167)$$

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，此时我们已经隐式地把 N 作为热力学宏观量之一，和熵、温度、压强、体积同等：

$$(\delta E)_{S,V,N} = \cdots = (\delta \Omega)_{T,V,\mu} \quad (168)$$

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，即不能把熵或者能量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一致。

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

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0 \quad (169)$$

从 $dE = TdS - PdV + \mu dN$ 出发：

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad (170)$$

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：

$$\mu = C_1 \quad (171)$$

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，能得到压强处处相等的结论。

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：

$$\mu_0(P, T) + mgz = C_2 \quad (172)$$

在恒温的前提下，将上式对于 z 微分：

$$\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dz} + mg = 0 \quad (173)$$

代入 $d\mu = -sdT + vdP$ ：

$$vdP = -mgdz \quad (174)$$

对两侧同时积分：

$$P = -\left(\frac{m}{v}\right)gh + C_3 \quad (175)$$

就得到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

讨论一个任意系统在其相空间中的概率分布。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：

$$\Delta w(v_1, v_2) = C_1 \cdot \delta(E_0 - E_1 - E_2) \cdot \Delta \Gamma_1 \Delta \Gamma_2 \quad (176)$$

其中 v_1, v_2 分别是系统和介质的量子状态区间， $\Gamma_1(E_1)$ 和 $\Gamma_2(E_2)$ 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：

$$\begin{aligned} w(n) &= \int \Delta w(n, v_2) = C_1 \cdot \int \delta(E_0 - E_n - E_2) d\Gamma_2 \\ &= C_1 \cdot \int \delta(E_0 - E_n - E_2) \frac{d\Gamma_2}{dE_2} dE_2 \\ &\approx C_2 \cdot \int \delta(E_0 - E_n - E_2) \Delta \Gamma_2 dE_2 \\ &= C_2 \cdot \int \delta(E_0 - E_n - E_2) \exp \{S_2(E_2)\} dE_2 \\ &= C_2 \cdot \exp \{S_2(E_0 - E_n)\} \end{aligned} \quad (177)$$

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 $S_2(E_0 - E_n)$ 在 E_0 处展开：

$$S_2(E_0 - E_n) = S_2(E_0) - \left. \frac{dS_2}{dE} \right|_{E_0} \cdot E_n + \cdots \quad (178)$$

所以：

$$\begin{aligned}
 w(n) &= C_2 \cdot \exp \{S_2(E - E_n)\} \\
 &\approx C_2 \cdot \exp \{S_2(E)\} \exp \left\{ -\frac{dS_2}{dE} E_n \right\} \\
 &= C_3 \cdot \exp \left\{ -\frac{E_n}{T} \right\}
 \end{aligned} \tag{179}$$

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。

为使得(179)是一个合法的概率分布，应该有该测度在系统可能的量子态空间中归一化，所以常数项 C_3 要保证：

$$\frac{1}{C_3} = \sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n}{T} \right\} \tag{180}$$

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：

$$dw(q_1, p_1, q_2, p_2) = C_4 \cdot \delta(E - E_1 - E_2) dq_1 dp_1 dq_2 dp_2 \tag{181}$$

之后的推理完全雷同：

$$dw(q_1, p_1) dq_1 dp_1 = \int C_4 \cdot \delta(E - E_1 - E_2) dq_2 dp_2 \tag{182}$$

把对介质相空间的积分按照熵的定义转化即可，依旧得出：

$$\rho(q_1, p_1) = \frac{dw(q_1, p_1)}{dq_1 dp_1} = C_5 \cdot \exp \left\{ -\frac{E_1(q_1, p_1)}{T} \right\} \tag{183}$$

$$\frac{1}{C_5} = \int \exp \left\{ -\frac{E_1(q_1, p_1)}{T} \right\} dq_1 dp_1 \tag{184}$$

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：

$$E(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_a \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} + U(\mathbf{q}_a) \quad (185)$$

此时：

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = C_1 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\sum_a \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} + U(\mathbf{q}_a) \right) \right\} \quad (186)$$

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：

$$\rho(\mathbf{q}) = \int d\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{p} = C_2 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\sum_a U(\mathbf{q}_a) \right) \right\} \quad (187)$$

$$\rho(\mathbf{p}) = \int d\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} = C_3 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\sum_a \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} \right) \right\} \quad (188)$$

$$\rho(\mathbf{q}_a, \mathbf{p}_a) = \int d\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q}_a^C d\mathbf{p}_a^C = C_4 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} + U(\mathbf{q}_a) \right) \right\} \quad (189)$$

$$\rho(\mathbf{q}_a) = \int d\rho(\mathbf{q}_a, \mathbf{p}_a) d\mathbf{p}_a = C_5 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} (U(\mathbf{q}_a)) \right\} \quad (190)$$

$$\rho(\mathbf{p}_a) = \int d\rho(\mathbf{q}_a, \mathbf{p}_a) d\mathbf{q}_a = C_6 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} \right) \right\} \quad (191)$$

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：

$$\begin{aligned}
 dw(\mathbf{p}_a) &= \rho(\mathbf{p}_a) d\mathbf{p}_a \\
 &= C_6 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} \right) \right\} d\mathbf{p}_a \\
 &= C_6 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2mT} (p_{a,x}^2 + p_{a,y}^2 + p_{a,z}^2) \right\} dp_{a,x} dp_{a,y} dp_{a,z}
 \end{aligned} \tag{192}$$

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：

$$\frac{1}{C_6} = \left(\int \exp \left\{ -\frac{p_{a,x}^2}{2mT} \right\} dp_{a,x} \right)^3 = (2m\pi T)^{\frac{3}{2}} \tag{193}$$

它可以直接转化为速度空间上的分布，利用：

$$d\mathbf{p} = m^3 d\mathbf{v} \tag{194}$$

有：

$$\begin{aligned}
 dw(\mathbf{v}_a) &= C_6 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{m\mathbf{v}_a^2}{2} \right) \right\} m^3 d\mathbf{v}_a \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{m\mathbf{v}_a^2}{2} \right) \right\} d\mathbf{v}_a
 \end{aligned} \tag{195}$$

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：

$$\begin{aligned}
 d\mathbf{v} &= dv_x dv_y dv_z \\
 &= \frac{\partial(v_x, v_y, v_z)}{\partial(\theta, \psi, v)} d\theta d\psi dv \\
 &= v^2 \sin \theta d\theta d\psi dv
 \end{aligned} \tag{196}$$

所以：

$$\begin{aligned}
 dw(v_a) &= \rho(v_a) dv_a \\
 &= \left(\int \rho(v_a, \theta_a, \psi_a) d\theta_a d\psi_a \right) dv_a \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{mv_a^2}{2} \right) \right\} \right) \cdot \left(\int \sin^2 d\theta_a d\psi_a \right) v_a^2 dv_a \\
 &= 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{mv_a^2}{2} \right) \right\} \right) v_a^2 dv_a
 \end{aligned} \tag{197}$$

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：

$$\begin{aligned}
 dw(\epsilon_a) &= \rho(\epsilon_a) d\epsilon_a \\
 &= \left(\int \rho(\epsilon_a, \theta_a, \psi_a) d\theta_a d\psi_a \right) d\epsilon_a \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\exp \left\{ -\frac{\epsilon_a}{T} \right\} \right) \cdot \left(\int \sin^2 d\theta_a d\psi_a \right) \frac{2\epsilon_a}{m\sqrt{2m\epsilon_a}} d\epsilon_a \\
 &= \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} \exp \left\{ -\frac{\epsilon_a}{T} \right\} \sqrt{\epsilon_a} d\epsilon_a
 \end{aligned} \tag{198}$$

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：

$$dw(v_{a,x}) = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{m}{2T} v_{a,x}^2 \right\} dv_{a,x} \tag{199}$$

$$\begin{aligned}
 \langle v_{a,x}^2 \rangle &= \int v_{a,x}^2 dw(v_{a,x}) \\
 &= \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \int v_{a,x}^2 \cdot \exp \left\{ -\frac{m}{2T} v_{a,x}^2 \right\} dv_{a,x} \\
 &= \frac{T}{m}
 \end{aligned} \tag{200}$$

其中利用了：

$$\begin{aligned}
 I_n &= \int_0^\infty \exp\{-\alpha x^2\} \cdot x^n dx \\
 &= \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^\infty \exp\{-y\} y^{\frac{n-1}{2}} dy \\
 &= \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)
 \end{aligned} \tag{201}$$

所以当 $n = 2r$ 时：

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}} \tag{202}$$

当 $n = 2r + 1$ 时：

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}} \tag{203}$$

粒子的平均动能为：

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{3}{2} T \tag{204}$$

所以整个体系的总动能为 $\frac{3}{2} NT$ 。

4.3 例：振子系统的分布

出于文档的完整性，我们首先复习量子图景中简谐振子的相关理论。

4.3.1 预备知识：量子简谐振子

简谐振子的哈密顿算符形式为：

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2} \tag{205}$$

为了求以上能量算符的特征状态和特征根，构造三个算符：

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i\hat{p}}{m\omega} \right) \tag{206}$$

$$\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i\hat{p}}{m\omega} \right) \quad (207)$$

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad (208)$$

显然有：

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] &= \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} \frac{i}{m\omega} ([\hat{p}, \hat{x}] - [\hat{x}, \hat{p}]) \\ &= \frac{i}{2\hbar} \cdot (-2i\hbar) = 1 \end{aligned} \quad (209)$$

并且：

$$\begin{aligned} \hat{N} &= \hat{a}^\dagger \hat{a} \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left[\left(\hat{x}^2 + \frac{\hat{p}^2}{m^2\omega^2} \right) + \frac{i}{m\omega} [\hat{x}, \hat{p}] \right] \\ &= \frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (210)$$

即：

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \quad (211)$$

所以 \hat{H} 和 \hat{N} 可同时对角化：

$$[\hat{H}, \hat{N}] = \hbar\omega [\hat{N}, \hat{N}] + \frac{\hbar\omega}{2} [1, \hat{N}] = 0 \quad (212)$$

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：

$$\begin{aligned}
 [\hat{N}, \hat{a}] &= [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] \\
 &= \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} \\
 &= \hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} \\
 &= (\hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{a} \hat{a}^\dagger) \hat{a} \\
 &= [\hat{a}^\dagger, \hat{a}] \hat{a} = -\hat{a}
 \end{aligned} \tag{213}$$

完全类似地：

$$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \tag{214}$$

现在考虑：

$$\begin{aligned}
 \hat{N} \hat{a} |n\rangle &= ([\hat{N}, \hat{a}] + \hat{a} \hat{N}) |n\rangle \\
 &= -\hat{a} |n\rangle + \hat{a} n |n\rangle \\
 &= (n-1) \hat{a} |n\rangle
 \end{aligned} \tag{215}$$

换言之：

$$\hat{a} |n\rangle = c_1(n) \cdot |n-1\rangle \tag{216}$$

类似地：

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = c_2(n) \cdot |n+1\rangle \tag{217}$$

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：

$$\langle n | \hat{N} | n \rangle = n \langle n | n \rangle = n \tag{218}$$

$$\langle n | \hat{N} | n \rangle = \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle = c_1^\dagger(n) c_1(n) \langle n-1 | n-1 \rangle = |c_1(n)|^2 \tag{219}$$

