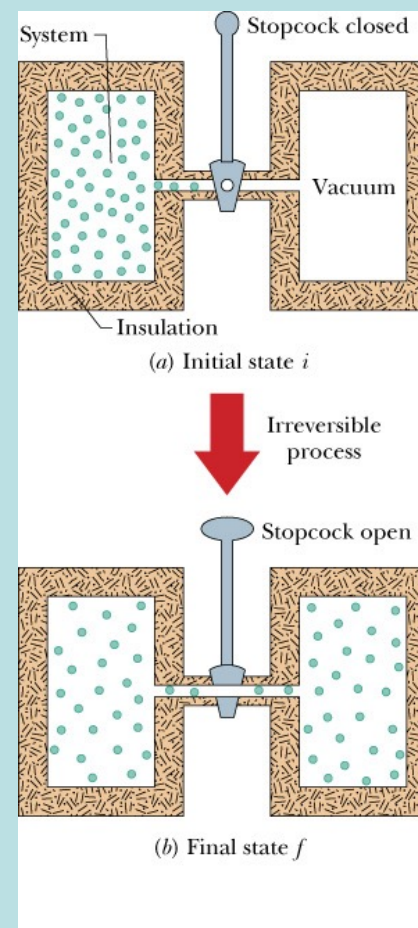
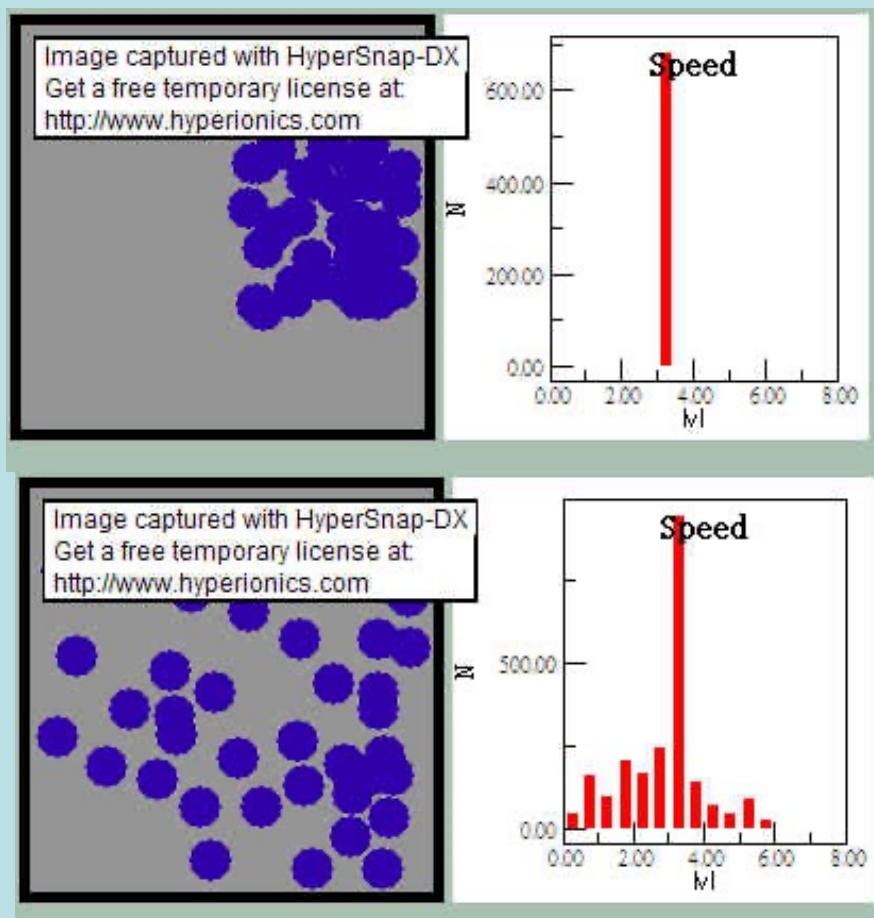
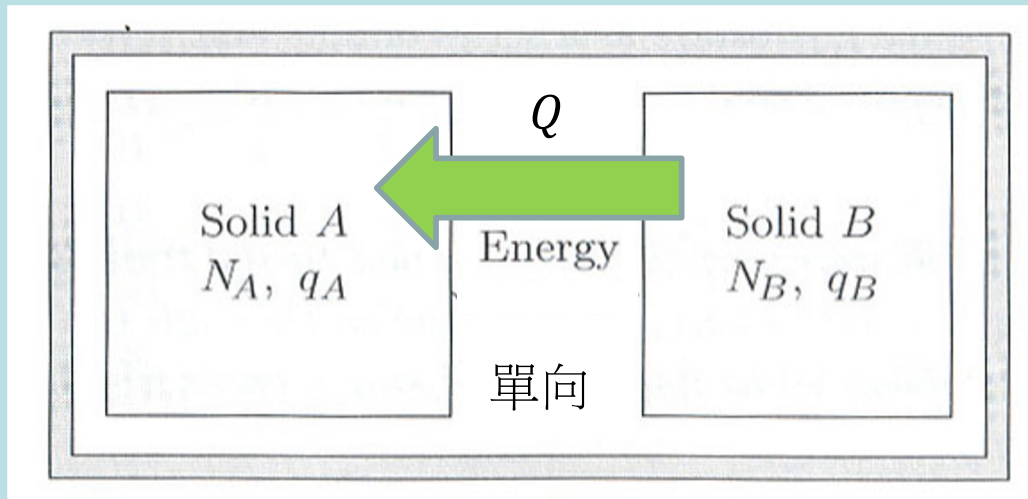


自然界是朝向平衡態變化的。

是甚麼力量推動系統朝向平衡態演化？



熱會自動由高溫處流向低溫處，而且無法回頭，似乎有一股力量！
巨觀來說，我們的答案是熱力學第二定律的熵：



$$T_A < T_B$$

Q 由 B 流向 A ：

$$\Delta S = \frac{Q}{T_A} + \frac{-Q}{T_B} > 0$$

$T_A \uparrow, T_B \downarrow$ 直到 $T_A = T_B$

若繼續流，熵將變小！

$$T_A > T_B$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_A} + \frac{-Q}{T_B} < 0$$

巨觀來說，熱一直流動，直到熵為最大值時，達到平衡。
巨觀下，是熵的極大化推動熱量的流動。而且無法回頭。

但熱力學第二定律的微觀理由是甚麼呢？

熵的微觀統計意義是甚麼？

微觀下是什麼力量推動熱量的流動？而且無法回頭？

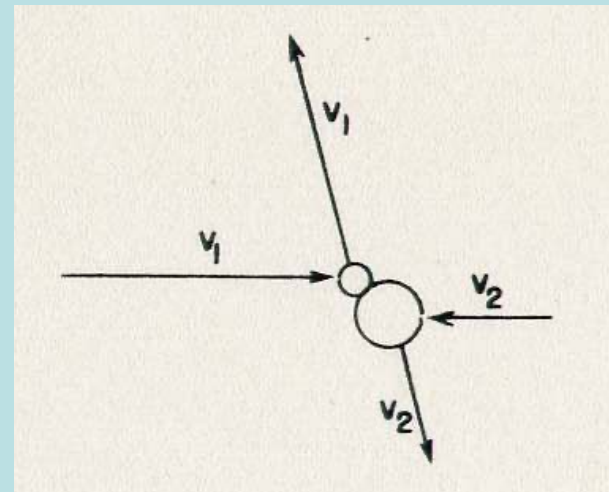
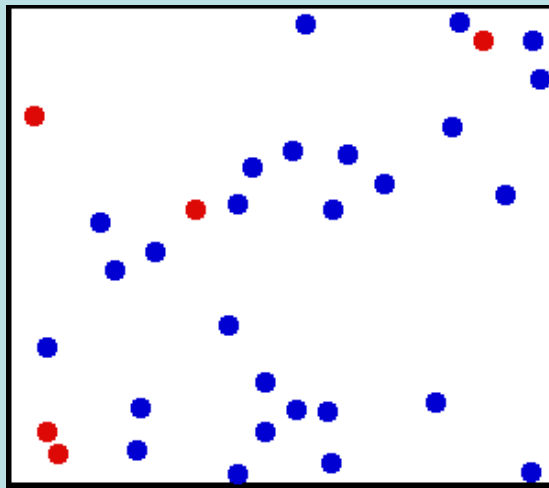
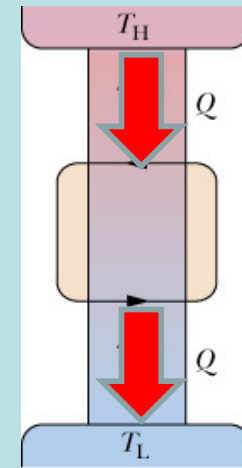
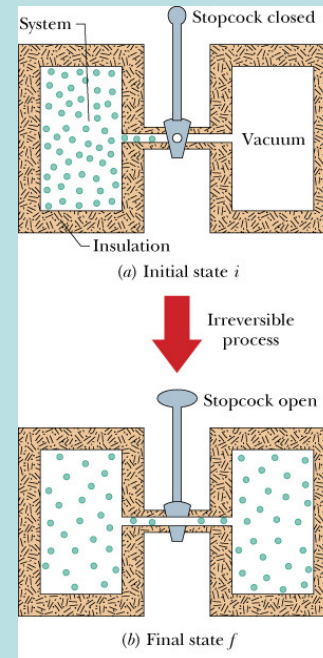
我們的策略就是在微觀下，看一下熱量如何流動到達成平衡。

模擬兩塊固體接觸，熱量由高溫流向低溫的過程。

許多熱交互作用是不可逆的。

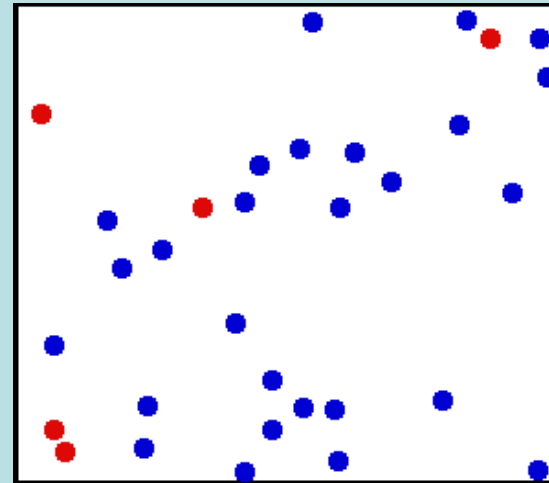
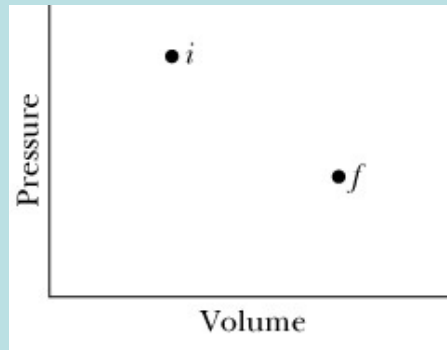
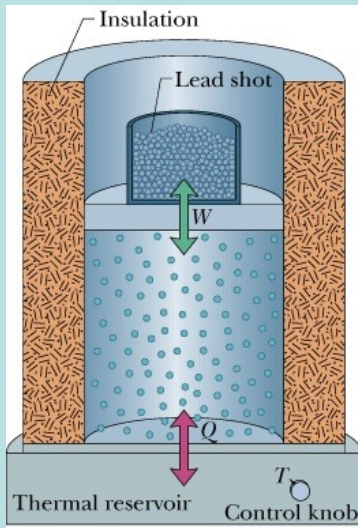
微觀來說，熱作用就是粒子的力學碰撞。

力學碰撞都是可逆。

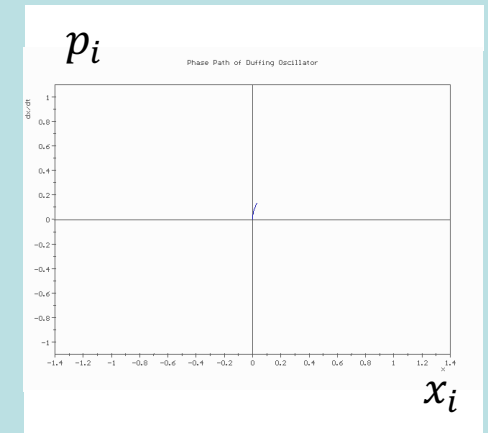


為什麼微觀是可逆的過程，到了巨觀就成了不可逆的？

再一次看一下巨觀與微觀的關係，我們要介紹一個新的概念：多重度。



Phase Space



巨觀的氣體狀態是來自微觀的質點系統狀態！

$P, V, T, E_{\text{int}}, H$



$\vec{r}_i, \vec{v}_i \quad i = 1 \cdots N$

巨觀可以分辨的狀態：

具有特定不同的 P, V, T 等巨觀觀物理量。

$P - V$ 圖上的一點。

微觀可以分辨的狀態：

具有特定不同的 $\vec{r}_i, \vec{v}_i$ 等微觀物理量。

位置-動量相空間圖上的一點。

巨觀狀態 Macrostate

微觀狀態 Microstate

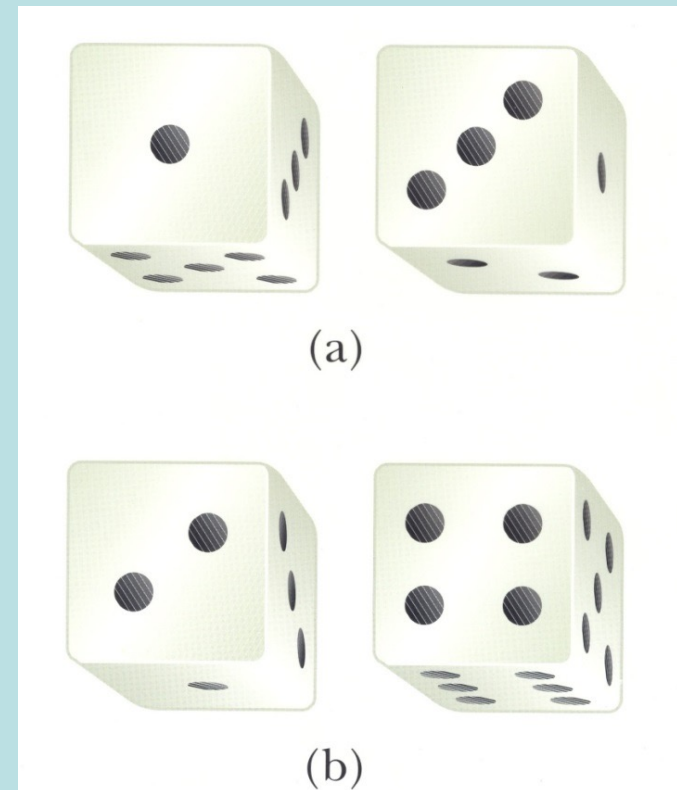
氣體分子太複雜，舉一個較簡單的例子：

Macrostate 由總點數來標定

Microstate 由個別點數標定

4 點

6 點



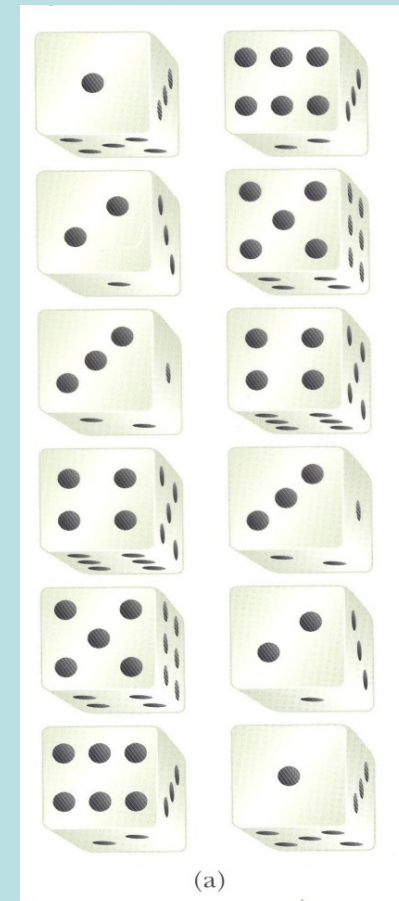
巨觀的總點數是微觀態的個別點數的統計結果

Macrostate

Microstate

7 點

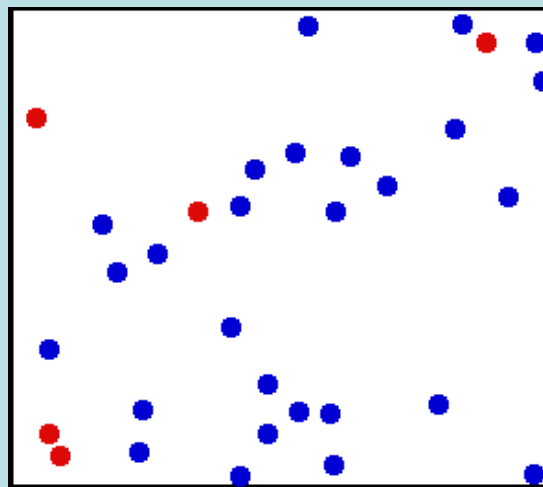
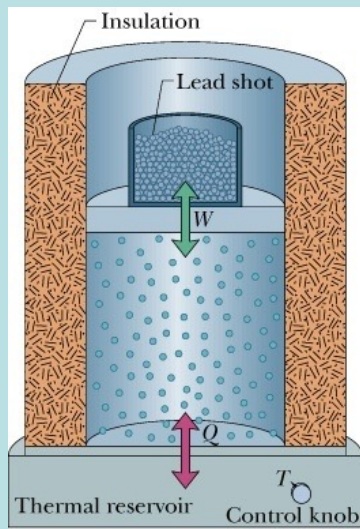
這些 Microstate 總點數相同，因此對應同一個 Macrostate。



2 點



同樣的情況也發生在氣體：



巨觀狀態 Macrostate

微觀狀態 Microstate

$$P, V, T, E_{\text{int}}, H$$



$$\vec{r}_i, \vec{v}_i \quad i = 1 \cdots N$$

巨觀物理量的數目遠小於微觀物理量的數目。

一個 Macrostate 顯然對應到許多個 Microstates。

許多的 Microstate 在巨觀上看來是沒有差異的，因此對應同一個 Macrostate。

定義一個 Macrostate 所對應的 Microstates 的數目

為該 Macrostate 的多重度(多樣性 Multiplicity)： Ω 或 W 。

多樣性是一個巨觀狀態的性質，因此是熱座標的函數： $\Omega(V, T)$ 或 $W(V, T)$ 。

Macrostate

多重度 Multiplicity

Microstate

7 點

$$W = 6$$

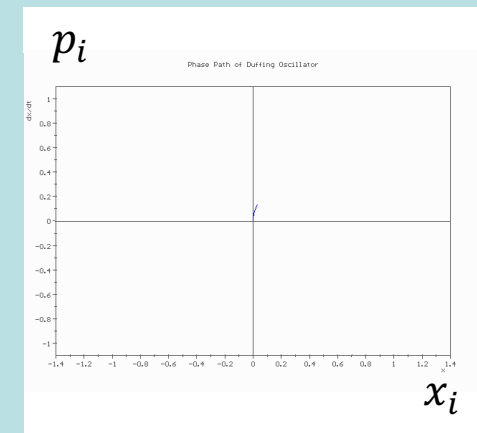
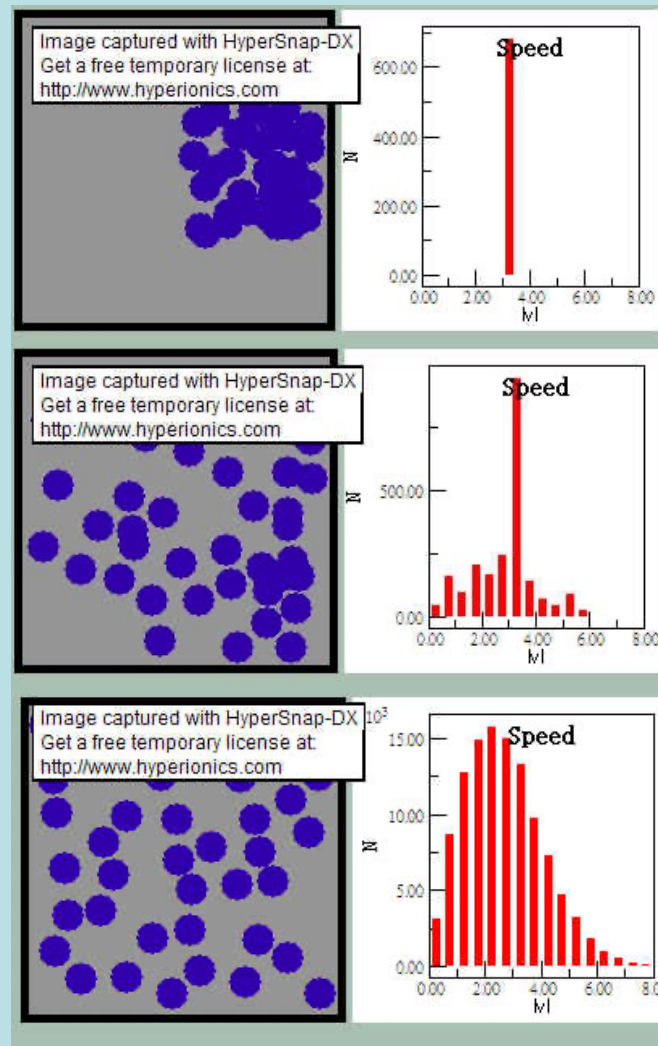
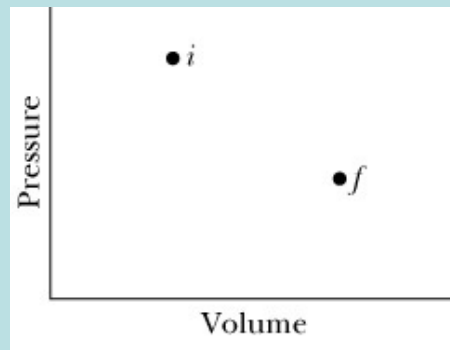


2 點

$$W = 1$$



一個 Macrostate 所對應的 Microstates 的數目稱為多重度 Multiplicity。



在熱平衡狀態，巨觀來說氣體已不再變化，固定於一個Macrostate，
 但微觀來說，每一個個別粒子仍繼續碰撞，而不斷改變系統的微觀態Microstate！
 一個巨觀的平衡態會對應許多個微觀態，若多樣性 W 越大，對應的微觀態越多。
 多樣性 W 越大的巨觀態，就有較多的微觀態以供在微觀下繼續變化之用！自由度大！
 多樣性 W 越大的巨觀態，亂度越大！

體積為 V 的氣體，微觀來看，每一個氣體分子可以位於 V 中的任一個地方。
將空間切為體積為 a 的立方塊，則一個氣體分子在空間中可選擇的狀態數為：

$$W_{1V} = \frac{V}{a}$$

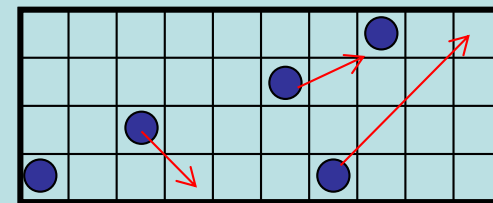
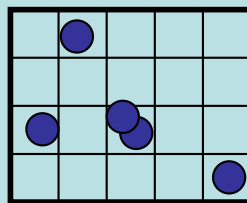
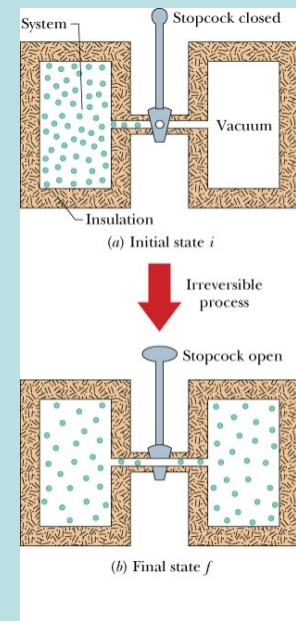
那麼 N 個分子的總 Multiplicity

$$W_V = W_{1V}^N = \left(\frac{V}{a}\right)^N$$

$$V \uparrow \Rightarrow W \uparrow$$

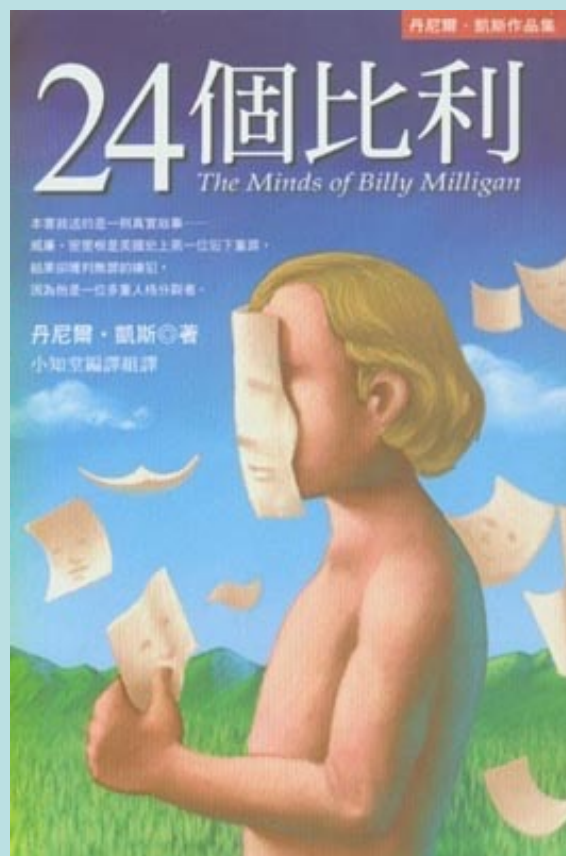
體積越大的巨觀狀態，多重度越大，亂度越大。

這正是理想氣體定溫時的多重度變化！



一個巨觀狀態的多樣性越大，表示在微觀下有越多的自由不斷繼續變化：

多重人格



而且.....

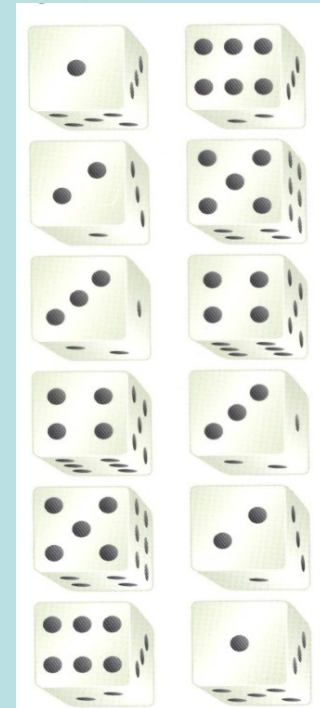
Macrostate

Multiplicity

Microstate

7 點

$$W = 6$$



2 點

$$W = 1$$

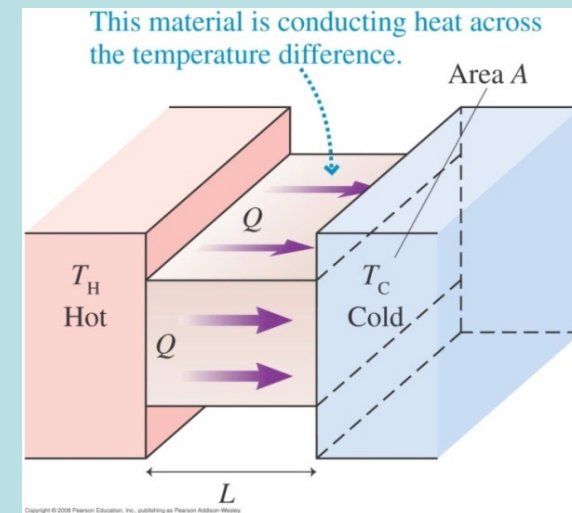
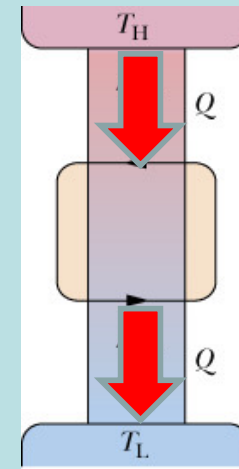
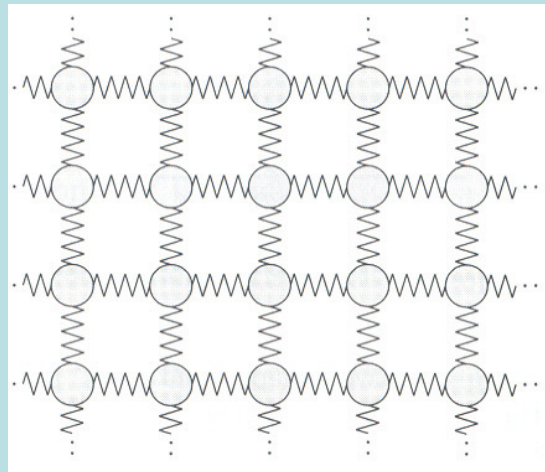


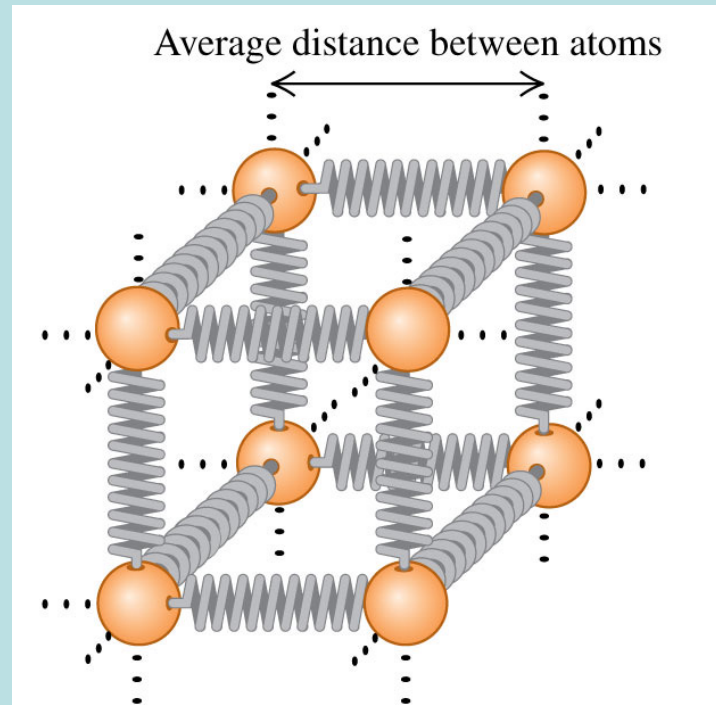
微觀來說，每一個**Microstate** 彼此平等，因此出現的機率應該相等。

如此，巨觀來說，每個**Macrostate**出現的機會與所對應**Microstates**數目成正比，
即與此**Macrostate**的**Multiplicity**多重度成正比。

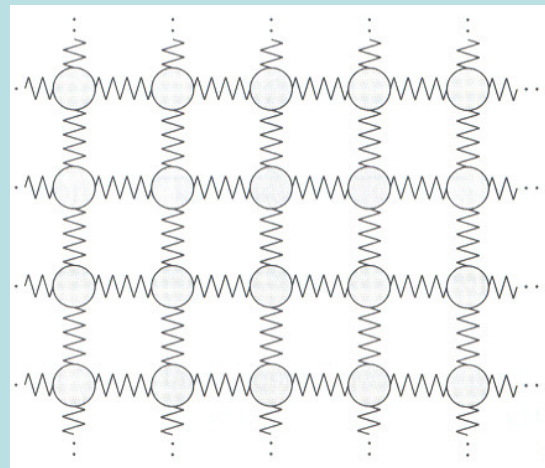
現在利用多重度的概念，透過一個簡單的固體模型，
模擬兩塊固體接觸，熱量由高溫流向低溫的過程：

Einstein Solid



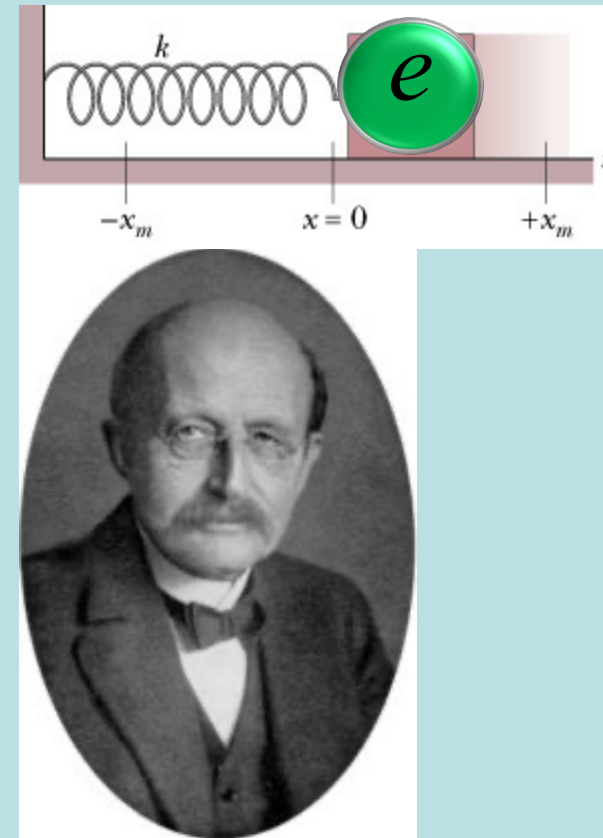
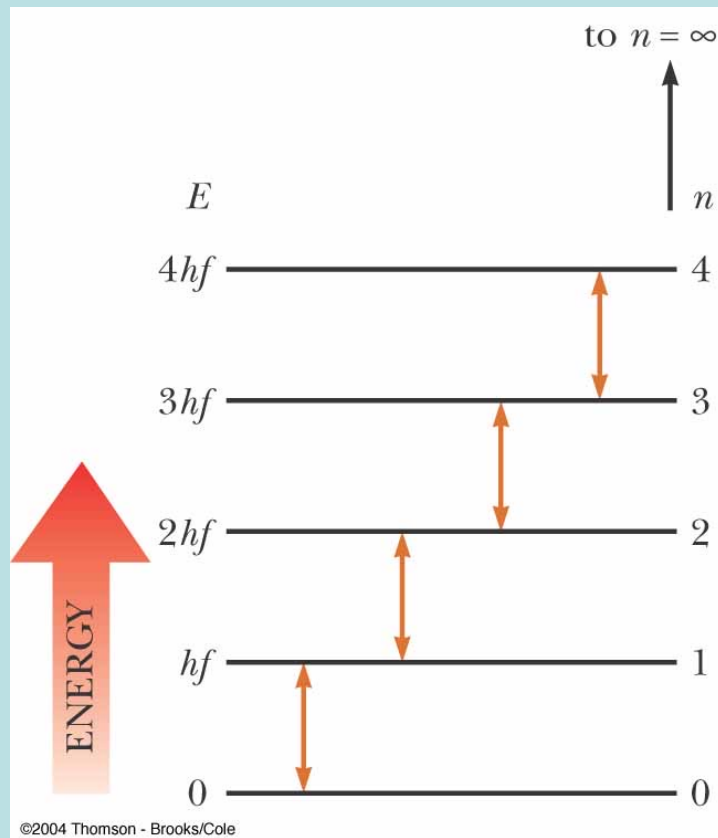


固體中原子彼此之間，如同以彈簧連接。



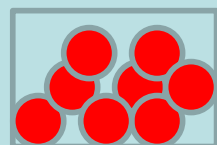
Einstein Solid

此彈簧為量子彈簧。

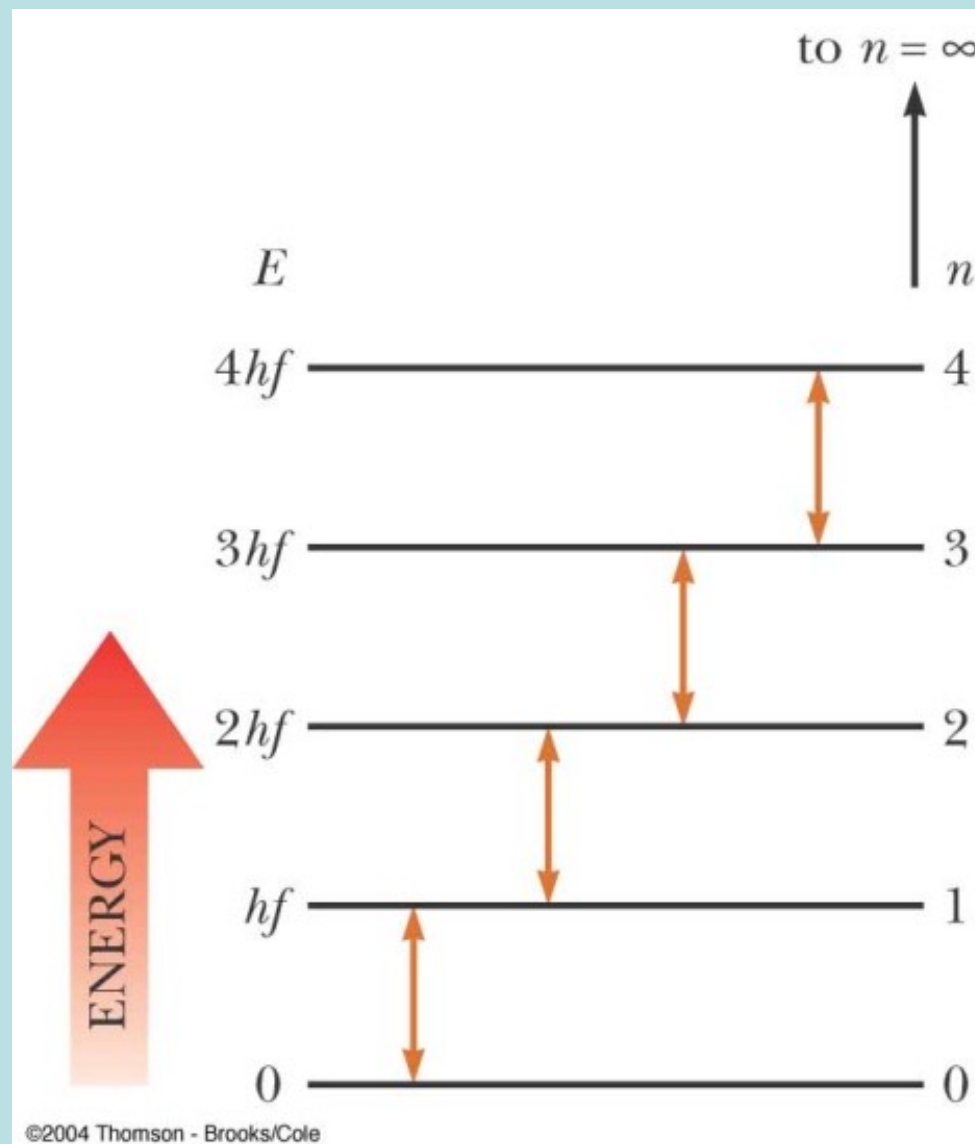
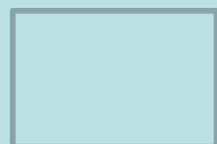
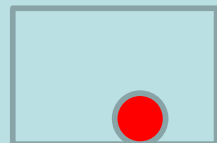
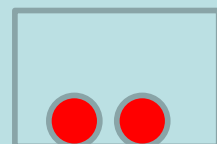
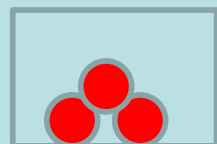
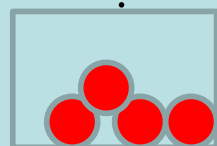


