

縱談「熱庫」

曾文哲 淡江大學物理系

龐寧寧 台灣大學物理系

e-mail: wjtzeng@mail.tku.edu.tw

前言

在熱物理或統計物理的學習過程中，我們所考慮的都是從較簡單的封閉系統開始。然而實際的應用上，我們碰到系統的多是開放系統。在開放系統中，系統可以與環境自由地交互作用，但是要精確地刻劃環境的影響，不只非常複雜而且我們也不太可能取得所有與環境相關的資訊，所以在理論研究上，我們常常把整個環境理想化成“熱庫”。在英文著作中，描述熱庫所用的詞彙包括了 heat bath, (heat 或 thermal) reservoir, 以及 thermostat 等。

熱庫的特性

熱庫的定義是一個巨大的可逆熱源，巨大到任何熱交換都不至於改變它的溫度(或是其他的熱座標)^[1,2]。當系統與熱庫進行相互作用時，它們之間可以隨時交換能量，因此這個系統不會是在固定能量的狀態。在一段(鬆弛)時間之後，我們期待這個現象將穩定下來，而達到一個從系統流出和流入的平均能量完全相等的狀態，這時候系統的溫度將與熱庫的溫度相同。一旦達到了這個狀態，我們可以說雖然系統的能量不是固定的，但其期望值是固定的。再更進一步推算，可以發現系統在每個狀態的可能性是遵循正則系綜(canonical ensemble)的分布，也就是說系統處於每個狀態的可能性是正比於一個稱為波茲曼因子(Boltzmann)的權重。這個因子大小為 $\exp(-E/kT)$ ，只與熱庫的溫度

T 及系統狀態的能量 E 有關。嚴格來說，這個波茲曼因子的形式，只有在用來描述熱庫的系統具有無窮大的自由度的狀況下，才是完全正確的。系統狀態的可能性遵循正則系綜的分布是現今統計物理理論的出發點，除非所考慮的實際系統有某些特殊的狀況，否則產生正則系綜的分布可以視為是對熱庫的基本要求。

正則系綜要求處於各狀態的可能性正比於波茲曼因子的同時，隱含了一個遍歷性(Ergodicity)的原則^[3]。這個原則是要求只要系統演進的時間夠久，理論上系統狀態的軌跡可以無窮接近到相空間上面的每一點。也就是說，系統處於相同能量的所有不同狀態的可能性，必須完全一樣。一個合格的熱庫必須藉著與系統的相互作用，使得系統的演進所造成的分布除了遵循正比於波茲曼因子的條件外，不要再有任何其它的限制，如此才可能合乎遍

歷性的原則。

在這裡有一個很重要的觀念是封閉系統有自己的動力學方程式來決定它的時間演進，而熱庫也有自己的動力學方程式來決定熱庫的時間演進。當兩者有相互作用時，我們所在意的只是系統（這時已經變成開放系統）對時間的演進。所以我們就想辦法把熱庫的動力學變數消掉（實際上是對它們的分布函數積分掉），這時候所留下的是描述系統動力學變數的隨機方程式^[4]。這種“隨機”的本質來自於系統的即時狀態與控制系統演進的方程式裡面並沒有包含熱庫狀態的確實資訊，我們只能把系統與熱庫的相互作用對熱庫所處的各種可能狀態（符合描述熱庫的熱座標）積分起來，所以我們對於開放系統的描述必然是具有統計性的。換言之，即使我們對於系統的初始態以及運動方程的掌握是精確的，但是由於我們對於環境的瞭解僅僅是一些巨觀上的熱力學座標，所以系統與熱庫的相互作用不是確定性的(deterministic)，這個開放系統的演進應該是一個隨機程序(Stochastic Process)。

熱庫在分子動力學中的實現

近來，由於電腦計算能力的大幅提昇，在學術圈中使用分子動力學(Molecular Dynamics)數值模擬來研究多體的問題越來越普遍。使用這種數值模擬來描述遵循微正則(microcanonical)分布的封閉系統並不困難，只需要隨時注意與修正因為電腦的捨棄誤差(truncation error)所造成的能量起伏即可^[5]。但是要利用這種數值模擬來描述遵循正則分布的開放系統就麻煩多了，因為我們必須建立一個能夠產生熱庫效應的演算法。