所以 $c_1(n) = \sqrt{n}$, 而:

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger|n\rangle &= \hat{a}^\dagger \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{a}|n+1\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{N}|n+1\rangle \\ &= \sqrt{n+1}|n+1\rangle\end{aligned}\tag{220}$$

得出 $c_2(n) = \sqrt{n+1}$ 。

为了得到 n 的约束条件, 首先:

$$n = \langle n|n\rangle n = \langle n|n|n\rangle = \langle n|\hat{N}|n\rangle = (\hat{a}|n\rangle)^\dagger (\hat{a}|n\rangle) \geq 0\tag{221}$$

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} :

$$\hat{a}^k|n\rangle = \left(\prod_{i=0}^{k-1} \sqrt{n-i}\right) |n-k\rangle\tag{222}$$

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:

$$|n\rangle = (\hat{a}^\dagger)^n \frac{1}{\prod_{i=0}^{n-1} c_2(i)} |0\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle\tag{223}$$

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: $\hat{a}, \hat{a}^\dagger, \hat{N}, \hat{H}, \hat{x}, \hat{p}$:

$$\langle n_1|\hat{a}|n_2\rangle = c_1(n_2)\delta_{n_1, n_2-1} = \sqrt{n_2} \cdot \delta_{n_1, n_2-1}\tag{224}$$

$$\langle n_1 | \hat{a}^\dagger | n_2 \rangle = c_2(n_2) \delta_{n_1, n_2+1} = \sqrt{n_2 + 1} \cdot \delta_{n_1, n_2+1} \quad (225)$$

$$\langle n_1 | \hat{N} | n_2 \rangle = n_2 \delta_{n_1, n_2} \quad (226)$$

$$\langle n_1 | \hat{H} | n_2 \rangle = \hbar\omega(n_2 + \frac{1}{2}) \delta_{n_1, n_2} \quad (227)$$

$$\begin{aligned} \langle n_1 | \hat{x} | n_2 \rangle &= \langle n_1 | \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | n_2 \rangle \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n_2} \cdot \delta_{n_1, n_2-1} + \sqrt{n_2 + 1} \cdot \delta_{n_1, n_2+1}) \end{aligned} \quad (228)$$

$$\begin{aligned} \langle n_1 | \hat{p} | n_2 \rangle &= \langle n_1 | i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) | n_2 \rangle \\ &= i \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (-\sqrt{n_2} \cdot \delta_{n_1, n_2-1} + \sqrt{n_2 + 1} \cdot \delta_{n_1, n_2+1}) \end{aligned} \quad (229)$$

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：

$$\langle \mathbf{q} | \hat{a} | 0 \rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \langle \mathbf{q} | (\hat{\mathbf{q}} + \frac{i}{m\omega} \hat{\mathbf{p}}) | 0 \rangle = 0 \quad (230)$$

利用动量算符的定义，给出：

$$(\mathbf{q} + \frac{\hbar}{m\omega} \frac{d}{d\mathbf{q}}) \langle \mathbf{q} | 0 \rangle = 0 \quad (231)$$

这个微分方程的解为：

$$\langle \mathbf{q} | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{\pi k^2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{q}}{k} \right)^2 \right\}, k = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad (232)$$

是一个实值函数，对于非基态的解，调用升能算符：

$$\langle \mathbf{q} | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \langle \mathbf{q} | \hat{a}^\dagger | n-1 \rangle \quad (233)$$

譬如：

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{q}|1\rangle &= \langle \mathbf{q}|\hat{a}^\dagger|0\rangle \\
 &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \langle \mathbf{q} | (\hat{\mathbf{q}} - \frac{i}{m\omega} \hat{\mathbf{p}}) | 0 \rangle \\
 &= C_1 \cdot (\mathbf{q} - k^2 \frac{d}{d\mathbf{q}}) \langle \mathbf{q}|0\rangle
 \end{aligned} \tag{234}$$

仍旧为实值函数，以此类推。

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：

$$E(\mathbf{q}_a, \mathbf{p}_a) = \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m} + \frac{m\omega_a^2}{2} \mathbf{q}_a^2 \tag{235}$$

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：

$$dw(\mathbf{q}_a) = C_1 \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(\frac{m\omega_a^2}{2} \mathbf{q}_a^2 \right) \right\} d\mathbf{q}_a \tag{236}$$

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} 的特征状态基表示，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：

$$w_n = C_2 \cdot \exp \left\{ -\frac{\epsilon_n}{T} \right\} \tag{237}$$

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：

$$\begin{aligned} dw(\mathbf{q}) &= \sum_{n=0}^{\infty} w_n |\langle \mathbf{q}|n\rangle|^2 d\mathbf{q} \\ &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} |\langle \mathbf{q}|n\rangle|^2 d\mathbf{q} \\ &= \rho(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \end{aligned} \quad (238)$$

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：

$$\frac{d\rho}{d\mathbf{q}} = 2 \cdot C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n\rangle \frac{d\langle \mathbf{q}|n\rangle}{d\mathbf{q}} \quad (239)$$

而其中：

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathbf{q}|n\rangle}{d\mathbf{q}} &= \lim_{\Delta\mathbf{q}} \frac{\langle n|\mathbf{q} + \Delta\mathbf{q}\rangle - \langle n|\mathbf{q}\rangle}{\Delta\mathbf{q}} \\ &= \langle n|\frac{d}{d\mathbf{q}}|n\rangle \\ &= \langle n|\frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{p}}|n\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_{n'=0}^{\infty} \langle n|\hat{\mathbf{p}}|n'\rangle \langle n'|n\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}_{n,n+1} \langle n+1|\mathbf{q}\rangle + \mathbf{p}_{n,n-1} \langle n-1|\mathbf{q}\rangle] \\ &= \frac{m\omega}{\hbar} [\mathbf{q}_{n,n+1} \langle n+1|\mathbf{q}\rangle - \mathbf{q}_{n,n-1} \langle n-1|\mathbf{q}\rangle] \end{aligned} \quad (240)$$

代入上式：

$$\frac{d\rho}{d\mathbf{q}} = \frac{2C_2 m\omega}{\hbar} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n\rangle [\mathbf{q}_{n,n+1} \langle n+1|\mathbf{q}\rangle - \mathbf{q}_{n,n-1} \langle n-1|\mathbf{q}\rangle] \right\} \quad (241)$$

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：

$$\frac{d\rho}{d\mathbf{q}} = -\frac{2C_2 m\omega}{\hbar} (1 - \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{T}\right\}) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \mathbf{q}_{n,n+1} \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle \mathbf{q}|n+1\rangle \quad (242)$$

类似地，可以得到【作者一张嘴，读者写断腿】：

$$\begin{aligned}
 \mathbf{q}\rho &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle n|\mathbf{q}|\mathbf{q}\rangle \\
 &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle n|\hat{\mathbf{q}}|\mathbf{q}\rangle \\
 &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle n|\hat{\mathbf{q}}|n'\rangle \langle n'|\mathbf{q}\rangle \\
 &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=n-1, n+1} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle n|\hat{\mathbf{q}}|n'\rangle \langle n'|\mathbf{q}\rangle \\
 &= C_2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} [\langle \mathbf{q}|n\rangle \langle \mathbf{q}|n-1\rangle \mathbf{q}_{n,n-1} + \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle \mathbf{q}|n+1\rangle \mathbf{q}_{n,n+1}]
 \end{aligned} \tag{243}$$

重复对一个级数改写指标 $n \rightarrow n+1$ 的行为：

$$\mathbf{q}\rho = C_2 (1 + \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{T}\right\}) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\frac{\epsilon_n}{T}\right\} \mathbf{q}_{n,n+1} \langle \mathbf{q}|n\rangle \langle \mathbf{q}|n+1\rangle \tag{244}$$

对比得出：

$$\frac{d\rho}{d\mathbf{q}} = -\left(\frac{2m\omega}{\hbar} \tanh \frac{\hbar\omega}{2T}\right) \mathbf{q}\rho \tag{245}$$

所以：

$$\rho(\mathbf{q}) = C_3 \cdot \exp\left\{-\mathbf{q}^2 \frac{m\omega}{\hbar} \tanh \frac{\hbar\omega}{2T}\right\} \tag{246}$$

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。

4.4 自由能与配分函数

4.4.1 吉布斯分布与自由能

回忆量子场景中熵的定义（非微正则情况）：

$$S = -\langle \ln w_n \rangle \quad (247)$$

代入吉布斯分布 $w_n = A \cdot \exp \left\{ -\frac{E_n}{T} \right\}$ ：

$$S = -\sum_n w_n \left(\ln A - \frac{E_n}{T} \right) = -\ln A + \frac{\bar{E}}{T} \quad (248)$$

所以：

$$\ln A = \frac{-TS + \bar{E}}{T} = \frac{F}{T} \quad (249)$$

其中 $F = \bar{E} - TS$ 为麦克斯韦关系中的平均自由能，将 $A(F)$ 的关系代回到吉布斯分布中：

$$w_n = \exp \left\{ \ln A - \frac{E_n}{T} \right\} = \exp \left\{ \frac{F - E_n}{T} \right\} \quad (250)$$

另一方面，归一化系数 A 本身受制于条件 $\sum_n w_n = 1$ ：

$$\frac{1}{A} = \sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n}{T} \right\} \quad (251)$$

所以平均自由能可以写做：

$$F = T \cdot \ln A = -T \cdot \ln \sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n}{T} \right\} \quad (252)$$

上式是吉布斯分布的热力学应用基本公式，可以从中导出诸热力学关系。

在经典场景中，回忆熵的定义是：

$$S = -\langle \ln [(2\pi\hbar)^s \rho] \rangle \quad (253)$$

代入 $\rho(q, p) = A \cdot \exp \left\{ -\frac{E(q, p)}{T} \right\}$ ：

$$\begin{aligned} S &= -s \ln 2\pi\hbar - \int \rho(q, p) \ln \rho(q, p) dq dp \\ &= -s \ln 2\pi\hbar - \ln A + \frac{\bar{E}}{T} \end{aligned} \quad (254)$$

得到：

$$\ln A = -s \ln 2\pi\hbar + \frac{F}{T} \quad (255)$$

最后利用归一化条件 $\int \rho = 1$ 消去 A ：

$$\rho(q, p) = (2\pi\hbar)^{-s} \exp \left\{ \frac{F - E(q, p)}{T} \right\} \quad (256)$$

类似地，尝试把 F 写成哈密顿量函数和系统自由能的泛函：

$$F = -T \ln \int \exp \left\{ -\frac{E(q, p)}{T} \right\} \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^s} \quad (257)$$

但是需要额外注意的是，在经典图景中组成系统的粒子是可标定的，即便是全同的粒子，但是是可区分的。此时有可能发生一种情况：对于粒子坐标的重排，本来理应导致能量的骤增（因为对应不允许的状态），但是实际上却不能反应在 E 中，考虑两个粒子 a 和 b 在唯一一个运动维度的两个较远位置 q_a 和 q_b 做微振动即可。此时对应能量最低的坐标是 (q_a, q_b) ，而坐标取值 (q_b, q_a) ，即两个粒子交换位置，应该是低概率、高能量态，但是因为函数 E 对于两个坐标是对称的，所以这两个状态的能量和概率无法得到区分。换言之，在经典图景中，我们只