量子彈簧能吸收的能量不是連續的，而是固定量子的整數倍。

$E_n = n \cdot hf$ 此自然數 n 稱為量子彈簧此狀態的量子數。



⋮

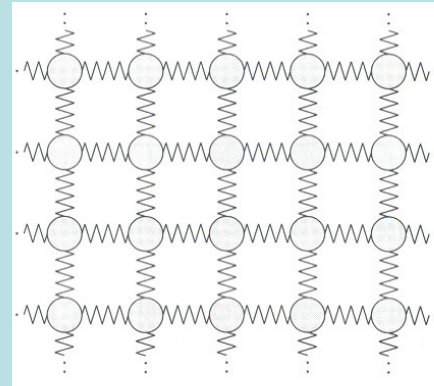
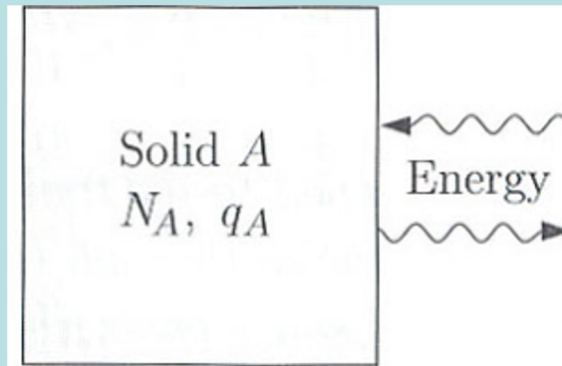


這個量子彈簧的能階像極了在盒子中一個一個裝入能量相同的粒子。

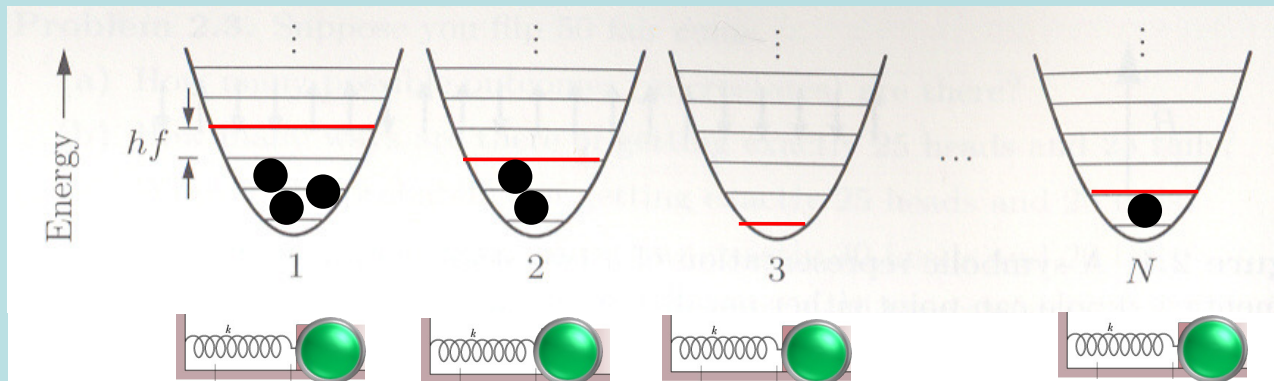
量子 → 粒子 粒子數

$$n = \frac{E}{hf}$$

單一塊 Einstein Solid



以一系列相同的量子彈簧來模擬一個固體，加以編號，彈簧總數設為 N 。



每一個量子彈簧的能量只能是 $n \cdot hf$ 。

所以我們可以以一個個裝有球的盒子來對應一個個的量子彈簧。

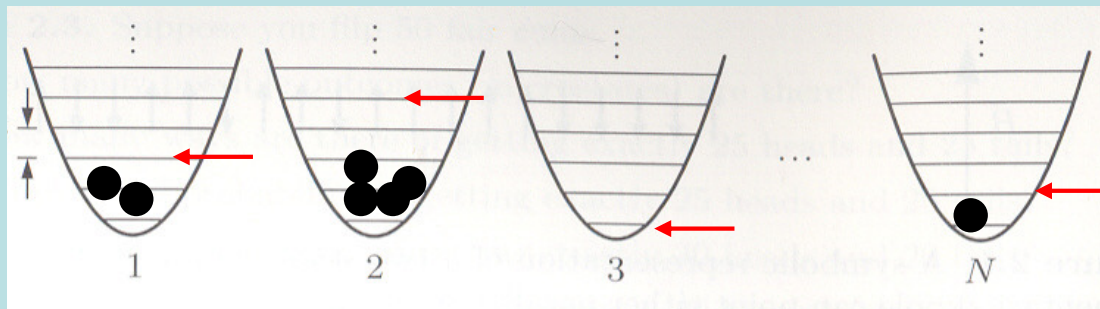
盒子中球的數目就對應能量的量子數 n 。

微觀來說，Einstein Solid系統的性質由所有量子彈簧的性質來決定：

因此，**Microstate**狀態由所有量子彈簧的量子數、即各個盒子中的球數來標定！

例如以下的 **Microstate** 狀態可以 $(2, 4, 0, \dots, 1)$ 標定：

代表：第一個量子彈簧的能量是 $2hf$ ，第二個量子彈簧的能量是 $4hf$ 、等等。



但，巨觀來說，測量無法分辨個別的彈簧。我們只在意總能量是多少。

因此，此固體只有一個熱座標：總球數 q ，也就是總內能 $E = q \cdot hf$ 。

因此：**Macrostate**狀態以 q 來標定：

總能量 q 等於能量量子的總數目，即總球數（個別球數的統計結果）！

這其實與擲 N 個無上限的骰子的結果幾乎完全相同。

總能量為 q 的 Macrostate 對應的 Microstates 即如下表：

以 $N = 3$ ，三條彈簧為例：

對照表

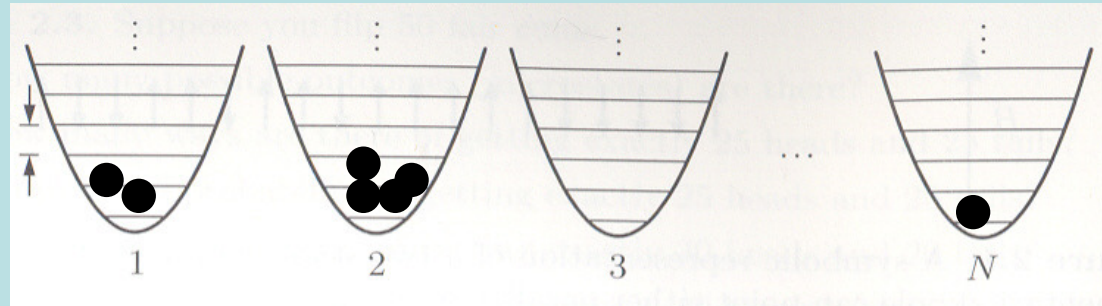
	Oscillator:	#1	#2	#3		Oscillator:	#1	#2	#3
$q = 0$	Energy:	0	0	0		Energy:	3	0	0
		1	0	0			0	3	0
$q = 1$		0	1	0			0	0	3
		0	0	1			2	1	0
		2	0	0	$q = 3$		2	0	1
		0	2	0			1	2	0
$q = 2$		0	0	2			0	2	1
		1	1	0			1	0	2
		1	0	1			0	1	2
		0	1	1			1	1	1

各個 Macrostates 的 Multiplicity $W(q)$ 分別是，

$$W(0) = 1, W(1) = 3, W(2) = 6, W(3) = 10,$$

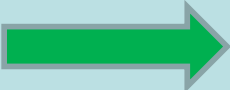
W 由 q 決定！

這個結果很容易推廣到更一般的情況：



找一個Macrostate所對應的Microstate數目等於將能量 q 分配給 N 個量子彈簧。

計算總能量為 q 的Macrostate狀態的多重度就是一個排列組合問題：

彈簧數為 N 、總能量為 q  盒子數為 N 、球數為 q

將 q 個球分配到 N 個盒子裡。



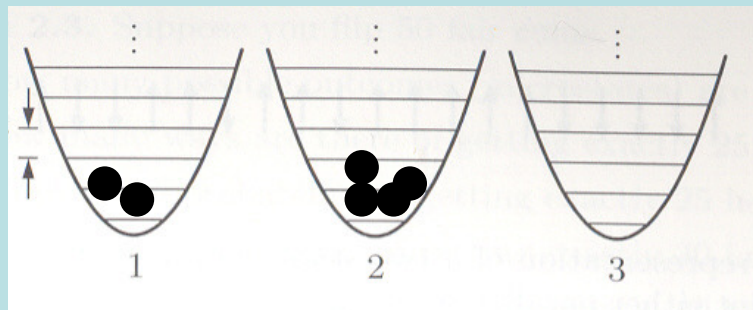
$$W(N, q) = \binom{q + N - 1}{q} = \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!}$$

$$q \uparrow W \uparrow$$

彈簧數為 N 、總能量為 q 的Macrostates狀態的多重度Multiplicity可以此公式計算。

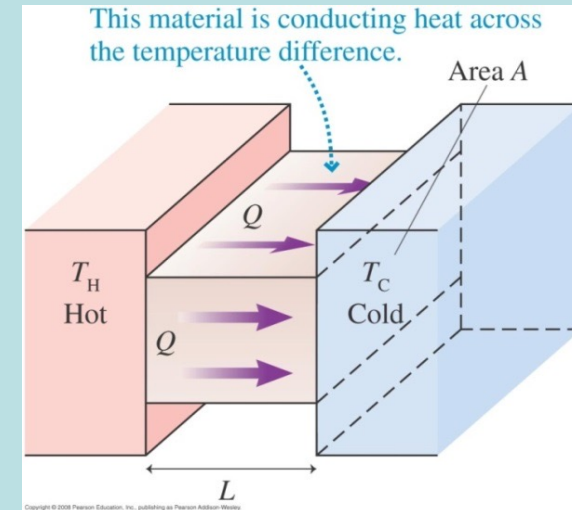
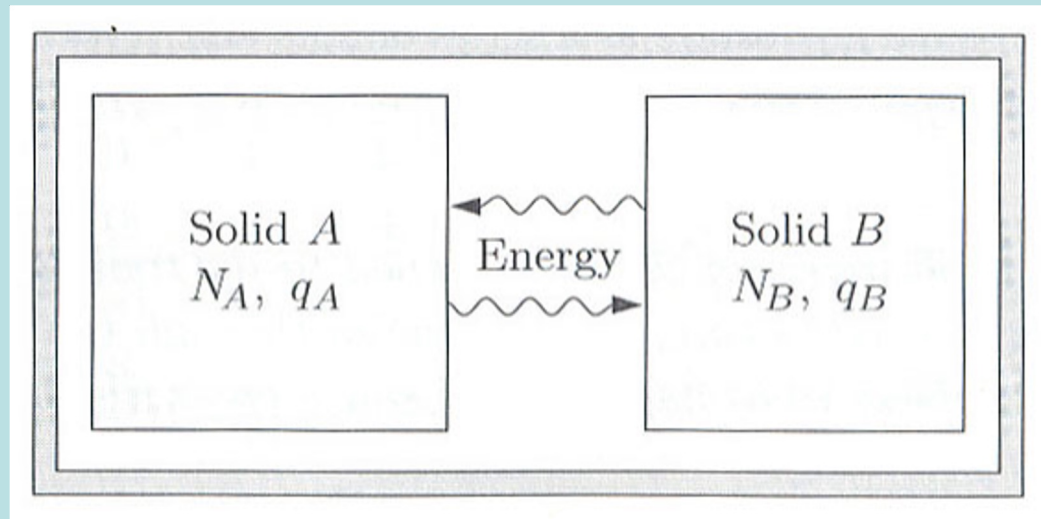
以下為三條量子彈簧 $N = 3$ ，所組成的Einstein Solid。

不同的總球數 q 狀態（因此不同的Macrostate) 的Multiplicity W ：



q_A	W_A
0	1
1	3
2	6
3	10
4	15
5	21
6	28

兩塊 Einstein Solid 組成的系統：



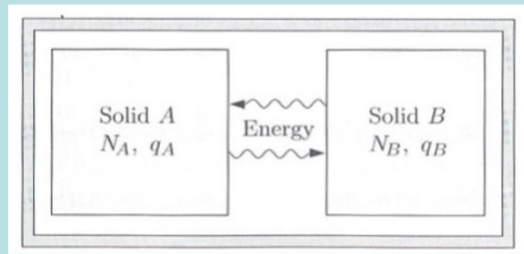
假設兩者形成孤立系統，因此總能量固定： $q_A + q_B = E_{\text{total}}$

$$q_B = E_{\text{total}} - q_A$$

如果知道 q_A ，固體 B 的能量 q_B 就知道了。

因此Macrostate狀態可由 q_A 來標定。

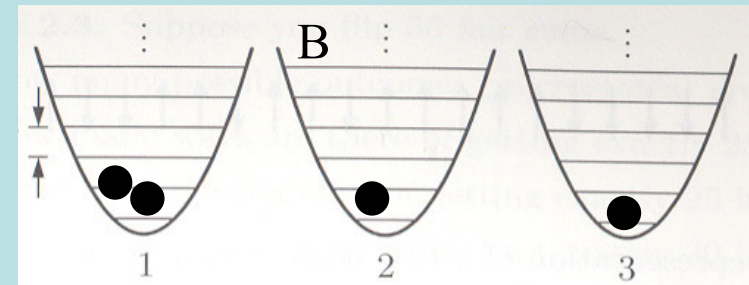
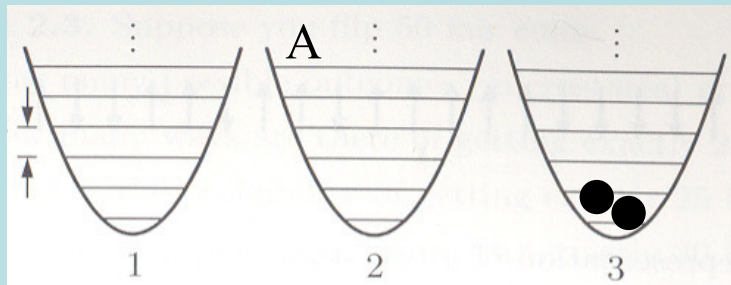
此狀態由固體 A 的 $E_A = q_A$ Macrostate 與固體 B 的 $E_B = q_B$ Macrostate組合而成。



同理，微觀來說，

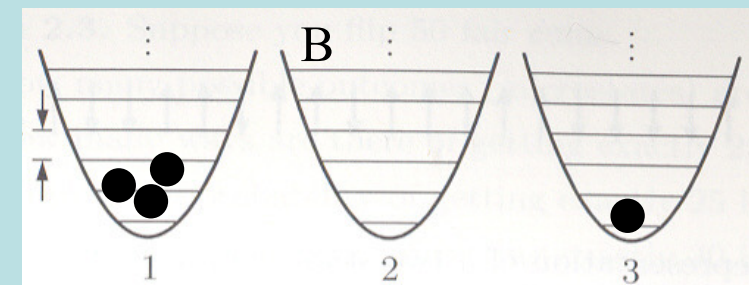
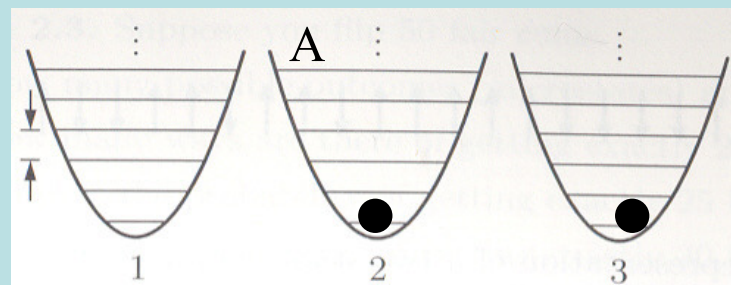
固體A的任一Microstate與固體B的任一Microstate，就組成系統的一個Microstate。

例如下圖就是一個Microstate：(0,0,2) (2,1,1)

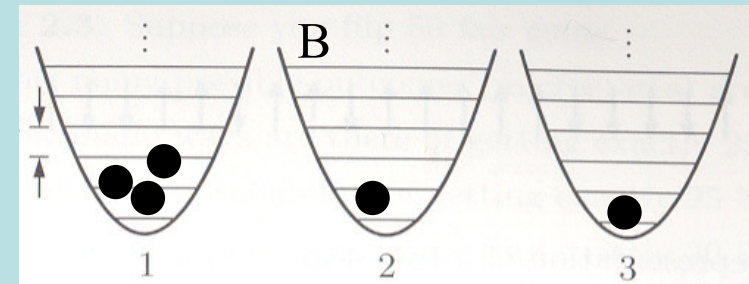
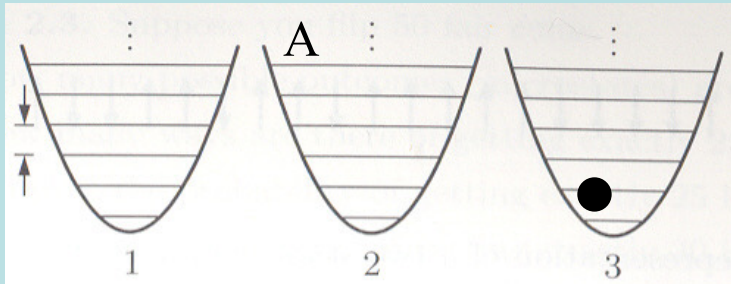


很明顯，系統的一個Macrostate也對應許多個Microstate。

例如下圖這個Microstate(0,1,1) (3,0,1)與上圖對應同一個Macrostate狀態。



因為兩者的 q_A 都是2，巨觀無法分辨兩者差異。



很明顯的，系統的Microstate總數，

就是固體A的Microstate數目、乘上固體B的Microstate數目。

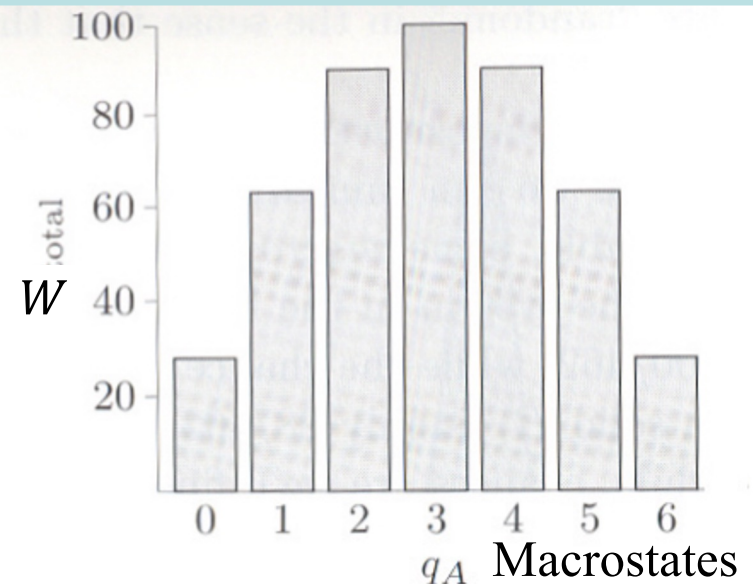
也就是：系統Macrostate的多重度 W 就是兩個固體的多重度 W_A, W_B 的乘積：

$$W = W_A \cdot W_B$$

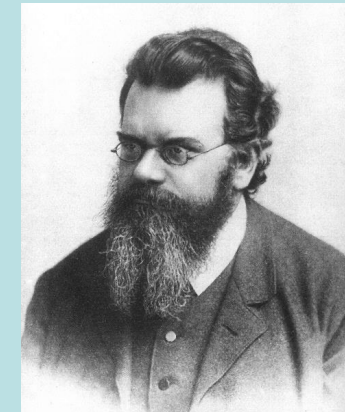
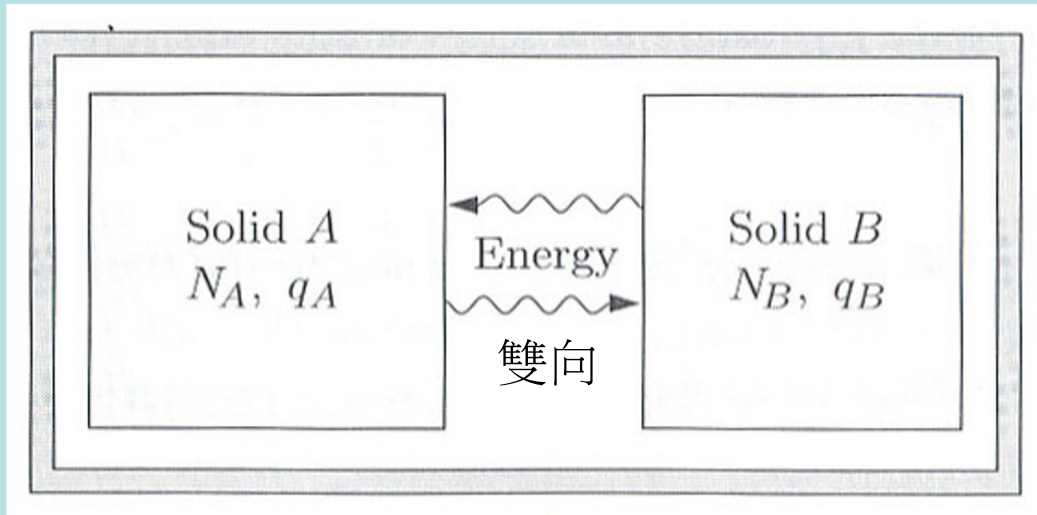
q_A 個球分配到固體A的狀態數，乘上剩餘的球分配到固體B的狀態數，即總多重度！

q_A	W_A	q_B	W_B	$W = W_A \cdot W_B$
0	1	6	28	28
1	3	5	21	63
2	6	4	15	90
3	10	3	10	100
4	15	2	6	90
5	21	1	3	63
6	28	0	1	28
				$462 = \binom{6+6-1}{6}$

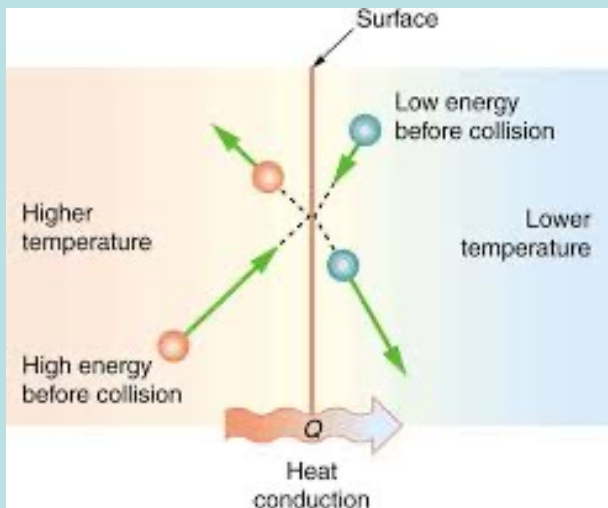
$q_B = E_{\text{total}} - q_A$



會數系統的多重度了！現在開始正式討論兩塊固體熱量交換的微觀圖像：



統計力學之父Ludwig Boltzmann (1844-1906)



微觀下，粒子任意碰撞，兩個固體可以任意交換能量！能量球可以隨意移動！

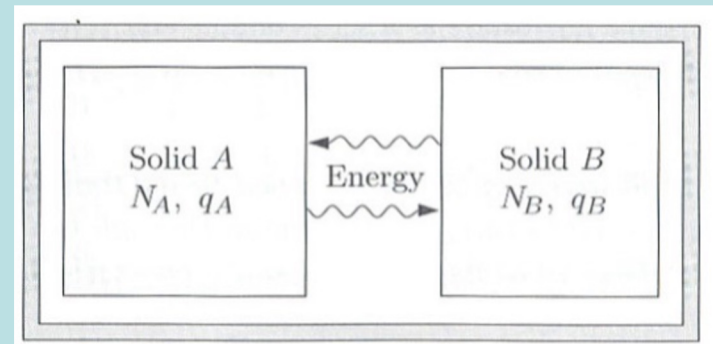
總能量固定下熱平衡的微觀統計描述！Microcanonical Ensemble

Boltzmann 1870's

兩塊固體熱量交換的微觀圖像

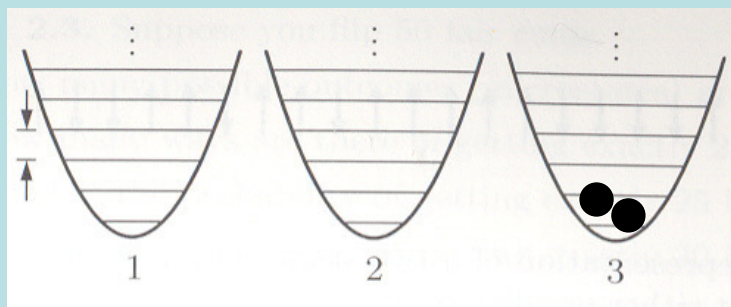
能量球可以隨意移動！

q_A	W_A	q_B	W_B
0	1	6	28
1	3	5	21
2	6	4	15
3	10	3	10
4	15	2	6
5	21	1	3
6	28	0	1

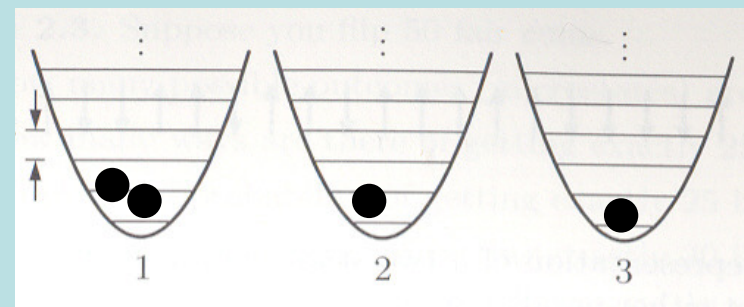


微觀改變，巨觀下不變。

Macrostate不變。



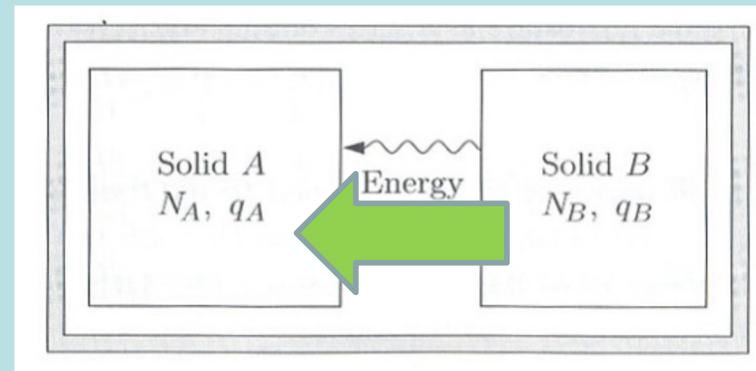
A



B

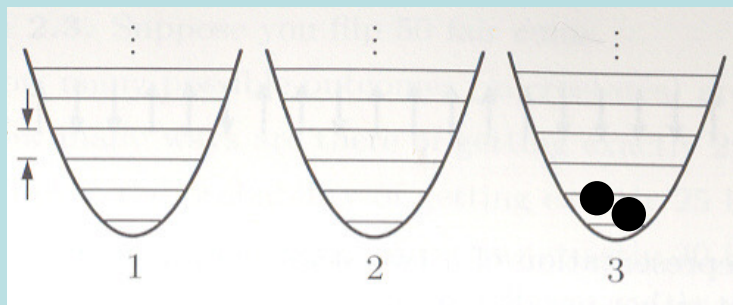
能量球隨意移動！

q_A	W_A	q_B	W_B
0	1	6	28
1	3	5	21
2	6	4	15
3	10	3	10
4	15	2	6
5	21	1	3
6	28	0	1

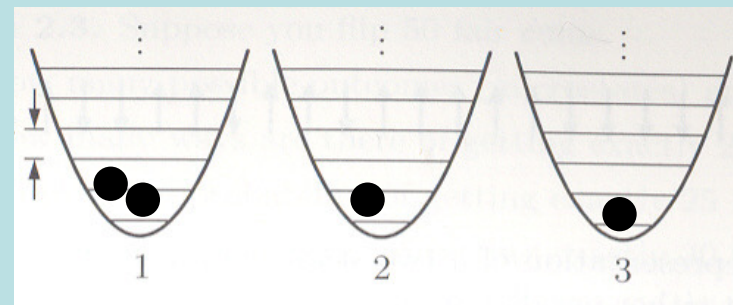


微觀改變，巨觀下亦改變。

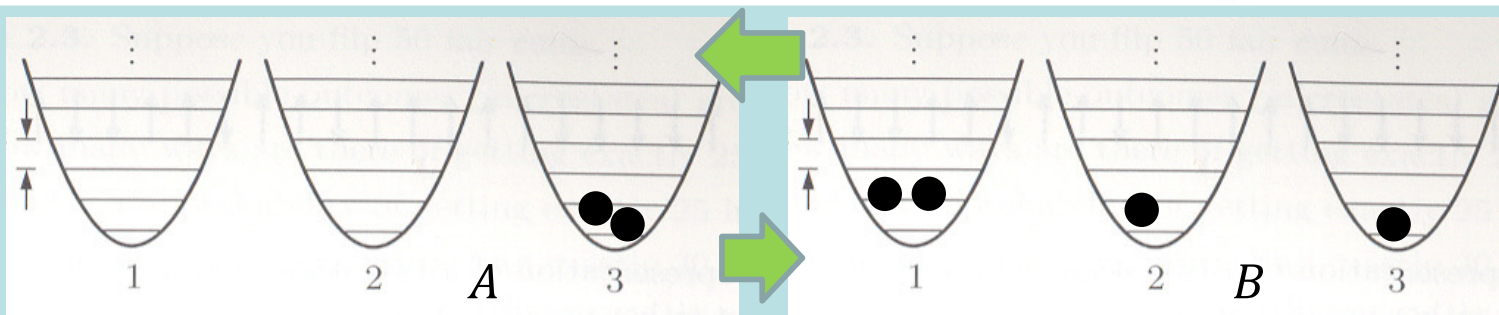
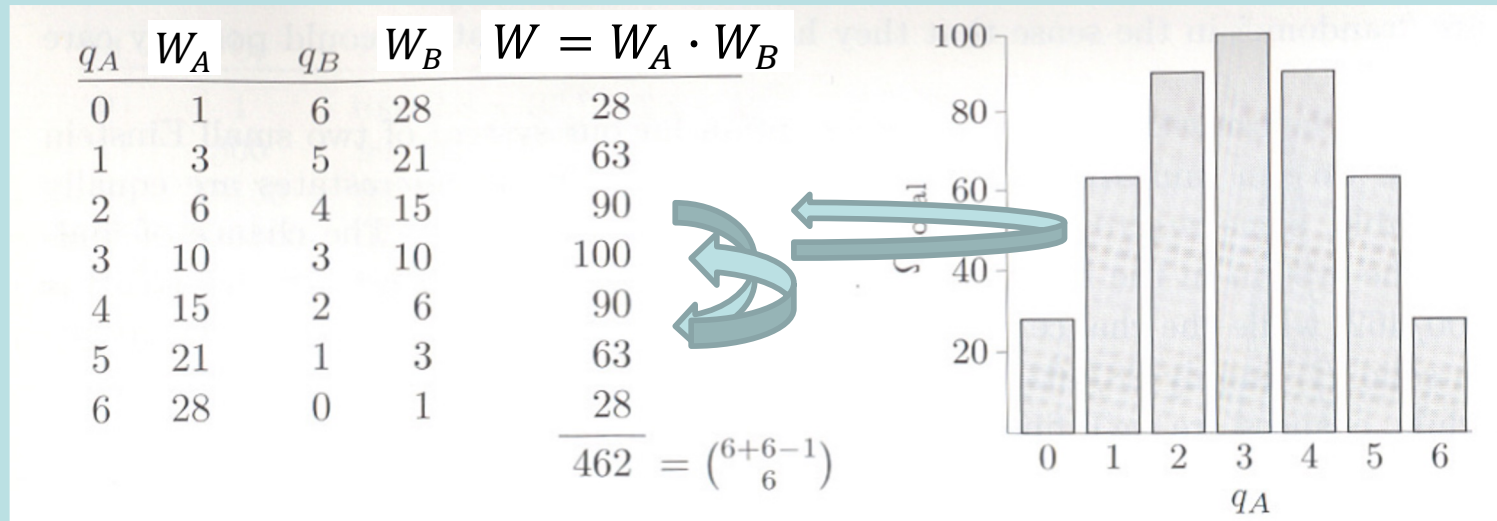
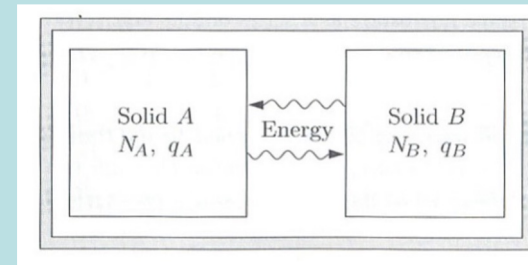
Macrostate改變。



A

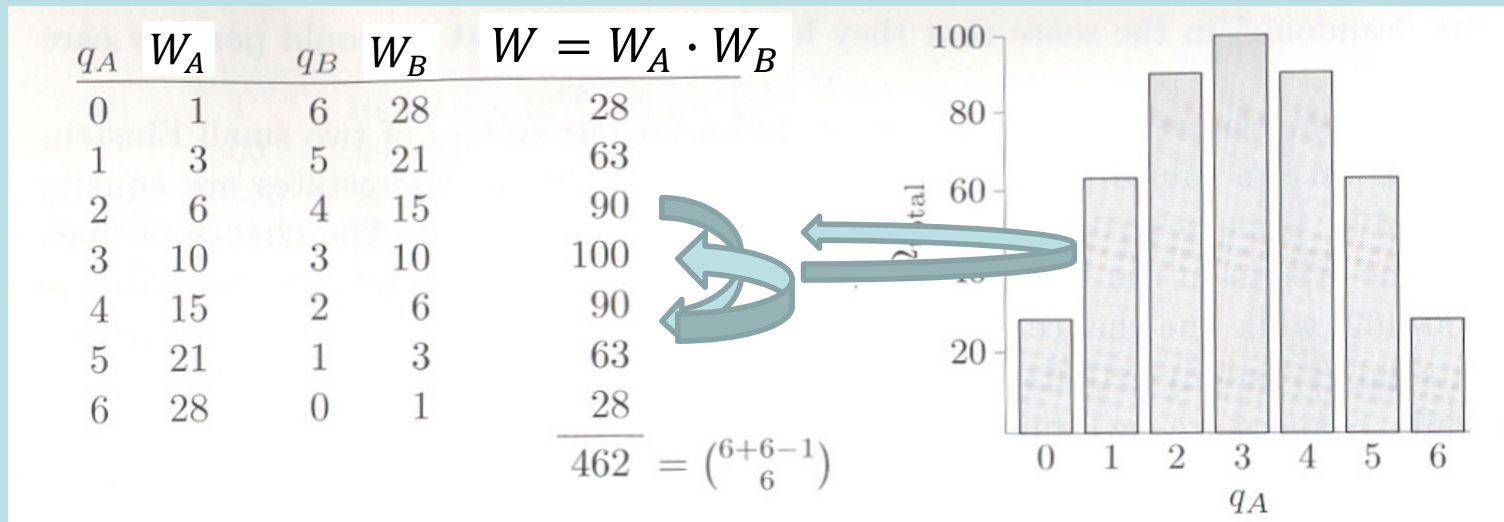


B



能量的交換沒有阻礙，因此非常頻繁而快速，而且無法控制！

微觀狀態在 Microstates 之間也會任意變換，足夠頻繁快速而毫無規則。



微觀狀態在 Microstates 之間任意變換，足夠頻繁快速而毫無規則。

合理的基本假設：

所有通過交互作用，可以發生的 Microstate 都一樣可能出現。

如果經過時間夠長後，所有的 Microstates 都會發生一次。

以一段長時間平均來看，此系統處於某一特定 Macrostate 的機率應該正比於該 Macrostate 的 W 。

$$P(\text{macrostate}) \propto W(\text{macrostate})$$

統計力學（熱學的微觀學說）的基本假設！

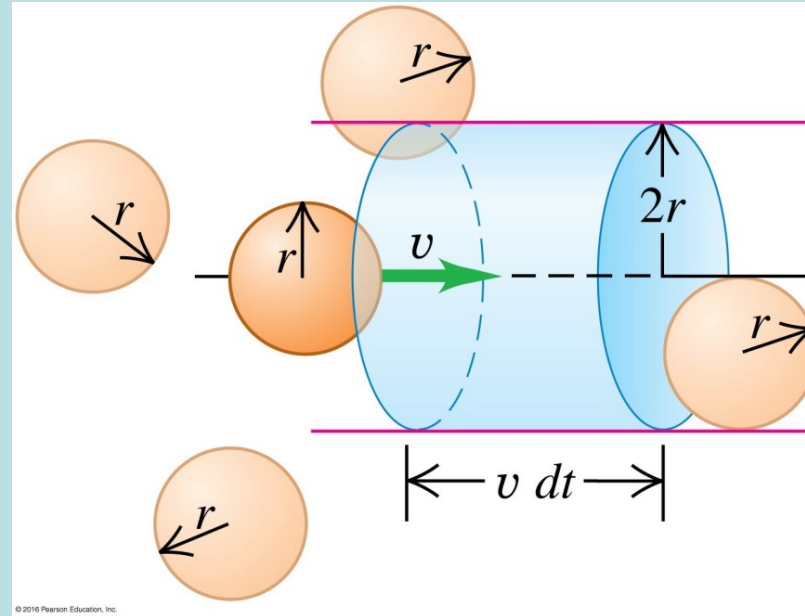
Mean Free Path λ : 兩次碰撞之間的平均距離

$$\lambda \sim \frac{V}{N} \frac{1}{4\pi r^2}$$

At STP

$$\frac{V}{N} = \frac{kT}{P} \sim 4 \times 10^{-26} \text{m}^3$$

$$r \sim 1.5 \text{\AA} \sim 1.5 \times 10^{-10} \text{m}$$



$\lambda \sim 1.5 \times 10^{-7} \text{m}$ 約四十倍氣體中原子的平均距離。

Relaxation time：兩次撞擊之間的平均時間

$$\tau \sim \frac{\lambda}{v_{\text{rms}}} \sim \frac{1.5 \times 10^{-7}}{500 \text{m/s}} \sim 3 \times 10^{-10} \text{s}$$

