3-2　平衡態統計力學

平衡態統計力學最主要在提供古典熱力學一個微觀解釋的基礎。也因此針對古典熱力學所常涉及之孤立系統、封閉系統及開放系統，統計力學亦針對其不同設定條件，規劃出微正則系統，正則系統及巨正則系統來相搭配。

孤立系統乃可設想一完全封閉體系，當中系統的質量及能量均無法和外界溝通。所以從巨觀角度來看，系統的體積(V)粒子數(N)及能量(E)在平衡時均會維持在一固定值上。就封閉系統而言，其邊界雖能阻絕質量的進出，但無法禁制熱能量的進出，所以系統的能量無法維持一定值。當系統和環境達到熱平衡，必須由外環境熱庫引入平衡參數 T(溫度)作為標度內外衡的條件，所以由巨觀角度而言，T、V 及 N 即成為描繪封閉系統的巨觀基本參數。最後在開放系統中，質量及熱量均在自由出入，當系統和外界達到平衡時，則能量和總粒子數均只能維持在一平均值附近漲落，而非一固定值，此時必須借助體積、溫度及化學勢(μ)來標示系統內外的平衡狀態。

因為古典熱力學之經驗法則歸納出熱系統於平衡態時，其熵函數乃處於極大之狀態，所以我們可以藉助熵函數之極大所隱含有關第一原理動力學之極限解的信息，來回推機率密度的分佈，而不直接求解定常態的 Liouville 方程式。在這裡中我們將先定義出適當的

熵函數，爾後利用變分法，分別求取機率密度$\rho(\hat{\rho})$在不同系統中的分佈，並藉由熵函數關鍵角色，來聯絡古典熱力學及平衡態統計力學的互相關係。

在統計力學熵函數可視為對物理系統之亂度的測度，若亂度的形式取為$-ln\,\rho$，則熵函數在古典系統中可定義為：

$$S=-K_B\int\rho(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})\,ln\,c\rho(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})\,d\boldsymbol{q}d\boldsymbol{p}$$
$$=-K_{\boldsymbol{B}}\int\rho(\boldsymbol{x})ln\,\boldsymbol{c}\rho(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x} \tag{3-20}$$

當中$K_{\boldsymbol{B}}$為 Boltzmann 常數，$\boldsymbol{x}=(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})$為一 2N 維之向量，且$\boldsymbol{c}$為單位修正因子。而在量子系統中則熵函數的測度可定義為：

$$S=-K_{\boldsymbol{B}}Tr(\hat{\rho}\,ln\hat{\rho}) \tag{3-21}$$

3-2-1　孤立系統（微正則系統）

A.古典系統

一封閉的孤立系統會阻絕質量及能量的進出，而其體積V及粒子數維持固定，此時系統的能量會因為量子效應，而侷限在一能量殼層中($E\le H(q,p)\le E+\varDelta E$)。若系統處於平衡狀態，則我們可利用總機率守恆條件下 $\int_{E\le H(\boldsymbol{x})\le E+\varDelta E}\rho(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x}=1$ 的熵極大化來求取機率密度。運用Lagrange乘子法於變分關係式中我們可得

$$\delta \int_{E \le H(\boldsymbol{x}) \le E+\Delta E} \{\alpha_0 \rho(\boldsymbol{x}) - k_B \rho(\boldsymbol{x}) ln\,[\,c\rho(\boldsymbol{x})\,]\}\, d\boldsymbol{x}$$

$$= \int_{E \le H(\boldsymbol{x}) \le E+\Delta E} \{\alpha_0 - k_B ln\,[c\rho(\boldsymbol{x})] - k_B\,\}\, \delta\rho(\boldsymbol{x}) d\boldsymbol{x} = 0 \qquad (3\text{-}22)$$