应该考虑相空间的一个子集而不是全部，所以记：

$$F = -T \ln \int' \exp \left\{ -\frac{E(q, p)}{T} \right\} \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^s} \quad (258)$$

为在规约好的相空间子集中正确的积分。对于由 N 个相同粒子构成的理想气体系统而言， $N!$ 种排列方式平均地占满了整个相空间，所以理想地：

$$\int' \cdots dq dp = \frac{1}{N!} \int \cdots dq dp \quad (259)$$

4.4.2 配分函数

一个粒子系统的配分函数，在量子场景中定义为：

$$Z = \sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n}{T} \right\} = \text{tr} \left\{ \exp \left\{ -\frac{\hat{H}}{T} \right\} \right\} \quad (260)$$

类似地，经典图景中：

$$Z = \int' \exp \left\{ -\frac{E(q, p)}{T} \right\} \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^s} \quad (261)$$

如果将哈密顿函数视为给定的，将 Z 作为温度 T 的函数，则可以通过微分得到一系列能量的统计值，所以配分函数的形式是值得分析的。

代入上一节，可以导出：

$$\exp \left\{ -\frac{F}{T} \right\} = Z \quad (262)$$

为方便起见并不导致误读，常记：

$$\frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^s} = d\Gamma \quad (263)$$

4.4.3 势能的形式与自由能形式的例子

如果势能仅仅和众粒子的坐标有关，且是 n 次齐次函数，即对于常数 λ ：

$$U(\lambda q_1, \lambda q_2, \dots, \lambda q_N) = \lambda^n U(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (264)$$

此时配分函数，仍然服从：

$$Z = \int' \exp \left\{ -\frac{U(q) + K(p)}{T} \right\} d\Gamma \quad (265)$$

对当前坐标系的时空间做仿射变换，值得 $q_{\text{new}} = \lambda q$ ， $p_{\text{new}} = \lambda^{\frac{n}{2}} p$ ， $T_{\text{new}} = \lambda^n T$ ，则（动能本身是 p 的二次函数）：

$$\frac{U(q_{\text{new}}) + K(p_{\text{new}})}{T_{\text{new}}} = \frac{U(q) + K(p)}{T} \quad (266)$$

此时还有：

$$dq_{\text{new}} dp_{\text{new}} = \lambda^{3N(1+\frac{n}{2})} dq dp \quad (267)$$

这就导致：

$$Z_{\text{new}} = \lambda^{3N(1+\frac{n}{2})} \cdot Z \quad (268)$$

因为 F 是 V 和 T 的函数，我们也希望考察 Z 作为这二者的函数关系 $Z(V, T)$ ，在 $V_{\text{new}} = \lambda^3 V$ 的情况下，我们所要求的配分函数应该满足：

$$Z(\lambda^3 V, \lambda^n T) = \lambda^{3N(1+\frac{n}{2})} \cdot Z(V, T) \quad (269)$$

直觉上，应该取 $Z(V, T) = g(V, T) \cdot f(VT^a)$ ，首先调节 a 使得 $Z(\lambda^3 V, \lambda^n T) = b \cdot Z(V, T)$ ，再从参数中提取出 b 。所以该形式函数方程的一个解为：

$$Z(V, T) = T^{3N(\frac{1}{2} + \frac{1}{n})} f(VT^{-\frac{3}{n}}) \quad (270)$$

任意的常数项可以吸收到任意的单变量函数 $f(\cdot)$ 中。

此时再利用 $F = -T \ln Z$ ：

$$\begin{aligned} F &= -T \left[3N \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) \ln T + g(VT^{-\frac{3}{n}}) \right] \\ &= -3N \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) T \ln T - NTg\left(\frac{V}{N}T^{-\frac{3}{n}}\right) \end{aligned} \quad (271)$$

最后一步的调整使得自由能满足化学势中的约束条件 $F(N, V, T) = N \cdot F(1, \frac{V}{N}, T)$ 。

4.5 从吉布斯分布出发的热力学关系

4.5.1 化学势

到目前为止，我们只考虑了固定粒子数量的系统的分布，出于和之前一致的理由，现在把粒子数量作为参量，考虑固定体积中的粒子系统。在量子图景下考察， N 个全同粒子都处于 n 状态时的概率记为 $w_{n,N}$ ，显然地， $E_{n,N} = N \cdot E_n$ 。

导出 $w_{n,N}$ 数值的方式和导出固定粒子数量的吉布斯分布的过程完全相同，从这里出发：

$$w_{n,N_1} = C_1 \cdot \exp \{ S_2(E - E_{n,N_1}, N - N_1) \} \quad (272)$$

和以前一样，我们对于 E 和 N 利用下角标1和2分别表示感兴趣的（子）系统和介质系统。

回忆熵作为能量、体积、粒子数的全微分关系：

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (273)$$

将 $S_2(E - E_{n,N_1}, N - N_1)$ 在 (E, N) 处展开：

$$\begin{aligned} S_2(E - E_{n,N_1}, N - N_1) &= S_2(E, N) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V,N} (-E_{n,N_1}) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E,V} (-N_1) \\ &= S_2(E, N) - \frac{E_{n,N_1}}{T} + \frac{\mu N_1}{T} \end{aligned} \quad (274)$$

所以：

$$w_{n,N} = A \cdot \exp \left\{ -\frac{E_{n,N} - \mu N}{T} \right\} \quad (275)$$

当 N 固定时，关于化学势的一项化为常数被 A 吸收。此时系统的熵为：

$$S = -\langle \ln w_{n,N} \rangle = -\ln A + \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu N}{T} \quad (276)$$

所以：

$$T \ln A = \bar{E} - TS - \mu N = F - \mu N = \Omega \quad (277)$$

其中 Ω 正是我们曾经在热力学宏观量对于粒子数的依赖的探讨中给出的热力学势。

再利用归一化条件消除 A ：

$$w_{n,N} = \exp \left\{ \frac{\Omega + \mu N - E_{n,N}}{T} \right\} \quad (278)$$

$$\begin{aligned} \Omega &= -T \ln \left[\sum_N \sum_n \exp \left\{ \frac{\mu N - E_{n,N}}{T} \right\} \right] \\ &= -T \ln \left[\sum_N \sum_n \exp \left\{ \frac{\mu N}{T} \right\} \exp \left\{ \frac{-E_{n,N}}{T} \right\} \right] \\ &= -T \ln \left[\sum_N \exp \left\{ \frac{\mu N}{T} \right\} \left(\sum_n \exp \left\{ \frac{-E_{n,N}}{T} \right\} \right) \right] \end{aligned} \quad (279)$$

在经典图景中，完全类似地：

$$\rho_N(q, p) = (2\pi\hbar)^{-s} \exp \left\{ \frac{\Omega + \mu N - E_N(q, p)}{T} \right\} \quad (280)$$

回忆因子 $(2\pi\hbar)^{-s}$ 的出现是因为熵是我们的出发点，而熵由量子态定义，必然在经典图景中引入该因子。相应地：

$$\Omega = -T \ln \left[\sum_N \exp \left\{ \frac{\mu N}{T} \right\} \left(\int' \exp \left\{ \frac{-E_N}{T} \right\} d\Gamma_N \right) \right] \quad (281)$$

其中 $\int' \cdot d\Gamma_N$ 表示我们对 N 全同粒子系统的相空间的合理子集积分。

纳入粒子数量变化的吉布斯分布又被称作宏正则分布 (macro canonical distribution), 比较我们已经得到的三种分布:

- 微正则分布:

$$w_n = C_1 \cdot \delta(E_0 - E_n) \quad (282)$$

$$\rho(q, p) = C_2 \cdot \delta(E_0 - E(q, p)) \quad (283)$$

- 正则分布 (吉布斯分布):

$$w_n = C_3 \cdot \exp \left\{ \frac{E_0 - E_n}{T} \right\} \quad (284)$$

$$\rho(q, p) = C_4 \cdot \exp \left\{ \frac{E_0 - E(q, p)}{T} \right\} \quad (285)$$

- 宏正则分布:

$$w_{n,N} = C_5 \cdot \exp \left\{ \frac{E_0 - E_{n,N}}{T} + \frac{\mu N}{T} \right\} \quad (286)$$

$$\rho_N(q, p) = C_5 \cdot \exp \left\{ \frac{E_0 - E_N(q, p)}{T} + \frac{\mu N}{T} \right\} \quad (287)$$

可以认为, 从微正则、正则、到宏正则分布的演变, 是在系统的能量和系统的粒子数量变化上的逐步放宽。

4.5.2 其他热力学关系的导出

在最早关于刘维尔定理在量子系统中的类比时我们已经有:

$$\ln w_n = \alpha + \beta E_n \quad (288)$$

系统的各个子部分需要共享同一个 β ，否则独立性继而可加性无从得到保障。所以：

$$w_n = \exp \{ \alpha + \beta E_n \} \quad (289)$$

现在定义：

$$\beta = -\frac{1}{T} \quad (290)$$

$$\alpha = \frac{F}{T} \quad (291)$$

则得到和吉布斯分布完全一致的形式化表达，所以此处定义的温度和热力学中实际的温度应该是一致的。为使得归一化条件成立， $\beta < 0$ ，即 $T > 0$ 。当系统的自由能给定时，将：

$$\sum_n \exp \left\{ \frac{F - E_n}{T} \right\} = 1 \quad (292)$$

的左侧看做 T 和 E_n 的其他参量 λ 的函数，并取全微分：

$$\begin{aligned} d \sum_n \exp \left\{ \frac{F - E_n}{T} \right\} &= \sum_n d \exp \left\{ \frac{F - E_n}{T} \right\} \\ &= \sum_n \exp \left\{ \frac{F - E_n}{T} \right\} d \left(\frac{F - E_n}{T} \right) \\ &= \sum_n \exp \left\{ \frac{F - E_n}{T} \right\} \left(\frac{1}{T} dF - \frac{1}{T} \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{E_n - F}{T^2} dT \right) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (293)$$

整理并利用归一化条件可得：

$$dF = d\lambda \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + \frac{1}{T} (F - \bar{E}) dT \quad (294)$$

至此得到了自由能的全微分形式（体积不变时）。特别地：

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} &= \lim_{\Delta \lambda \rightarrow 0} \frac{\langle n | \hat{H}(\lambda + \Delta \lambda) | n \rangle - \langle n | \hat{H} | n \rangle}{\Delta \lambda} \\
 &= \langle n | \left(\lim_{\Delta \lambda \rightarrow 0} \frac{\hat{H}(\lambda + \Delta \lambda) - \hat{H}}{\Delta \lambda} \right) | n \rangle \\
 &= \langle n | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} | n \rangle \\
 &= \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right)_{n,n}
 \end{aligned} \tag{295}$$