日常世界的時間，對分子的微觀來說已經是長時間了。

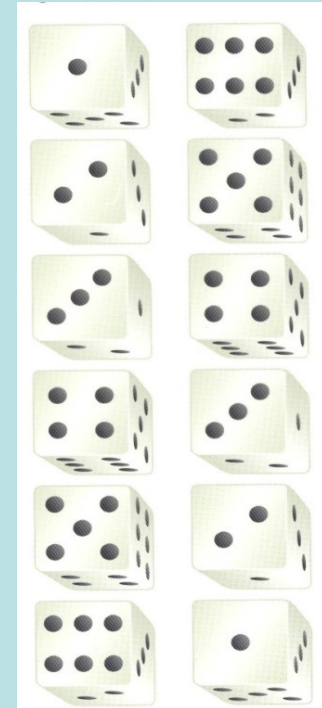
Macrostate

W

Microstate

7 點

$$W = 6$$



2 點

$$W = 1$$

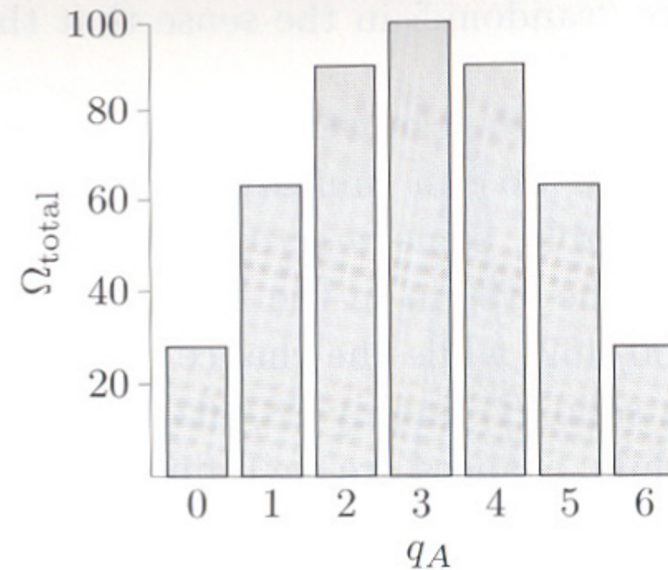


這與擲骰子的情況完全一樣。

每一個 **Microstate** 出現的機率應該相等。

每一個 **Macrostate** 出現的機會與所對應到的 W 成正比。

q_A	W_A	q_B	W_B	$W = W_A \cdot W_B$
0	1	6	28	28
1	3	5	21	63
2	6	4	15	90
3	10	3	10	100
4	15	2	6	90
5	21	1	3	63
6	28	0	1	28
				$\overline{462} = \binom{6+6-1}{6}$



$$P(\text{macrostate}) \propto W(\text{macrostate})$$

那麼，發現固體在 $q_A = 3$ 的Macrostate的機會是發現它在 $q_A = 0$ 的約3倍。

性質大小一樣的固體A與固體B會傾向均分它們的能量。

這的確就是巨觀兩塊一樣的固體達到熱平衡時的狀態。

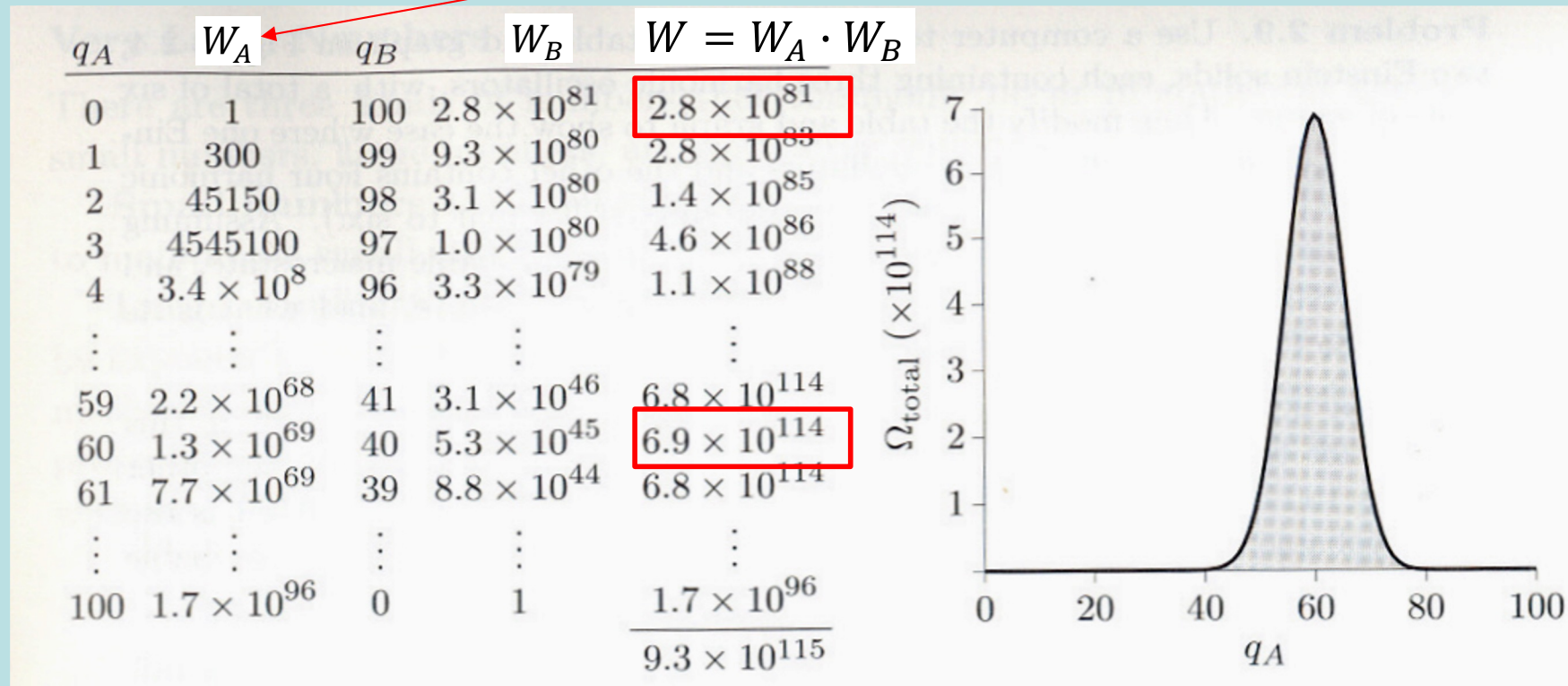
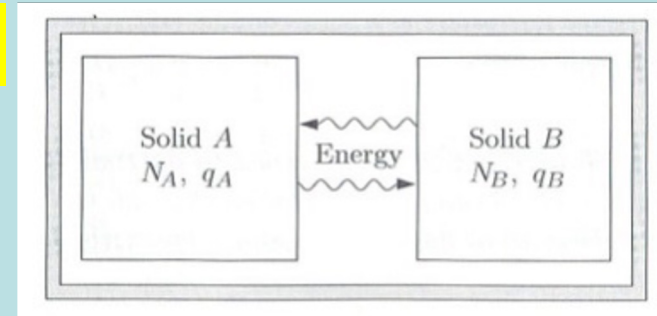
但變化不會停在 $q_A = 3$ 的這一個Macrostate，巨觀下，依舊在各個狀態不斷變化，這好像不是我們觀察到的所謂熱平衡狀態！

但如果增加彈簧的數目：

$$N_A = 300, \quad N_B = 200 \quad E_{\text{total}} = 100$$

$$P(\text{macrostate}) \propto W(\text{macrostate})$$

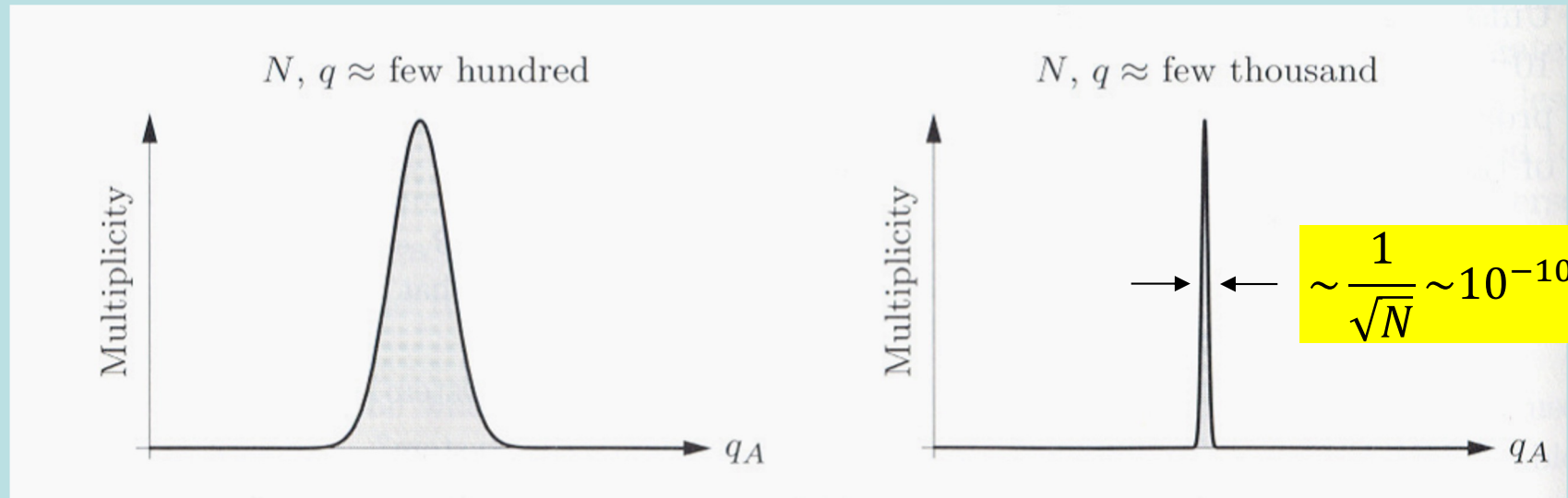
$$W(N, q) = \binom{q + N - 1}{q} = \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!}$$



發現固體在 $q_A = 60$ 的狀態的機會是發現它在 $q_A = 0$ 的狀態的機會的 10^{33} 倍！

固體留在 $q_A = 60$ 的狀態的時間是它在 $q_A = 0$ 的狀態的時間的 10^{33} 倍！

固體一旦到達 $q_A = 60$ 時，它就陷在那裏無法離開了，這不就是平衡狀態嗎？



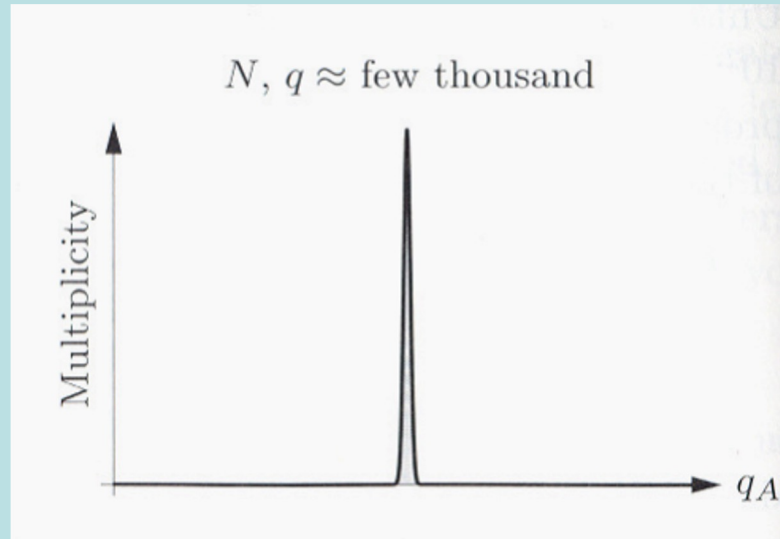
當量子彈簧的數目非常龐大時，各個 Macrostate 的 W 差距變得非常懸殊。

W 將非常懸殊地而狹窄地集中於單一個 Macrostate。

因此，既然各個 Macrostate 出現的機率與它的 W 成正比，

經過一段時間後，巨觀而言，系統將變化演進到 Multiplicity W 最大的那一個 Macrostate (稱為 Most Probable State)，而且留在那裏。

其他態的出現機率將遙遙落後。



系統演化到 Most Probable State 後，系統將留在這一個 Macrostate，而被它所對應眾多的 Microstate 牽絆而無法離開它。

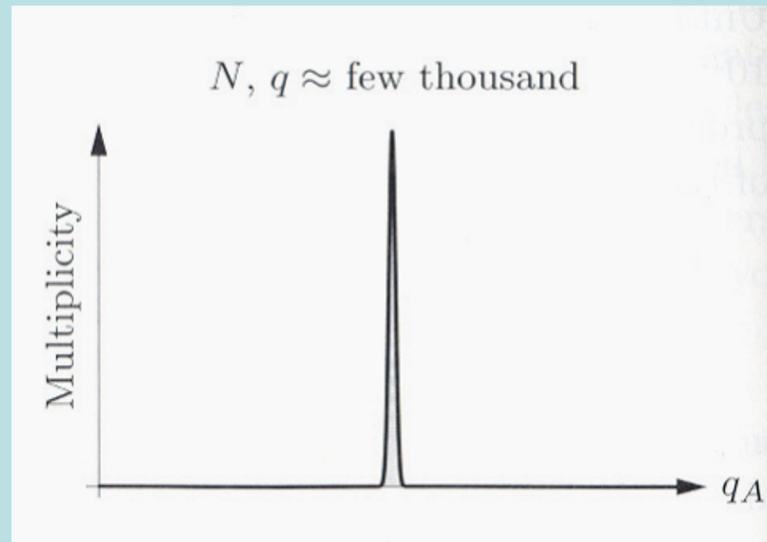
微觀來說，系統仍然不斷在 Most Probable State 的眾多 Microstates 之間一直變化，但因 Microstates 數目太大，就一直無法離開這個 Most Probable State。於是系統達到平衡。

Most Probable State 猶如一個陷阱，進得去，出不來！

這正是熱交互作用達到平衡的過程，最後所到達的 Most Probable State，即是熱平衡態。此平衡態對應最大的多重度。

這個模擬有兩個重要結論：

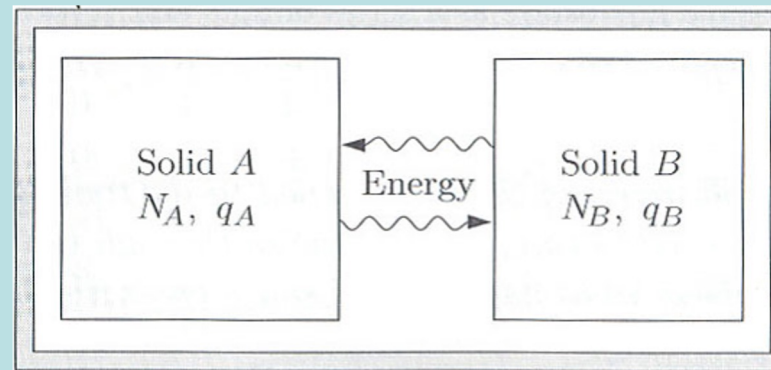
第一：



The Most Probable State 的條件就是多重度最大值處！

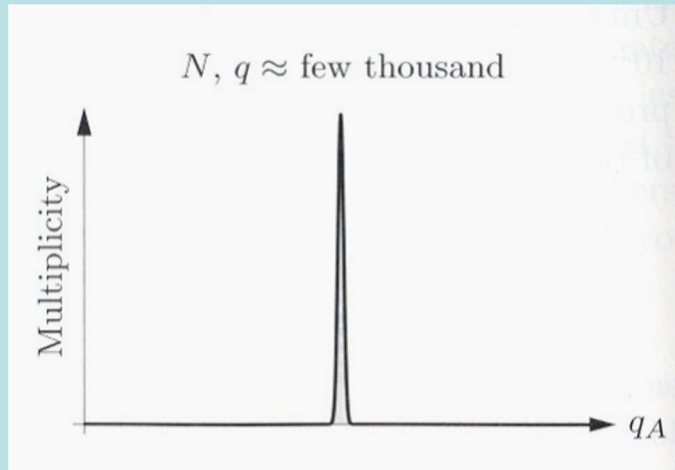
這個態即是熱平衡態。

巨觀的熱量流動

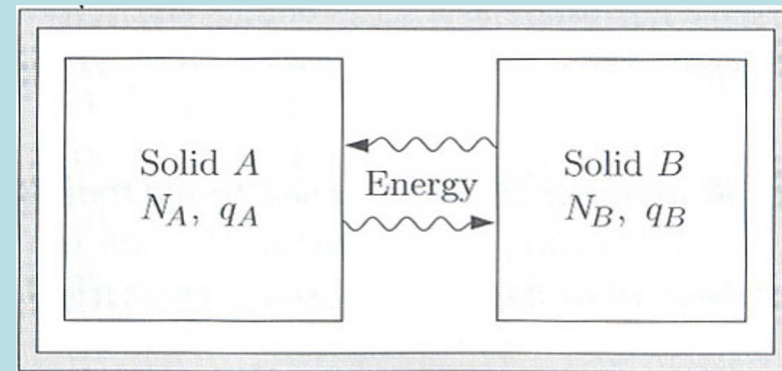


熱平衡處，總熵為最大值

微觀



巨觀



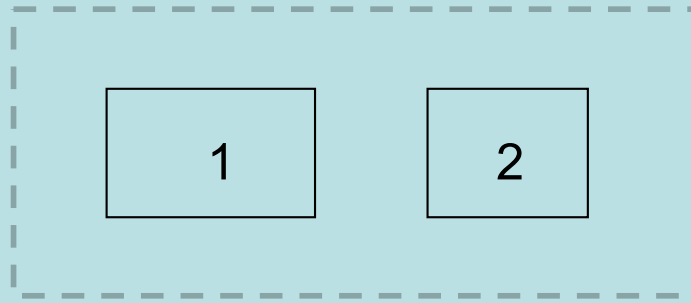
熱平衡的條件就是多重度 W 是最大值！

平衡處，熵 S 為最大值！

$$W \leftrightarrow S$$

一個狀態的巨觀的熵與它的微觀多重度 W ，應該是直接相關。

但兩者是成正比嗎？



$$\Delta S \equiv \frac{Q}{T} = \frac{Q_1 + Q_2}{T} = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

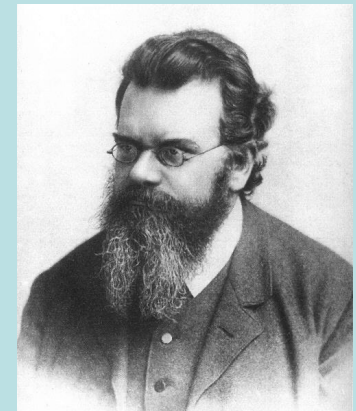
如果考慮一個系統由兩個子系統組成，則總熵等於個別熵的**和**： $S = S_1 + S_2$

根據機率論，總 Multiplicity 則是個別 Multiplicity 的**乘積**： $W = W_1 \cdot W_2$

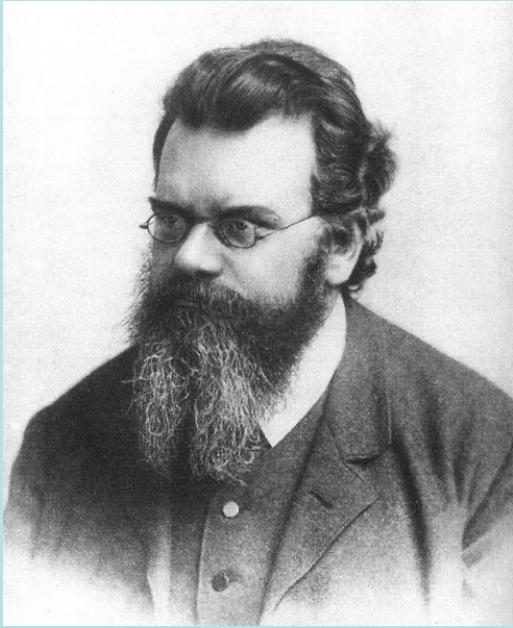
因此最自然的假設是熵為 Multiplicity W 的對數：

$$S = k \ln W$$

k 是一個常數，稱為 Boltzmann 常數。 $\sim R/N_A$ 。



統計力學之父 Ludwig Boltzmann (1844-1906)



Ludwig Boltzmann
(1844-1906) 奧地利

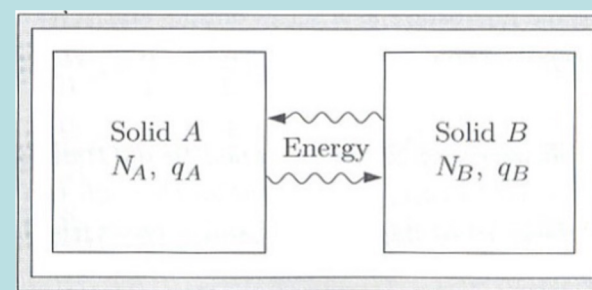
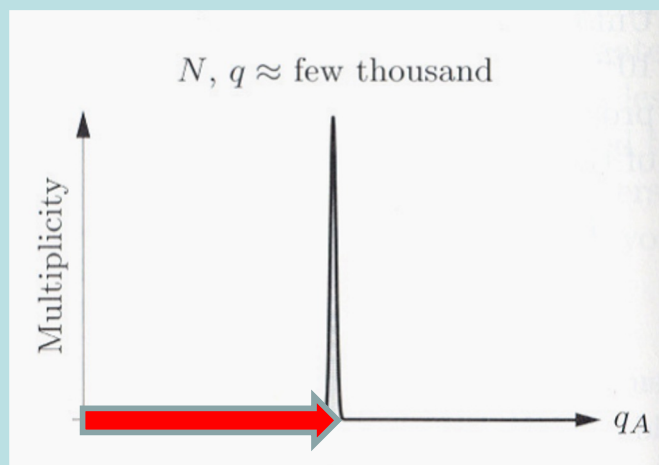
A handwritten signature of Ludwig Boltzmann in cursive script.

$$S = k \ln W$$

一個巨觀狀態的熵是多樣性的度量。

而多樣性就是度量這個Macrostate對應多少Microstate，可供微觀變化。

兩塊固體接觸，熱量由高溫流向低溫的過程可以描述如下：



由 $q_A = 0$ 的狀態開始，能量的交換會自發地到達 Most Probable State，此平衡態對應最大多重度 W ，在無人干預的自發過程， W 顯然是增加的。

孤立系統的熱過程自然地自發地會傾向增加多重度（不減少），

$$W \leftrightarrow S$$

這解釋了熱力學第二定律，熱作用傾向熵的增加，

熵的增加即機率增加，在機率的趨勢帶動下，此過程是不可逆的。

Macrostate

Multiplicity

Microstate

7 點

$$W = 6$$



2 點

$$W = 1$$

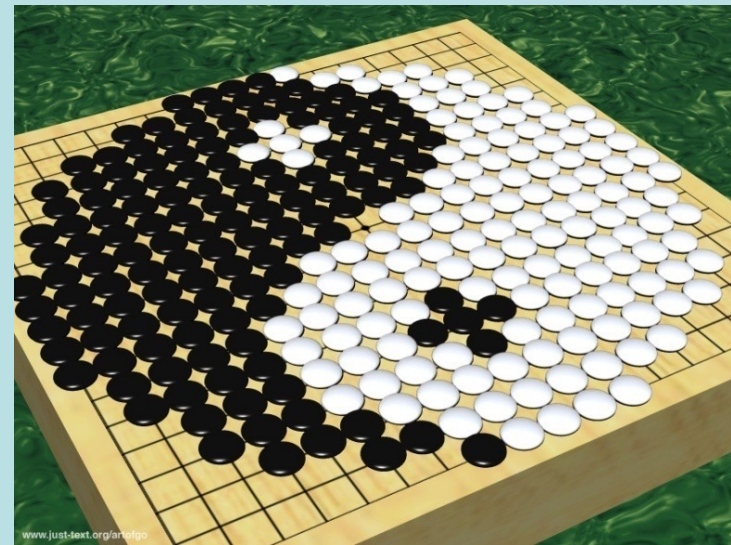
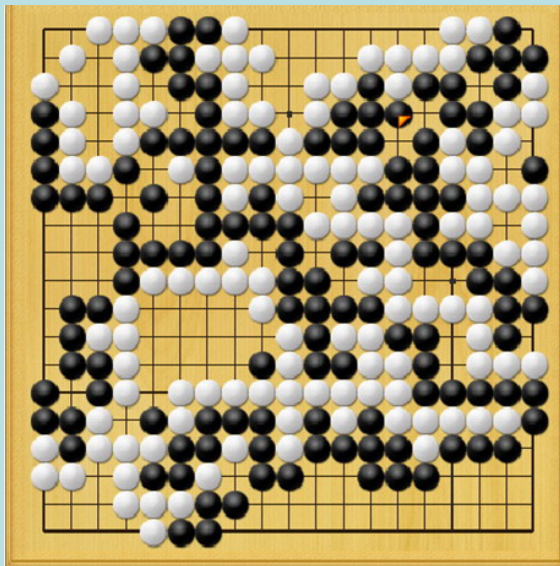


一個多重度越大的 Macrostate 有越多的 Microstates 可供變換，
自由度越大，亂度越大，在這個意義上，多重度及熵就是狀態的亂度的度量！

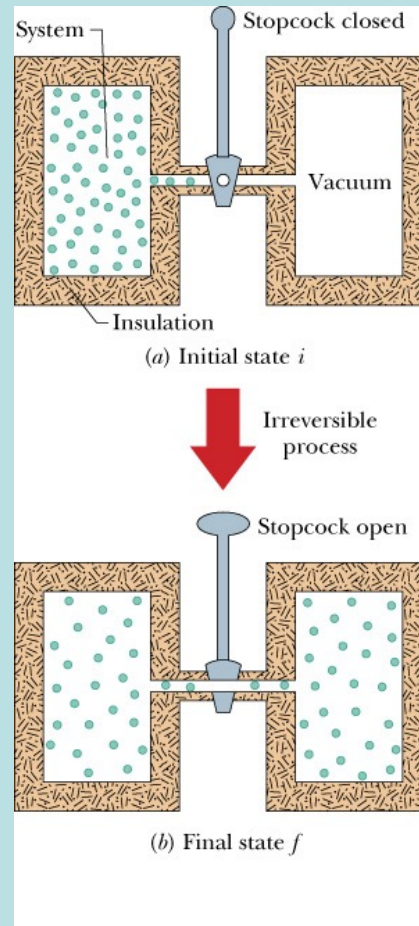
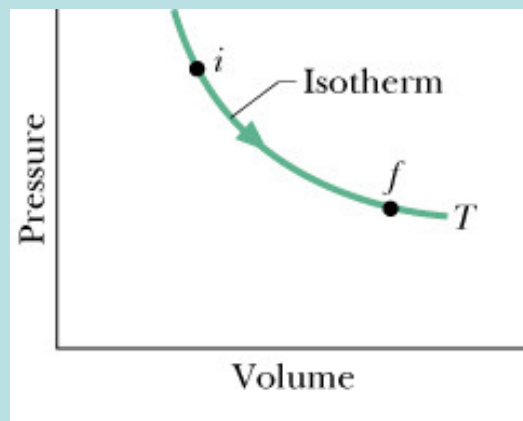
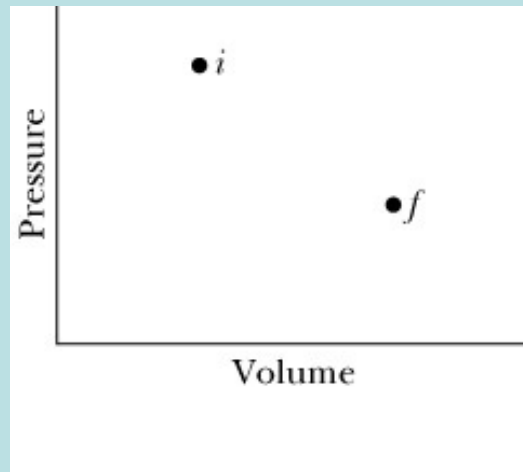


熵的增加即是亂度的增加

在自發的情況下，亂度只能增加！



自由擴散



$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) > 0$$

因此自由擴散會自發發生，且不可逆。

自由擴散前後狀態位於同一等溫線上

前後熵差即可透過想像的等溫可逆過程所計算出來。

$$S = k \ln W$$

利用新公式計算理想氣體的熵隨體積的變化（定內能）

體積為 V 的氣體，微觀來看，每一個氣體分子可以位於 V 中的任一個地方

將空間切為體積為 a 的立方塊，則一個氣體分子在空間中可選擇的狀態數為

$$W_{1V} = \frac{V}{a}$$

那麼 N 個分子的總 Multiplicity

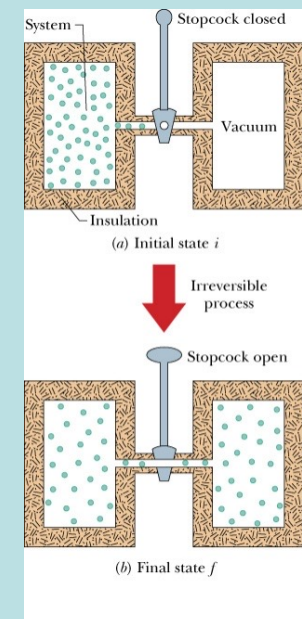
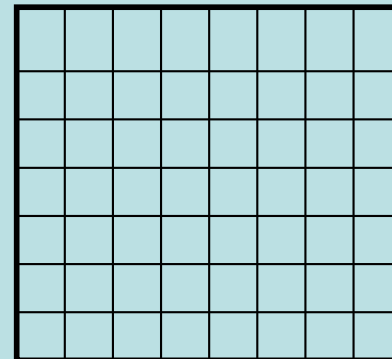
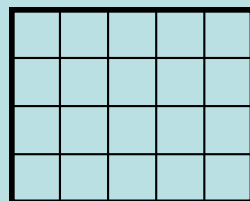
$$W_V = W_{1V}^N = \left(\frac{V}{a}\right)^N$$

$$S = k \ln W_V = k \ln \left(\frac{V}{a}\right)^N = Nk(\ln V - \ln a)$$

$$\Delta S = Nk \ln V_f - Nk \ln V_i = Nk \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

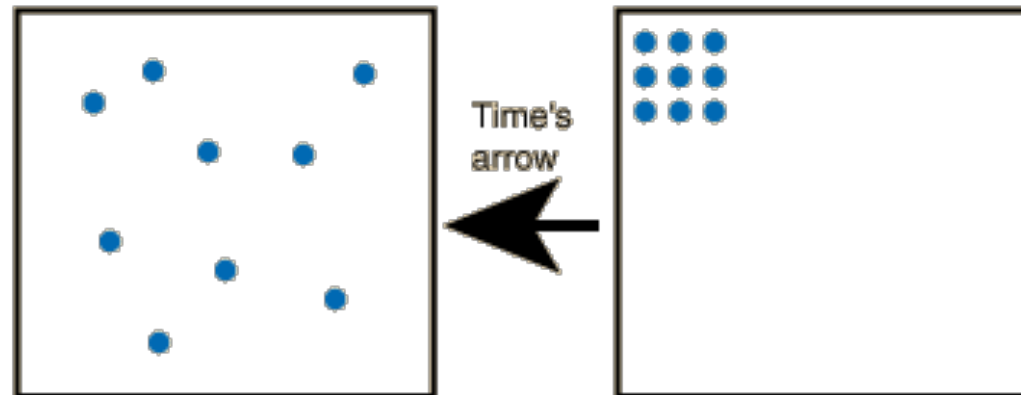
與 a 無關

這正是理想氣體定溫時的熵變

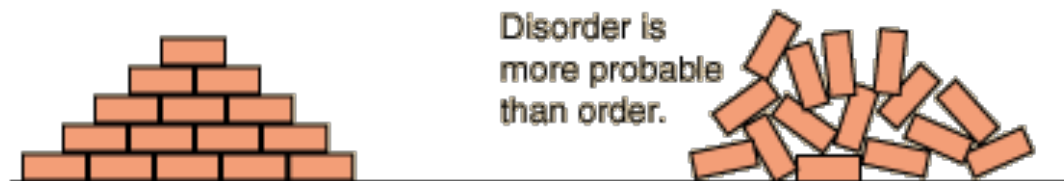


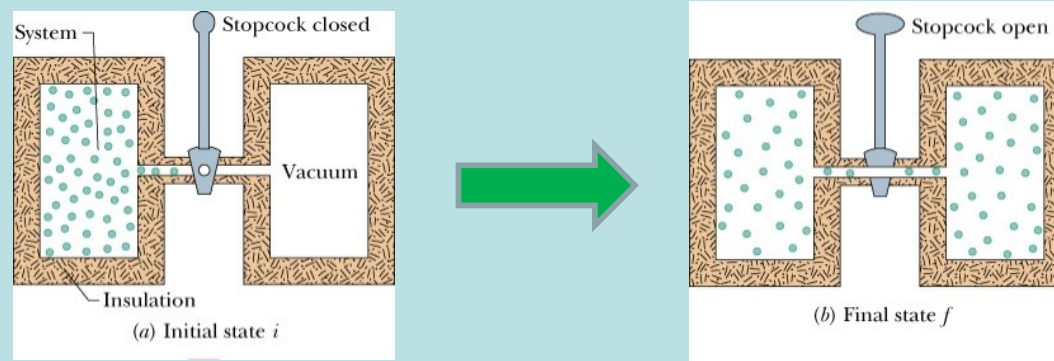
Entropy as disorder

If the particles represent gas molecules at normal temperatures inside a closed container, which of the illustrated configurations came first?

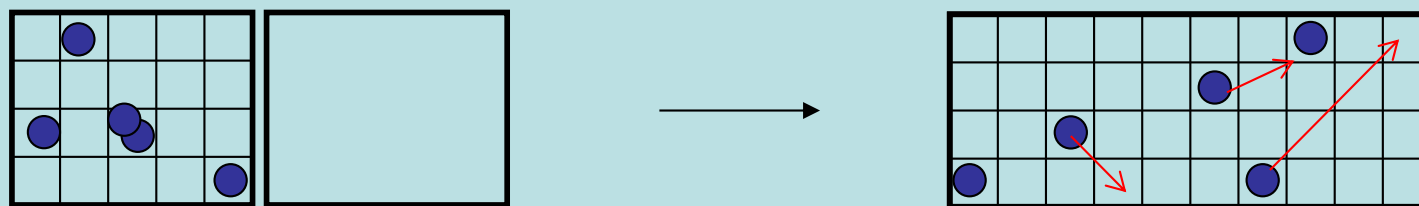


If you tossed bricks off a truck, which kind of pile of bricks would you more likely produce?





而自發變化後的平衡態，多重度一定是遠多於變化前的平衡態。



由多重度極大的平衡態回到初始的多樣性較小的態不是不可能。

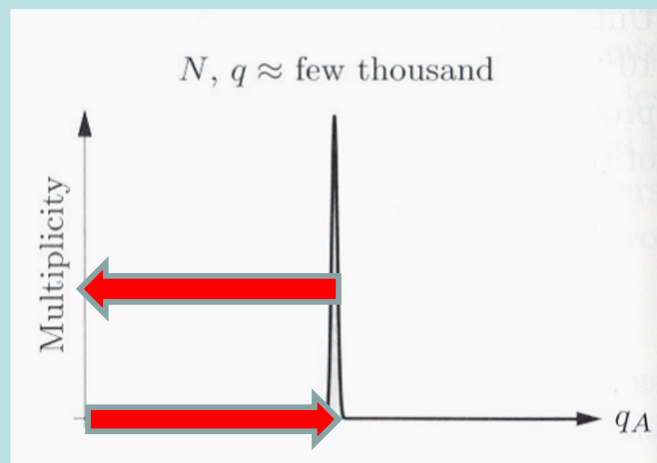
畢竟如果經過時間夠長後，所有的 **Microstates** 都會發生一次。

只是 $P(\text{Macrostate}) \propto \Omega(\text{Macrostate})$ 你能觀察到它發生的機率實在太小。

而且稍縱即逝！

第二個結論： 熱的本質

是甚麼力量推動系統朝向平衡態演化？



推動熱作用的強大力量不是外來的強迫，

熱作用需要的，正是毫無阻礙、自發、隨意、混亂的作用造成能量交換。

這樣隨意作用在大數 N 的情況會產生強大的統計或隨機力量！

因此強迫力是因為系統的自由度數目極度巨大。

極端一點說，熱的本質簡單自然到無需任何解釋。

只是丟銅板、擲骰子的統計結果。

God's design is powerful, certain and elegant.