當中α_0為對應用機率守恆式的Lagrange乘子，δ為變分符號。在式(3-22)中，因$\delta\rho(\boldsymbol{x})$為任意變分量，故我們可推出在此能量殼層中$\rho(\boldsymbol{x})$滿足

$$\rho(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{c} exp\left(\frac{\alpha_0}{k_B} - 1\right) \qquad (3\text{-}23)$$

值得注意的是，式(3-23)中表明$\rho(\boldsymbol{x})$為一常數，但α_0及c之數值仍未確定。將式(3-23)之常數關係帶入機率守恆式，則進一步可得

$$\rho(\boldsymbol{x}) \cdot \Omega_{\Delta E} = 1 \quad \text{或} \quad \rho(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{\Omega_{\Delta E}} \qquad (3\text{-}24)$$

當中$\Omega_{\Delta E}$為能量殼層的體積。若系統在一等能量曲面出現的機率相同(遍歷假說)則可推出$\Omega_{\Delta E} = \Delta E \cdot \sum_{\mathrm{E}}$，當中$\sum_{\mathrm{E}}$ 爲$H(\boldsymbol{x}) = E$之等能面在2N相空間中的面積，其關係如圖(3-2)所示。

在一封閉孤立系中，一般而言除能量固定外系統的體積及粒子數均守恆，故$\sum_E$ 可進一步表為$\sum(E,V,N)$，同理$\Omega_{\Delta E} = \Omega_{\Delta E}(E,V,N)$，而熵函數即可表成

$$s = -K_B \int d\Omega \cdot \frac{1}{\Omega} lnc\left(\frac{1}{\Omega}\right)$$

$$= k_B \left(\frac{\Omega_{\Delta E}(E,V,N)}{c} \right) \tag{3-25}$$

當中c為和$\Omega_{\Delta E}$相同單位的常數，其數值無法單純由古典理論定出。

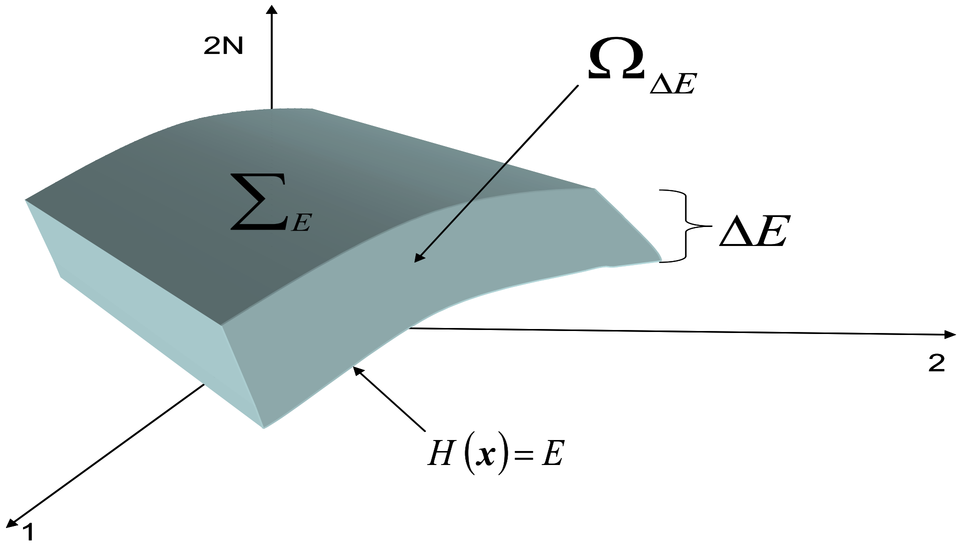

圖3–2　相空間中之能量殼層及等能量曲面當中$\sum_E$為$H(x)=E$之面積，$\Omega_{\Delta E}$為殼層體積

B. 量子系統

在量子系統中，若選取能量表象為密度算符之基底向量，且在此基底上表現其矩陣元，則於混合態中之密度算符，$\hat{\boldsymbol{\rho}} = \sum_n p_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$，可被對角化為

$$\langle \Psi_l | \hat{\boldsymbol{\rho}} | \Psi_m \rangle = P_l \delta_{lm} \tag{3-26}$$