其中最后一行的下角标表示取该算符的 n, n 位置矩阵元素。所以：

$$\begin{aligned}
 \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} &= \sum_n w_n \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right)_{n,n} \\
 &= \sum_n \langle n | w | n \rangle \langle n | \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) | n \rangle \\
 &= \sum_n \langle n | \psi \rangle \langle \psi | n \rangle \langle n | \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) | n \rangle \\
 &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \langle \psi | n_1 \rangle \langle n_1 | \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) | n_2 \rangle \langle n_2 | \psi \rangle \\
 &= \langle \psi | \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) | \psi \rangle = \left\langle \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) \right\rangle
 \end{aligned} \tag{296}$$

其中将对 n 的求和转化为对 n_1 和 n_2 的求和利用了 $n_1 \neq n_2$ 时， $w_{n_1, n_2} = 0$ 的前提，这是量子刘维尔定理的结论。

4.6 热力学量的微扰（时无关）*

4.6.1 预备知识：微扰哈密顿算符的特征状态和特征值

时无关微扰理论，又称作瑞利-薛定谔理论（Rayleigh-Schrodinger theory）处理这样一个问题：假定对于哈密顿算符 \hat{H}_0 ，已经解得了其特征状态集合 $\{|n^{(0)}\rangle\}$ （此处我们只简单地考虑

非退化的情况，即 $|n^{(0)}\rangle \neq |m^{(0)}\rangle$ 蕴含着 $E_n^{(0)} \neq E_m^{(0)}$ 。现在对于哈密顿算符的微小扰动：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (297)$$

我们试图基于 $\{|n^{(0)}\rangle\}$ 求出 \hat{H} 的特征状态（基）。所谓微小的意义是附加项 \hat{V} 的最大特征值远小于 \hat{H}_0 的特征值。当 $\hat{V} = 0$ 时，扰动解退化为已得的解：

$$\hat{H}_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \quad (298)$$

因为微扰很小，我们可以认为每一个未扰动特征状态 $|n^0\rangle$ 进化到 $|n\rangle$ ，对应的特征值，即能量也从 $E_n^{(0)}$ 演变到 E_n ，且满足：

$$(\hat{H}_0 + V) |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (299)$$

为了定量形式化 $\hat{V} \rightarrow 0$ 时， $|n\rangle \rightarrow |n^{(0)}\rangle$ ，我们考察：

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) |n\rangle^{(\lambda)} = E_n^{(\lambda)} |n\rangle^{(\lambda)} \quad (300)$$

其中 $\lambda \in [0, 1]$ 用以进一步“平缓地”施加扰动势。根据这一定义：

$$E_n = E_n^{(1)} \quad (301)$$

我们还对某个已知特征值变换后受到的能量变化感兴趣：

$$\Delta n^{(\lambda)} = E_n^{(\lambda)} - E_n^{(0)} \quad (302)$$

现在我们列出已知的方程，并尝试得到 $\{|n^{(\lambda)}\rangle\}$ ， $\{\Delta n^{(\lambda)}\}$ 和 $\{|n^{(0)}\rangle\}$ 满足的关系。首先

有：

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) |n^{(\lambda)}\rangle = (E_n^{(0)} + \Delta n^{(\lambda)}) |n^{(\lambda)}\rangle \quad (303)$$

所以：

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}_0) |n^{(\lambda)}\rangle = (\lambda \hat{V} - \Delta n^{(\lambda)}) |n^{(\lambda)}\rangle \quad (304)$$

直觉上，我们想要以：

$$\frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} (\lambda \hat{V} - \Delta n^{(\lambda)}) |n^{(\lambda)}\rangle \quad (305)$$

来近似 $|n^{(\lambda)}\rangle$ 并解一个递归方程，但如果 $(\lambda \hat{V} - \Delta n^{(\lambda)}) |n^{(\lambda)}\rangle$ 中含有 $|n^{(0)}\rangle$ 的分量，就会导致分母的失效。此时我们先考虑左侧项，也即坟墓中的算符明显对于 $|n^{(0)}\rangle$ 有相应特征值0，且它是厄米特算符，所以：

$$\langle n^{(0)} | (\lambda \hat{V} - \Delta n^{(\lambda)}) |n^{(\lambda)}\rangle = \langle n^{(0)} | (E_n^{(0)} - \hat{H}_0) |n^{(\lambda)}\rangle = 0 \quad (306)$$

换言之， $|n^{(\lambda)}\rangle$ 左乘以 $(\lambda \hat{V} - \Delta n^{(\lambda)})$ 以后，按照完备基 $\{|n^{(0)}\rangle\}$ 展开时，其中没有 $|n^{(0)}\rangle$ 这一项的分量，即：

$$(\lambda \hat{V} - \Delta n^{(\lambda)}) |n^{(\lambda)}\rangle = \sum_{n' \neq n} c_{n'}(\lambda) |n'^{(0)}\rangle \quad (307)$$

所以尝试的路径：

$$|n^{(\lambda)}\rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} (\lambda \hat{V} - \Delta n^{(\lambda)}) |n^{(\lambda)}\rangle \quad (308)$$

一直是有效的。回忆 $\frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0}$ 作为算符的意义应该是：其特征状态是 \hat{H}_0 的特征状态 $\{|n^{(0)}\rangle\}$ ，且 $|n'^{(0)}\rangle$ 对应的特征值是 $\frac{1}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}}$ ，该特征值恒有效得益于 \hat{H}_0 的非退化假设。但是上式的一个明显漏洞是 $\lambda \rightarrow 0$ 时， $|n^{(\lambda)}\rangle$ 中理应存在的 $|n^{(0)}\rangle$ 分量也消失了，故完善成（暂时放下归一化条件）：

$$|n^{(\lambda)}\rangle = |n^{(0)}\rangle + \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} (\lambda \hat{V} - \Delta n^{(\lambda)}) |n^{(\lambda)}\rangle \quad (309)$$

上式允许我们对 $|n^{(\lambda)}\rangle$ 在 $\{n^{(0)}\}$ 上的谱列出递推方程，假设展开形式为：

$$|n^{(\lambda)}\rangle = \sum_m c_m(\lambda) |m^{(0)}\rangle, c_n = 1 \quad (310)$$

我们试图求右侧式中 $|m^{(0)}\rangle, m \neq n$ 的分量：

$$\begin{aligned} \langle m^{(0)} | \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} (\lambda \hat{V} - \Delta n^{(\lambda)}) | n^{(\lambda)} \rangle &= \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle m^{(0)} | (\lambda \hat{V} - \Delta n^{(\lambda)}) | n^{(\lambda)} \rangle \\ &= \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} (\lambda \langle m^{(0)} | \hat{V} | n^{(\lambda)} \rangle - \Delta n^{(\lambda)} \langle m^{(0)} | n^{(\lambda)} \rangle) \\ &= \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \left(\lambda \sum_{m'} c_{m'}(\lambda) V_{m^{(0)}, m'^{(0)}} - \Delta n^{(\lambda)} c_m(\lambda) \right) \\ &= c_m(\lambda) \end{aligned} \quad (311)$$

其中未扰能级和扰动势的矩阵元素都应该可以直接求出，然而能量演化量 $\Delta n^{(\lambda)}$ 还需要诉诸：

$$\Delta n^{(\lambda)} = \lambda \langle n^{(0)} | V | n^{(\lambda)} \rangle = \lambda \sum_{m'} c_{m'}(\lambda) V_{n^{(0)}, m'^{(0)}} \quad (312)$$

整个的求法需要迭代地进行，即预设一组 $\{c_m(\lambda)\}$ ，从中求出 $\Delta n^{(\lambda)}$ ，再利用 $\Delta n^{(\lambda)}$ 优化 $\{c_m(\lambda)\}$ 的值，一直迭代下去。

【.....】

另一种常用方法是将 $|n^{(\lambda)}\rangle$ 和 $\Delta n^{(\lambda)}$ 作为 λ 的函数，在 $\lambda = 0$ 处展开：

$$|n^{(\lambda)}\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |\tilde{n}^{(0)}\rangle + \lambda^2 |\tilde{\tilde{n}}^{(0)}\rangle + \dots \quad (313)$$

$$\Delta n^{(\lambda)} = \lambda \Delta \tilde{n}^{(0)} + \lambda^2 \Delta \tilde{\tilde{n}}^{(0)} + \dots \quad (314)$$

现在对于 $\Delta n^{(\lambda)} = \lambda \langle n^{(0)} | V | n^{(\lambda)} \rangle$ 的两侧，对齐 λ 同指数的系数：

$$\begin{aligned}\Delta \tilde{n}^{(0)} &= \langle n^{(0)} | \hat{V} | n^{(0)} \rangle \\ \Delta \tilde{\tilde{n}}^{(0)} &= \langle n^{(0)} | \hat{V} | \tilde{n}^{(0)} \rangle \\ &\dots\dots\end{aligned}\tag{315}$$

则我们可以逐级地利用 $|\tilde{n}^{(0)}\rangle$ 来获得更精确的 $\Delta \tilde{n}^{(0)}$ ，如果可以利用高一精确级别的 $\Delta n^{(0)}$ 来更新 $|n^{(\lambda)}\rangle$ ，则一个封闭的算法可以实现。而这一更新总是可行的，我们先考虑 λ 第一、第二次幂的展开：

$$\lambda |\tilde{n}^{(0)}\rangle + \lambda^2 |\tilde{\tilde{n}}^{(0)}\rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \left(\lambda \hat{V} - \lambda \Delta \tilde{n}^{(\lambda)} - \lambda^2 \Delta \tilde{\tilde{n}}^{(0)} \right) (|n^{(0)}\rangle + \lambda |\tilde{n}^{(0)}\rangle) \tag{316}$$

所以：

$$\begin{aligned}|\tilde{n}^{(0)}\rangle &= \frac{\hat{V}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} |n^{(0)}\rangle \\ |\tilde{\tilde{n}}^{(0)}\rangle &= \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \left(\hat{V} - \Delta \tilde{n}^{(\lambda)} \right) |\tilde{n}^{(0)}\rangle\end{aligned}\tag{317}$$

注意到需要在 $\frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0}$ 前过滤掉 $|n^{(0)}\rangle$ 的分量。

至此整个递推过程已经建立，可以推到 λ 的任意幂次。我们也可以写出感兴趣的参量——能量差的形式：

$$\begin{aligned}\Delta n^{(\lambda)} &= \lambda V_{n^{(0)}, n^{(0)}} + \lambda^2 \langle n^{(0)} | \hat{V} \frac{\hat{V}}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} | n^{(0)} \rangle \\ &= \lambda V_{n^{(0)}, n^{(0)}} + \lambda^2 \langle n^{(0)} | \hat{V} \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \sum_{m \neq n} V_{m^{(0)}, n^{(0)}} | m^{(0)} \rangle \\ &= \lambda V_{n^{(0)}, n^{(0)}} + \lambda^2 \sum_{m' \neq n} \sum_{m' \neq n} \frac{V_{m'^{(0)}, n^{(0)}}^\dagger V_{m^{(0)}, n^{(0)}}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \langle m'^{(0)} | m^{(0)} \rangle \\ &= \lambda V_{n^{(0)}, n^{(0)}} + \lambda^2 \sum_{m \neq n} \frac{|V_{m^{(0)}, n^{(0)}}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\end{aligned}\tag{318}$$