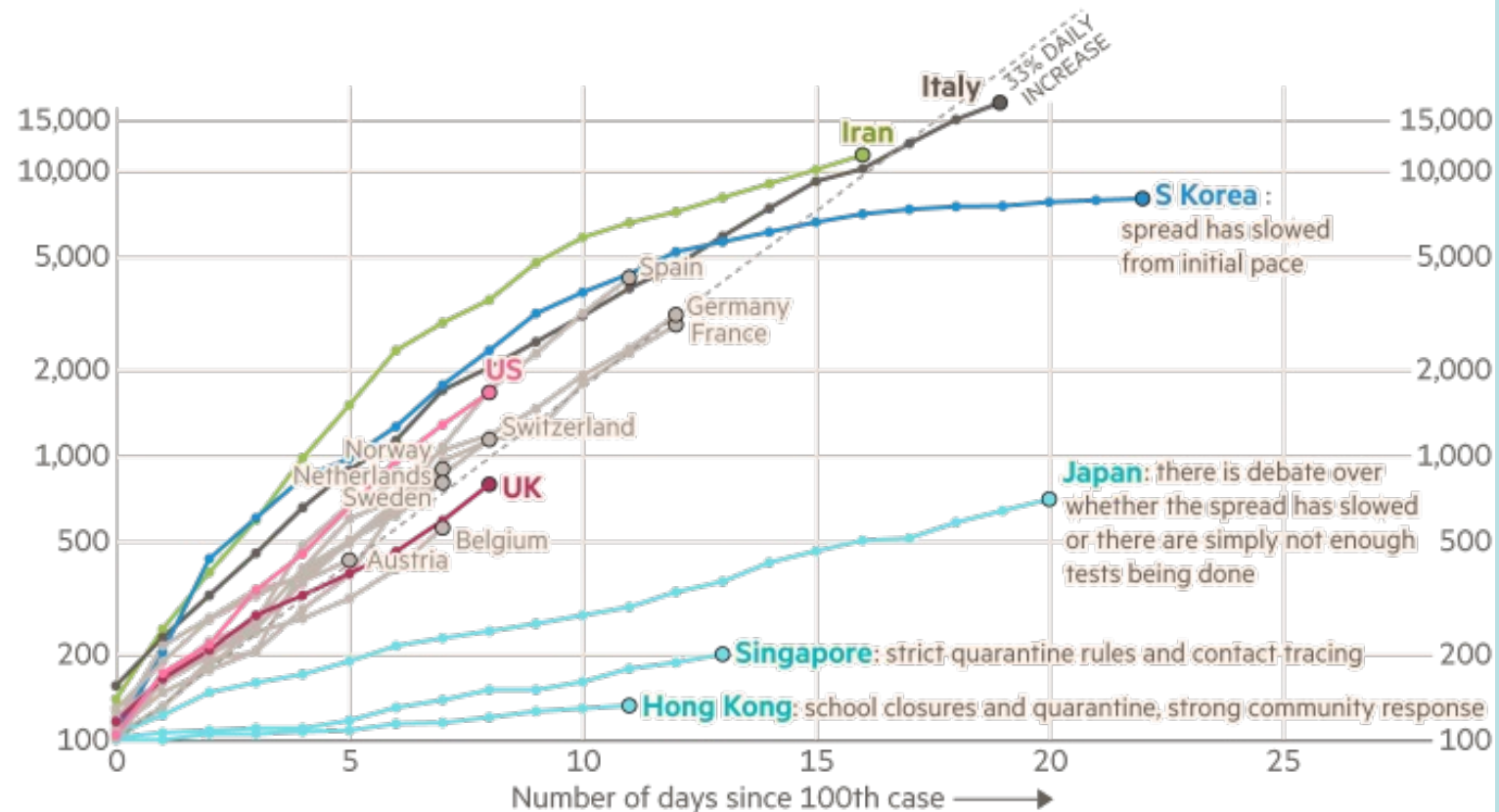
People's power is gigantic, chaotic but orderly

Big number's power is gigantic, chaotic but orderly



Country by country: how coronavirus case trajectories compare

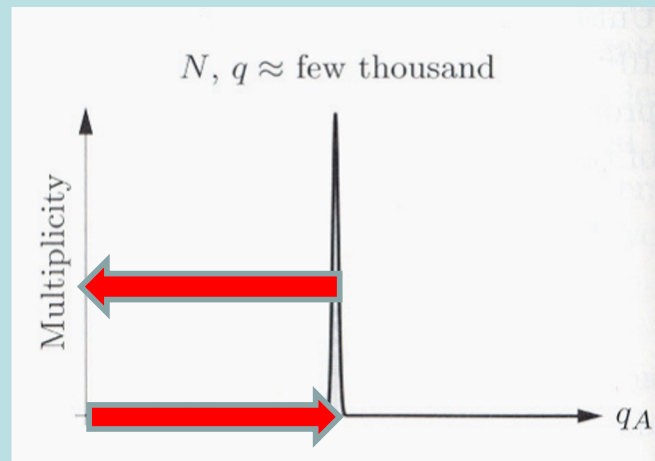
Cumulative number of cases, by number of days since 100th case



FT graphic: John Burn-Murdoch / @burnmurdoch

Sources: FT analysis of Johns Hopkins University, CSSE; FT research. Data updated March 13, 17:21 GMT

© FT



推動熱作用的是大數 N 的統計或隨機力量！自然到無需外力解釋。

但因此，熱物理的定律不是必然的，而只是統計上的極度可能。

由熵（多重度）較大的平衡態回到初始的熵較小的態 $q_A = 0$ 不是不可能。

畢竟如果經過時間夠長後，所有的 **Microstates** 都會發生一次。

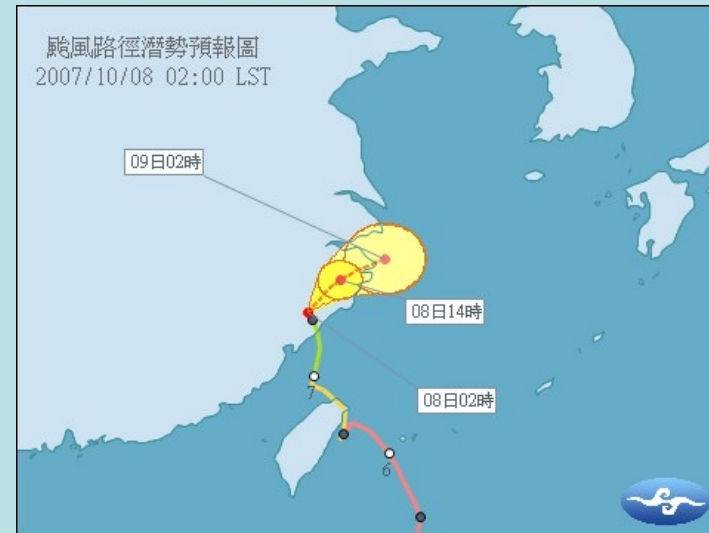
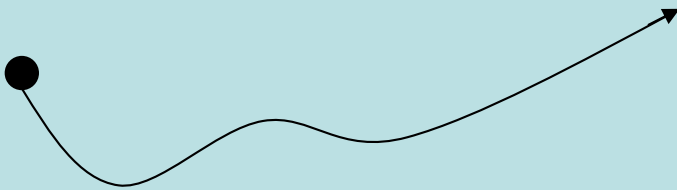
只是 $P(\text{macrostate}) \propto W(\text{macrostate})$

你能觀察到它發生的機率實在太小。

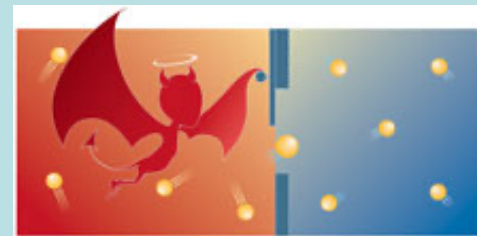
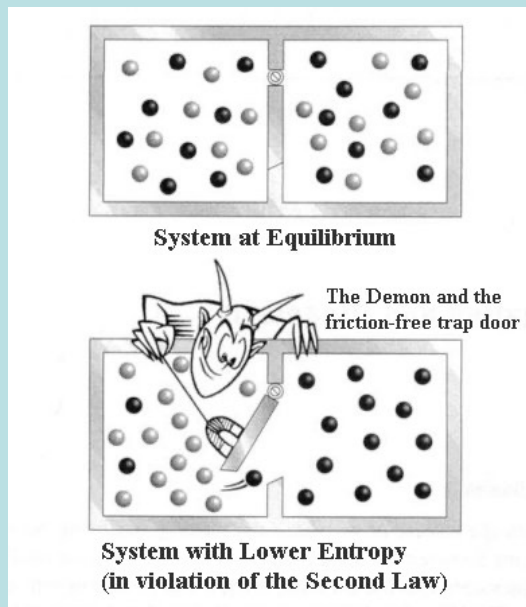
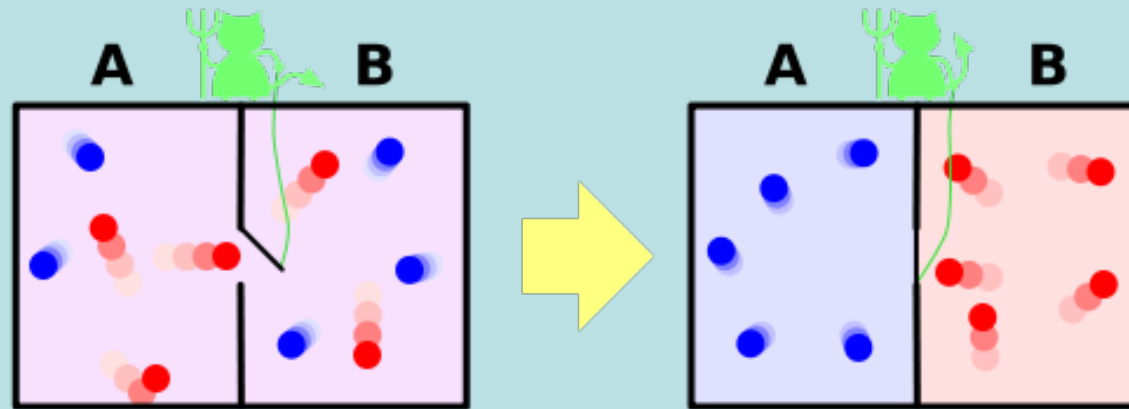
力學的運動方程式對未來的系統的軌跡是完全機械式的確定

牛頓定律給定運動方程式Equation of Motion，加上給定的起使條件(起始位置與速度)，便能決定此系統未來任一時間的狀態！

$$F_x(x, y, z, v_x, v_y, v_z \dots) = m \frac{d^2 x}{dt^2}$$
$$F_y(x, y, z, v_x, v_y, v_z \dots) = m \frac{d^2 y}{dt^2}$$
$$F_z(x, y, z, v_x, v_y, v_z \dots) = m \frac{d^2 z}{dt^2}$$

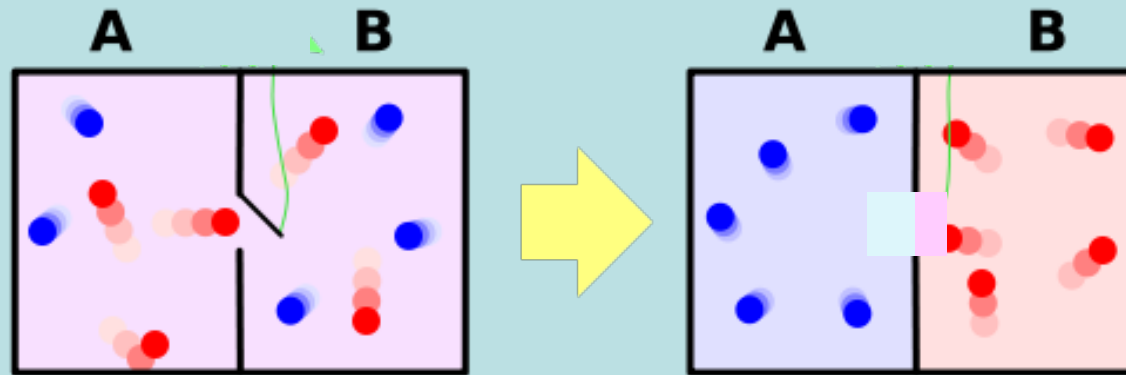


Maxwell's demon



Demon只讓快的分子進到右邊，慢的分子進到左邊，
久而久之，右邊就比左邊愈來愈熱，違反熱力學第二定律。

Maxwell's demon

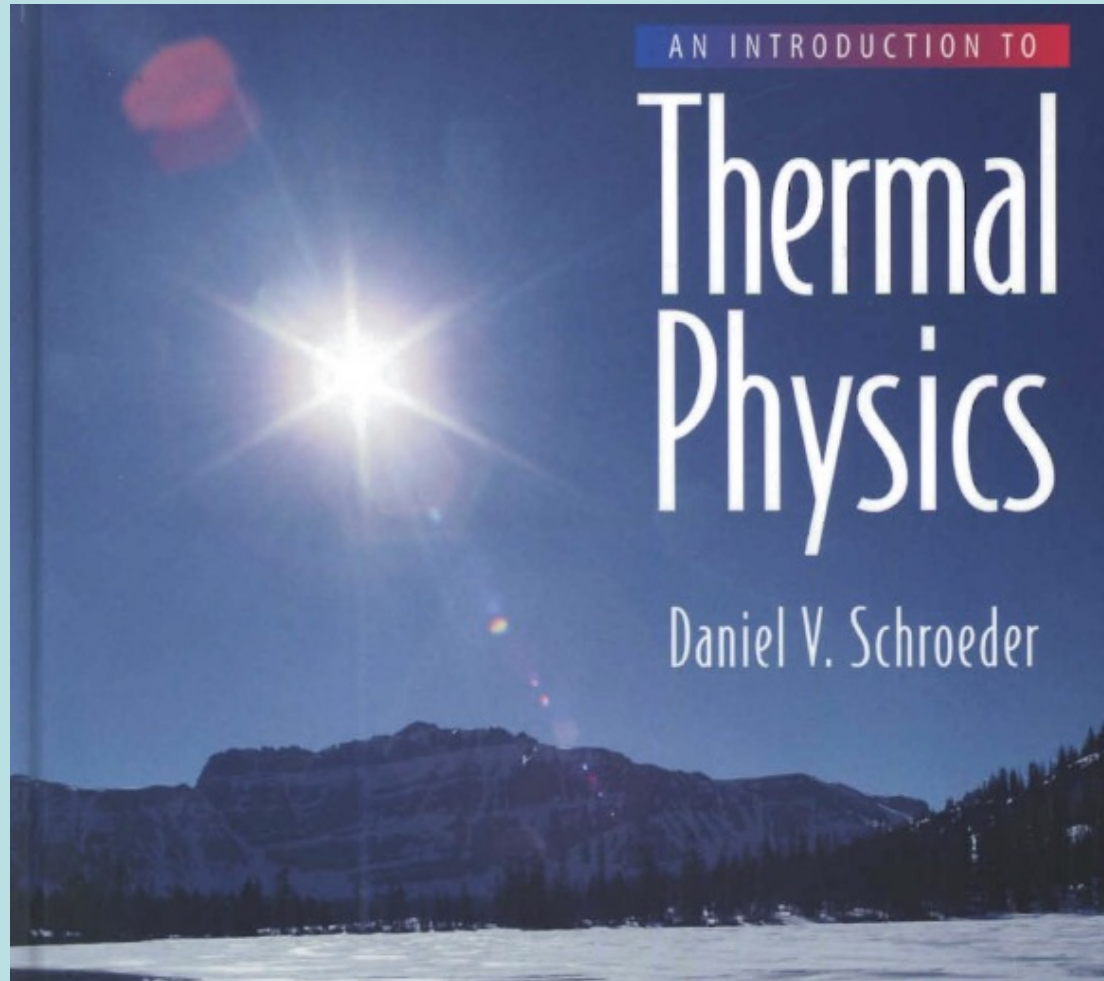


“call him no more a demon but a valve”

如果中間只是一個開口，在氣體分子的混亂運動中，的確有一個可能-----雖然是十分渺茫的可能，上述的情形會發生，此時第二定律將被違反，微觀來說，沒有任何自然定律可以禁止。

熱力學第二定律的違反，只是在統計上實在罕見，
原則上並沒有問題。微觀並沒有絕對的第二定律。

“the second law of thermodynamics has only a **statistical** certainty”
Maxwell 1867

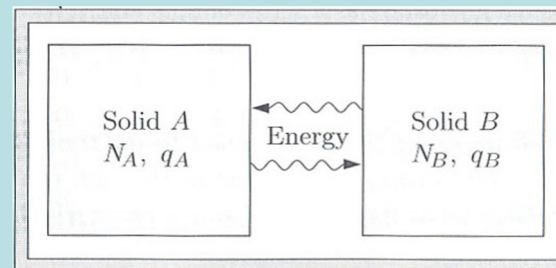


這些討論都可以定量地進行！

$$S = k \ln W$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

微觀的定義與過去巨觀的定義一致嗎？



$$S = k \ln W$$

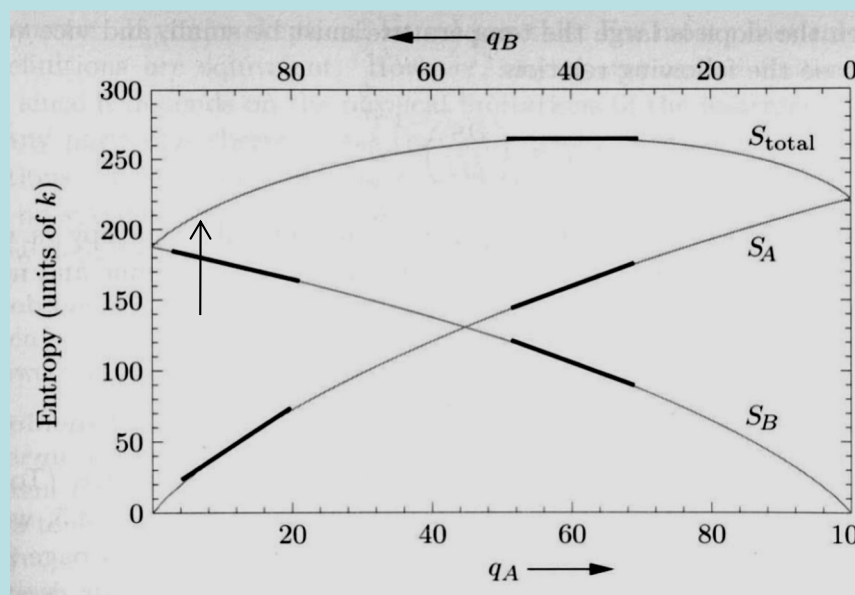
$$W = W_A \cdot W_B$$

W_A 及 S_A 隨 q_A 而增加，但 W_B 及 S_B 隨 q_A 而減少。

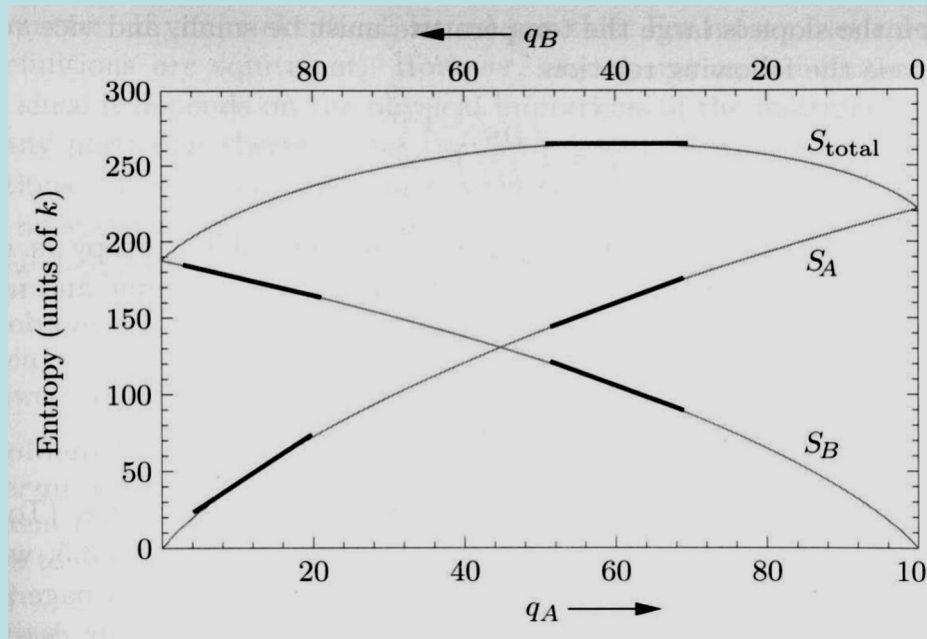
如下圖， W_{total} 及 S_{total} 會隨 q_A 而先增加再減少。

Most Probable State (即平衡態) 即是 W_{total} 及 S_{total} 的最大值處。

也就是 S_{total} 對 q 曲線的斜率為零處！



q_A	Ω_A	S_A/k	q_B	Ω_B	S_B/k	Ω_{total}	S_{total}/k
0	1	0	100	2.8×10^{81}	187.5	2.8×10^{81}	187.5
1	300	5.7	99	9.3×10^{80}	186.4	2.8×10^{83}	192.1
2	45150	10.7	98	3.1×10^{80}	185.3	1.4×10^{85}	196.0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
11	5.3×10^{19}	45.4	89	1.1×10^{76}	175.1	5.9×10^{95}	220.5
12	1.4×10^{21}	48.7	88	3.4×10^{75}	173.9	4.7×10^{96}	222.6
13	3.3×10^{22}	51.9	87	1.0×10^{75}	172.7	3.5×10^{97}	224.6
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
59	2.2×10^{68}	157.4	41	3.1×10^{46}	107.0	6.8×10^{114}	264.4
60	1.3×10^{69}	159.1	40	5.3×10^{45}	105.5	6.9×10^{114}	264.4
61	7.7×10^{69}	160.9	39	8.8×10^{44}	103.5	6.8×10^{114}	264.4
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
100	1.7×10^{96}	221.6	0	1	0	1.7×10^{96}	221.6



平衡條件，熵最大：

也就是 S_{total} 對 q 曲線的斜率為零處！

$$\frac{dS_{\text{total}}}{dq_A} = \frac{dS_A}{dq_A} + \frac{dS_B}{dq_A} = 0$$

$$\frac{dS_A}{dq_A} = -\frac{dS_B}{dq_A} = \frac{dS_B}{dq_B}$$

$$\frac{dS_A}{dq_A} = \frac{dS_B}{dq_B}$$

因此，在平衡處， S_A 對 q_A 曲線的斜率 $\frac{dS_A}{dq_A}$ ，與 S_B 對 q_B 曲線的斜率 $\frac{dS_B}{dq_B}$ 相等！

已知巨觀平衡時兩系統溫度相同： $T_A = T_B$

S 對 q 曲線的斜率與該系統的溫度 T 直接相關！

依單位，定溫度即此斜率的倒數：

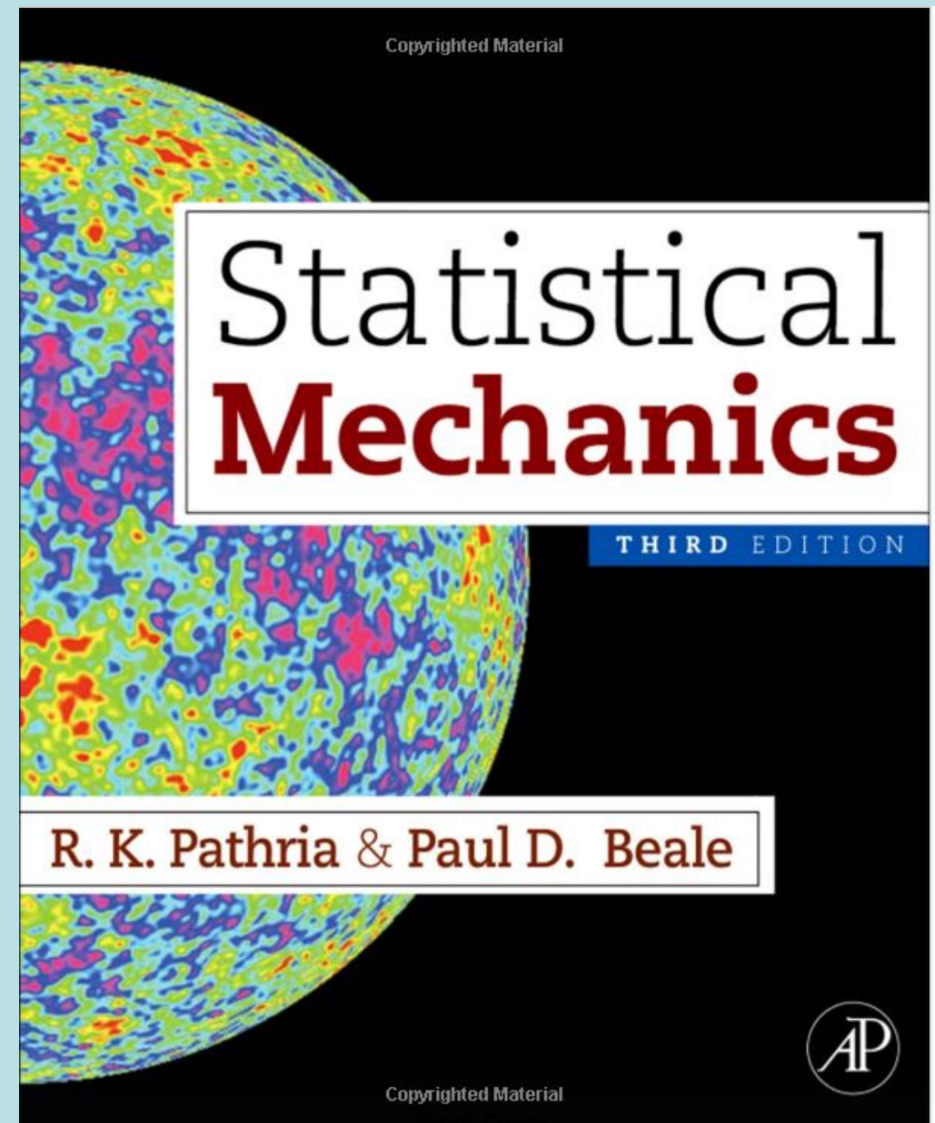
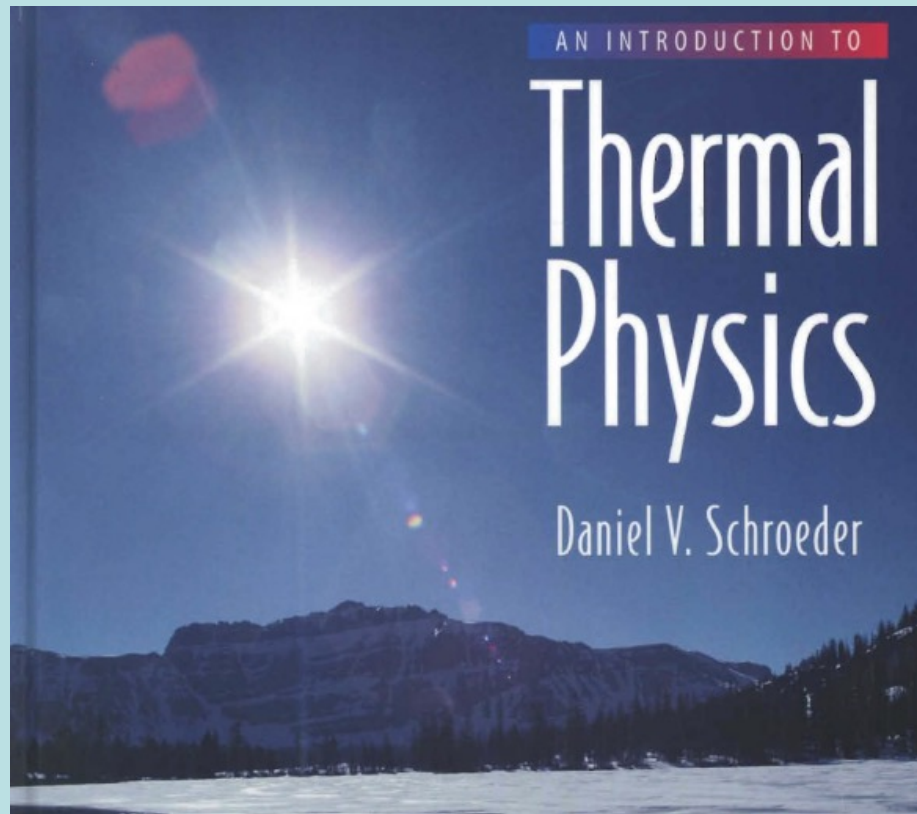
$$\frac{dS}{dE} \equiv \frac{1}{T}$$

$$E \equiv q_A$$

於是溫度可以由熵及能量的關係導出！

$$\Delta S = \frac{\Delta E}{T} = \frac{Q}{T}$$

與過去巨觀的定義完全一致！



$S(E) = k \ln W(E)$ 此式適用於任何、有一個熱座標（例如能量 E ）的系統。

因此如果我們知道一個系統的微觀性質，

由此微觀圖像可以算出 $W(E)$ ，也就得到熵 $S(E)$ 。

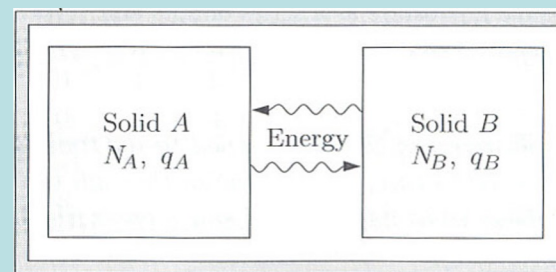
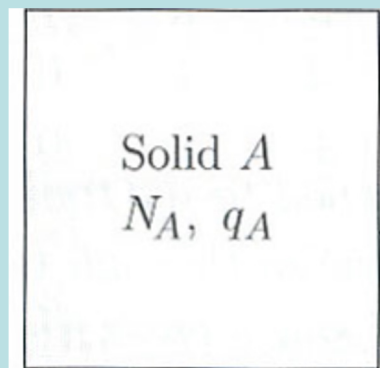
從熵 $S(E)$ 這個函數，所有熱物理學都可以推導出來！！！！

$$\frac{dS}{dE} \equiv \frac{1}{T}$$

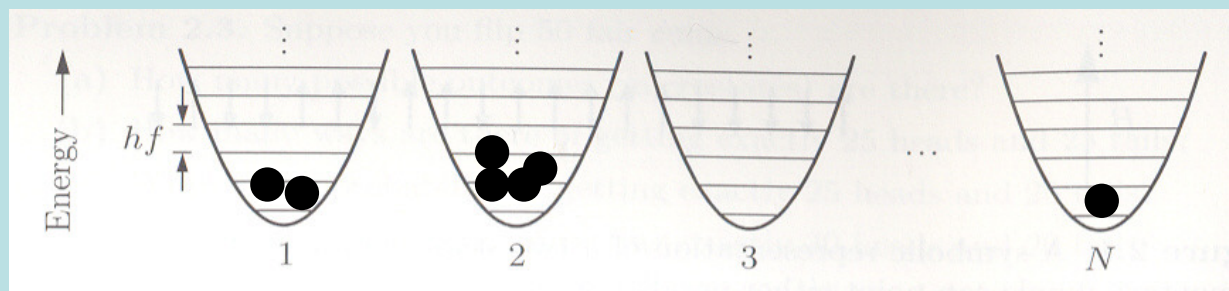
這種從微觀出發的討論方式，稱為統計力學 **Statistical Mechanics**！

這正好與巨觀的熱力學，由溫度出發，最後推導出熵，正好相反。

總能量固定下，熱系統的微觀統計描述稱為**Microcanonical Ensemble**。



以Einstein Solid為例：



我們已經知道如何算 W ！將 q 個球分配到 N 個盒子裡

$$W(N, q) = \binom{q + N - 1}{q} = \frac{(q + N - 1)!}{q! (N - 1)!}$$

$$S = k \ln W \sim k \ln \frac{(q + N)!}{q! N!}$$

$N \gg 1$ $N!$ 有一個近似：

$$N! \sim N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$$

$$\ln N! \sim N \ln N - N$$

Stirling's approximation

$$\ln W \sim \ln \frac{(q + N)!}{q! N!} \sim (q + N) \ln(q + N) - q \ln q - N \ln N$$

$$\ln W \sim \ln \frac{(q + N)!}{q! N!} \sim (q + N) \ln(q + N) - q \ln q - N \ln N$$

$$S(E) = k \ln W$$

$$E = qhf \equiv q\varepsilon$$

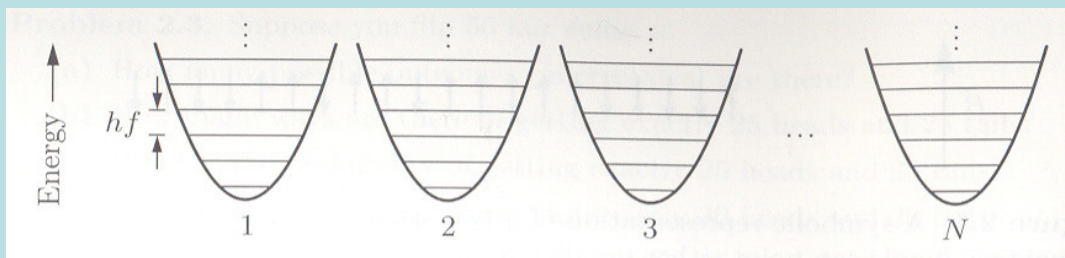
一微分就立刻得到溫度了。

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{1}{hf} \frac{dS}{dq} = \frac{k}{hf} [\ln(q + N) - \ln q] = \frac{k}{hf} \ln \left(\frac{q + N}{q} \right) = \frac{k}{hf} \ln \left(\frac{E + Nhf}{E} \right)$$

將 E 解出：

$$\frac{E}{N} = \frac{hf e^{hf/kT} + 1}{2 e^{hf/kT} - 1} = \frac{hf}{2} + \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1}$$

這就是由量子彈簧組成的Einstein Solid在溫度 T 時的能量 E ！



$$\ln W \sim \ln \frac{(q+N)!}{q!N!} \sim (q+N) \ln(q+N) - q \ln q - N \ln N$$

高溫時，每一個彈簧能量都高，量子數都大：High temperature limit

$$q \gg N$$

$$\ln(q+N) = \ln \left[q \left(1 + \frac{N}{q} \right) \right] = \ln q + \ln \left(1 + \frac{N}{q} \right) \sim \ln q + \frac{N}{q}$$

$$\ln W \sim N \ln \left(\frac{q}{N} \right) + N + \frac{N^2}{q} \sim N \ln \left(\frac{q}{N} \right) + N$$

$$E = q\varepsilon$$

$$S(E) = k \ln W \sim Nk \ln \left(\frac{q}{N} \right) + Nk = Nk \ln \left(\frac{E}{N\varepsilon} \right) + Nk = Nk \ln E + c$$

由微觀圖像算出 $W(E)$ ，也就得到熵 $S(E)$ 。

$$S = Nk \ln E + c$$

一微分就立刻得到溫度了。

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{Nk}{E}$$

$$T = \frac{E}{NK}$$

溫度與內能成正比。

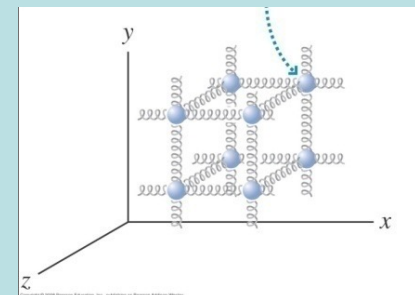
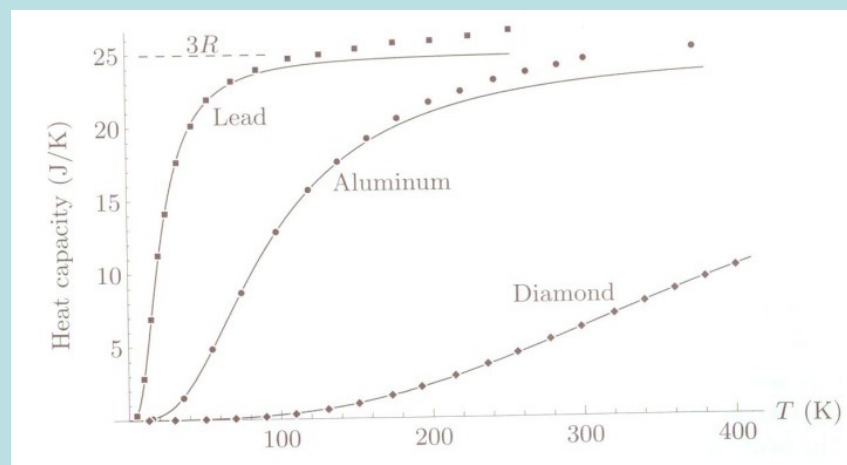
$$E = NkT = nRT$$

$$c = 3R$$

莫耳比熱，因為每顆粒子對應三根彈簧！

這個高溫的結果與能量均分原則吻合。

我們計算出 Einstein Solid 的內能與比熱，也證明能量均分原則在此是對的。



熵與多樣性的關係，也可以推廣到具有兩個熱座標的物理系統，例如氣體。

$$S(U, V) = k \ln W(U, V)$$

如果我們知道這個系統的微觀性質，

由微觀圖像通常可以算出 $W(U, V)$ ，也就得到熵 $S(U, V)$ 。

從熵 $S(U, V)$ 這個函數，**所有熱物理學都可以推導出來！！！！**

$$S = k \ln W$$

利用新公式計算理想氣體的熵隨體積的變化（定內能）

將空間切為體積為 a 的立方塊，則一個氣體分子在空間中可選擇的狀態數為

$$W_{1V} = \frac{V}{a}$$

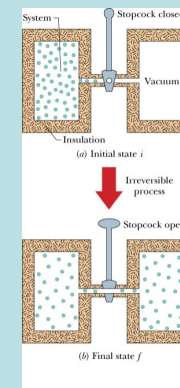
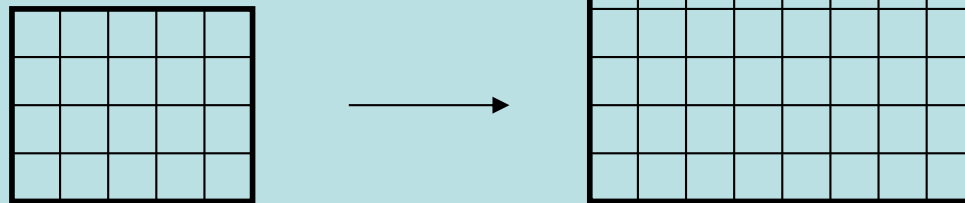
那麼 N 個分子的總 Multiplicity

$$W_V = W_{1V}^N = \left(\frac{V}{a}\right)^N$$

$$S = k \ln W_V = k \ln \left(\frac{V}{a}\right)^N = Nk(\ln V - \ln a)$$

$$\Delta S = Nk \ln V_f - Nk \ln V_i = Nk \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad \text{與 } a \text{ 無關}$$