而此時總機率守恆可表為

$$Tr\hat{\boldsymbol{\rho}} = \sum_{n=1}^{N(E)} P_n = 1 \tag{3-27}$$

當中$N(E)$代表能量等於E的總態數。若系統處於平衡態，滿足由(3-27)所示之總機率守恆條件下，由熵極大的要求我們可得

$$\underset{\sum P_n = 1}{Max} S = \underset{\sum P_n = 1}{Max} \left(- K_B Tr\, \hat{\rho}\, ln\, \hat{\rho} \right)$$
$$= \underset{\sum P_n = 1}{Max} \left(- K_B \sum_{\mathbf{n}=1}^{\mathbf{N(E)}} P_n ln P_n \right)$$
$$= \left(- K_B \sum_{\mathbf{n}=1}^{\mathbf{N(E)}} P_n ln P_n \right)_{\mathbf{P_n} = \frac{1}{\mathbf{N(E)}}}$$
$$= K_{\mathbf{B}} ln N(E) \tag{3-28}$$

比較古典熵及量子熵之關係式，我們可粗略推出

$$N(E) \doteq \frac{\Omega_{\Delta E}}{c} \tag{3-29}$$

因為 $N(E)$ 為能量為 E 之可能總態數，而 $\Omega_{\Delta E}$ 為 2N 相空間中之能量殼層體積，則 C 可解釋為在於 2N 相空間中最小體積元，故 $\frac{\Omega_{\Delta E}}{c}$ 即可解釋為在能量殼層 $E + \Delta E$ 中系統的總態數。

在求得式(3-25)及(3-28) 之熵的表示式後。即可求其他熱力學關係式如溫度 $T = \left(\partial E / \partial S\right)_{V,N}$，壓力 $P = \left(\partial E / \partial V\right)_{S,N}$ 及化學勢 $\mu = \left(\partial E / \partial N\right)_{S,N}$ 等

3-2-2 封閉系統一正則系統

A.古典系統

設一封閉系統有固定之體積及粒子數，其邊界能阻絕質量的進出，卻容許系統和環境之間的熱量交換，故在平衡態時系統的能量會在一平均值附近漲落。所以想要求得平衡態之機率密度，在極大化熵函數時除了需考慮機率守恆的條件外，還需考慮能量平均值處

於一固定值之條件。其相應之關係式可表示為

$$\underset{\left\{\begin{array}{l}\int\rho d\boldsymbol{x}=1\\ \langle E\rangle=\int\rho H d\boldsymbol{x}\end{array}\right\}}{MaxS} \Leftrightarrow \begin{array}{l}\delta\int\{\alpha_0\rho(x)+\alpha_E\rho(x)H(x)-K_B\rho(x)ln[c\rho(x)]\}dx\\ =0\end{array} \tag{3-30}$$

而由式(3-30)可進一步推出

$$\alpha_0+\alpha_E H(\boldsymbol{x})-K_B ln[c\rho(\boldsymbol{x})]-K_B=0 \tag{3-31}$$

也就是此時機率密度$\rho(\boldsymbol{x})$和系統的總能量息息相關，其關係為

$$\rho(\boldsymbol{x})=\frac{1}{c}exp\left[\frac{\alpha_0}{K_B}-1+\frac{\alpha_E}{K_B}H(\boldsymbol{x})\right] \tag{3-32}$$

由總機率守恆之規化一條件

$$\int\rho(x)dx=\int\frac{1}{c}exp\left[\frac{\alpha_0}{K_B}-1\right]exp\left[\frac{\alpha_E}{K_B}H(x)\right]dx\equiv Z_N(V,\alpha_E) \tag{3-33}$$