代入 $\lambda = 1$:

$$\Delta n^{(1)} = V_{n^{(0)}, n^{(0)}} + \sum_{m \neq n} \frac{|V_{m^{(0)}, n^{(0)}}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (319)$$

4.6.2 自由能的微扰

我们考虑系统的哈密顿量微扰时，自由能的变化，扰动的形式恰是（在势能矩阵元素下标里我们略去(0)上标，该矩阵元素永远只对原哈密顿量的特征状态求，否则误差累积太大）:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (320)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{n,n} + \sum_{m \neq n} \frac{|V_{m,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (321)$$

利用 $F = -T \ln \sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n}{T} \right\}$:

$$\begin{aligned} F &= -T \ln \sum_n \exp \left\{ -\frac{1}{T} E_n^{(0)} - \frac{1}{T} V_{n,n} - \frac{1}{T} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{m,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right\} \\ &= -T \ln \sum_n \exp \left\{ -\frac{1}{T} E_n^{(0)} \right\} \exp \left\{ -\frac{1}{T} V_{n,n} - \frac{1}{T} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{m,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right\} \\ &\approx -T \ln \left(\sum_n \exp \left\{ -\frac{1}{T} E_n^{(0)} \right\} \left(1 - \frac{1}{T} V_{n,n} - \frac{1}{T} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{m,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right) \right) \\ &= -T \ln \left(\sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n^{(0)}}{T} \right\} \right) \left(1 - \frac{1}{T} \frac{\sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n^{(0)}}{T} \right\} V_{n,n}}{\sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n^{(0)}}{T} \right\}} - \frac{1}{T} \frac{\sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n^{(0)}}{T} \right\} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{m,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}{\sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n^{(0)}}{T} \right\}} \right) \\ &\approx -T \ln \left(\sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n^{(0)}}{T} \right\} \right) - T \left(-\frac{1}{T} \frac{\sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n^{(0)}}{T} \right\} V_{n,n}}{\sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n^{(0)}}{T} \right\}} - \frac{1}{T} \frac{\sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n^{(0)}}{T} \right\} \sum_{m \neq n} \frac{|V_{m,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}{\sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n^{(0)}}{T} \right\}} \right) - \dots \\ &= F_0 + \sum_n w_n V_{n,n} + \sum_n \sum_{m \neq n} w_n \frac{|V_{m,n}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned} \quad (322)$$

即自由能的一阶修正量是附加势的平均值 $\langle \hat{V} \rangle$ 。对于经典情况，直接代入 $E = E_0 + V$ 并类似地进行近似可以得到一致的结论。

5 气体统计

气体是一种特殊的粒子系统，它满足这样一些条件：

- 从经典的意义上，粒子在空间中的分布很稀疏；
- 系统的各个粒子之间相互作用很小，因此可以认为每个粒子都是独立的。

理想气体还额外满足条件：

- 从量子的意义上，粒子在量子态中的分布很稀疏，即很难出现多个粒子处于同一量子态的情况（当然费米气体从原理上直接否决了这种重叠）；

各个粒子是独立的这一条件使得我们可以将系统整体的性质拆分成单个粒子性质的叠加。在吉布斯分布的导出中，我们一直以整个系统的状态/量子态作为分布函数的参数，但是现在我们只需要研究单个粒子服从的分布，并乘以系统中的粒子数量即可得到整个系统的性质。

导出气体分布的方式一般有两种：一是从【之前定义的】热力学势 Ω 出发，注意到此时在给定系统粒子数量 N 时，系统整体的状态不再是不失一般性的 $k(N)$ ，而是 N 个单粒量子态的组合；二是从熵的最大化条件利用拉格朗日乘子进行最优化。

气体有三种统计方法：玻尔兹曼统计、费米统计、玻色统计，它们对于气体的性质进行了进一步的不同界定或者近似。分别导出的玻尔兹曼分布、费米分布、玻色分布代表了系统中粒子处于某个特定量子态的平均数量，从相空间分布到数量的退化是独立性和大数定律的直接结果。

5.1 玻尔兹曼统计

玻尔兹曼分布是只有在理想气体假设下才适用的理论，回忆吉布斯分布给出了整个粒子群系统处在某个状态的概率，此时不失一般性必须将整个系统中所有粒子间的耦合关系代入考察，故系统的量子态无法独立地拆分成粒子量子态的乘积。但是根据理想气体的假设，系统中各个粒子之间的相互作用可以忽略，所以系统的状态，从量子的意义上，就是由处于各个单个粒子的量子态的粒子数量所唯一表征的。

玻尔兹曼分布就是对于系统中粒子在各个量子态中计数的模式的一种表达。

5.1.1 量子图景

首先考察量子图景，用 k 作为单个粒子量子态的表征， k 应该是粒子受关注的量子数的复合，譬如坐标、动量、基本粒子的自旋状态等等。它是单粒哈密顿算符的特征状态，对应特征值能量 E_k 。对于由 N 个粒子构成的系统，从长程时间的意义而言，处在 k 的粒子数量平均值记为 \bar{n}_k ，理想气体的假设要求：

$$\forall k, \bar{n}_k \ll 1 \quad (323)$$

显然由物质质量的守恒：

$$\sum_k \bar{n}_k = N \quad (324)$$

我们列举根据 k 求 \bar{n}_k 的三种不同方法：

1. 第一种简单的方法是利用平均值的意义，从大数定律中得知：

$$\bar{n}_k = N \cdot w_k \quad (325)$$

其中 w_k 是单个气体粒子处于 k 状态的概率，对这个单个气体的系统应用吉布斯分布：

$$w_k \propto \exp \left\{ -\frac{E_k}{T} \right\} \quad (326)$$

所以：

$$\bar{n}_k = C_1 \cdot \exp \left\{ -\frac{E_k}{T} \right\} \quad (327)$$

其中：

$$\frac{1}{C_1} = \frac{\sum_k \exp \left\{ -\frac{E_k}{T} \right\}}{N} \quad (328)$$

2. 第二种方法从平均值的定义出发:

$$\bar{n}_k = \sum_{N_k=0}^{\infty} N_k \cdot w_{k,N_k} \quad (329)$$

其中 w_{k,N_k} 是有 N_k 个粒子处于状态 k 的概率。考虑由这 N_k 个粒子构成的系统，它们都属于 k 状态的概率由前一节中关于可变数量粒子的吉布斯分布给出，在那一节中我们需要以 $w_{n,N}$ 记概率，同时不失一般性地未忽略各个粒子间的相互作用， $n(N)$ 是整个复合状态的量子数，但是现在根据气体的粒子独立性，有 $E_{k,N_k} = N_k \cdot E_k$ ，所以：

$$w_{k,N_k} = \exp \left\{ -\frac{\Omega + \mu N_k - N_k \cdot E_k}{T} \right\} = C_2 \cdot \exp \left\{ \frac{N_k \cdot (\mu - E_k)}{T} \right\} \quad (330)$$

给定 k 时，自然：

$$\sum_{N_k=0}^{\infty} w_{k,N_k} = 1 \quad (331)$$

根据理想气体假设， $w_{k,0} \approx 1$ ， $w_{k,N_k} \approx 0, \forall N_k > 1$ 进行近似：

$$w_{k,0} = C_2 \approx 1 \quad (332)$$

$$w_{k,1} = \exp \left\{ \frac{\mu - E_k}{T} \right\} \quad (333)$$

所以：

$$\bar{n}_k = w_{k,1} = \exp \left\{ \frac{\mu - E_k}{T} \right\} \quad (334)$$

3. 第三种方法显式利用化学势的定义：

$$\Omega_k = -T \ln \left[\sum_N \exp \left\{ \frac{\mu N}{T} \right\} \exp \left\{ -\frac{E_k N}{T} \right\} \right] \quad (335)$$

是量子状态 k 对于总化学势的贡献，而 $\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu}$ ：

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} &= T \frac{1}{\sum_N \exp \left\{ \frac{N(\mu - E_k)}{T} \right\}} \sum_N \frac{N}{T} \exp \left\{ \frac{N(\mu - E_k)}{T} \right\} \\ &= \exp \left\{ \frac{\Omega_k}{T} \right\} \sum_N N \exp \left\{ \frac{N(\mu - E_k)}{T} \right\} \\ &= \sum_N N \cdot \exp \left\{ \frac{\Omega_k + N(\mu - E_k)}{T} \right\} = \sum_N N \cdot w_{k,N} = \bar{n}_k \end{aligned} \quad (336)$$

最后一步代入了粒子数可变时化学势与分布 $w_{k,N}$ 的归一化系数的关系【278】（当然整体粒子数的归一化条件会体现在 Ω_k 的具体数值里）。所以对于气体而言该关系一般性成立。

对于理想气体而言，假设 $\bar{n}_k \ll 1$ ，所以在化学势的和式中起到关键作用的仅有前两项 $N=0$ 和 $N=1$ ，所以：

$$\Omega_k = -T \ln \left[1 + \exp \left\{ \frac{\mu - E_k}{T} \right\} \right] \quad (337)$$

此时：

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \exp \left\{ \frac{\Omega_k}{T} \right\} \exp \left\{ \frac{\mu - E_k}{T} \right\} \quad (338)$$

与第二种方法类似地， $w_{k,0} \approx 1$ 蕴含了 $\exp \left\{ \frac{\Omega_k}{T} \right\} \approx 1$ ，所以 $\bar{n}_k \approx \exp \left\{ \frac{\mu - E_k}{T} \right\}$ 。

可以看出三种导出方法殊途同归，并且和吉布斯分布以类似的方式依赖于量子数 k 。还有一种利用熵最大化原理的方法，它很能体现三种统计的区别之本质。

5.1.2 最大化熵的导出

可以直接从最大化熵的角度来导出玻尔兹曼分布，但是我们要尝试将系统某个宏观状态 $\{\bar{n}_k\}$ 对应的量子态数量写出。此处的技巧是认为：

$$\bar{n}_k = \frac{N_k}{G_k} \quad (339)$$

其中我们所做的思维设置是展开量子态 k 附近的特征状态谱，并认为它拥有一个 G_k 重的退化，而总共有 N_k 个粒子处在这 G_k 个量子态之中。故一个 \bar{n}_k 值引导的 N_k 个粒子的量子态数量为：

$$\Delta\Gamma_k(\bar{n}_k) = \frac{G_k^{N_k}}{N_k!} \quad (340)$$

该形式的分子是理想气体假设的结果（即 $N_k \ll G_k$ ，所以冲突的概率很小，可以认为 N_k 个粒子各自独立进入 G_k 个量子态其中之一），分母是为了抵消全同粒子的交换效果，这就是**玻尔兹曼统计**的形式。而系统总的量子态数量为：

$$\Delta\Gamma(\{\bar{n}_k\}) = \prod_k \Delta\Gamma_k(\bar{n}_k) \quad (341)$$

利用 G_k 和 \bar{n}_k 消去 N_k ，得到 $\{\bar{n}_k\}$ 对应的熵为：

$$\begin{aligned} S(\{\bar{n}_k\}) &= \ln \Delta\Gamma(\{\bar{n}_k\}) \\ &= \sum_k \ln \Delta\Gamma_k(\bar{n}_k) \\ &= \sum_k (N_k \ln G_k - N_k \ln N_k + N_k) \\ &= - \sum_k G_k \bar{n}_k \ln \bar{n}_k - N \end{aligned} \quad (342)$$