建立熱庫的演算法在平衡的統計力學中倒不是無法避免的課題，因為可以證明在熱力學的極限下微正則系綜與正則系綜不只可以得到相同的結果，而且它們所包含的訊息也是相同的^[6]，所以在一般情況下，對封閉系統的模擬結果就已經夠用了。但是在討論平衡系統中物理量的漲落（視為瞬間偏離平衡的近平衡狀態），或是更進一步推廣到非平衡（遠離平衡）的系統裡，熱庫的使用卻是不可避免的。因為在考慮漲落的狀況下，沒有熱庫與系統進行相互作用，則系統不會回到平衡態。而在非平衡系統中，必然有一個外界的驅使力量加在系統上（否則系統會達成平衡）。若是沒有熱庫與系統進行相互作用，那麼系統受外界驅使力量的影響便會累積，系統就不可能達到一個穩定態。穩定態在非平衡統計物理中所占的地位就如同平衡態在平衡統計物理中所占的地位，是一般研究非平衡統計物理時最先著手的對象。如果無法建立一個能夠產生熱庫效應的演算法，那麼分子動力學數值模擬就無法應用在非平衡系統的研究上。

使用中的熱庫演算法有許多種^[7,8]。早期所用的方法為了計算快速，只在乎平均能量能夠符合所設定的溫度，並不特別注意系統狀態分布是否是正則的。用這種方法進行數值模擬，所得的結果（特別是物理量的平均值）或許碰巧可以與正則系綜的結果相近，但是除非這種不合格（指不符合正則系綜的要求）的熱庫正好對應到某些特殊的環境條件，否則這種結果在學術上的價值十分有限。最近，淡江大學物理系的周子聰教授發現用不合格的熱庫從事軟態物質的研究有可能產生極不理想或是不正確的結果^[9]。目前較被接受的熱庫演算法有兩種：一個是隨機的 Andersen 熱庫^[8]，另一個是

確定性的 Nosé-Hoover 熱庫^[7,8]。前者是隨機性的，很容易證明符合遍歷性。這種熱庫所提供（用來與系統產生相互作用）的狀態當然明確地合乎理想熱庫的要求，但是需要產生亂數，模擬的速度較慢。後者是確定性的，所以模擬的速度快很多。他們利用一個額外的自由度來執行容許系統能量起伏的功能，如果在擴充的相空間(加入一個額外的自由度)中狀態的演進是遍歷性的，就可以證明在物理的相空間(去除額外的自由度)中，狀態的分布是正則的^[10]。這個假設是很難嚴格證明的，事實上在一些低自由度而較易處理的模型中發現這個假設是錯的^[8,11]。然而許多使用者相信只要自由度夠大，系統夠混亂，那麼這個假設就應該是對的^[11]。當然只要系統夠複雜，我們將很難嚴格證明這個假設的真偽，所以這種“相信”就可以有存在的空間。目前這種確定性的方法為許多人所採用，但是在“正確”與“效率”之間如何取捨，值得研究者好好深思。

參考資料

- [1] *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* by H. B. Callen, 1985 (John Wiley & Sons); *Heat and Thermodynamics* by M. W. Zemansky and R. H. Dittman, 1997 (McGraw-Hill).
- [2] 這是一個理想化的假設，實際上與系統相互作用的环境至少在相互作用處的局部熱座標會受到影響。但是我們物理學的理论架構是先從理想狀態開始著手，在與實驗結果印證時才根據實際狀況做必要的修正。
- [3] *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* by M.E.J. Newman and G. T. Barkema, 1999 (Oxford: Clarendon Press).
- [4] *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics* by R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, 2nd ed. 1991 (Springer-Verlag).
- [5] 把系統的演進看成在相空間等能量面上的一個特定軌道，那麼這種捨棄誤差與修正可能使得系統跳到另一個軌道。這種跳躍會使得模擬的軌跡更符合遍歷性，對於模擬微正則系綜是有好處的。
- [6] *Thermodynamics and Statistical Mechanics* by W. Greiner, L. Neise, and H. Stöcker, 1995 (Springer-Verlag).
- [7] *Computer Simulation of Liquids* by M. P. Allen and D. J. Tildesley, 1987 (Oxford University Press).
- [8] *Understanding Molecular Simulation*, D. Frenkel and B. Smit, 1996 (Academic Press).
- [9] B. Joós and Z. Zhou, Phys. Rev. E **61**, 2410 (2000).
- [10] S. Nosé, Mol. Phys. **52**, 255 (1984).
- [11] H. A. Posch, W. G. Hoover, and F. J. Vesely, Phys. Rev. A **33**, 4253 (1986).