可推出

$$exp\left(1-\frac{\alpha_0}{K_B}\right)=\frac{1}{c}\int exp\left(\frac{\alpha_E}{K_B}H(x)d\boldsymbol{x}\right)=Z_N(V,\alpha_{\boldsymbol{E}}) \tag{3-34}$$

當中$Z_N(V,\alpha_E)$稱為配分函數，因為積分式中Hamiltonc函數中位能項於邊界處的無窮大值，才能區隔系統內的粒子，因而$H(\boldsymbol{x})$及和系統

的尺寸息息相關故Z_N可設想為有關體積V的函數。令下標N代表N粒子的系統尺度。接著利用式(3-31)來設定$\boldsymbol{\alpha_E}$，及將$\rho(\boldsymbol{x})$乘以式(3-31)並積分之可得

$$
\begin{aligned}
&(\alpha_0 - K_B)\int \rho d\boldsymbol{x} + \alpha_E \int \rho H d\boldsymbol{x} - K_B \int \rho \, ln(c\rho) d\boldsymbol{x} \\
&= -K_B\left(1 - \frac{\alpha_0}{K_B}\right) + \alpha_E \langle E \rangle + S \\
&= -K_B ln Z_N(V, \alpha_E) + \alpha_E U + S \\
&= 0
\end{aligned}
\tag{3-35}
$$

當中系統能量的平均值$\langle E \rangle$正是巨觀熱系統的內能函數U，即$\langle E \rangle = U$。將式(3-35)對此於有關巨觀 Helmholtz 自由能，A，之熱力學基本公式$A = U - TS$，我們可推出

$$
\left.
\begin{aligned}
&\alpha_E = -\frac{1}{T} \\
&A = -K_B T \, ln Z_N(T, V) \\
&\text{或 } exp(-\beta A) = Z_N(T, V)
\end{aligned}
\right\}
\tag{3-36}
$$

而最終機率密度可表為

$$\rho(x)=\frac{exp\left(\frac{\alpha_E}{K_B}H(x)\right)}{c\,exp\left(1-\frac{\alpha_0}{K_B}\right)}=\frac{exp(-\beta H(x))}{c\,Z_N(T,V)}$$

$$=\frac{exp[-\beta H(x)]}{\int exp[-\beta H(x)]dx}=\frac{1}{c}exp\beta[A(T,V,N)-H(x)] \qquad (3\text{-}37)$$

當中 $Z_N(T,V)=\frac{1}{c}\int exp[-\beta H(x)]dx$ 且 $\beta=(K_BT)^{-1}$。利用式(3-36)之有關封閉系統中熱力學-統計力學相關式，我們即可定出其餘的熱力學函數，如 $S=-\left(\partial A/\partial T\right)_{V,N}$ 、$P=-\left(\partial A/\partial T\right)_{T,N}$ 及 $\mu=\left(\partial A/\partial N\right)_{T,V}$ 等。

B.量子系統

在量子系統中，若我們採用能量表項如同式（3-30）的關係式為：

$$\delta\sum_i\left[\alpha_0P_i+\alpha_EP_i\varepsilon_i-K_BP_ilnP_i\right]=0 \qquad (3\text{-}38)$$

由此可推出類比於式（3-37）之密度算符為：

$$\hat{\rho}=exp\left\{\beta\left[A(T.V.N)-\hat{H}\right]\right\} \qquad (3\text{-}39)$$

其歸一化條件 $tr\hat{\rho}=1$ 可進一步定出

$$exp\left[-\beta A(T.V.N)\right]=tr\,exp\left[-\beta\hat{H}\right]$$

$$=Z(T.V.N) \qquad (3\text{-}40)$$

$$\hat{\rho}=\frac{1}{Z}exp\left[-\beta\hat{H}\right] \qquad (3\text{-}41)$$

3-2-3 開放系統-巨正則系統

A. 古典系統

在開放系統中，如前所言，粒子數及總能量均無法維持在一固定值，而是在平衡態時處於一平均值附近漲落，所以由系統之熵極大的條件出發我們可得

$$\mathit{MaxS}$$
$$\left\{\begin{array}{l}\sum_{N=0}^{\infty}\int\rho dx=1\\ \langle E\rangle=\sum_{N=0}^{\infty}\int\rho(x)H(x)dx\\ \langle N\rangle=\sum_{N=0}^{\infty}\int\rho Ndx\end{array}\right\}$$