变分的约束有：

$$\sum_k G_k \bar{n}_k = N \quad (343)$$

$$\sum_k E_k G_k \bar{n}_k = E \quad (344)$$

利用常规的最优化方法，不难解出：

$$\bar{n}_k = A \cdot \exp \{\beta E_k\} \quad (345)$$

5.1.3 经典图景*****

和我们之前从量子的、代数的图景转换到经典图景完全相仿地，经典意义中的玻尔兹曼分布无法直接考察系统中处于量子态 k 的粒子数量的平均值，只能考察处于单个粒子的微元相空间 $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) - (\mathbf{q} + \Delta\mathbf{q}, \mathbf{p} + d\Delta\mathbf{p})$ 中的粒子数量，我们记这个数量为 $\Delta N_{\mathbf{q}, \mathbf{p}, \Delta\mathbf{q}, \Delta\mathbf{p}}$ ，而我们感兴趣的量显然是：

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \lim_{\Delta\mathbf{q}, \Delta\mathbf{p} \rightarrow 0} \frac{\Delta N_{\mathbf{q}, \mathbf{p}, \Delta\mathbf{q}, \Delta\mathbf{p}}}{\Delta\mathbf{q} \Delta\mathbf{p}} \quad (346)$$

其中 $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 是 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) 处微元相空间的粒子密度。不过更常用的考察量是联系起量子图景的：

$$n(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{dN}{d\tau}, d\tau = \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^s} \quad (347)$$

其中 s 为单个粒子的自由度。而 $n(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ 就不再是经典意义上微元相空间中的密度，而是量子化的该微元相空间密度，从使用层面上：将经典坐标微元 $d\mathbf{q} d\mathbf{p}$ 乘以 ρ 和以（量子化以后）相空间中量子态数量乘以 n 同样能得到微元中的粒子数量。

当相空间体积微元足够小时，可以认为其中的各个量子态拥有差不多的能量，故复用粒子数可变的吉布斯分布在经典图景中的结果：

$$\rho_N = A \cdot \exp \left\{ \frac{N(\mu - E(\mathbf{q}, \mathbf{p}))}{T} \right\} \quad (348)$$

再利用理想气体的假设：

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \rho_1 = C_3 \cdot \exp \left\{ \frac{\mu - E_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}}{T} \right\} \quad (349)$$

$$n(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = C_4 \cdot \exp \left\{ \frac{\mu - E_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}}{T} \right\} \quad (350)$$

当然两个分布的归一化系数差一个常数因子。

在经典情形中我们自然可以考虑把能量显示地写成动能和势能之和，假设势能由理想的

外壁提供，即是仅与坐标相关的理想壁垒，我们试图导出系统中粒子在动量相空间中的分布，特别地，取 $s = 3$ 代表三维空间，我们想要求密度 $\rho(\mathbf{p})$ ：

$$dN_{\mathbf{p}} = \rho(\mathbf{p})dp_x dp_y dp_z \quad (351)$$

我们的出发点是粒子数量的守恒：

$$\begin{aligned} \int dN_{\mathbf{q},\mathbf{p}} &= \int C_5 \cdot \exp\left\{-\frac{K(\mathbf{q})}{T}\right\} \exp\left\{-\frac{U(\mathbf{q})}{T}\right\} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \\ &= C_5 \left(\int \exp\left\{-\frac{U(\mathbf{q})}{T}\right\} d\mathbf{q} \right) \left(\int \exp\left\{-\frac{K(\mathbf{p})}{T}\right\} d\mathbf{p} \right) \\ &= C_5 \cdot V \cdot \int^3 \exp\left\{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}\right\} dp_x dp_y dp_z = N \end{aligned} \quad (352)$$

所以：

$$C_5 = \frac{N}{V} (2\pi mT)^{-\frac{3}{2}} \quad (353)$$

将归一化系数代回到密度的定义式中：

$$\begin{aligned} dN_{\mathbf{p}} &= d\mathbf{p} \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} \\ &= d\mathbf{p} \int \frac{N}{V} (2\pi mT)^{-\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{K(\mathbf{p})}{T}\right\} \exp\left\{-\frac{U(\mathbf{q})}{T}\right\} d\mathbf{q} \\ &= d\mathbf{p} \frac{N}{V} (2\pi mT)^{-\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{K(\mathbf{p})}{T}\right\} \cdot V \\ &= N (2\pi mT)^{-\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}\right\} dp_x dp_y dp_z \end{aligned} \quad (354)$$

转换到速度的分布是直接的，只需改写微元即可：

$$dN_{\mathbf{v}} = N \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}\right\} dv_x dv_y dv_z \quad (355)$$

转换成球坐标同理：

$$dN_{\mathbf{v}} = N \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2T} \right\} v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv \quad (356)$$

它允许我们进一步导出玻尔兹曼速率分布：

$$\begin{aligned} dN_v &= dv \int \frac{dN_{\mathbf{v}}}{dv} \\ &= dv \cdot N \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2T} \right\} v^2 \int \sin \theta d\theta d\phi \\ &= 4\pi \cdot N \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2T} \right\} v^2 dv \\ &= \left(\frac{2\pi m^3}{T^3} \right)^{\frac{1}{2}} N \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2T} \right\} v^2 dv \end{aligned} \quad (357)$$

对于非均匀，但是只取决于坐标而不是动量的势能，在上述的推导中只需要将 $\int \exp \left\{ -\frac{U(\mathbf{q})}{T} \right\} d\mathbf{q}$ 代为广义的体积即可，除了常数项以外不影响动量和速度的玻尔兹曼分布。我们可以转而考察坐标空间的分布，利用和动量对称的过程：

$$dN_{\mathbf{q}} = C_6 \cdot \exp \left\{ -\frac{U(\mathbf{q})}{T} \right\} dV \quad (358)$$

5.1.4 例：粒子的碰撞*****

玻尔兹曼速度分布的一个应用是用于计算单位时间 Δt 内理想气体和容器壁的碰撞次数，并且继而计算压强，从而联系微观热力学量和宏观量。对于容器壁的一个微元面积，建立坐标轴使得 $\Delta A = \Delta x \Delta y$ ， z 轴取面元法向指向容器外侧。

在 Δt 的时间内，碰撞 ΔA 的粒子必然有非负的 z 方向速度分量 v_z ，而以给定的 v_z 撞击该微元面积的粒子数量是在体积 $\Delta A \cdot v_z \cdot \Delta t$ 中拥有 z 向速率 v_z 的粒子数量。我们可以直接计算这个

数量 $dN_{v_z}^c$:

$$\begin{aligned}
 dN_{v_z}^c &= \frac{v_z \Delta A \Delta t}{V} dN_{v_z} \\
 &= \frac{v_z \Delta A \Delta t}{V} dv_z \int \frac{dN_{\mathbf{v}}}{dv_z} \\
 &= \frac{N v_z \Delta A \Delta t}{V} dv_z \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{mv_z^2}{2T} \right\} \left(\int \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2T} \right\} \right)^2 \\
 &= \frac{N v_z \Delta A \Delta t}{V} dv_z \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{mv_z^2}{2T} \right\}
 \end{aligned} \tag{359}$$

而总的碰撞次数为:

$$\begin{aligned}
 dN^c &= \int dN_{v_z}^c \\
 &= \frac{N \Delta A \Delta t}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty v_z \exp \left\{ -\frac{mv_z^2}{2T} \right\} dv_z \\
 &= \Delta A \Delta t \frac{N}{V} \sqrt{\frac{T}{2\pi m}} \rightarrow dA dt \frac{N}{V} \sqrt{\frac{T}{2\pi m}}
 \end{aligned} \tag{360}$$

更一般地, 我们可以写出以速度 \mathbf{v} 碰撞容器壁的粒子数量:

$$dN_{\mathbf{v}}^c = \frac{v_z \Delta A \Delta t}{V} dN_{\mathbf{v}} \tag{361}$$

这就允许我们进一步考察某些特殊的碰撞分量, 譬如我们考察以入射角度 θ 到 $\theta + d\theta$ 入射微元面积 ΔA 的粒子数量:

$$\begin{aligned}
 dN_\theta^c &= d\theta \int \frac{dN_{\mathbf{v}}^c}{d\theta} \\
 &= \frac{\Delta A \Delta t}{V} N \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sin \theta \cos \theta d\theta \cdot \int \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2T} \right\} v^3 d\phi dv \\
 &= \Delta A \Delta t \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sin \theta \cos \theta 2\pi \frac{T^2}{m^2} d\theta \\
 &= \Delta A \Delta t \frac{N}{V} \left(\frac{2T}{m\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta
 \end{aligned} \tag{362}$$

完全类似地:

$$dN_v^c = \Delta A \Delta t \frac{N}{V} \pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2T} \right\} dv \quad (363)$$

5.1.5 自由能

回忆自由能的一般定义:

$$F = -T \ln \sum_n \exp \left\{ -\frac{E_n}{T} \right\} \quad (364)$$

其中 n 是整个系统的量子态指标, 对于理想气体而言, 系统的量子态是各个粒子量子态的积, 再除以因子 $N!$ 。我们可以只考虑各个粒子所处量子态不同的情况 ($\bar{n}_k \ll 1$), 此时对于总共 $N!$ 种排列, 由粒子的全同性, 都归属同一个系统量子态。所以:

$$\begin{aligned} F &= -T \ln \sum_{k_1, \dots, k_N} \prod_{n=1}^N \exp \left\{ -\frac{E_{k_n}}{T} \right\} \\ &= -T \ln \frac{1}{N!} \left(\sum_k \exp \left\{ -\frac{E_k}{T} \right\} \right)^N \\ &= T \ln N! - NT \ln \left(\sum_k \exp \left\{ -\frac{E_k}{T} \right\} \right) \\ &\approx -NT \ln \left(\sum_k \exp \left\{ -\frac{E_k}{T} \right\} \right) \\ &= -NT \left[1 - \ln N + \ln \left(\sum_k \exp \left\{ -\frac{E_k}{T} \right\} \right) \right] \end{aligned} \quad (365)$$

至于经典图景, 只需要考虑改写 \sum_k 为 $\int d\tau$:

$$\begin{aligned} F &= -NT \left[1 - \ln N + \ln \left(\int \exp \left\{ -\frac{E_\tau}{T} \right\} d\tau \right) \right] \\ &= -NT \left[1 - \ln N + \ln \left(\int \exp \left\{ -\frac{E_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}}{T} \right\} \frac{d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^s} \right) \right] \end{aligned} \quad (366)$$

5.1.6 理想气体物态方程

所谓理想气体(物态)方程, 就是从理想气体的自由能形式出发, 推导理想气体热力学

量的关系。我们只考虑单个气体粒子的动能，并假设容器是理想的，此时：

$$E_{\mathbf{q},\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \infty \cdot \mathbb{I}[\mathbf{q} \text{ out of the vessel}] \quad (367)$$