這正是理想氣體定溫時的熵變



內能改變時的熵推導比較抽象，見講義。

$$dU = dQ - PdV \quad \text{第一定律}$$

第二定律告訴我們， Q 也可以用類似 W 的方式表示：

$$dQ = TdS$$

$$dU = TdS - PdV \quad \text{這是第一定律與第二定律的綜合結果！}$$

如果已知 $S(U, V)$ ，可以將上式改寫為：

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

根據偏微分的性質：

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

比較兩式立刻可以得到：

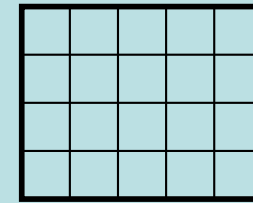
$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V \quad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U$$

從熵 $S(U, V)$ 這個函數，所有熱物理學的性质都可以推導出來！！！！

從熵 $S(U, V)$ 這個函數，所有熱物理學都可以推導出來！！！！

我們試一下推導理想氣體的壓力：

$$S = Nk \ln V + c(U)$$



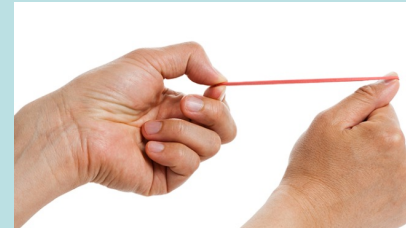
將前幾頁由 W 推導出定內能 U 下的 S ：

$$\frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = \frac{\partial}{\partial V} Nk \ln V = \frac{Nk}{V}$$

$$PV = NkT = nRT$$

我們可以由熵與 W 的關係，推導出理想氣體的狀態方程式！

Rubber Band Model



Exercise 4.1: Model for a rubber band

(10 points)

A simple picture of a rubber band is a single long chain of linking groups of atoms, with the links oriented in any direction. When the rubber band is pulled so that the chain of atoms is completely linear there is only one possible arrangement and the entropy is zero; when the rubber band is all tangled up there are a huge number of arrangements of the links leading to a large entropy. We simplify matters by assuming that the links can lie in only two directions,

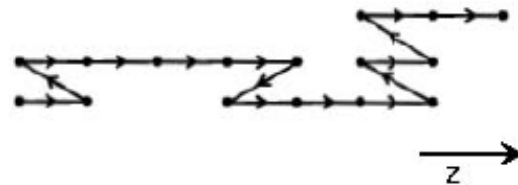
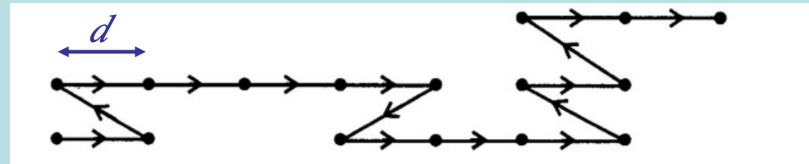
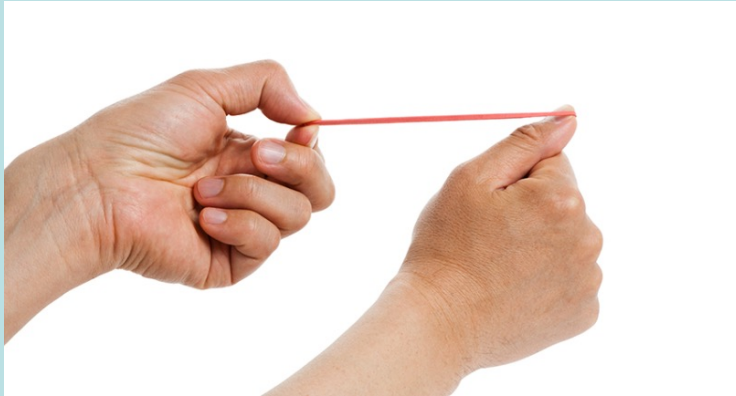


Fig. 1: A collection of links representing a simplified model of a rubber band. The links lie in the $+z$ and $-z$ direction. The links in $-z$ direction are drawn with an angle so that the arrangement is seen more clearly. The quantum state shown here would be $|+, -, +, +, +, +, -, +, +, +, -, +, -, +, +\rangle$

either in direction of increasing z or in opposite direction (see Fig. 1). Start at one end of the chain (the end with the smaller value of z) and count how many lie along the $+z$ direction ($= n_+$) and how many lie along the $-z$ direction ($= n_-$). There can be different ways of ending up with n_+ links in the $+z$ direction. Each such arrangement can be represented as a different quantum state (see Fig. 1). The total extension of the rubber band, the distance from one end of the chain to the other, is l . Let d be the length of the links. The quantum state shown in Fig. 1 has an extension of $7d$. There are many other quantum states with this length (how many?). The complete set of quantum states of length $7d$ make up the macrostate. We are interested in much longer molecules with many more links than 15. Let there be n_+ links going to the right and n_- going to the left.



Macrostate是由總長度標定： l 。

Microstate是由每一個link的指向來標定，例如上圖即可標為：

$$|+, -, +, +, +, +, -, +, +, +, -, +, -, +, +\rangle$$

We will define n_+ as the number of links in the $+z$ direction and n_- as the number of links in the $-z$ direction. For a chain of N links, W is given by

$$W = \frac{N!}{n_+! n_-!} = \frac{N!}{n_+! (N - n_+)}$$

We can then say

$$\ln(W) = \ln(N!) - \ln(n_+!) - \ln((N - n_+)!)$$

which is the following via Stirling's approximation

$$\ln(W) \approx -N \left(\left(\frac{n_+}{N} \right) \ln \left(\frac{n_+}{N} \right) + \left(1 - \frac{n_+}{N} \right) \ln \left(1 - \frac{n_+}{N} \right) \right)$$

The total extension is

$$\ell = (n_+ - n_-)d = (2n_+ - N)d$$

where d is the length of each link. This means we can write an expression

$$\frac{n_+}{N} = \frac{1 + \frac{\ell}{Nd}}{2} = \frac{1 + x}{2}$$

where $x \equiv \ell/Nd$. This makes our expression for $\ln(W)$ become

$$\ln(W) = -N \left(\left(\frac{1+x}{2} \right) \ln \left(\frac{1+x}{2} \right) + \left(\frac{1-x}{2} \right) \ln \left(\frac{1-x}{2} \right) \right)$$

+z or -z direction. The work done on the rubber band when it is extended by an amount $d\ell$ is $F d\ell$, where F is the tension in the band. Therefore, the energy is given by

$$dU = T dS + F d\ell \quad \text{巨觀的熱力學}$$

$$dU = TdS - PdV$$

From this relation, we can say

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{F}{T} d\ell$$

With $S = k_B \ln(W)$, we can say

$$\frac{F}{T} = -k_B \left(\frac{\partial \ln(W)}{\partial \ell} \right)_U$$

$$\frac{F}{T} = \frac{\partial S}{\partial \ell} \bigg|_U$$

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \bigg|_U$$

The tension is also rewritten in terms of x as

$$\frac{F}{T} = -k_B \left(\frac{\partial \ln(W)}{\partial x} \right)_U \frac{dx}{d\ell}$$

where $\frac{dx}{d\ell} = 1/Nd$ so

$$\frac{F}{T} = -\frac{k_B}{Nd} \left(\frac{\partial \ln(W)}{\partial x} \right)$$

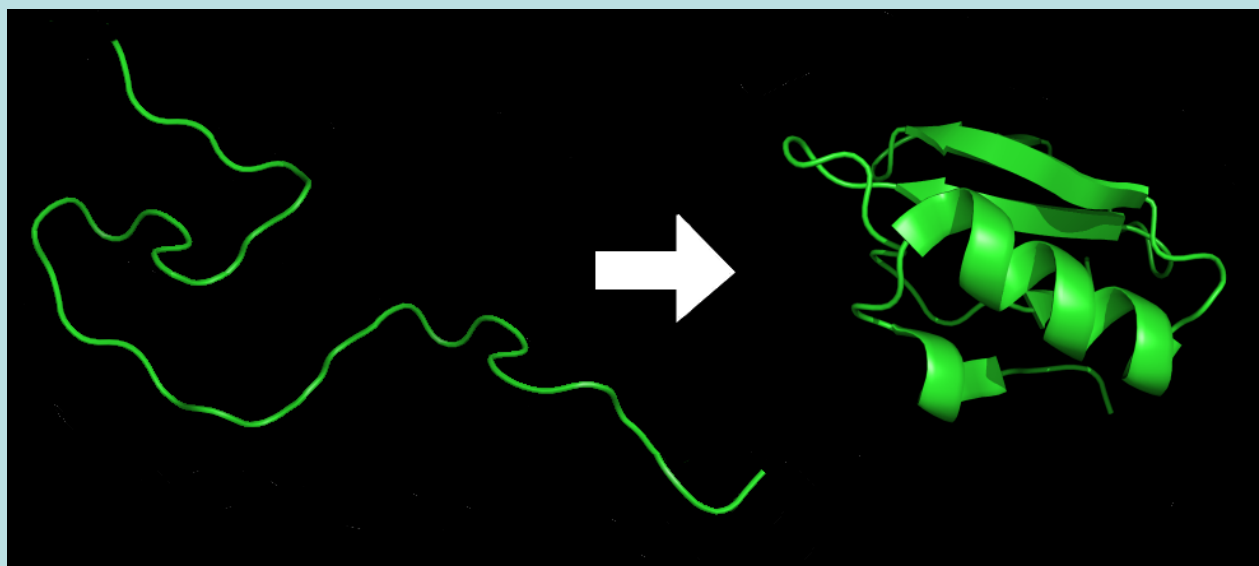
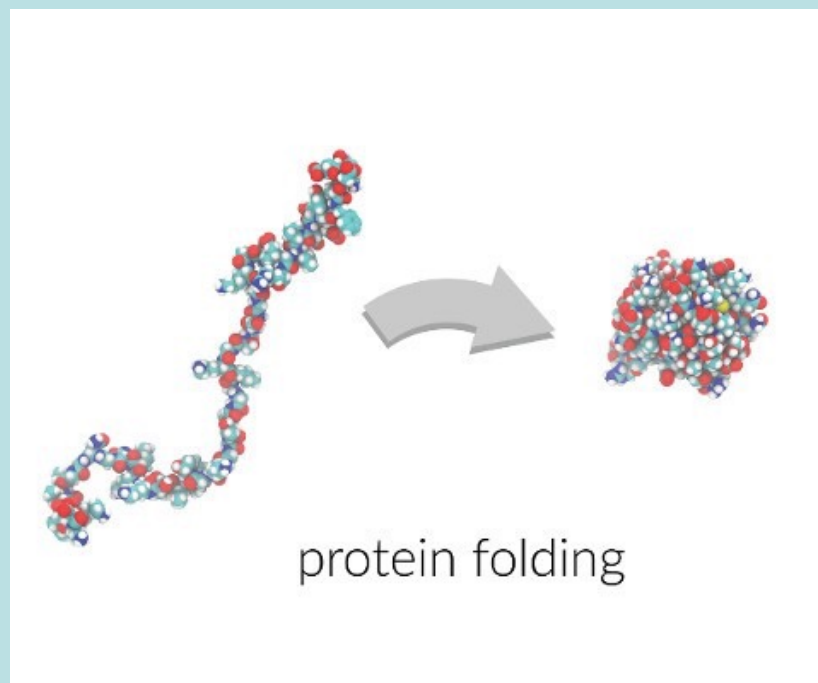
We can plug in our expression for $\ln(W)$ to get

$$\frac{F}{T} = \frac{k_B}{2d} \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right) = \frac{k_B}{2d} \ln \left(\frac{Nd + \ell}{Nd - \ell} \right)$$

For small values of ℓ/Nd , we get

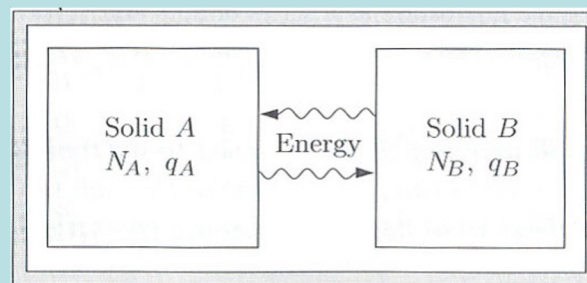
$$F \approx \frac{k_B T \ell}{Nd^2}$$

Therefore, we see that tension is proportional to $T\ell$. Similarly, for a rubber band under constant tension, the length will decrease upon heating (and vice versa).



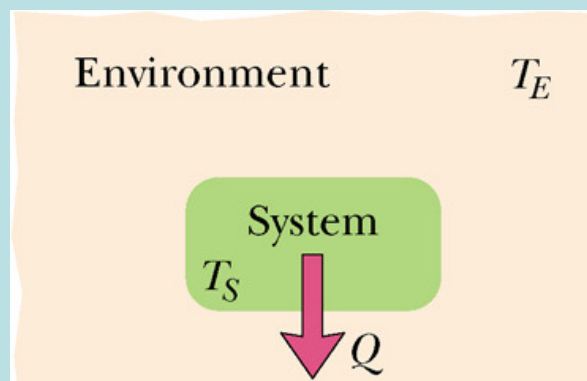
到這裡所介紹的Microcanonical Ensemble適用於一個定能的封閉系統。

$A + B$ 是孤立系統，而且兩者大小相近： $A \sim B$ 。



但許多有趣的問題是非封閉的定溫系統，

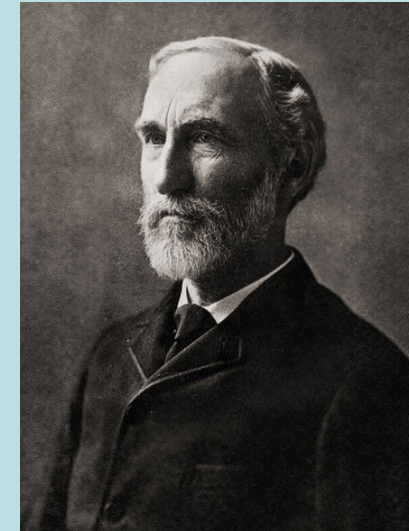
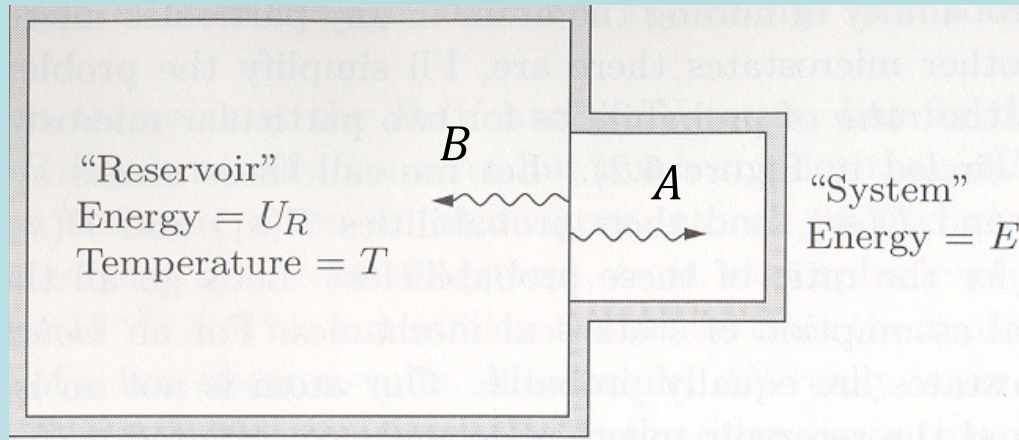
也就是系統要加上極穩定的環境，整個才是封閉的。



一般將此極大且穩定的環境稱為Thermal Bath。

非封閉的定溫系統：

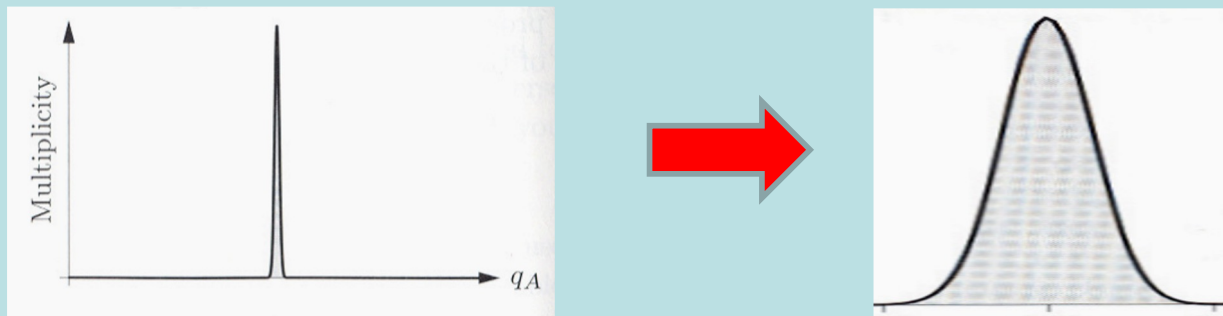
如此兩個熱交流的系統大小差距很大： $A \ll B$



Josiah Willard Gibbs 1839-1903

小系統 A 的變化對環境 B 的影響不大！

不同的小系統狀態所對應的 Ω 似乎就不會非常懸殊。



小系統 A 與環境 B 達到平衡時，小系統的狀態不會停在一個most probable狀態，而是在許多可能的狀態，都會有相當的機率，這個機率就形成一個分佈。

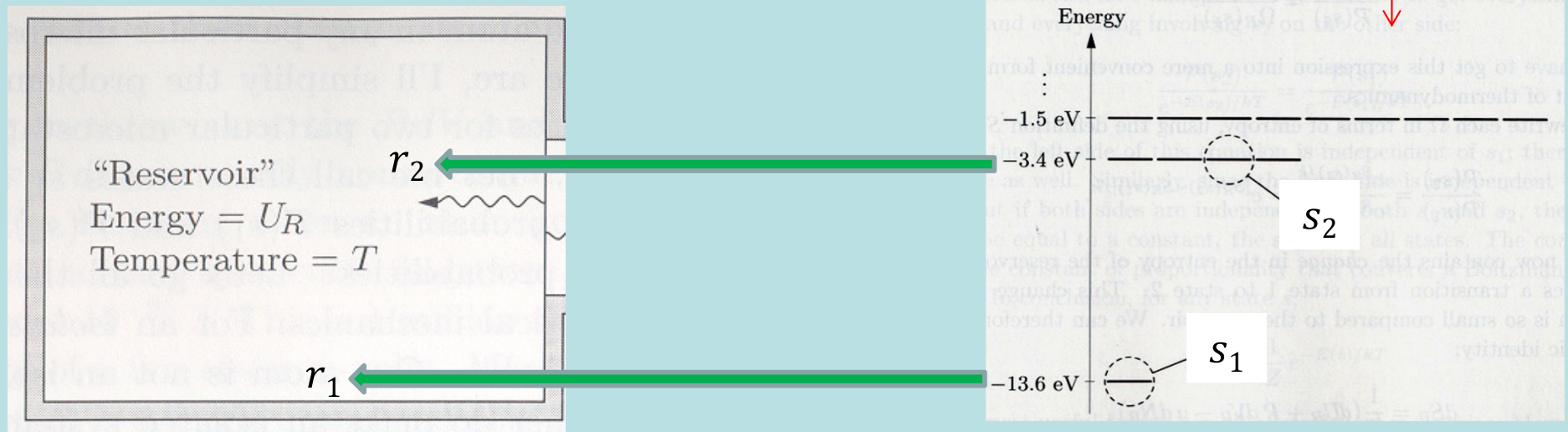
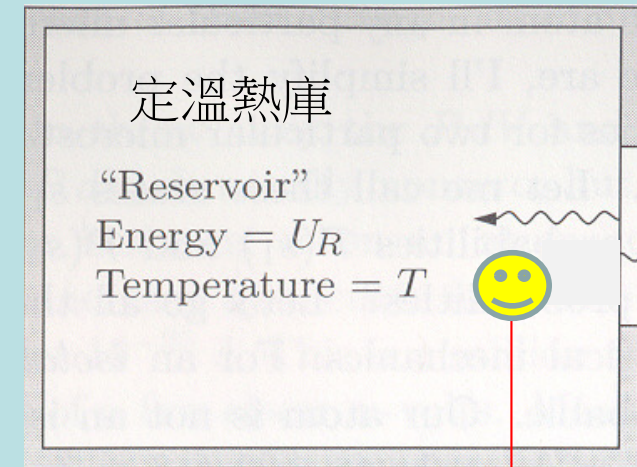
統計力學的原則，可以給出小系統處於各個狀態的機率分佈：

$$P \propto W$$

固定溫度但不定能量的熱系統的統計描述 Gibbs
稱為 **Canonical Ensemble** 正則系集。

所研究的系統可以小到為一原子，
而環境為相對極大的溫度不變的系統，

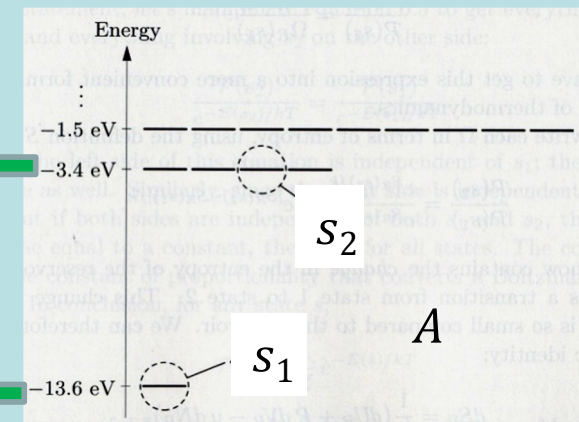
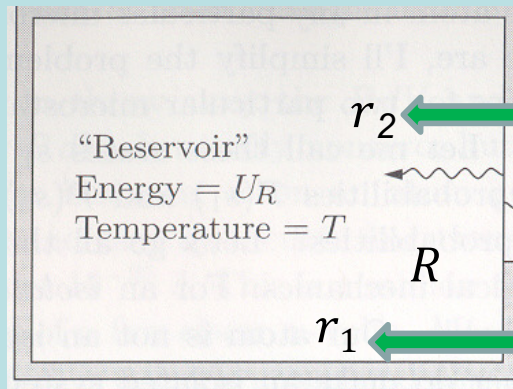
兩者不斷進行熱交互作用，因此原子的能量不固定。



s_1 及 s_2 分別對應熱庫的 Macrostates r_1 及 r_2

假設原子的狀態是由分離的能階來描述，
以 s_1 及 s_2 來標記兩個分立的能態。

總系統為封閉，故總能量 E 固定。



原子處於狀態 s_1 及 s_2 的機率比 $\frac{P(s_1)}{P(s_2)}$ 是多少？ $P(s) \propto W(s) = W_A(s) \cdot W_R(r)$

注意： s_1 及 s_2 的 W_A 都是 1。原子處於狀態 s_1 及 s_2 代表熱庫狀態處於 r_1 及 r_2 。

$$\frac{P(s_1)}{P(s_2)} = \frac{W(s_1)}{W(s_2)} = \frac{W_R(r_1) \cdot 1}{W_R(r_2) \cdot 1}$$

此機率比等於熱庫的狀態 r_1 及 r_2 的 W_R 的比。

而環境的 W_R 可以以環境的熵 S_R 表示： $S_R = k \ln W_R$ $W_R = e^{S_R/k}$

$$\frac{W_R(r_1)}{W_R(r_2)} = \frac{e^{S_R(r_1)/k}}{e^{S_R(r_2)/k}} = e^{[S_R(r_1) - S_R(r_2)]/k} = e^{\Delta S_R/k}$$

以一熱過程連接 r_1 及 r_2

$$\Delta S_R = \frac{Q}{T} = \frac{E_R(r_1) - E_R(r_2)}{T} = -\frac{E(s_1) - E(s_2)}{T}$$

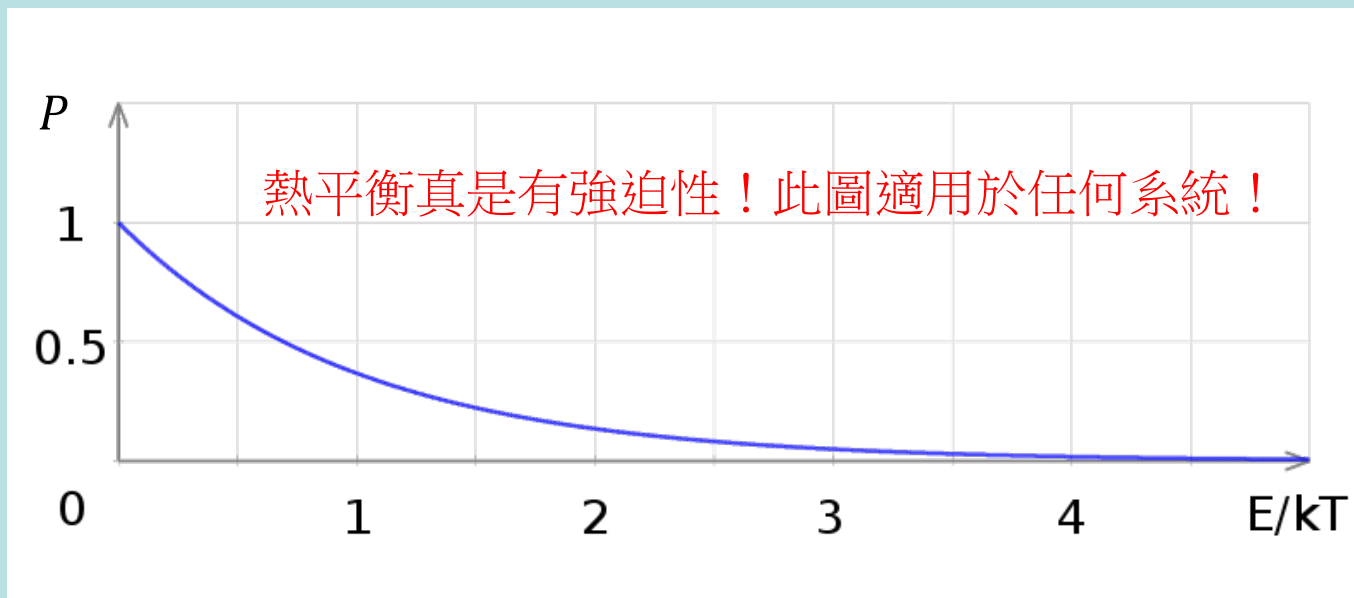
將此式代回原來的計算：

$$= e^{-[E(s_1) - E(s_2)]/kT} = \frac{e^{-E(s_1)/kT}}{e^{-E(s_2)/kT}}$$

Boltzmann Distribution分布或Canonical Distribution正則分布

$$\frac{P(s_1)}{P(s_2)} = e^{-\Delta E/kT} = \frac{e^{-E(s_1)/kT}}{e^{-E(s_2)/kT}} \quad \text{或} \quad P \propto e^{-E/kT} \quad \text{Boltzmann Factor}$$

一個系統在定溫下，出現在一特定狀態的機率正比於Boltzmann Factor。
完全由溫度與能量就可以決定！和其他細節完全無關。



$$E \gg KT, \quad P \ll 1$$

Microstate

Macrostate

W



7 點

$$W = 6$$



2 點

$$W = 1$$

若每一個 Microstate 出現的機率相等。

則個別 Macrostate 出現的機率比等於所對應到的 W 的比。

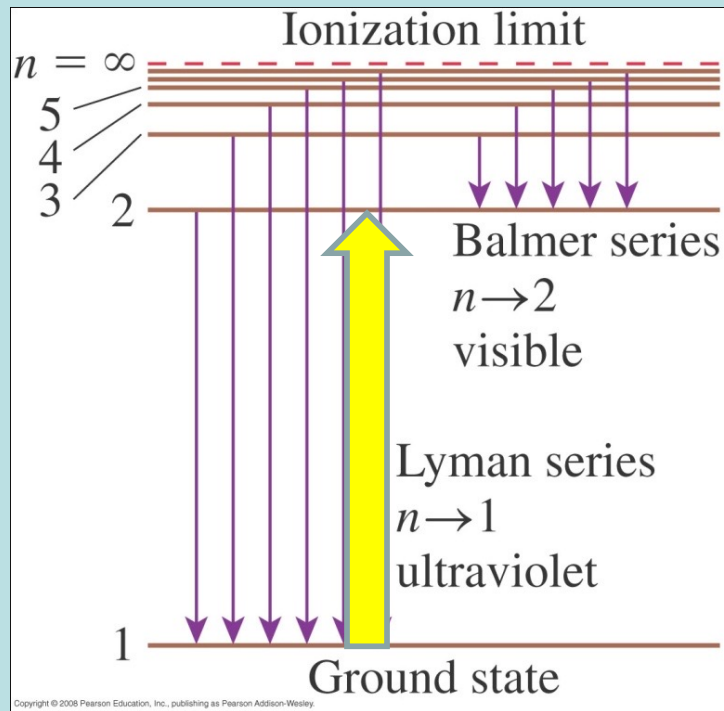
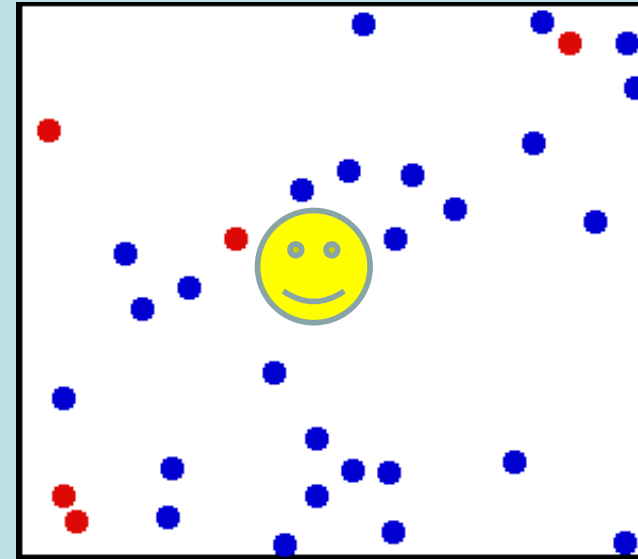
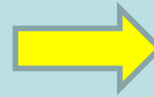
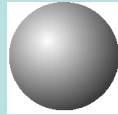
$$\frac{P(s_1)}{P(s_2)} = \frac{W_R(r_1) \cdot 1}{W_R(r_2) \cdot 1}$$

原子狀態出現的機率比等於對應的熱庫狀態的 W_R 的比。

$$= e^{-\Delta E/kT}$$

因為熱庫為定溫，熱庫狀態的 W_R 可以用原子的能差計算。

室溫下的氫氣為何不發光？

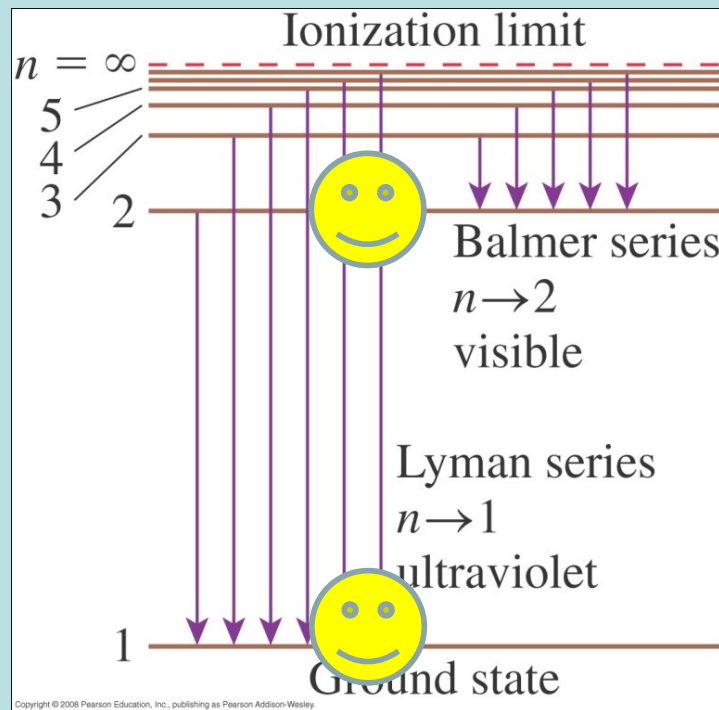


氫原子能階

原子的內部是有可被激發的能量！
熱碰撞可否使原子由基態跳到激發態？

第一激發態氫原子與基態氫原子的比例：

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{e^{-\frac{E_2}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{10.2\text{eV}}{8.617 \times 10^{-5} \text{eV/K} \cdot 300\text{K}}} \approx e^{-400} \approx 10^{-180} \approx 0$$

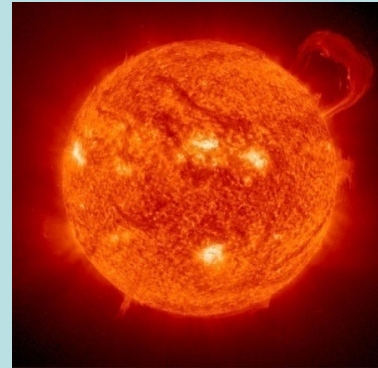


室溫下的氫氣中，能量位於激發態的氫原子非常稀少！

氫原子大部分處於基態。因此不會發光。

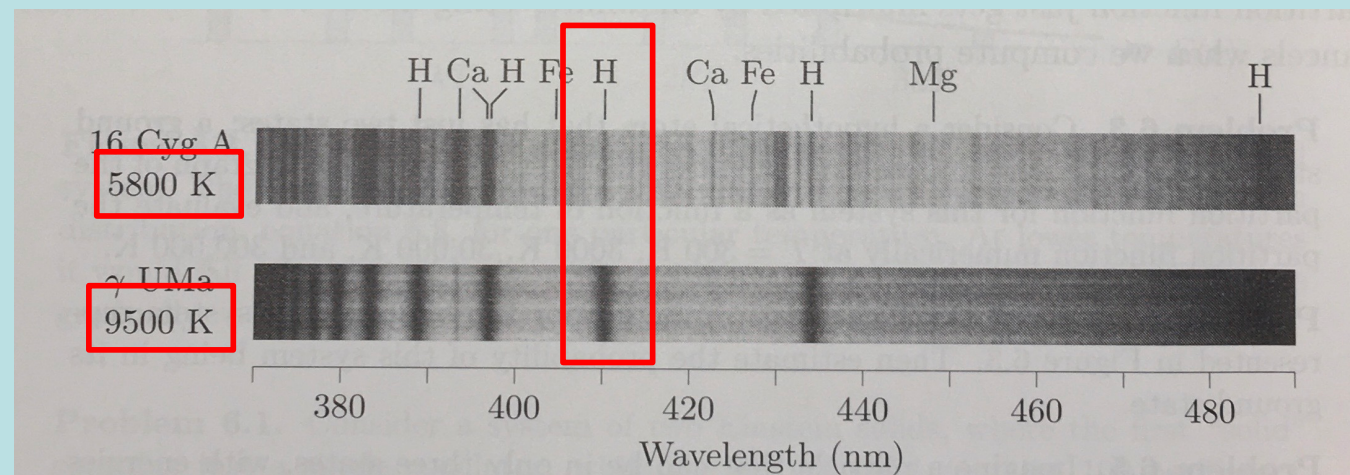
但此比例會隨溫度升高而增加！

如果是9500K的恆星呢？



第一激發態氫原子與基態氫原子的比例：

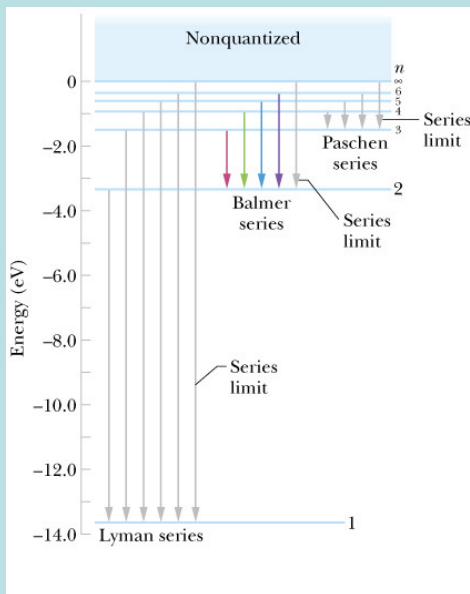
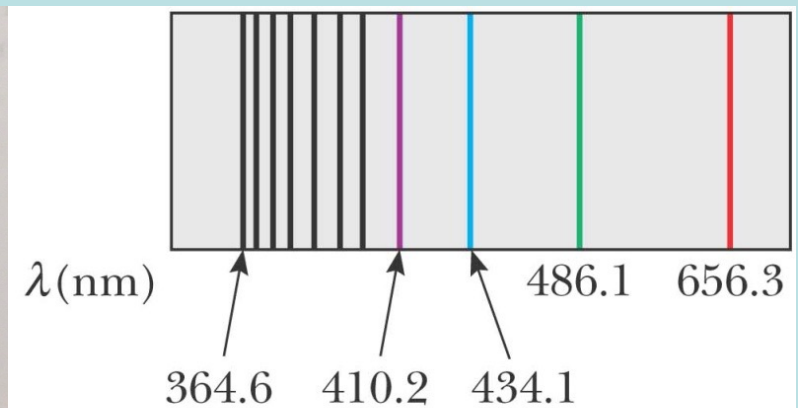
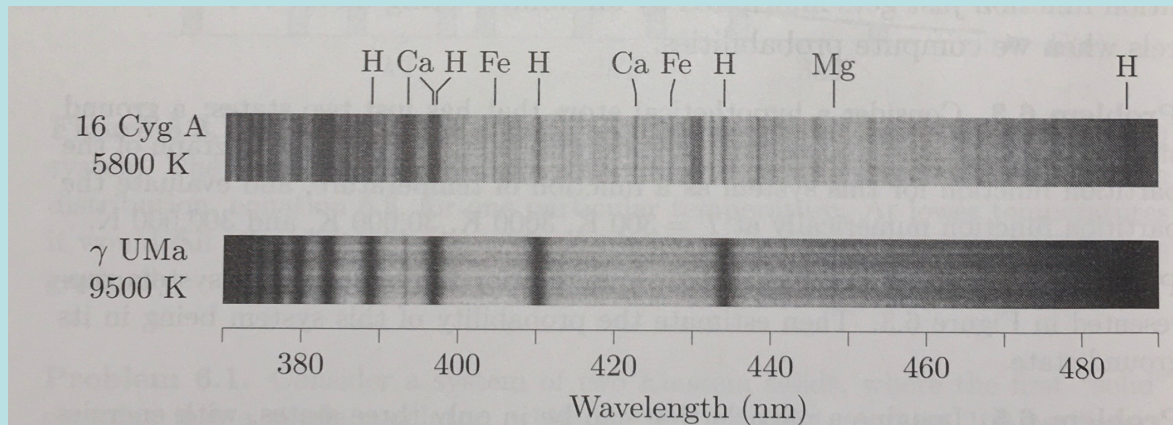
$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{e^{-\frac{E_2}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{10.2\text{eV}}{8.617 \times 10^{-5} \text{eV/K} \cdot 9500\text{K}}} = e^{-12} \approx 3.7 \times 10^{-6}$$