$$\Leftrightarrow\ \delta\sum_{N=0}^{\infty}\int\left\{\alpha_0\rho(x)+\alpha_E\rho(x)H(x)+\alpha_N\rho(x)N-K_B\rho(x)ln[c\rho(x)]\right\}dx=0$$

(3-42)

由式(3-38)很快可推出

$$\alpha_0+\alpha_E H+\alpha_N N-K_B-K_B ln[cp]=0 \qquad (3\text{-}43)$$

或

$$\rho=\frac{1}{c}exp\left[\left(\frac{\alpha_0}{K_B}-1\right)+\frac{\alpha_E}{K_B}H+\frac{\alpha_N}{K_B}N\right] \qquad (3\text{-}44)$$

在利用ρ的歸一化條件可得

$$\sum_{N=0}^{\infty}\int\rho dx=1=exp\left(\frac{\alpha_0}{K_B}-1\right)\sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{c}\int exp\left[\frac{\alpha_E}{K_B}H+\frac{\alpha_N}{K_B}N\right]dx \qquad (3\text{-}45)$$

也因此我們在此可以引入巨分配函數為

$$Z_g\left(\alpha_E, V, \alpha_N\right) = exp\left(1 - \frac{\alpha_0}{K_B}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{C} \int exp\left[\frac{\alpha_E}{K_B} H + \frac{\alpha_N}{K_B} N\right] d\boldsymbol{x} \qquad (3\text{-}46)$$

另外已ρ乘式(3-41)可整理得

$$-K_B ln Z_g\left(\alpha_E, V, \alpha_N\right) + \alpha_E U + S + \alpha_N \langle N \rangle = 0 \qquad (3\text{-}47)$$

若令

$$\alpha_E = -\frac{1}{T}$$
$$\alpha_N = \frac{\mu}{T}$$

則我們可得開放系統之熱力學基本關係式

$$\Omega = U - TS - \mu N \qquad (3\text{-}48)$$

當中 $\Omega \equiv -K_B T \, ln Z_g\left(T, V, \mu\right)$ 為，而μ為化學勢能。最後ρ可進一步表示為

$$\rho = \frac{1}{c} \frac{1}{Z_g} exp\left[\beta\left(-H + \mu N\right)\right] = \frac{1}{c} exp \, \beta\left[\Omega\left(T, V, \mu\right) - H + \mu N\right] \qquad (3\text{-}49)$$

確定巨正則系統的配分函數，$\boldsymbol{Z}_g$後，我們即可求出開放系統的其他

熱力學函數如 $S=-\left(\partial\Omega/\partial T\right)_{V,\mu}$，$P=-\left(\partial\Omega/\partial V\right)_{T,\mu}$ 及 $\langle \boldsymbol{N}\rangle=\left(\partial\Omega/\partial\mu\right)_{\boldsymbol{T},\boldsymbol{V}}$

B. 量子系統

如前所處理之程序，我們可很快找出開放量子系統之密度算符為

$$\hat{\rho}=exp\,\beta\left[\Omega(T,V,\mu)-\hat{H}+\mu\hat{N}\right] \tag{3-50}$$

再直接借助於 $\hat{\rho}$ 之歸一化條件，$Tr\hat{\rho}=1$，即可得量子巨配分函數為

$$Z_g(T,V,\mu)=exp\left[-\beta\Omega(T,V,\mu)\right]=Tr\,exp\left[-\beta\left(\hat{H}\right)-\mu\hat{N}\right] \tag{3-51}$$

當中 $\hat{N}$ 為粒子數算符。