利用该形式简化自由能中的配分函数：

$$\begin{aligned} \int \exp\left\{-\frac{E_{\mathbf{q},\mathbf{p}}}{T}\right\} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^s} \int \int \exp\left\{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT} - \infty \cdot \mathbb{I}[\cdot]\right\} d\mathbf{q}d\mathbf{p} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \left(\int \exp\left\{-\frac{\mathbf{p}^2}{2mT}\right\} d\mathbf{p} \right) \left(\int \exp\{-\infty \cdot \mathbb{I}[\cdot]\} d\mathbf{q} \right) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \left(\int \exp\left\{-\frac{p_x^2}{2mT}\right\} dp_x \right)^3 \cdot V = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (368)$$

这样：

$$F = -NT \left[1 - \ln N + \ln V + \frac{3}{2} (\ln mT - \ln 2\pi\hbar^2) \right] \quad (369)$$

可见自由能是粒子数、体积、温度、粒子质量等参量的函数，回忆在热力学一章中，自由能应该以温度和体积为函数，而我们可以理所当然地视系统粒子数和粒子质量为固定的，则：

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = NT \frac{d \ln V}{dV} = \frac{NT}{V} \quad (370)$$

这和经验的理想气体物态方程吻合。遵从麦克斯韦关系部分的说明，当 $F(T, V)$ 的函数形式给明以后，系统的所有八个热力学量都可以直接导出。作为例子，我们再考虑熵和能量：

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = N \left(\ln \frac{eVm^{\frac{3}{2}}}{N(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} + \frac{3}{2}(1 + \ln T) \right) = N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + C_1 \right) \quad (371)$$

$$E = F + TS$$

$$\begin{aligned} &= -NT \left[\ln \frac{eVm^{\frac{3}{2}}}{N(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} + \frac{3}{2} (\ln T) \right] + NT \left[\ln \frac{eVm^{\frac{3}{2}}}{N(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} + \frac{3}{2} (1 + \ln T) \right] \\ &= \frac{3}{2} NT \end{aligned} \quad (372)$$

这也和单原子理想气体的能量 $U = \frac{3}{2}NT$ ，以及熵的其他求法吻合，譬如利用熵作为温度和体积的函数是一个全微分的性质：

$$\begin{aligned} S(V, T) &= S(V, T_0) + \int_{\text{path}_1} \frac{dQ}{T} \\ &= S(V, T_0) + C_V \int_{\text{path}_1} \frac{dT}{T} \\ &= S(V, T_0) + C_V \ln \frac{T}{T_0} \end{aligned} \quad (373)$$

$$\begin{aligned} S(V, T) &= S(V_0, T) + \int_{\text{path}_2} \frac{dQ}{T} \\ &= S(V_0, T) + \int_{\text{path}_2} \frac{PdV}{T} \\ &= S(V_0, T) + N \int_{\text{path}_2} \frac{dV}{V} \\ &= S(V_0, T) + N \ln \frac{V}{V_0} \end{aligned} \quad (374)$$

其中 path_1 和 path_2 分别是热力学变换的路径， path_1 是一条定容变温路径，吸热可由定容比热计算；而 path_2 是一条等温变容路径，而由于能量仅仅是温度的函数，和体积无关，所以在该路径上能量不变，吸热即做功量，再代入物态方程即可。联立二者：

$$S(V, T_0) + C_V \ln \frac{T}{T_0} = S(V_0, T) + N \ln \frac{V}{V_0} \quad (375)$$

分离变量：

$$S(V, T_0) + N \ln \frac{V}{V_0} = S(V_0, T) + C_V \ln \frac{T}{T_0} \quad (376)$$

两侧分别为 V 和 T 的函数，为使得恒等式成立，只有二者同等于一个常量，所以：

$$S(V, T) = C_2 + N \ln \left(VT^{\frac{3}{2}} \right) \quad (377)$$

代入 $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3N}{2}$ （不过我们还没有正式地证明这一点），这我们的理论是相符

合的。

最后，我们显然还有：

$$C_P = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial(E + PV)}{\partial T} \right)_P = \frac{5}{2}N \quad (378)$$

当我们需要考虑气体粒子的内部结构（如自旋、气体分子的原子结构等等）时，单粒的能量除了平动动能、外场势能以外，还应该附加项，我们认为平动和外场是准经典的，而内部结构是量子的（也可以全部作为量子态考虑不失一般性，只需要将坐标和动量空间的积分用 $d\tau$ 重新引导即可）：

$$E_{\mathbf{q}, \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \infty \cdot \mathbb{I}[\mathbf{q} \text{ out of the vessel}] + \epsilon_k \quad (379)$$

计算配分函数还需要额外求和来消去单个粒子的内部量子数 k ，则自由能变为：

$$F = -NT \left[1 - \ln N + \ln \left(V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \ln \sum_k \epsilon_k \right] \quad (380)$$

对于理想单原子气体，令 $\epsilon_k = 0$ 即可得之前的特例解。

5.2 费米统计

费米气体是这样一种气体：对于总共 N 个粒子而言，处于某个单粒量子态 k 的粒子数量只能为0或者1，这就是**泡利不相容原理**，它是对应于特征值 -1 的排序对称算符的气体，不相容原理从中导出。对于费米气体而言，不能一般地假设 $\forall k, \bar{n}_k \ll 1$ ，这是费米气体和理想气体的区别之起点。

5.2.1 热力学势的导出

费米气体的热力学势写成：

$$\Omega_k = -T \ln \left[1 + \exp \left\{ \frac{\mu - E_k}{T} \right\} \right] \quad (381)$$

此处仅对 $N = 0$ 和 $N = 1$ 求和不是出于近似，而是出于费米气体的物理本质，而且不能再继续像理想气体一样假设 $\exp \left\{ \frac{\Omega_k}{T} \right\} = 1$ ，所以需要展开 Ω_k 的具体形式：

$$\begin{aligned} \bar{n}_k &= \exp \left\{ \frac{\Omega_k}{T} \right\} \exp \left\{ \frac{\mu - E_k}{T} \right\} \\ &= \frac{\exp \left\{ \frac{\mu - E_k}{T} \right\}}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - E_k}{T} \right\}} = \frac{1}{\exp \left\{ \frac{E_k - \mu}{T} \right\} + 1} \end{aligned} \quad (382)$$

这就是费米分布。

5.2.2 最大化熵的导出

类似之前的推导，复用 G_k 和 N_k 的符号，费米气体的 $\Delta \Gamma_k$ 是将 N_k 个全同粒子放入 G_k 个量子态中的方法数量，注意到并没有 $N_k \ll G_k$ ，而且它们严格地不能进入相同量子态，所以这是一个组合数问题 $\binom{G_k}{N_k}$ ：

$$\Delta \Gamma_k = \frac{G_k!}{N_k!(G_k - N_k)!} \quad (383)$$

这一形式就是**费米统计**的数学实质，以 $\{\bar{n}_k\}_k$ 表征的系统总熵为：

$$\begin{aligned} S(\{\bar{n}_k\}) &= \sum_k [\ln G_k! - \ln N_k! - \ln(G_k - N_k)!] \\ &\approx \sum_k [G_k \ln G_k - N_k \ln N_k - (G_k - N_k) \ln(G_k - N_k)] \\ &= \sum_k G_k [-\bar{n}_k \ln \bar{n}_k - (1 - \bar{n}_k) \ln(1 - \bar{n}_k)] \end{aligned} \quad (384)$$

再利用粒子数和总能量的两个约束条件，一样可得：

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\{\alpha + \beta\epsilon_k\} + 1} \quad (385)$$

5.2.3 经典图景与物态方程

现在转而从基本粒子的坐标、动量空间替代量子态空间，以三维图景为例，在 $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ 区域内的基本粒子的量子态数量为：

$$(2s+1) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (386)$$

其中 s 为粒子的自旋量子数。当 $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ 足够小时，该范围内的量子态近似，所以处于该区间的粒子数量为：

$$dN = \bar{n}_k \cdot (2s+1) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (387)$$

其中 k 是一个处于该微元相空间中的量子态。和之前的情况类似地，我们更感兴趣的是动量空间、继而能量空间中的粒子数目分布，为此我们引入一个理想的容器，并认为没有其他的外场，回忆起 $\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\{\frac{E_k - \mu}{T}\} + 1}$ ，则：

$$\begin{aligned} dN_{\mathbf{p}} &= d\mathbf{p} \int \frac{dN}{d\mathbf{p}} \\ &= \frac{2s+1}{(2\pi\hbar)^3} d\mathbf{p} \int \frac{d\mathbf{q}}{\exp\left\{\frac{E_k - \mu}{T}\right\} + 1} \\ &= \frac{2s+1}{(2\pi\hbar)^3} d\mathbf{p} \int \frac{d\mathbf{q}}{\exp\left\{\frac{K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{q}) - \mu}{T}\right\} + 1} \\ &= \frac{2s+1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{V}{\exp\left\{\frac{K(\mathbf{p}) - \mu}{T}\right\} + 1} d\mathbf{p} \end{aligned} \quad (388)$$

现在可以转而考虑对于某个动量大小的微元，只需要将 $d\mathbf{p}$ 改写为球坐标再积分消除两个角度

变量:

$$\begin{aligned}
 dN_p &= dp \int \frac{dN_{\mathbf{p}}}{dp} \\
 &= \frac{(2s+1)V}{(2\pi\hbar)^3 \left(\exp \left\{ \frac{K(p)-\mu}{T} \right\} + 1 \right)} p^2 dp \int \int \sin \theta d\theta d\psi \\
 &= \frac{(2s+1)V}{(2\pi\hbar)^3 \left(\exp \left\{ \frac{K(p)-\mu}{T} \right\} + 1 \right)} p^2 4\pi dp \\
 &= \frac{(2s+1)V p^2 dp}{2\pi^2 \hbar^3 \left(\exp \left\{ \frac{K(p)-\mu}{T} \right\} + 1 \right)}
 \end{aligned} \tag{389}$$

而能量的分布改写为:

$$\begin{aligned}
 dN_\epsilon &= d\epsilon \int \frac{dN_p}{d\epsilon} = \frac{(2s+1)V 2m\epsilon \sqrt{\frac{m}{2\epsilon}}}{2\pi^2 \hbar^3 \left(\exp \left\{ \frac{K(p)-\mu}{T} \right\} + 1 \right)} d\epsilon \\
 &= \frac{(2s+1)V m^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} d\epsilon}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3 \left(\exp \left\{ \frac{\epsilon-\mu}{T} \right\} + 1 \right)}
 \end{aligned} \tag{390}$$

所以粒子总数的约束可以写为:

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} \int dN_\epsilon = \frac{(2s+1)m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int \frac{\sqrt{\epsilon}}{\exp \left\{ \frac{\epsilon-\mu}{T} \right\} + 1} d\epsilon = \frac{(2s+1)m^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int \frac{\sqrt{z}}{\exp \left\{ z - \frac{\mu}{T} \right\} + 1} dz \tag{391}$$

这是关于 $\frac{N}{V}$, T 和 μ 的粒子参数的约束。不过这一约束还不足以导出物态方程, 为此我们还需试图写出某个全微分量的含参形式。譬如对于能量就有:

$$E = \int \epsilon dN_\epsilon = \frac{(2s+1)V m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \int \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp \left\{ \frac{\epsilon-\mu}{T} \right\} + 1} d\epsilon \tag{392}$$