恆星上的氫氣會發光！越熱發光強度越強！

高溫可以增加較高能量狀態的機率！

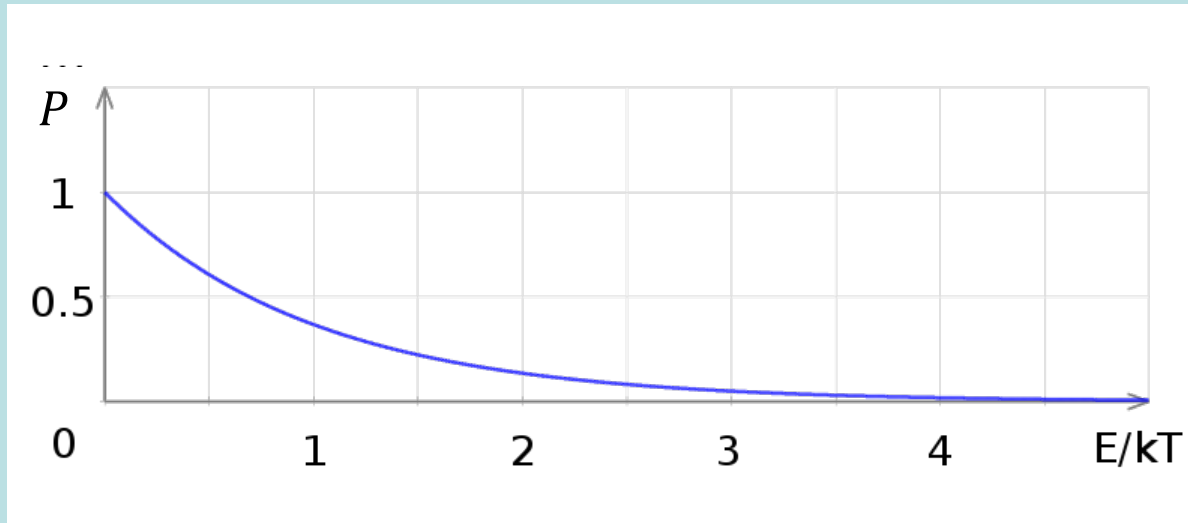
Balmer Series of H



Transi tion	$3 \rightarrow 2$	$4 \rightarrow 2$	$5 \rightarrow 2$	$6 \rightarrow 2$	$7 \rightarrow 2$	$8 \rightarrow 2$	$9 \rightarrow 2$	$10 \rightarrow 2$
Name	H- α	H- β	H- γ	H- δ	H- ϵ	H- ζ	H- η	
λ (nm)	656.3	486.1	434.1	410.2	397.0	388.9	383.5	364.6
Color	Red	Blue-green	Violet	Violet	Violet	Violet	(Ultraviolet)	(Ultra violet)

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

以上Boltzmann 機率分布只得出比例，若要計算平均值則需要數值！



$$P \propto e^{-E/kT}$$

若將粒子的狀態以 i 標記，發現粒子的狀態在 i 的機率 P_i 可以寫成：

$$P_i = c e^{-E_i/kT}$$

比例常數可以由總機率必須等於1的原則得出，

$$\sum_i P_i = \sum_i c e^{-E_i/kT} = c \sum_i e^{-E_i/kT} = 1$$

$$c = \frac{1}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

因此

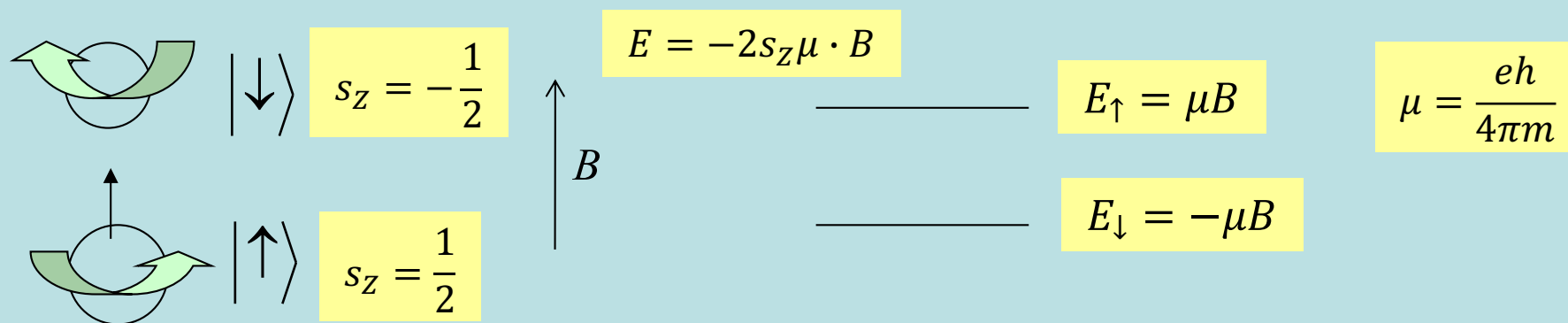
$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

定溫下磁場中的靜止電子 Two State Paramagnetism

順磁性：受到外部磁場的影響，材料產生跟外部磁場同樣方向的磁化向量的特性。

假設材料中的電子彼此獨立！將一個電子視為與定溫環境平衡的一系統。

設磁場為沿 z 方向，電子沿 z 方向的角動量 s_z 有兩個可能狀態：



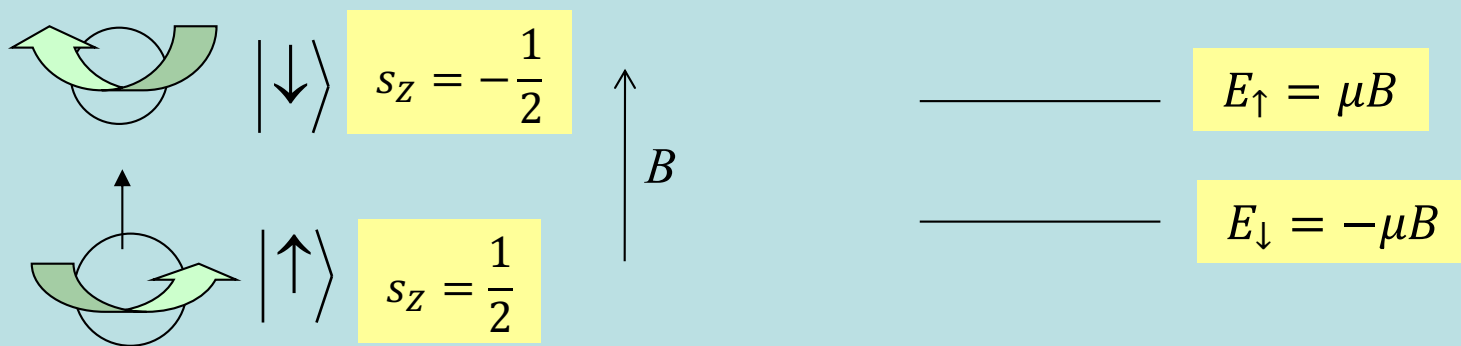
Canonical Ensemble可以計算出溫度為 T 時電子位於兩個能態的機率。

$$P_{\uparrow} = c e^{-\frac{\mu B}{kT}}$$

$$P_{\downarrow} = c e^{+\frac{\mu B}{kT}}$$

$$P_{\uparrow} + P_{\downarrow} = 1 = c \left(e^{-\frac{\mu B}{kT}} + e^{+\frac{\mu B}{kT}} \right)$$

$$c = \frac{1}{e^{-\frac{\mu B}{kT}} + e^{+\frac{\mu B}{kT}}}$$



$$P_{\uparrow} = \frac{e^{-\frac{\mu B}{kT}}}{e^{-\frac{\mu B}{kT}} + e^{+\frac{\mu B}{kT}}}$$

$$P_{\downarrow} = \frac{e^{+\frac{\mu B}{kT}}}{e^{-\frac{\mu B}{kT}} + e^{+\frac{\mu B}{kT}}}$$

我們可以計算出平均能量：

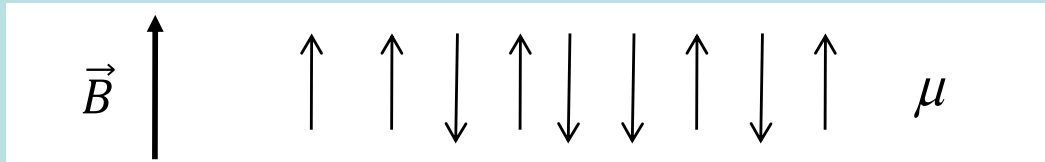
$$\langle E \rangle = E_{\uparrow} P_{\uparrow} + E_{\downarrow} P_{\downarrow} = \frac{\mu B e^{+\frac{\mu B}{kT}} - \mu B e^{-\frac{\mu B}{kT}}}{e^{-\frac{\mu B}{kT}} + e^{+\frac{\mu B}{kT}}} = \mu B \frac{e^{+\frac{\mu B}{kT}} - e^{-\frac{\mu B}{kT}}}{e^{+\frac{\mu B}{kT}} + e^{-\frac{\mu B}{kT}}} = \mu B \tanh \frac{\mu B}{kT}$$

由此還可以得到磁化率：

$$M = -\frac{E}{B} = N\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

同樣的結果也可以用Microcanonical Ensemble得到，在此是平衡態的能量。

考慮 N 個電子，每一個電子的自旋可以向上或向下：



以自旋向上電子的數目 $N_{\uparrow}$ 標定Macrostate

$$E = \mu B (N_{\downarrow} - N_{\uparrow}) = \mu B (N - 2N_{\uparrow})$$

$$N_{\downarrow} = N - N_{\uparrow}$$

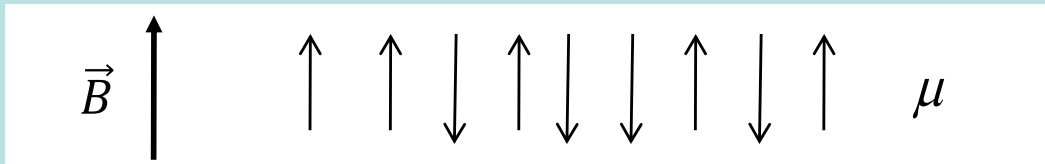
此macrostate的multiplicity可以以排列組合計算：

$$W(N_{\uparrow}) = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!}$$

$$\ln N! \sim N \ln N - N$$

$$\ln W \sim \ln \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!} \sim N \ln N - N - (N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} - N_{\uparrow}) - (N - N_{\uparrow}) \ln (N - N_{\uparrow}) + (N - N_{\uparrow})$$

$$\sim N \ln N - N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} - (N - N_{\uparrow}) \ln (N - N_{\uparrow})$$



$$\ln W \sim N \ln N - N_\uparrow \ln N_\uparrow - (N - N_\uparrow) \ln(N - N_\uparrow)$$

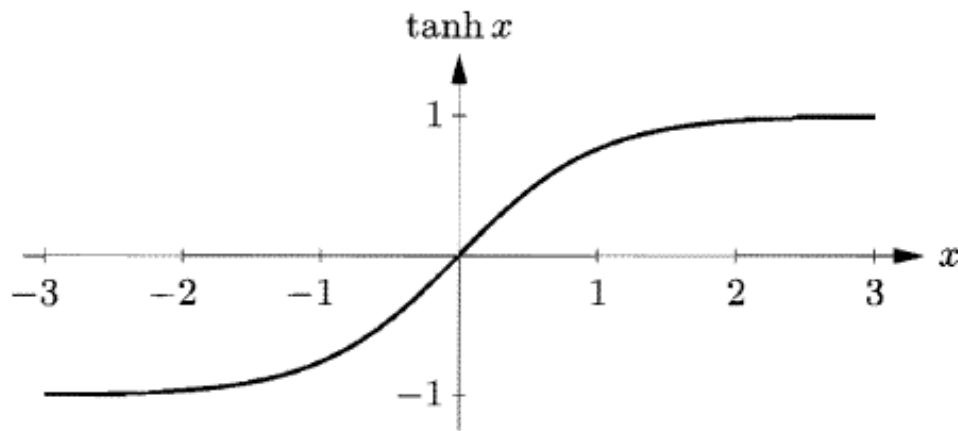
代入 $E = \mu B(N - 2N_\uparrow)$ 消去 $N_\uparrow$ 即得 $S(E)$ 對 E 微分即得溫度：

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} = \frac{dS}{dN_\uparrow} \cdot \frac{dN_\uparrow}{dE} = \frac{k}{2\mu B} \ln \left(\frac{N - E/\mu B}{N + E/\mu B} \right)$$

解出能量為溫度函數

$$E = N\mu B \frac{1 - e^{-\frac{2\mu B}{kT}}}{1 + e^{-\frac{2\mu B}{kT}}} = N\mu B \frac{e^{+\frac{\mu B}{kT}} - e^{-\frac{\mu B}{kT}}}{e^{+\frac{\mu B}{kT}} + e^{-\frac{\mu B}{kT}}} = \mu B \tanh \frac{\mu B}{kT}$$

$$M = -\frac{E}{B} = N\mu \tanh \left(\frac{\mu B}{kT} \right)$$



$$M = -\frac{E}{B} = N\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

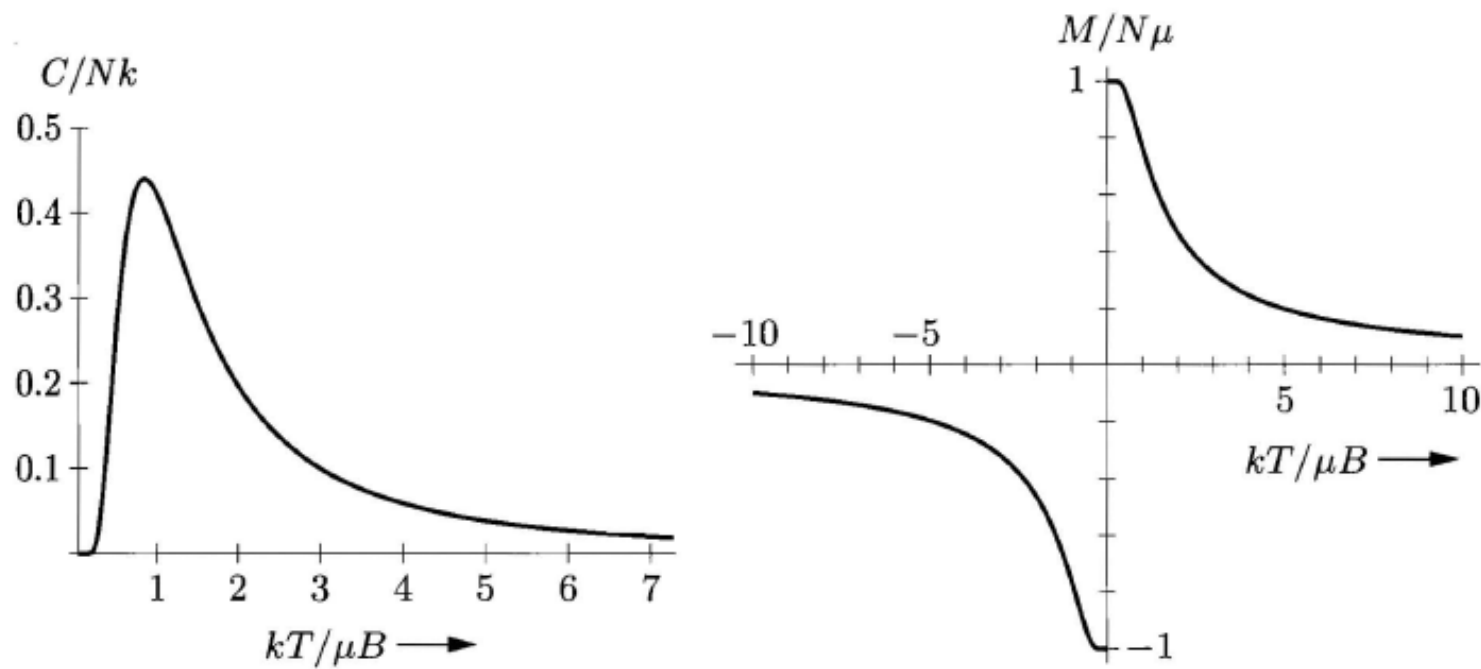


Figure 3.10. Heat capacity and magnetization of a two-state paramagnet (computed from the analytic formulas derived later in the text).

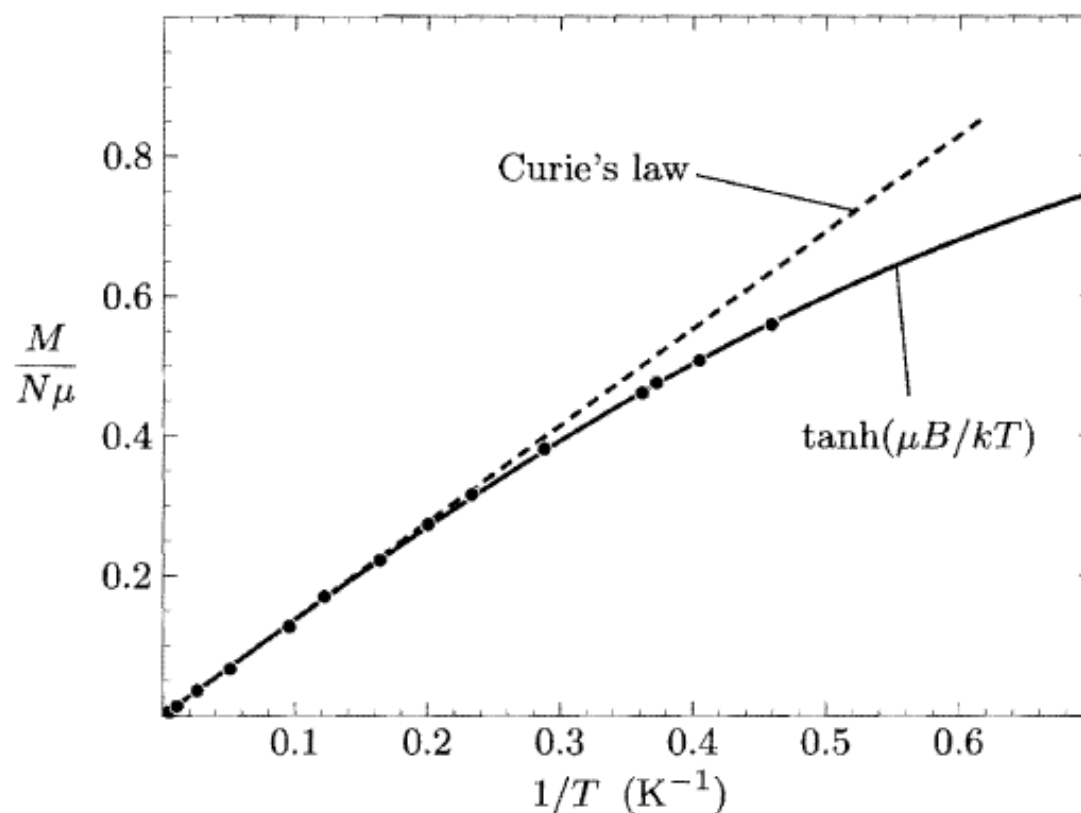


Figure 3.12. Experimental measurements of the magnetization of the organic free radical “DPPH” (in a 1:1 complex with benzene), taken at $B = 2.06$ T and temperatures ranging from 300 K down to 2.2 K. The solid curve is the prediction of equation 3.32 (with $\mu = \mu_B$), while the dashed line is the prediction of Curie’s law for the high-temperature limit. (Because the effective number of elementary dipoles in this experiment was uncertain by a few percent, the vertical scale of the theoretical graphs has been adjusted to obtain the best fit.) Adapted from P. Grobet, L. Van Gerven, and A. Van den Bosch, *Journal of Chemical Physics* **68**, 5225 (1978).

計算一頻率為 f 的量子彈簧在溫度為 T 的環境中的能量平均值

$$P_n = \frac{e^{-E_n/kT}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-E_i/kT}}$$

$$E_n = nhf$$

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/kT}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-E_i/kT}}$$

定義一個新的符號： $\beta \equiv \frac{1}{kT}$

$$= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (nhf \cdot e^{-\beta nhf})}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta ihf}}$$

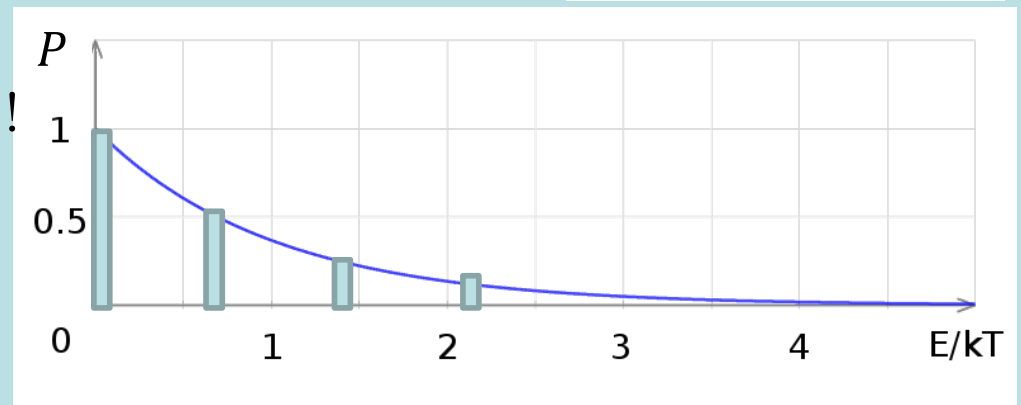
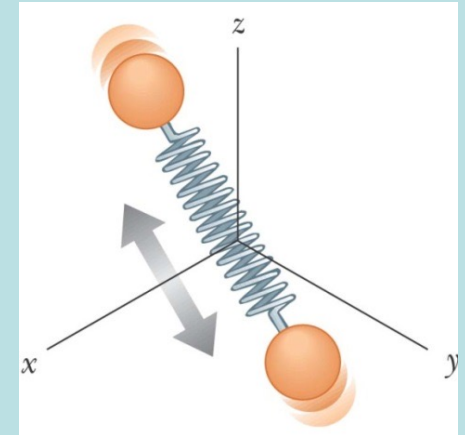
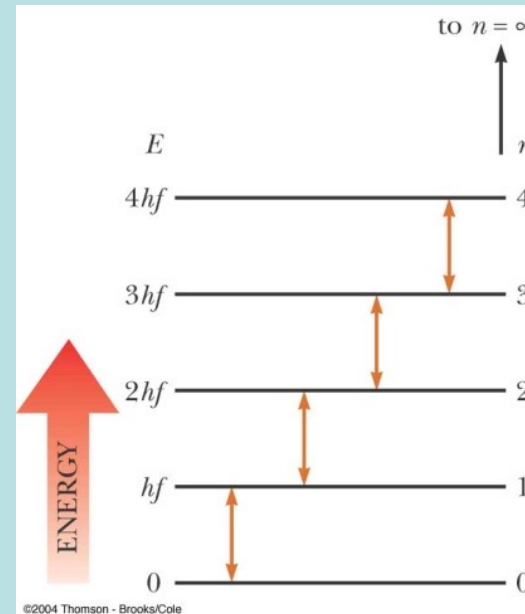
分子積分中的 nhf 可以由對 β 的微分得到！

$$= - \frac{1}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta ihf}} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nhf}$$

注意分子與分母中的求和是一樣的，因此可寫成求和的對數的微分：

$$= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nhf}$$

現在求和只是一個等比級數！



$$\frac{\partial}{\partial x} \ln f = \frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dx}$$

$$P_n = \frac{e^{-E_n/kT}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-E_i/kT}}$$

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} E_n P_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (nhf \cdot e^{-\beta nhf})}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta i hf}} \\ &= -\frac{1}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta i hf}} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nhf}\end{aligned}$$

現在求和只是一個等比級數！

$$\begin{aligned}&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta nhf} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta hf}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&= \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 - e^{-\beta hf}) = \frac{hf \cdot e^{-\beta hf}}{1 - e^{-\beta hf}} \\ &= \frac{hf}{e^{\beta hf} - 1} = \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1}\end{aligned}$$

$$\langle E \rangle = \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1}$$

這個結果與 N 個量子彈簧組成的Einstein Solid的單一彈簧能量 E/N 相同！

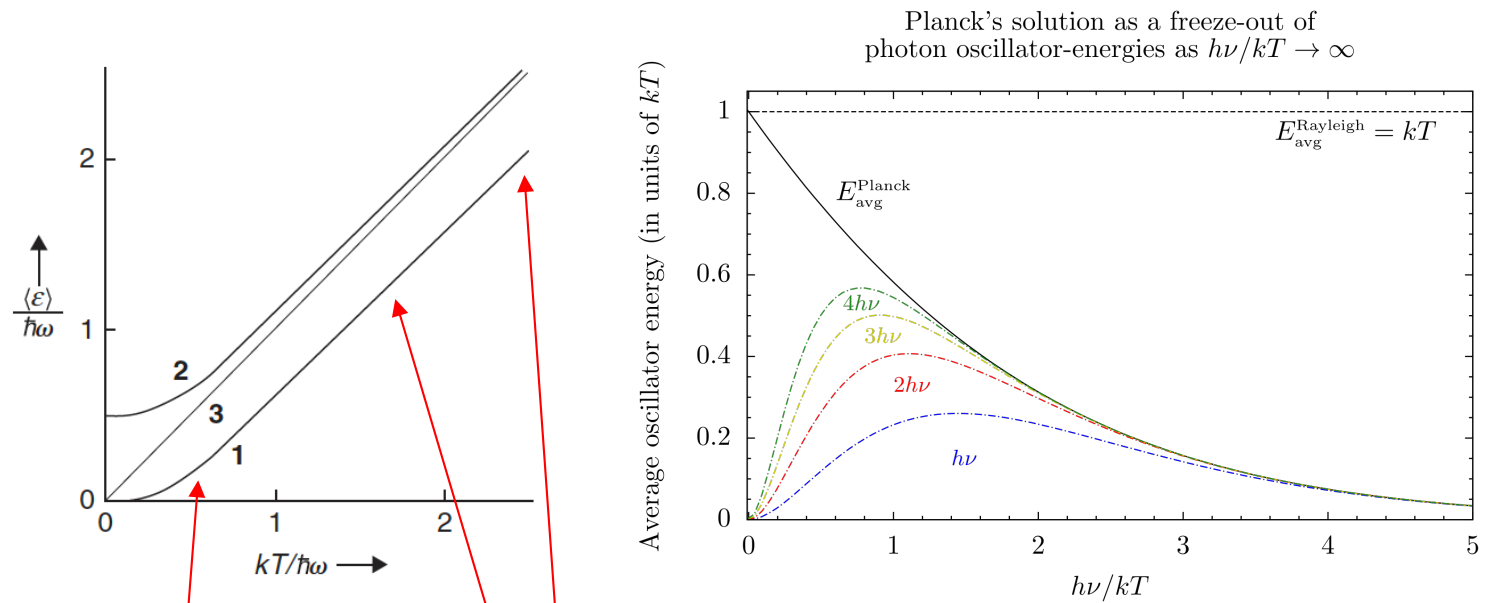


FIGURE 3.4 The mean energy $\langle \epsilon \rangle$ of a simple harmonic oscillator as a function of temperature. 1, the Planck oscillator; 2, the Schrödinger oscillator; and 3, the classical oscillator.

$$\langle E \rangle = \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1}$$

$$\langle E \rangle = \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1} \rightarrow 0 \quad kT \ll hf$$

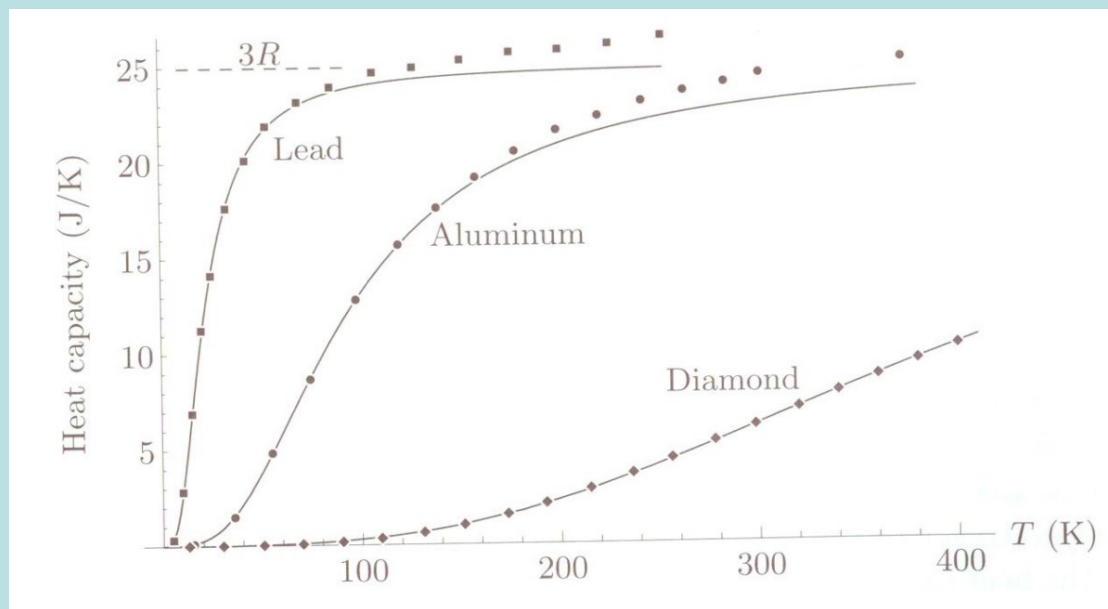
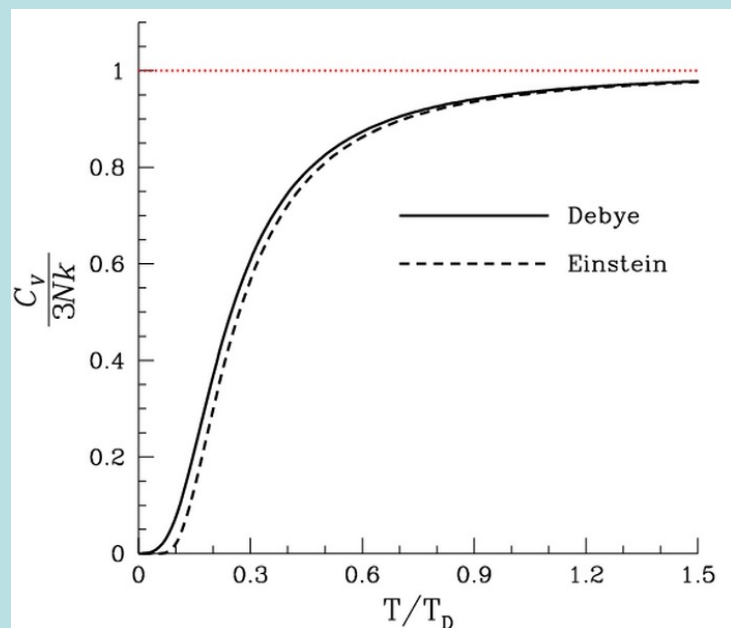
溫度低時，量子彈簧無法激發得到能量。

$$\langle E \rangle = \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1} \rightarrow \frac{hf}{1 + hf/kT - 1} \rightarrow kT \quad kT \gg hf$$

溫度高時，量子彈簧激發得到兩個自由度的能量。

$$e^x \rightarrow 1 + x, \quad x \ll 1$$

固體的比熱 在高溫時，能量均分原則適用，在低溫時，必須考慮量子效應。



注意：能量平均值有一個普遍式：

$$P_i = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}$$

$$\langle E \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} E_i P_i = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} E_i e^{-E_i/kT}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-E_j/kT}}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\sum_{i=0}^{\infty} E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta E_j}} \\ &= - \frac{1}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta E_i} \end{aligned}$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_i e^{-\beta E_i}$$

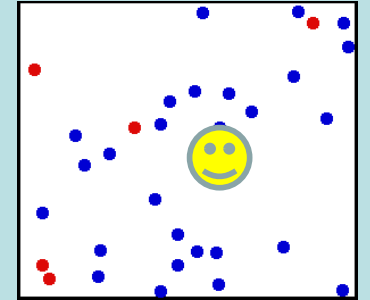
波茲曼Factor也可以適用於理想氣體！

在理想氣體中，可以考慮單一顆粒子為系統，以其他周圍的粒子為環境，

或者環境為溫度穩定為 T 器壁，此單一粒子獨立與它達到熱平衡：

溫度為 T 時，此粒子處於運動速率為 v 的狀態的機率 $P(v)$ 就正比於：

$$P(v) \propto e^{-E/kT} \propto e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$



我們可以由此機率計算出能量的平均值：

以在一維空間中的自由粒子的運動為例，在溫度為 T 的環境，

粒子運動速率為 v 的機率 $P(v)$ 正比於 $\propto e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$

$$P(v) = P_v = \frac{e^{-E_v/kT}}{\sum_{v'} e^{-E_{v'}/kT}} \rightarrow \frac{1}{\int_0^\infty dv' \cdot e^{-\frac{mv'^2}{2kT}}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

注意速率 v 是連續變化的，因此求和變為積分！

動能的平均值：

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle_{\text{av}} = \int_0^\infty dv \cdot \frac{1}{2}mv^2 \cdot P(v) = \frac{1}{\int_0^\infty dv' \cdot e^{-\frac{mv'^2}{2kT}}} \int_0^\infty dv \cdot \frac{1}{2}mv^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

定義一個新的符號： $\beta \equiv \frac{1}{kT}$

$$\frac{1}{\int_0^\infty dv' \cdot e^{-\frac{mv'^2}{2}\beta}} \int_0^\infty dv \cdot \frac{1}{2} mv^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2}\beta} = -\frac{1}{\int_0^\infty dv' \cdot e^{-\frac{mv'^2}{2}\beta}} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^\infty dv \cdot e^{-\frac{mv^2}{2}\beta}$$

分子積分中的 mv^2 可以由對 β 的微分得到！

注意分子與分母中的積分是一樣的，因此可寫成對數的微分：

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_0^\infty dv \cdot e^{-\frac{mv^2}{2}\beta}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln f = \frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dx}$$

接著變換變數：

$$x \equiv \sqrt{\frac{m\beta}{2}} v$$

$$dv \equiv \sqrt{\frac{2}{m\beta}} dx$$

如此，注意式中的 β 可以與積分分離。
積分可以不用算。

$$\begin{aligned} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sqrt{\frac{2}{m\beta}} \int_0^\infty dx \cdot e^{-x^2} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \sqrt{\frac{1}{\beta}} + \ln \sqrt{\frac{2}{m}} \int_0^\infty dx \cdot e^{-x^2} \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sqrt{\frac{1}{\beta}} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2} kT \end{aligned}$$

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle_{\text{av}} = \frac{1}{\int_0^\infty dv \cdot e^{-\frac{m v^2}{2kT}}} \int_0^\infty dv \cdot \frac{1}{2} m v^2 \cdot e^{-\frac{m v^2}{2kT}} = \frac{1}{2} kT$$