但是此处尚不能由 $P = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)$ 计算费米气体的压强, 因为熵的形式不明:

我们转而写出热力学势 Ω 的经典形态, 即利用 $\Omega = \int d\Omega$ 改写 $\Omega = \sum_k \Omega_k$, 有:

$$d\Omega_{\mathbf{p}} = -\frac{(2s+1)VT}{(2\pi\hbar)^3} \ln \left(1 + \exp \left\{ \frac{\mu - K(\mathbf{p})}{T} \right\} \right) d\mathbf{p} \tag{393}$$

转换到动量的大小:

$$d\Omega_p = -\frac{(2s+1)VTp^2}{2\pi^2\hbar^3} \ln \left(1 + \exp \left\{ \frac{\mu - K(p)}{T} \right\} \right) dp \quad (394)$$

最后转换到能量空间:

$$d\Omega_\epsilon = -\frac{(2s+1)VTm^{\frac{3}{2}}\sqrt{\epsilon}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \ln \left(1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon}{T} \right\} \right) d\epsilon \quad (395)$$

所以:

$$\Omega = -\frac{(2s+1)VTm^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int \sqrt{\epsilon} \ln \left(1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon}{T} \right\} \right) d\epsilon \quad (396)$$

其中再利用:

$$\int \sqrt{\epsilon} \ln \left(1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon}{T} \right\} \right) d\epsilon = \frac{2}{3} \epsilon^{\frac{3}{2}} \ln \left(1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon}{T} \right\} \right) \Big|_0^\infty - \frac{2}{3T} \int \frac{\epsilon^{\frac{3}{2}}}{1 + \exp \left\{ \frac{\mu - \epsilon}{T} \right\}} d\epsilon \quad (397)$$

比较可得:

$$-\Omega = PV = \frac{2}{3}E \quad (398)$$

这一关系对于费米气体是精确成立的, 而且 Ω (经过分部积分) 能够给出压强的形式, 它是关于压强和温度的物态方程。应该注意到压强公式满足:

$$P = \frac{2E}{3V} = \frac{(2s+1)\sqrt{2}m^{\frac{3}{2}}T^{\frac{5}{2}}}{3\pi^2\hbar^3} \int \frac{z^{\frac{3}{2}}}{\exp \left\{ z - \frac{\mu}{T} \right\} + 1} dz = T^{\frac{5}{2}} f\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad (399)$$

即 P 和 Ω 是 (T, μ) 的 $\frac{5}{2}$ 次齐次函数, 所以:

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = T^{\frac{5}{2}} f' \left(\frac{\mu}{T} \right) \frac{-\mu}{T^2} + \frac{5}{2} T^{\frac{3}{2}} f \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad (400)$$

以及:

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V,T} = T^{\frac{3}{2}} f \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad (401)$$

都是 (T, μ) 的 $\frac{3}{2}$ 次齐次函数, 所以 $\frac{S}{N} = g \left(\frac{\mu}{T} \right)$ 。如果费米气体经历了一个绝热过程, 则其中应该有 $\frac{\mu}{T}$ 为常数, 所以 $\frac{N}{VT^{\frac{3}{2}}}$ 也是一个常量, 即:

$$VT^{\frac{3}{2}} = C_1 \quad (402)$$

类似地,

$$PV^{\frac{5}{3}} = C_2 \quad (403)$$

$$PT^{-\frac{5}{2}} = C_3 \quad (404)$$

5.2.4 例: 退化电气体

退化电气体是一种特殊的费米气体, 特别地, 它对应于 $T \rightarrow 0$ 并且 $s = \frac{1}{2}$ 的费米气体系统。从 $\bar{n}_k = \frac{1}{1 + \exp\left\{\frac{E_k - \mu}{T}\right\}}$ 出发, 当温度(从正方向)趋近于零时:

$$\bar{n}_k = \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{1 + \exp\{a(E_k - \mu)\}} \quad (405)$$

所以当 $E_k < \mu$ 时, $\bar{n}_k \approx 1$, 而 $E_k > \mu$ 时, $\bar{n}_k \approx 0$ 。换言之 \bar{n}_k 作为 E_k 的函数是一个阶跃函数, 跳跃点在 $E_k = \mu$ 。即是说粒子全部聚集在某个阈值以下的量子态中, 没有一个超出 μ 规划的边界, 而 μ 本身也是由总粒子数量 N 决定的, 它被称作**费米能级**, 费米能级在量子态空间/相空间包络的曲面称作**费米面**。

对于自由粒子, 能级完全由动量大小 p 决定, 如果费米能级对应动量 p_F , 则利用费米面内量子态必被占据的条件来化简:

$$N = \int_0^{p_F} dN_p = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{V p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} \quad (406)$$

所以系统粒子总数 N 决定的费米能级为：

$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{(3\pi^2\hbar^3)^{\frac{2}{3}}}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (407)$$

退化电子气的总能量也很容易计算，依旧利用分布函数的阶跃性化简积分：

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\epsilon_F} \epsilon dN_\epsilon = \frac{\sqrt{2}Vm^{\frac{3}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \frac{2}{5} \epsilon^{\frac{5}{2}} \Big|_0^{\epsilon_F} \\ &= \frac{\sqrt{2}Vm^{\frac{3}{2}}}{\pi^2\hbar^3} \frac{2}{5} \frac{1}{(2m)^{\frac{5}{2}}} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{5}{3}} (3\pi^2\hbar^3)^{\frac{5}{3}} \\ &= \frac{3^{\frac{5}{3}}\pi^{\frac{4}{3}}}{10} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} N \end{aligned} \quad (408)$$

而压强可以从 $PV = \frac{2}{3}E$ 中得出：

$$P = \frac{3^{\frac{2}{3}}\pi^{\frac{4}{3}}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{5}{3}} \quad (409)$$

既然压强不等于零，就可以试求退化电子气与容器壁的碰撞次数，对于 ΔA 的容器壁面积，在时间 Δt 之内，能够以 $(p \sim p + dp, \theta \sim \theta + d\theta)$ 撞击容器壁的粒子数量为：

$$\begin{aligned} dN_{p,\theta}^c &= dp d\theta \int \frac{dN_{\mathbf{p}}}{dp d\theta} \cdot \frac{\Delta A \Delta t \frac{p}{m} \cos \theta}{V} \\ &= \frac{\Delta A \Delta t dp d\theta}{mV} \int \frac{2Vp^3 \sin \theta \cos \theta}{(2\pi\hbar)^3 (\exp \cdots + 1)} d\phi \\ &= \frac{\Delta A \Delta t \cdot 4\pi p^3 \sin \theta \cos \theta dp d\theta}{(2\pi\hbar)^3 m} \end{aligned} \quad (410)$$

所以撞击次数总和为：

$$\begin{aligned} N^c &= \int dN_{p,\theta}^c = \frac{\Delta A \Delta t \cdot 4\pi}{(2\pi\hbar)^3 m} \int p^3 \sin \theta \cos \theta dp d\theta \\ &= \frac{\Delta A \Delta t \cdot 4\pi}{(2\pi\hbar)^3 m} \left(\int_0^{p_F} p^3 dp \right) \left(\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta \right) \\ &= \frac{\Delta A \Delta t \cdot 4\pi}{(2\pi\hbar)^3 m} \frac{p_F^4}{4} \frac{1}{2} = \frac{3^{\frac{4}{3}}\pi^{\frac{2}{3}}}{16} \frac{\hbar}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{4}{3}} \end{aligned} \quad (411)$$

值得注意的是，退化电子气体的费米动量是随着系统中粒子数目的增加而单调增加的（费米性质迫使粒子排布到动量更高的能级，从而提升动量），即便是系统的温度很低，但只要粒子数量足够巨大，就会使得部分粒子处于极高的能级，即有极高的速度，此时必须要额外考虑相对论效应，我们试图导出相对论情形下退化电子气体的能量以及相关的物态方程。在相对论情境下，粒子的动量不再由 $\frac{p^2}{2m}$ 给出，而是服从：

$$\epsilon = cp \quad (412)$$

沿用 $p_F(N)$ ，此时费米能量为：

$$\epsilon_F = cp_F = 3^{\frac{1}{3}} \pi^{\frac{2}{3}} c \hbar \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (413)$$

总能量为：

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{p_F} \epsilon(p) dN_p = c \int_0^{p_F} p dN_p \\ &= \frac{2cV}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^3 dp = \frac{cV}{4\pi^2 \hbar^3} p_F^4 \\ &= \frac{3^{\frac{4}{3}} \pi^{\frac{2}{3}}}{4} c \hbar \frac{N^{\frac{4}{3}}}{V^{\frac{1}{3}}} \end{aligned} \quad (414)$$

因为退化电子气有熵恒等于零，所以：

$$P = \frac{\partial E}{\partial V} = \frac{E}{3V} \quad (415)$$

这一结论和我们之前对于非相对论费米气体的推论 $PV = \frac{2}{3}E$ 是矛盾的，而这矛盾的根源就是能量对于动量的依赖从 $\frac{p^2}{2m}$ 变化为 cp 。如果以相对论的能量形式重新进行上一节中的推导的话，不难得到：

$$dN_\epsilon = \frac{(2s+1)V4\pi}{(2\pi\hbar)^3 c^3} \frac{\epsilon^2}{1 + \exp\left\{\frac{\epsilon-\mu}{T}\right\}} d\epsilon \quad (416)$$

$$E = \int_0^\infty \epsilon dN_\epsilon = \frac{(2s+1)V4\pi}{(2\pi\hbar)^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3}{1 + \exp\left\{\frac{\epsilon-\mu}{T}\right\}} d\epsilon \quad (417)$$

以及:

$$d\Omega_\epsilon = -\frac{(2s+1)VT4\pi}{(2\pi\hbar)^3c^3}\epsilon^2 \ln\left(1 + \exp\left\{\frac{\mu-\epsilon}{T}\right\}\right) d\epsilon \quad (418)$$

$$\Omega = \int_0^\infty d\Omega_\epsilon = -\frac{(2s+1)VT4\pi}{(2\pi\hbar)^3c^3} \frac{1}{3T} \int_0^\infty \epsilon^3 \frac{\exp\left\{\frac{\mu-\epsilon}{T}\right\}}{\exp\left\{\frac{\mu-\epsilon}{T}\right\} + 1} d\epsilon \quad (419)$$

所以对于一般的相对论费米气体（不需要低温或者自旋为 $\frac{1}{2}$ ），都有 $PV = \frac{E}{3}$ 。类似上一节地，因为 $\Omega = VT^4 f(\frac{\mu}{T})$ 是关于 (T, μ) 的4次齐次函数，故对于绝热的相对论费米气体， $\frac{\mu}{T}$ 是常数，所以 VT^3 ， PT^{-4} 和 $PV^{\frac{4}{3}}$ 都是常量。

5.3 玻色统计

5.3.1 热力学势的导出

5.3.2 最大化熵的导出

5.3.3 经典图景与物态方程

5.3.4 例：退化玻色气体