注意此結果完全與質量 m 無關！

因此彈力位能的計算也得到完全相同結果：

$$\left\langle \frac{1}{2} K x^2 \right\rangle_{\text{av}} = \frac{1}{\int_0^\infty dx \cdot e^{-\frac{K x^2}{2kT}}} \int_0^\infty dx \cdot \frac{1}{2} K x^2 \cdot e^{-\frac{K x^2}{2kT}} = \frac{1}{2} kT$$

任何能量只要是動力座標的平方都會得到相同結果！

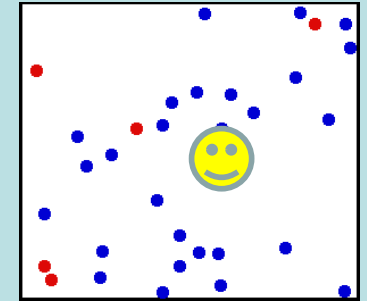
一個系統中，**任一個可以儲存能量的型式**，只要是動力座標的平方，
在頻繁的熱作用（混亂的能量交換）

達到**熱平衡**後，都會得到同樣的平均能量： $\frac{1}{2} kT$

在理想氣體中，可以考慮單一顆粒子為系統，以其他周圍的粒子為環境，

溫度為 T 時，此粒子處於運動速率為 v 的狀態的機率 $P(v)$ 就正比於：

$$P(v) \propto e^{-E/kT} \propto e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$



理想氣體中分子彼此獨立。

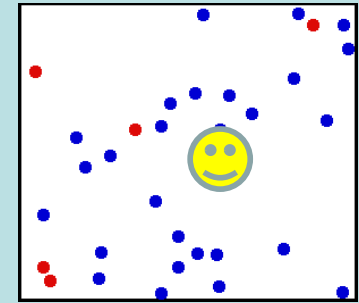
所以，在氣體中對所有分子測量速率，等於是單一個分子的機率的多次重複測量！

根據機率論，機率 $P(v)$ 就等於測量速率時，測得速率 v 的分子數的分佈 $f(v)$ ！

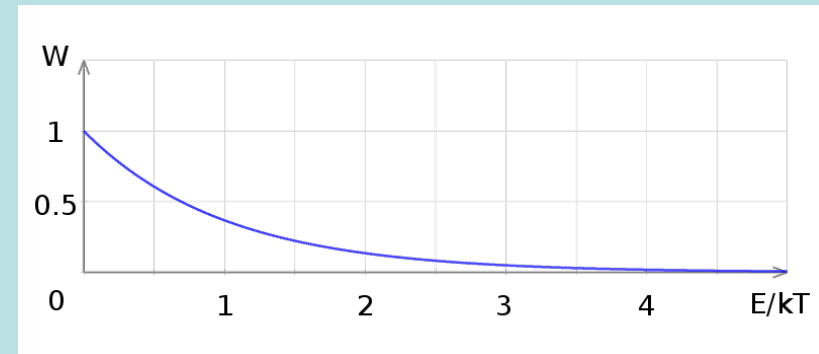
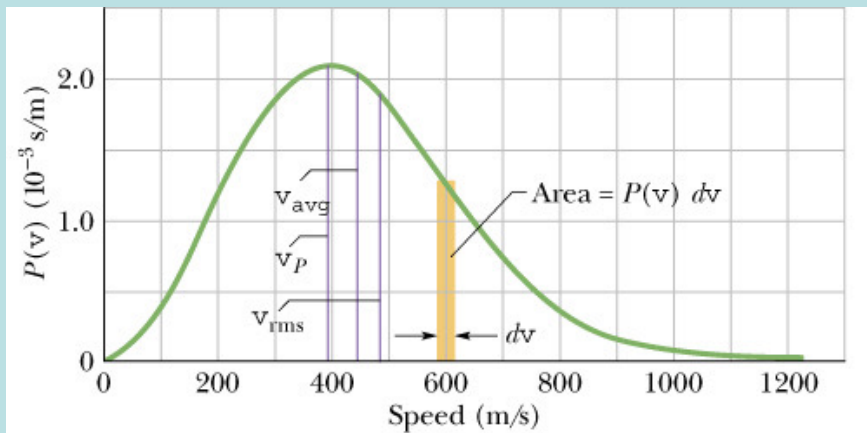
$$N \cdot P(v) = f(v) \propto e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$N \cdot P(v) = f(v) \propto e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

分子的速率介於 v 及 $v + dv$ 之間的數目為： $f(v) \cdot dv$



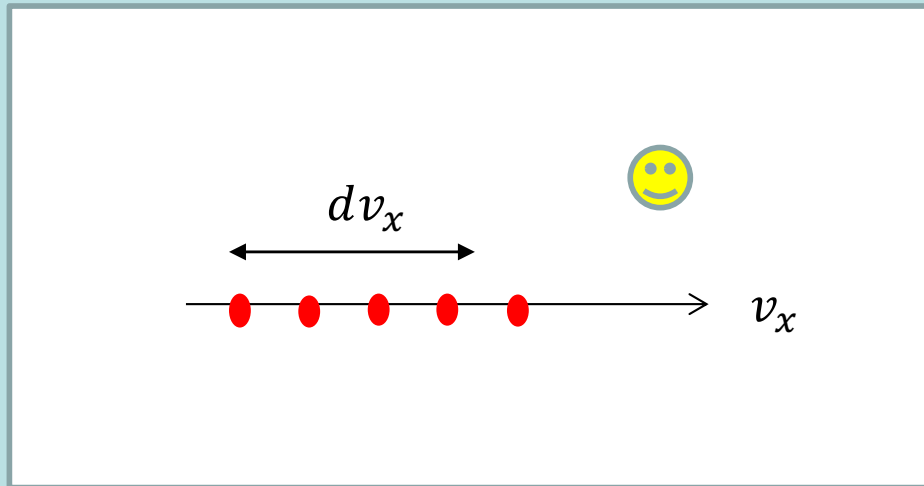
這好像不太對！



原因是波茲曼Factor 給出的是一個能量為 E 的狀態出現的機率。

我們還得數符合所指定條件的狀態的數目！

例如：分子速率介於 v 及 $v + dv$ 之間的狀態的數目是多少：狀態數 $\rho(v)$ 、或 $\rho(E)$ 。



如果先考慮氣體分子在 x 方向的運動速度分量 v_x 。

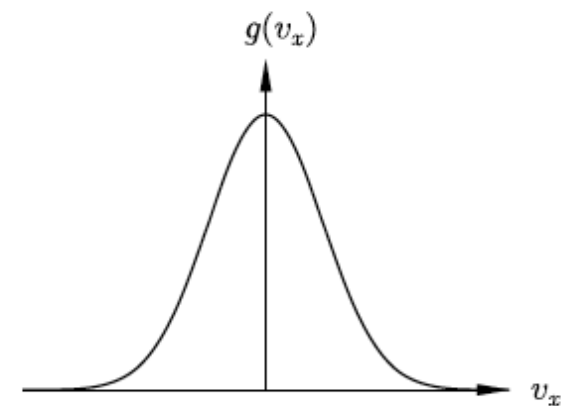
很容易想像，如果忽略熱作用，所有可能的 v_x 值都是平等的。

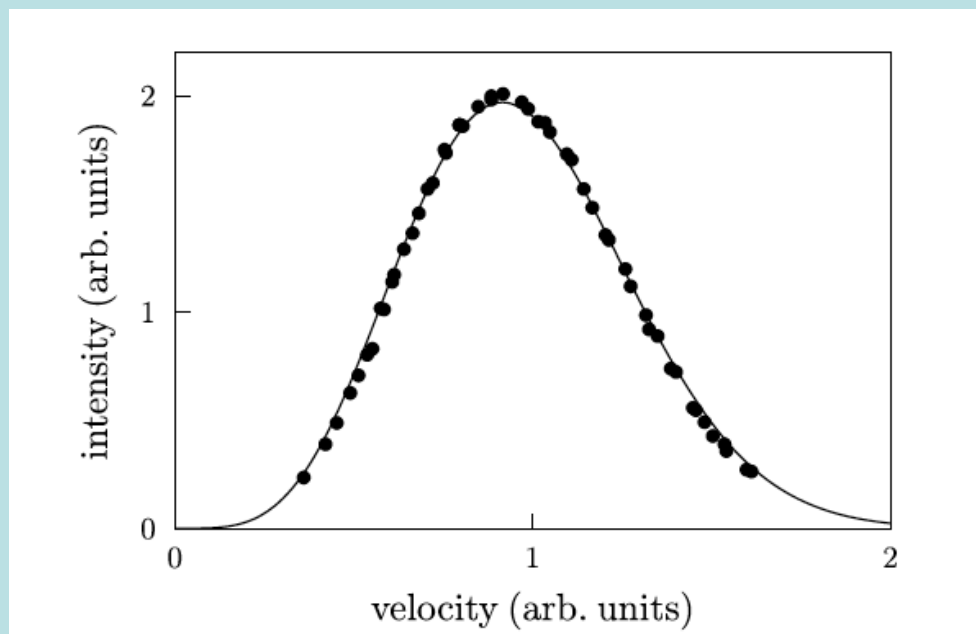
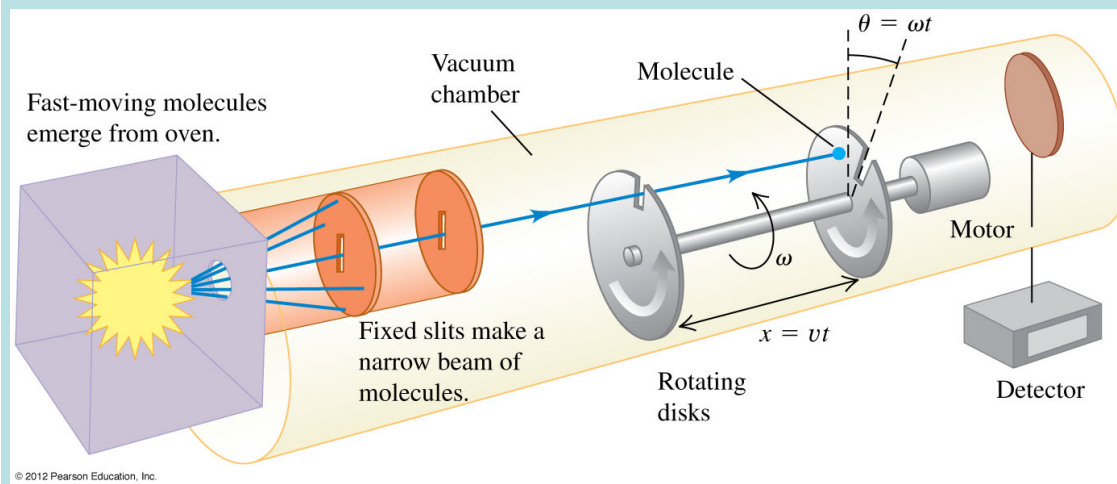
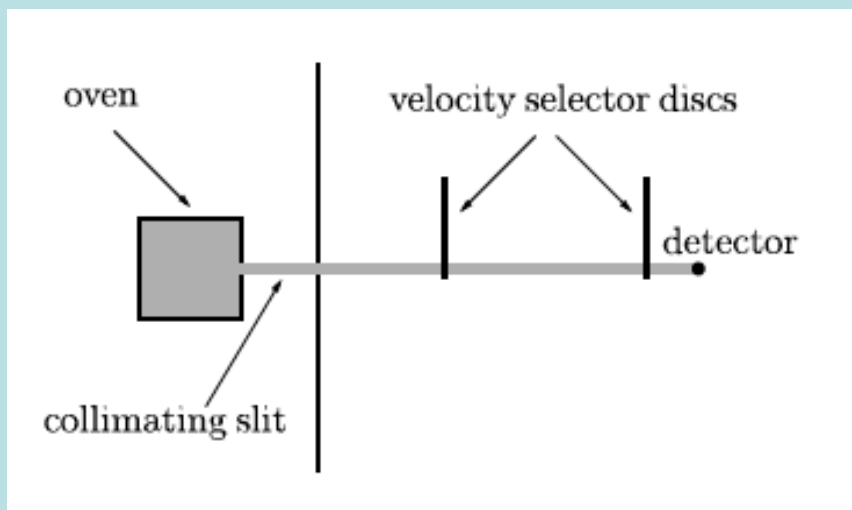
換句話說，在一維 v_x 軸上，分子可能狀態的分布是平均的。

也就是：速率介於 v_x 及 $v_x + dv_x$ 之間的狀態數 $= \rho \cdot dv_x$ 。 ρ 在此是一個常數！

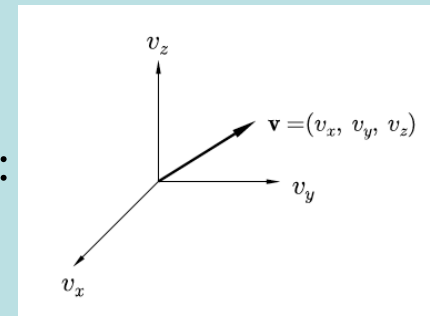
因此，若只考慮氣體分子在 x 方向的運動：

$$P(v) \propto \rho \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$





將分子運動狀態是均勻分布的概念，推廣到三度空間，
假設在三維的 v_x, v_y, v_z 相空間，分子可能狀態的分布是平均的：
意思就是狀態數目應該與符合條件的相空間的體積成正比。



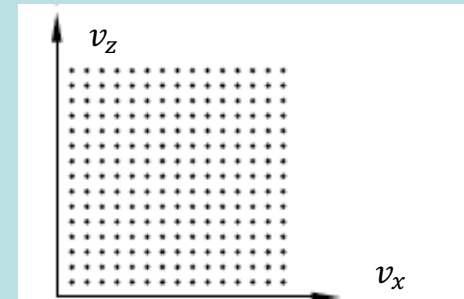
如此，則分子的速率介於 v 及 $v + dv$ 之間的狀態數：

$$= \rho \cdot \text{在 } v_x, v_y, v_z \text{ 空間中符合以上條件的體積。}$$

$$\text{速率 } v : v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2。$$

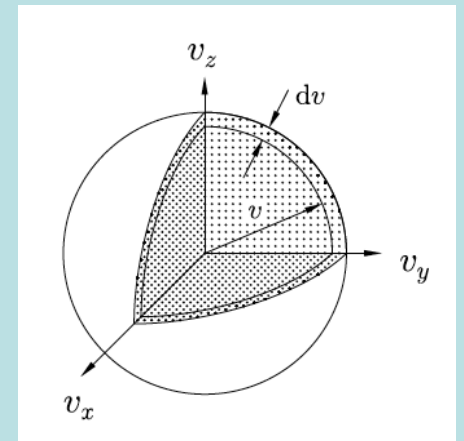
在相空間中符合速率介於 v 及 $v + dv$ 這個條件的是：

半徑為 v ，厚度為 dv 的球殼。



$$\text{狀態數： } \rho(v) \propto \rho \cdot 4\pi v^2 dv \propto v^2 dv$$

注意速率越大，狀態數越多。



若考慮與溫度 T 熱平衡，分子出現在速率為 v 的某一狀態的機率：

$$\propto e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

將狀態的機率乘上狀態數：因此溫度為 T 的分子的速率介於 v 及 $v + dv$ 之間的機率：

$$\propto dv \cdot v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

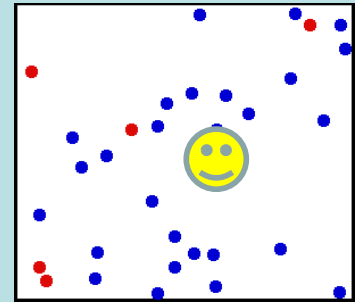
溫度為 T 的分子的速率介於 v 及 $v + dv$ 之間的機率 $P(v)$ 正比於

$$P \propto dv \cdot v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

總機率、對速率積分必須等於一，比例常數就可以得到：

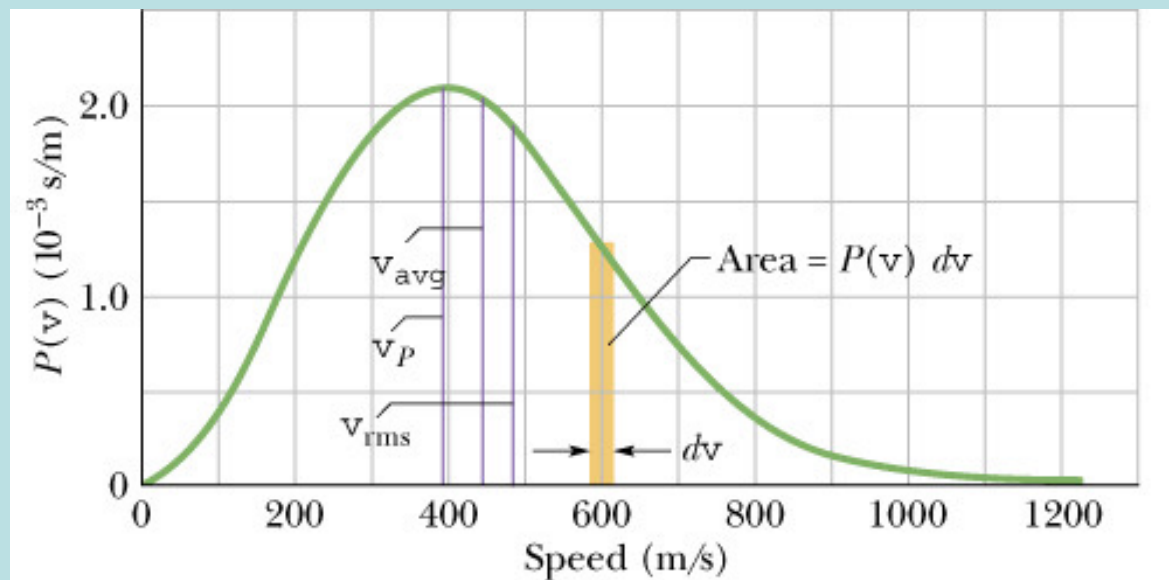
Maxwell 的速率機率

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$



理想氣體中分子彼此獨立，所以等於是以上機率的多次測量。

機率 $P(v) \cdot N$ 就等於這些氣體速率的分子數目分佈 $f(v)$ ！

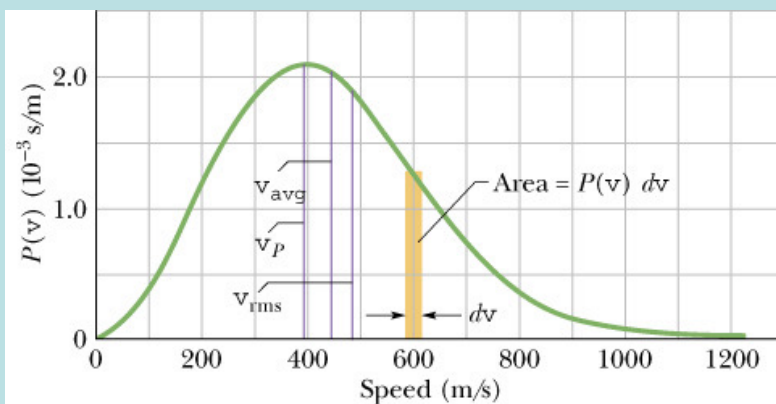


單一粒子的速率機率密度 Probability Density

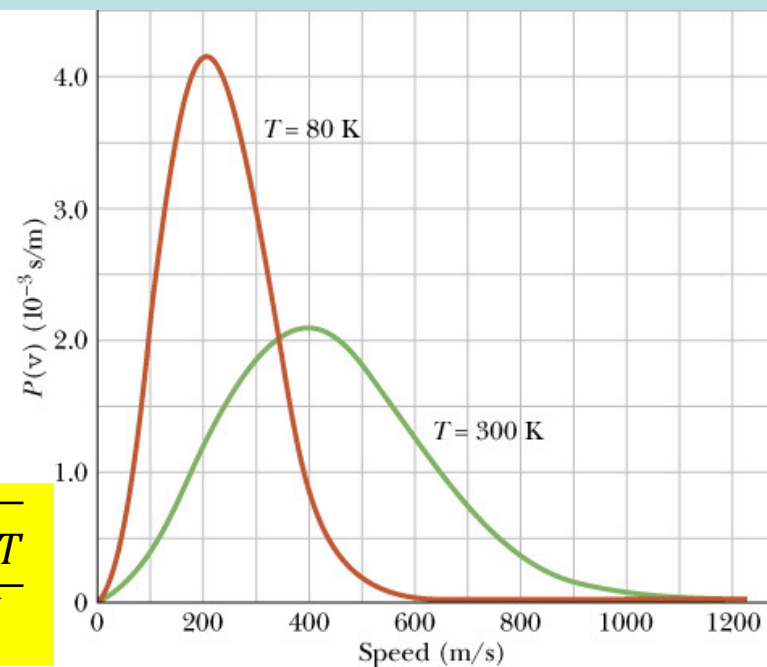
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$f(v) \cdot dv$ 此粒子的速率在 v 與 $v + dv$ 之間的機率。

$\int_{v_1}^{v_2} f(v) \cdot dv$ 此粒子的速率在 v_1 與 v_2 之間的機率。



(a)



(b)

$$v_P = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$v_{\text{avg}} = \sqrt{\frac{8RT}{3M}}$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

在Canonical Ensemble中計算平均重力位能。

假設地球的大氣層溫度與高度無關而且可延伸到無限遠處。

溫度為 T 時，氣體分子的平均重力位能是多少？

溫度 ~ 300 K時，氧分子平均高度是多少？

$$m_{O_2} \sim 5.3 \times 10^{-26} \text{ kg}, k \sim 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{\int_0^\infty dh \cdot e^{-\beta E_h}} \cdot \int_0^\infty dh \cdot E_h e^{-\beta E_h} = -\frac{1}{\int_0^\infty dh \cdot e^{-\beta E_h}} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^\infty dh \cdot e^{-\beta E_h} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_0^\infty dh \cdot e^{-\beta \cdot mgh} \end{aligned}$$

$$\int_0^\infty dh \cdot e^{-\beta \cdot mgh} = \frac{1}{\beta \cdot mg} e^{-\beta \cdot mgh} \Big|_0^\infty = \frac{1}{\beta mg}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_0^\infty dh \cdot e^{-\beta \cdot mgh} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{\beta mg} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta mg = \frac{mg}{\beta mg} = \beta = kT$$

$$\text{平均高度} = \frac{\langle E \rangle}{mg} = \frac{kT}{mg} \sim \frac{1.38 \times 10^{-23} \cdot 300}{5.3 \times 10^{-26} \cdot 9.8} \sim 8000 \text{ m}$$

在 Canonical Ensemble 中，一般得到的是能量 $\langle E \rangle$ 作為溫度的函數： $\langle E \rangle = U(T, V)$ 。 $U(T, V)$ 就對應熱力學內能，由這個函數，所有熱物理學都可以推導出來！！！！

$$U \equiv \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_i e^{-\beta E_i} \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$\sum_i e^{-\beta E_i}$ 經常出現，因此給它一個名字： Z ，稱為Partition Function。

在Canonical Ensemble 中，用Free Energy $F = U + TS$ 討論最方便：

注意：所有熱座標都可以寫成 F 的偏微分！

$$dU = TdS - PdV$$



$$dF = -SdT - PdV$$



$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

很巧妙的， $F = U + TS$ 有一個簡單的表示式：

$$F = U + TS = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z - T \frac{\partial F}{\partial T} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z - T \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$F = kT \cdot \ln Z$$

算出一個系統的 Z ：Partition Function，它的所有熱物理就可以推導出來。

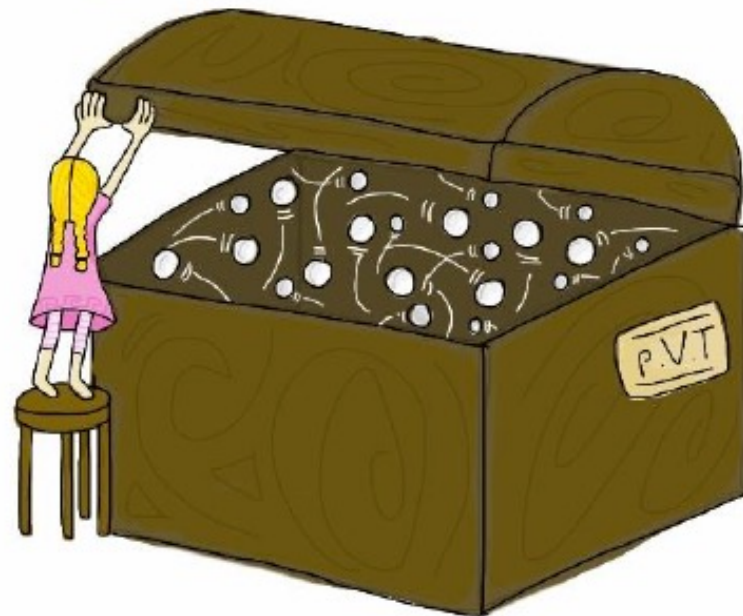
Canonical Ensemble 與 Microcanonical Ensemble 得到的結果是一致的。

但運用上各自有方便的情況。

Statistical Mechanics notes, Prof Tim Birks

These notes only cover statistical mechanics. Classical thermodynamics is taught by Dr Wolverson.

Statistical mechanics is where we admit that thermodynamic systems (such as an ideal gas) are in fact made up of atomic-scale constituents, the motion of which is not known. Nevertheless the results of classical thermodynamics arise from averages of their properties.



2. (p. 11) *The closed system*

Boltzmann's entropy, deriving the laws of thermodynamics, the statistical weight function, two-level systems.

3. (p. 24) *System at constant temperature*

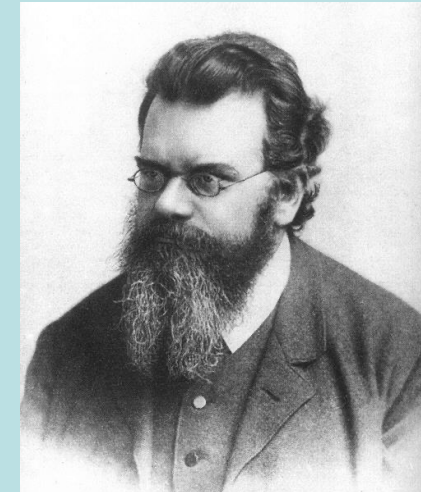
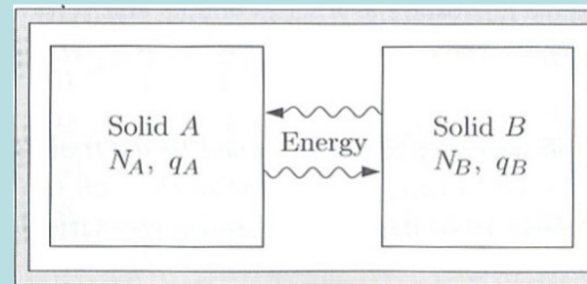
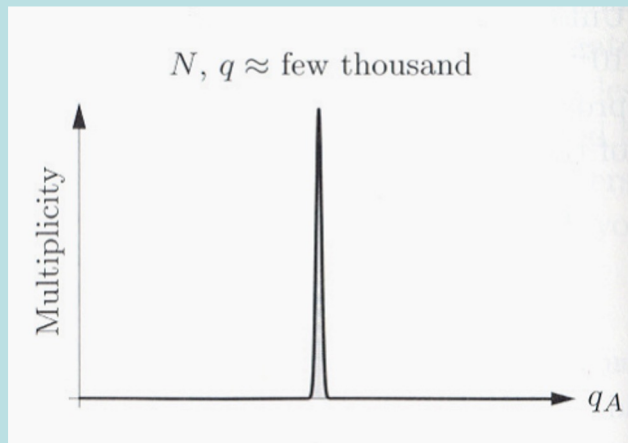
The Boltzmann distribution, the partition function, levels and states, continuous distributions, many particle systems, the ideal classical gas, distinguishability.

4. (p. 44) *System at constant T and μ*

The Gibbs distribution, the grand partition function, the ideal quantum gas, the Fermi-Dirac and Bose-Einstein distributions, fermion and boson gases, Planck's radiation law.

Microcanonical Ensemble 總能量 U 確定的封閉系統。

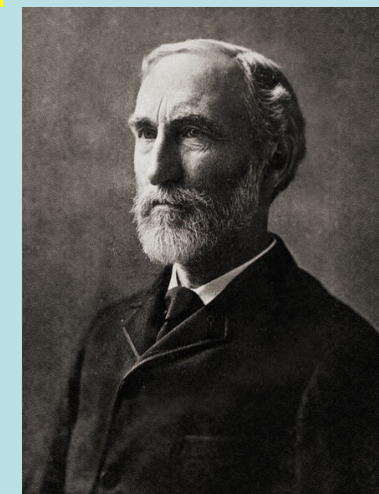
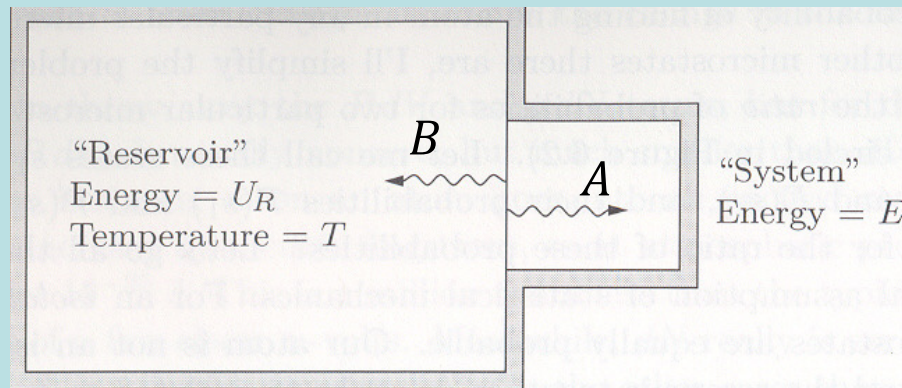
$$S = k \ln W$$



Ludwig Boltzmann (1844-1906)

Canonical Ensemble 非封閉的定溫系統， $P \propto e^{-E/kT}$

兩個熱交流的系統大小差距很大： $A \ll B$



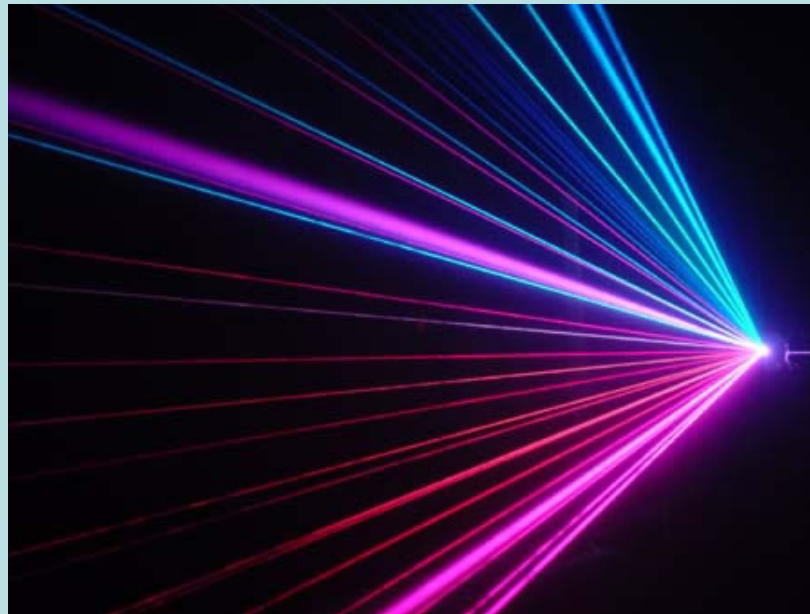
Josiah Willard Gibbs 1839-1903

可以證明**Microcanonical Ensemble**與**Canonical Ensemble**在平衡時會得到相同結果。

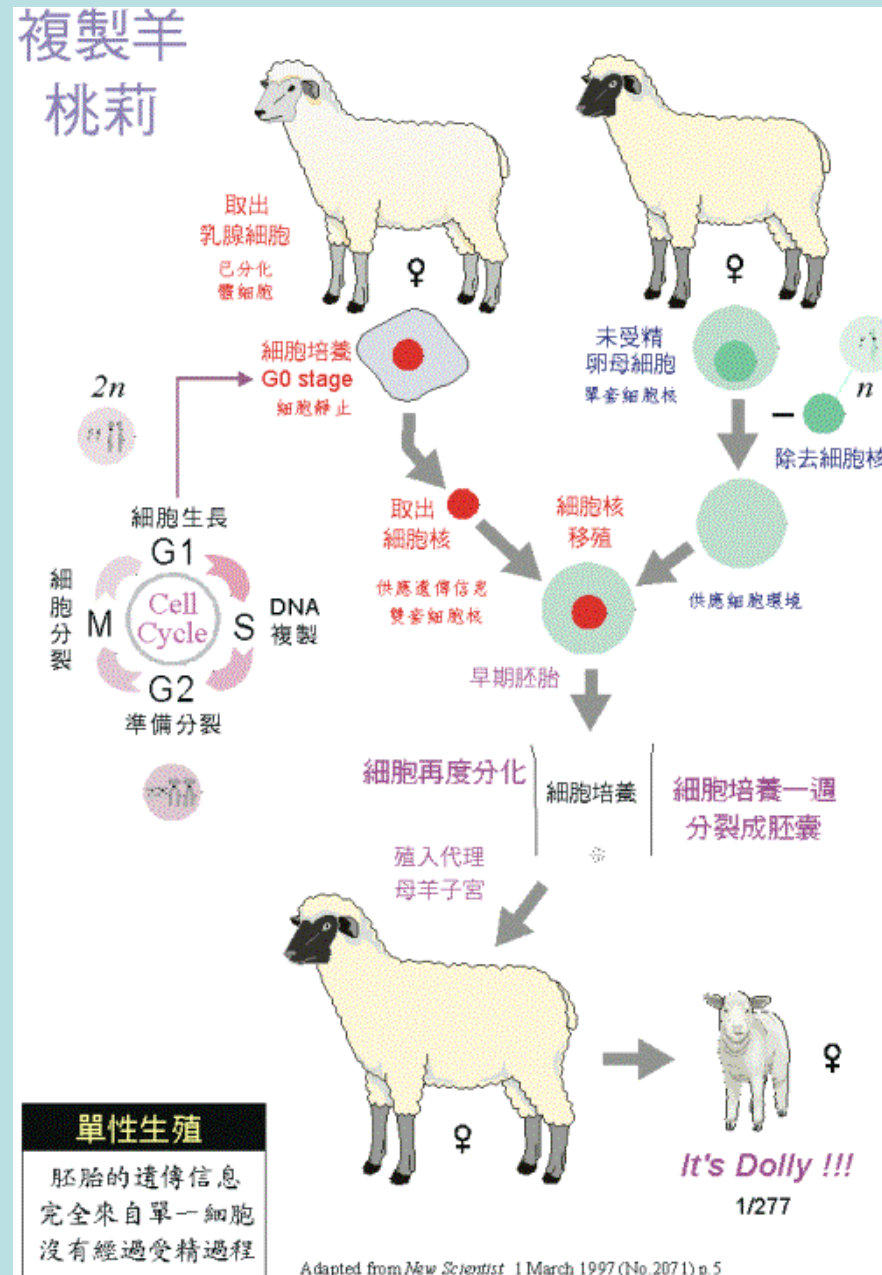
Two very useful applications of the Boltzmann Factor

Laser 雷射

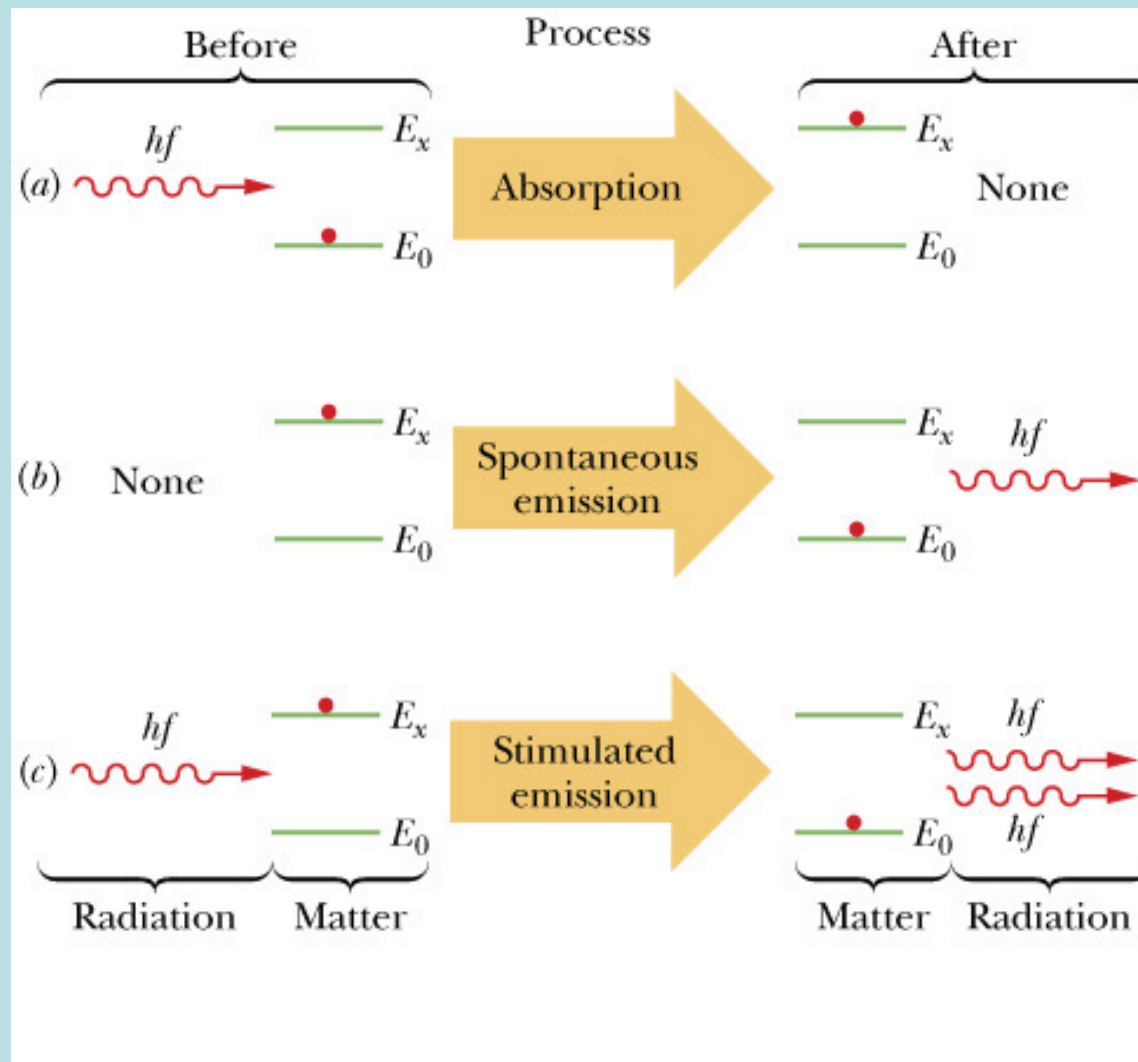
Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation



雷射就是複製羊



Laser



Stimulated emission 誘發發射的光與進行激發的光完全一致

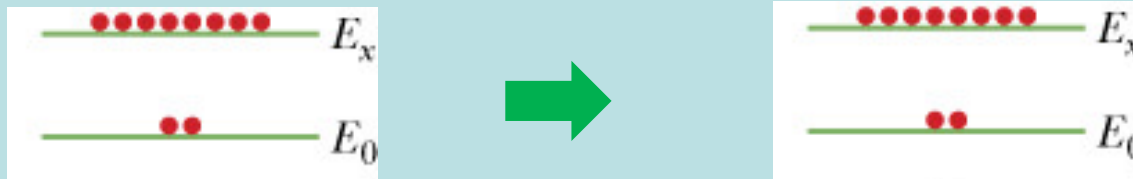


$$\frac{P(x)}{P(0)} = \frac{e^{-E_x/kT}}{e^{-E_0/kT}}$$

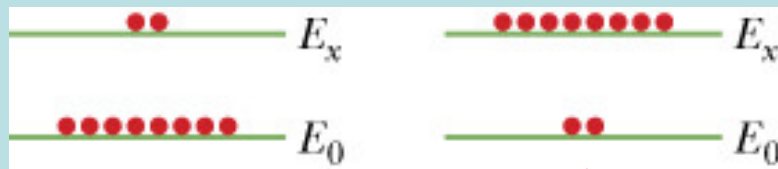
根據波茲曼分佈，位於激發態的原子一定比位於基態的原子來得少！

Stimulated emission 由激發態原子被誘發發射的光一定比基態原子吸收的光來得多！

除非，逆轉了分佈：



Population Inversion



Population Inversion

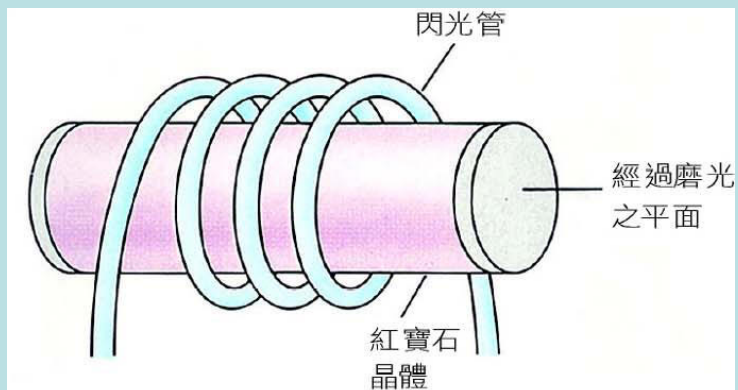
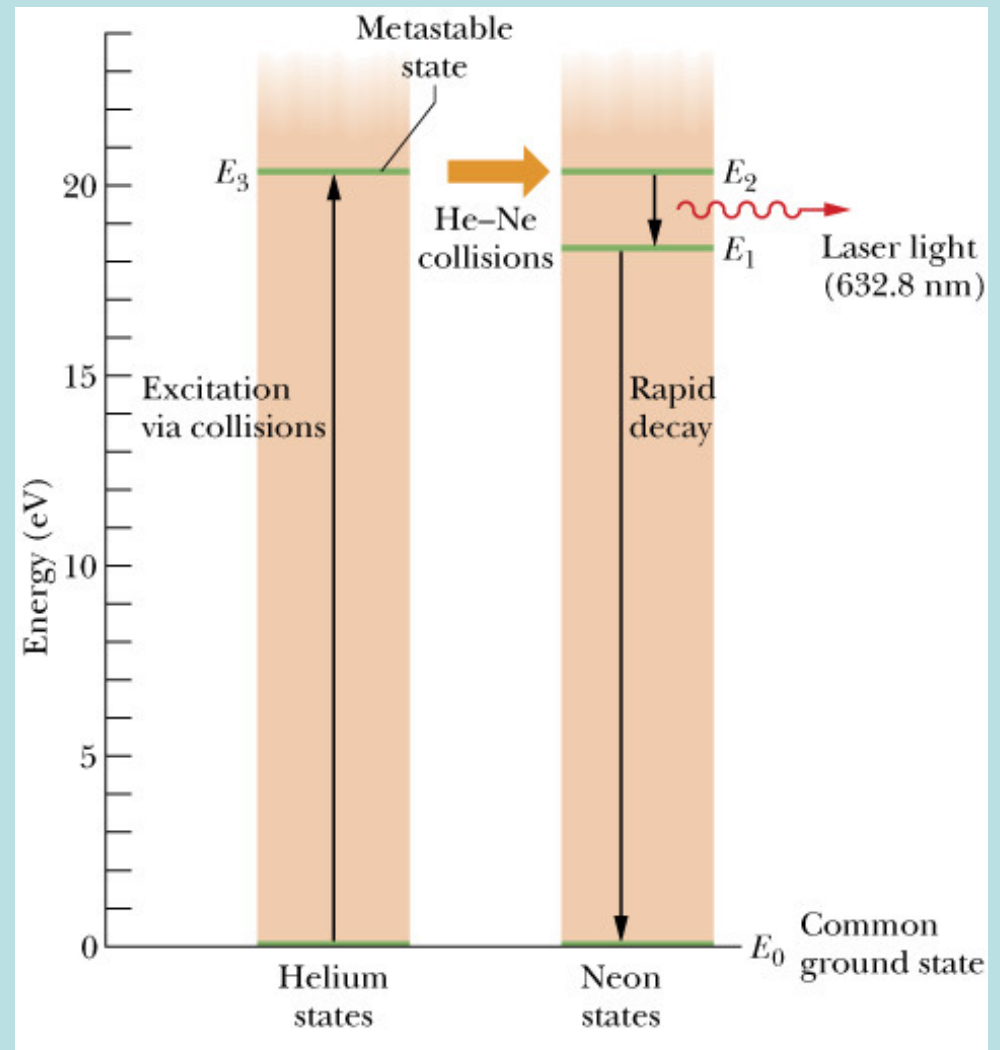


圖 40.19

在紅寶石雷射中，利用繞在晶體上的閃光管對晶體進行光激昇，從而製做發出雷射所必須的居量逆轉。



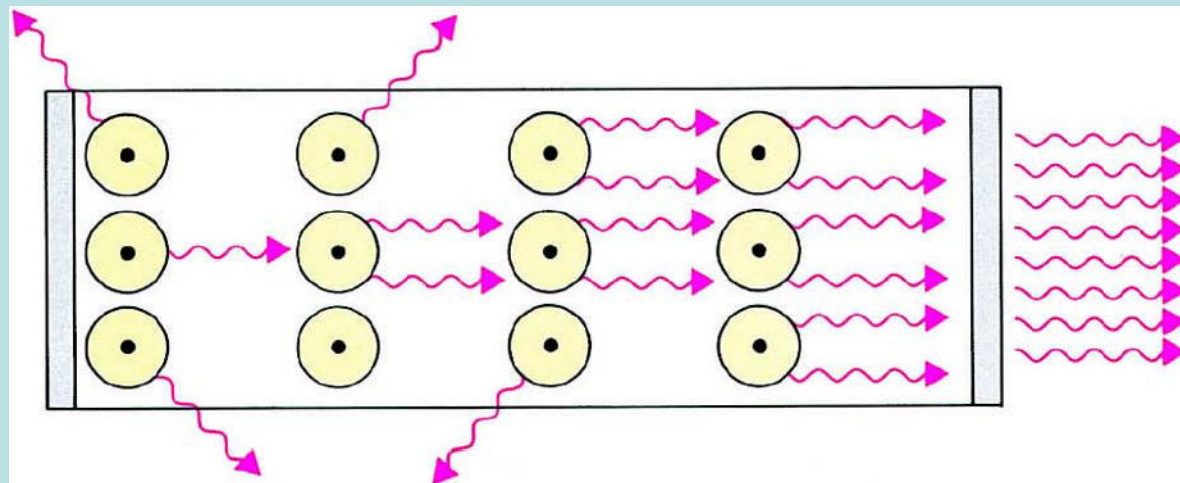
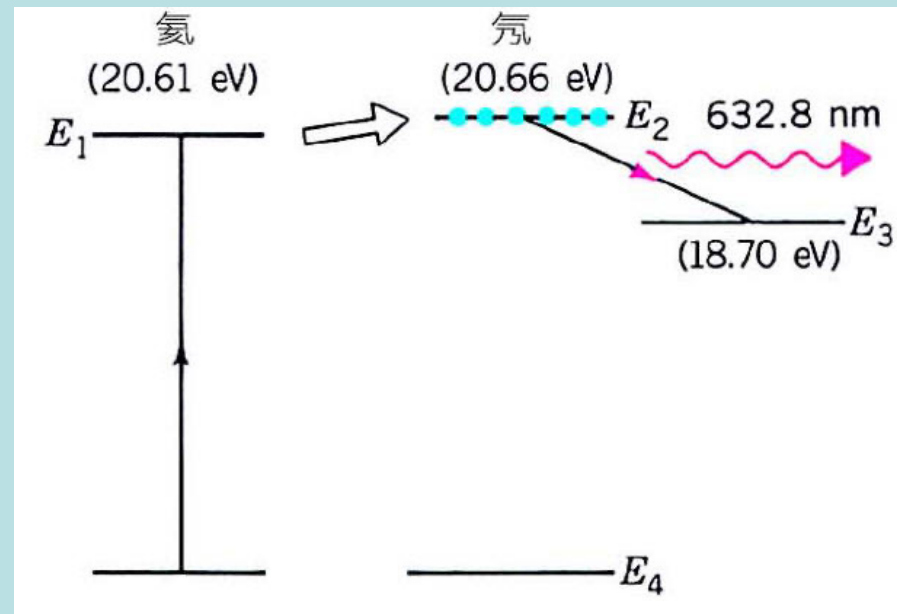
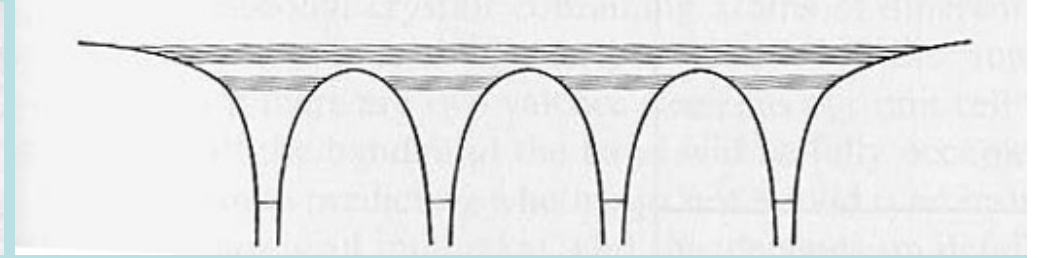
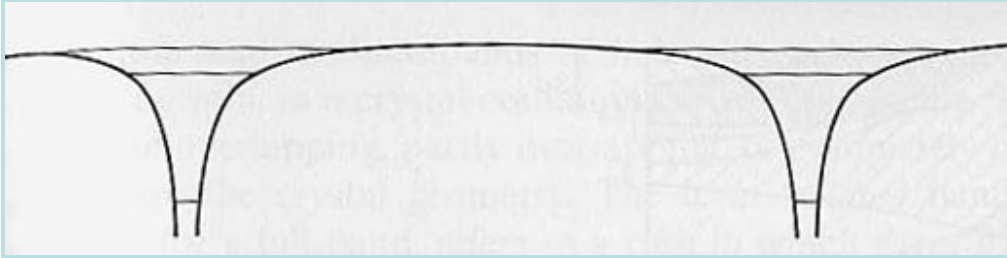


圖 40.20

雷射管之末端是兩片使光子在空腔內來回地反射之鏡子。雖然在開始時，受激而發出的光子乃四面八方地射出去，但只有那些平行管軸運動的光子被穩定增加。而雷射則從其中一端比較透明的鏡子透射出去。



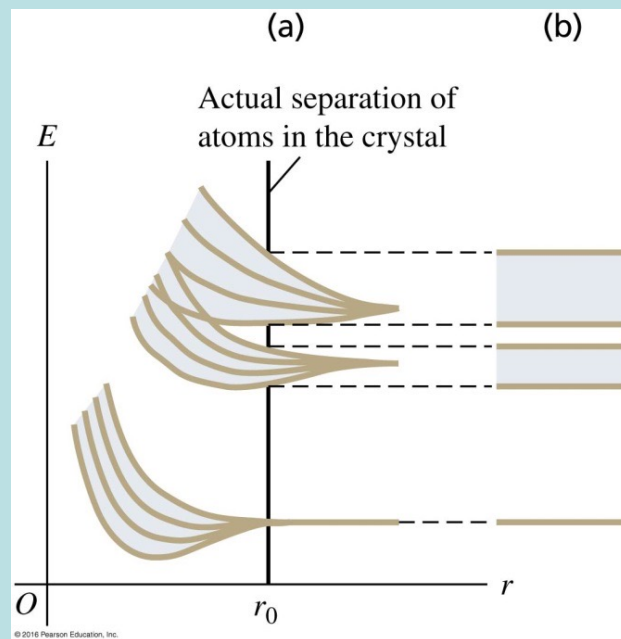
這樣的電子波滿足：在週期性晶格位能下的薛丁格方程式。

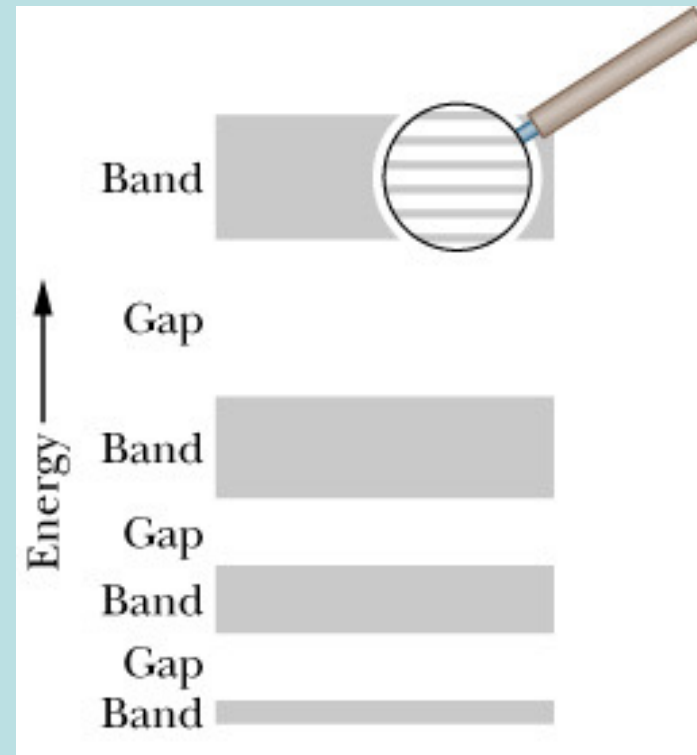
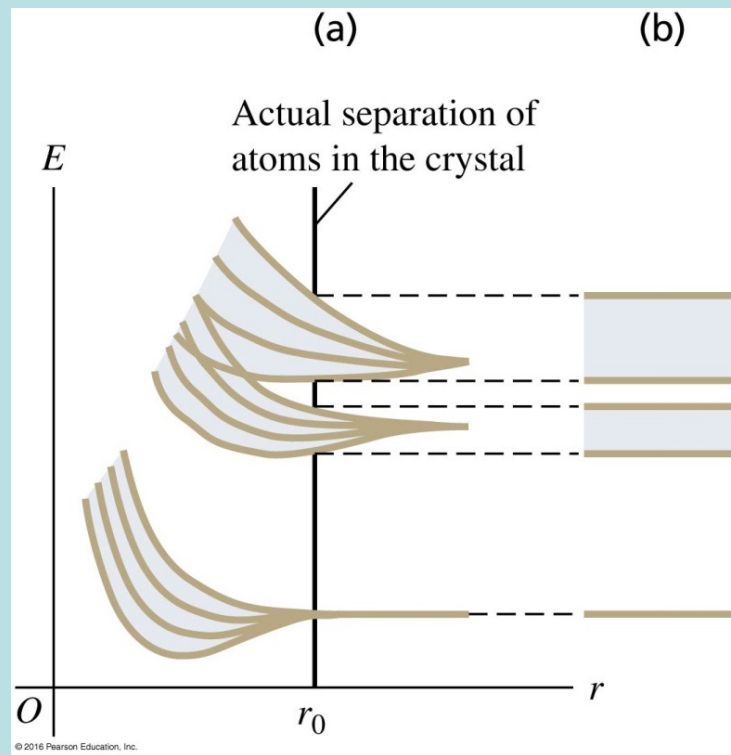
這些跨越原子間的能態，來自能量相等的孤立於單一原子中的能態，

能態數量等於原子數目，當原子靠近後，它們的能量會彼此出現些微差距。

但因為原子的數目極大，這些跨越原子間的，能量接近的能態數目極大。

大量能階擠入微小的能量差距，這些能階就形成了幾乎連續的能帶 **Energy Band** !

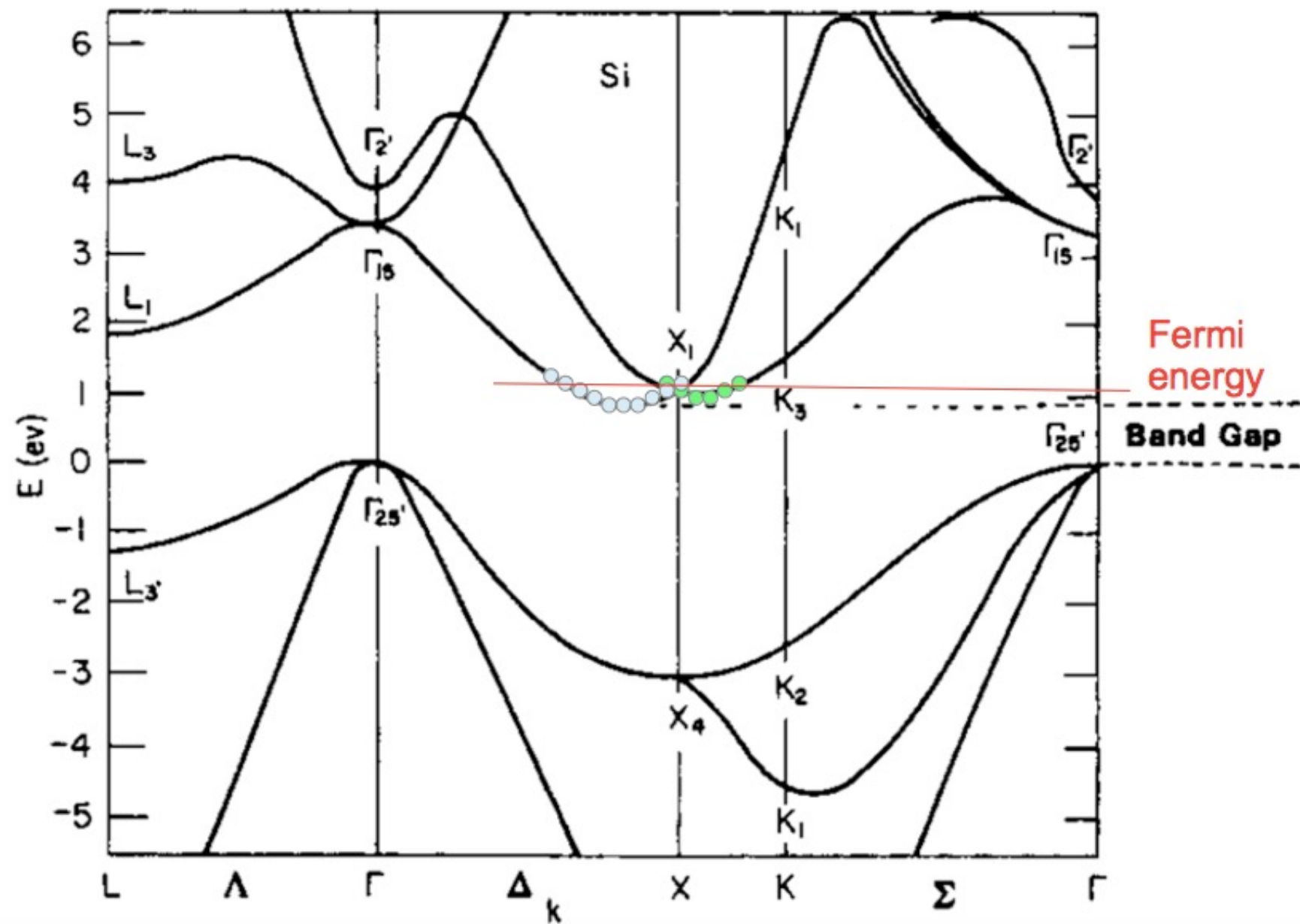




所以固體中的電子能量的本徵值形成一個個能帶，能帶之間可能有間隙！

固態物理之父Bloch

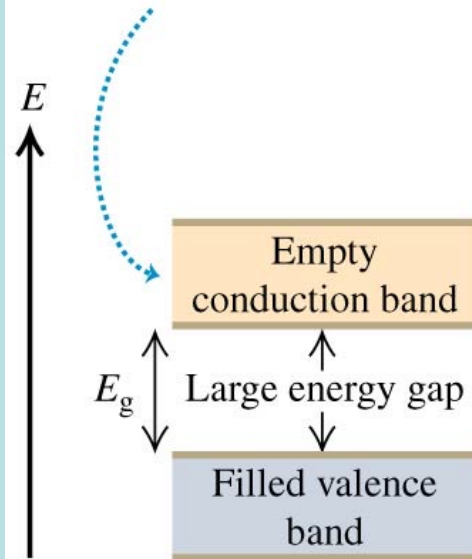




現在將電子填入這些能帶，

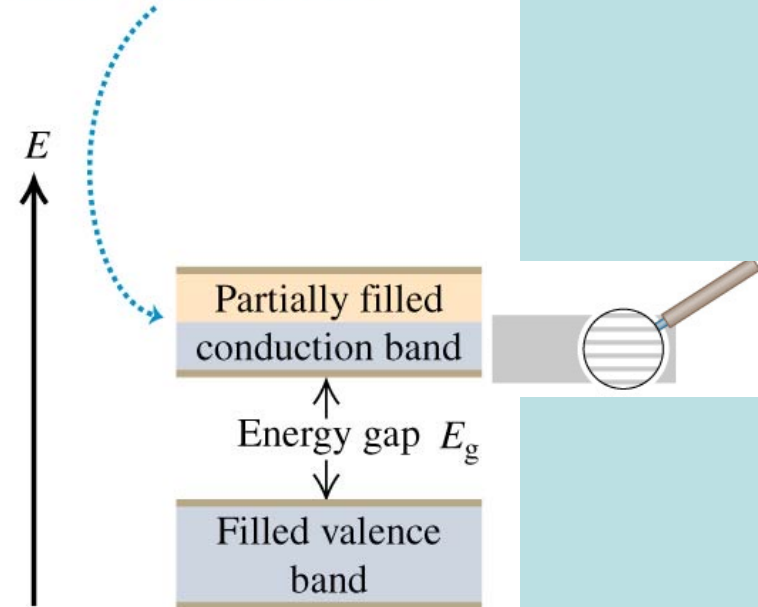
如果電子恰好填滿一個能帶Valence，它需要很大能量克服間隙，才能改變狀態。
如此電子即使不再被束縛，但完全不能自由。這樣的固體無法導電，是絕緣體。

(a) In an insulator at absolute zero, there are no electrons in the conduction band.



© 2016 Pearson Education, Inc.

(c) A conductor has a partially filled conduction band.

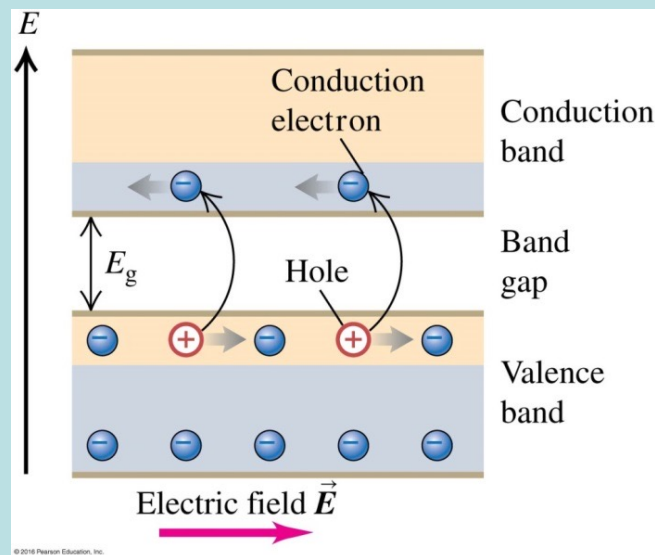
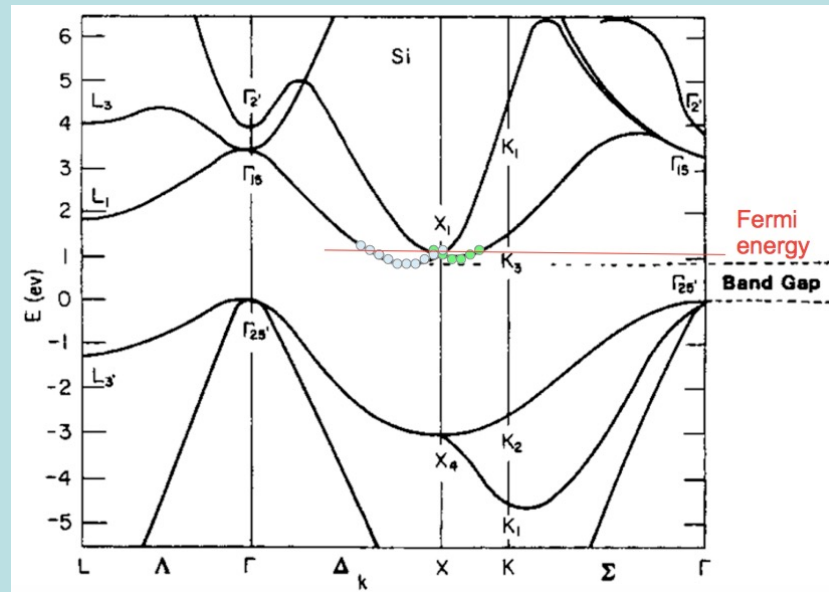
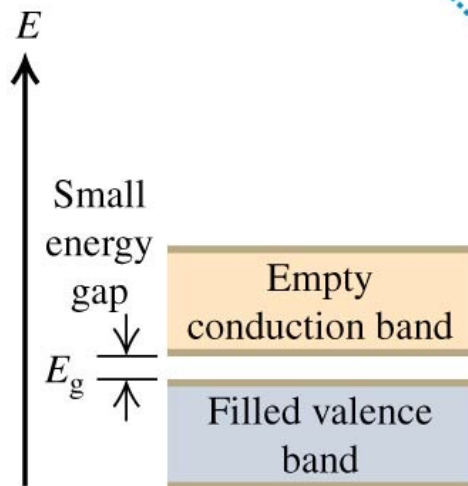


如果電子未填滿一個能帶Conduction，此未滿能帶內的電子很容易改變狀態。
只要些許能量就能讓它激發到其他能態。

這些電子非常自由，可以移動。這樣的固體就可以導電，就是導體。

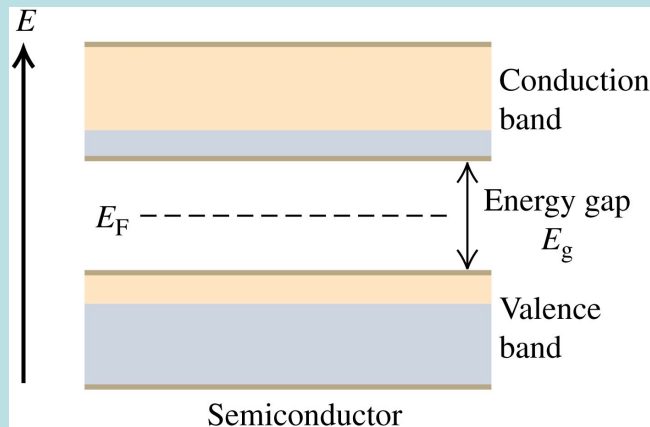
半導體 Semiconductor

(b) A semiconductor has the same band structure as an insulator but a smaller gap between the valence and conduction bands.



半導體的能帶間隙小，在室溫時即可以有電子由Valence跳上Conduction。
Conduction帶內的電子及Valence帶內的電洞形成導電的載體carrier。
半導體的電阻率隨溫度增加快速降低。

由Valence跳上Conduction的比例：



$$P \propto e^{-E_g/kT}$$

$$\frac{E_g}{kT} \sim \frac{0.2\text{eV}}{8.617 \times 10^{-5} \text{eV/K} \cdot 300\text{K}} \sim 7.736$$

$$P \propto 4.37 \times 10^{-4}$$

$$\frac{E_g}{kT} \sim \frac{0.2\text{eV}}{8.617 \times 10^{-5} \text{eV/K} \cdot 310\text{K}} \sim 7.487$$

$$P \propto 5.60 \times 10^{-4}$$

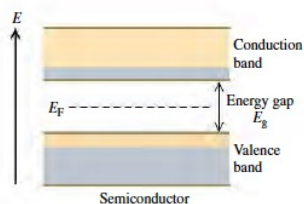
EXAMPLE 42.9 JUMPING A BAND GAP

Consider a material with the band structure described above, with its Fermi energy in the middle of the gap (Fig. 42.24). Find the probability that a state at the bottom of the conduction band is occupied at $T = 300\text{ K}$, and compare that with the probability at $T = 310\text{ K}$, for band gaps of (a) 0.200 eV ; (b) 1.00 eV ; (c) 5.00 eV .

SOLUTION

IDENTIFY and SET UP: The Fermi–Dirac distribution function gives the probability that a state of energy E is occupied at temperature T . Figure 42.24 shows that the state of interest at the bottom of the conduction band has an energy $E = E_F + E_g/2$ that is greater than the Fermi energy E_F , with $E - E_F = E_g/2$. Figure 42.23 shows that

42.24 Band structure of a semiconductor. At absolute zero a completely filled valence band is separated by a narrow energy gap E_g of 1 eV or so from a completely empty conduction band. At ordinary temperatures, a number of electrons are excited to the conduction band.



the higher the temperature, the larger the fraction of electrons with energies greater than the Fermi energy.

EXECUTE: (a) When $E_g = 0.200\text{ eV}$,

$$\frac{E - E_F}{kT} = \frac{E_g}{2kT} = \frac{0.100\text{ eV}}{(8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(300\text{ K})} = 3.87$$

$$f(E) = \frac{1}{e^{3.87} + 1} = 0.0205$$

For $T = 310\text{ K}$, the exponent is 3.74 and $f(E) = 0.0231$, a 13% increase in probability for a temperature rise of 10 K .

(b) For $E_g = 1.00\text{ eV}$, both exponents are five times as large as in part (a), namely 19.3 and 18.7 ; the values of $f(E)$ are 4.0×10^{-9} and 7.4×10^{-9} . In this case the (low) probability nearly doubles with a temperature rise of 10 K .

(c) For $E_g = 5.0\text{ eV}$, the exponents are 96.7 and 93.6 ; the values of $f(E)$ are 1.0×10^{-42} and 2.3×10^{-41} . The (extremely low) probability increases by a factor of 23 for a 10 K temperature rise.

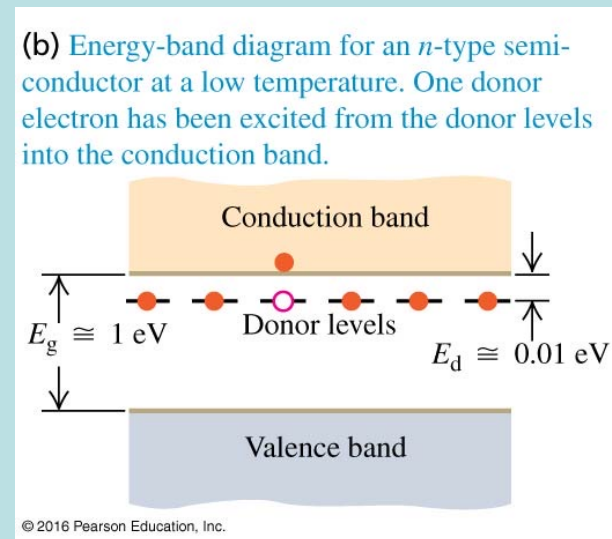
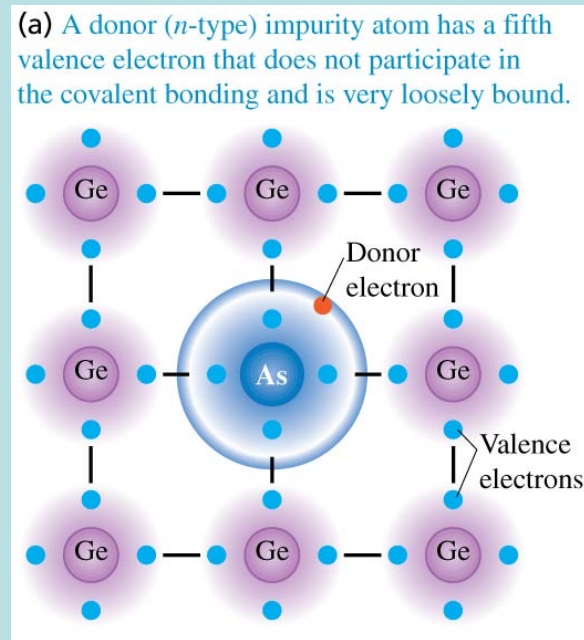
EVALUATE: This example illustrates two important points. First, the probability of finding an electron in a state at the bottom of the conduction band is extremely sensitive to the width of the band gap. At room temperature, the probability is about 2% for a 0.200-eV gap, a few in a thousand million for a 1.00-eV gap, and essentially zero for a 5.00-eV gap. (Pure diamond, with a 5.47-eV band gap, has essentially no electrons in the conduction band and is an excellent insulator.) Second, for any given band gap the probability depends strongly on temperature, and even more strongly for large gaps than for small ones.

半導體的電阻率隨溫度增加快速降低。

導體的電阻率反而隨溫度增加快速增加。

但 $E_g \sim 1.0\text{eV}$ 能跳上Conduction的電子數量還是少於導體，
電阻率比起導體還是來得大！

我們甚至可以用雜質Doping來增加半導體的導電性：



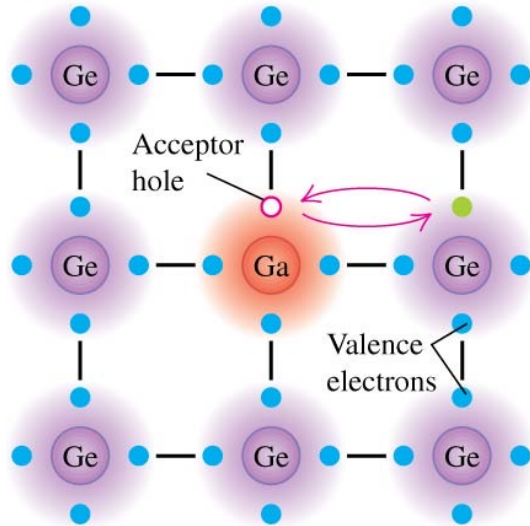
加入五價雜質提供鍵結以外多一顆電子。

此電子的能態與Conduction間的間隙極小，

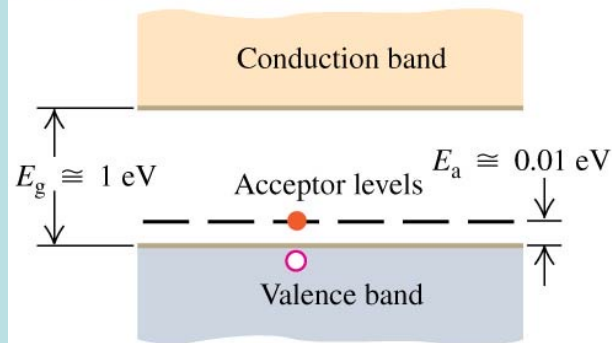
因此室溫時即可以有大量電子跳上Conduction帶，可以導電。

作為載體的電子帶負電，此類固體稱為n type半導體。

(a) An acceptor (*p*-type) impurity atom has only three valence electrons, so it can borrow an electron from a neighboring atom. The resulting hole is free to move about the crystal.



(b) Energy-band diagram for a *p*-type semiconductor at a low temperature. One acceptor level has accepted an electron from the valence band, leaving a hole behind.



反之，加入三價雜質使鍵結內少一顆電子，等價於一個電洞。

此電洞能態，稱為Acceptor態，與Valence間の間隙極小，

因此室溫時即可以有電子由Valence跳上Acceptor態。

Valence帶出現電洞，當其他電子填入電洞，它的位置就成為電洞。

因此電洞可以移動，就可以導電。

作為載體的電洞帶正電，此類固體稱為p type半導體。