

再谈微正则系综的微观态计数

Bryan ^{1*}

摘要

在经典统计物理中，当我们构造微正则系综时，需要人为地引入能层厚度 δE 以便于具体计算。本文以单原子分子理想气体为例，意在分析 δE 的物理根源与取值范围，并试图通过分析能量涨落给出 δE 的一个合理估计。

关键词

微正则系综 微观态计数

¹ 北京大学物理学院

* 通讯作者

引言

微正则系综对应孤立系，是概念上最为简单的统计系综。然而，微正则系综在计算上并不是最为方便的；下面首先指出其困难所在。

对一般系综的状态，约定指标含义如下：

σ 微观状态指标，

如准经典近似下的相空间坐标 (q, p)

$\lambda \sim (E, V, N, \dots)$ 宏观状态指标；

对微正则系综，宏观态 λ 只能有唯一取值，微观状态数目 $W = W_\lambda$ 即态 λ 的简并度， $\rho_\sigma = \frac{1}{W}$ 是一均匀分布。

上面的描述看似不错，但实际上，由于粒子被限制在子流形 $H(q, p) = E$ 上，微观状态数的计算将出现困难。具体而言，准经典近似给出的相空间态密度 $\frac{1}{h^{3N}}$ 适用于偶数 $2m$ 维的相空间，约束 $H(q, p) = E$ 使得可抵达的相空间维度降至奇数 $(2m-1)$ 维，其 $2m$ -体积自然为零，相应地，准经典近似给出的态密度公式（正比于相空间体积）不再成立。

对于这一问题，通常的解决困难的办法是，考虑相空间中厚度为 δE 的能量壳层，使得：

$$\rho(q, p) \propto \delta(E - H(q, p))$$

↓

$$\rho(q, p) \simeq \text{const.}, \quad H \in [E, E + \delta E]$$

这一改变显然仅在 δE 充分小的情况下成立，但又不能简单地取 $\delta E \rightarrow 0$ ，否则 $\rho(q, p)$ 又回到 δ -分布，从而上述操作无效。

也就是说，能量壳层的厚度 δE 必须充分小而有限，可见其选取是十分微妙的，应当遵循一定的准则。下面以单原子分子理想气体为例，具体讨论 δE 的取值及其物理意义。

1. 微正则系综下的理想气体

计算单原子分子理想气体的微观状态数，即：

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^{3N} p_j^2 = \frac{p^2}{2m},$$

$$\begin{aligned} W(E + \delta E, V, N) &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{\delta p} \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{p}_i \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int_{p=\sqrt{2mE}}^{\sqrt{2m(E+\delta E)}} d^3 \mathbf{p}, \end{aligned}$$

利用 n -球体积或表面积公式，可以求出上述积分；结果显示， W 正比于因子 δE 。这证实了引言中的论断，即我们必须保留 δE ，否则 $W \rightarrow 0$ 。

保留 δE 作为参数，进一步计算熵 $S = k \ln W$ ；应用 Stirling 近似 $\ln n! \sim n \ln n - n$ ，即：

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &\sim kN \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right\} \\ &\quad + k \ln \left(\frac{3}{2} \frac{\delta E}{E/N} \right) \end{aligned}$$

可见，我们必须假定 δE 大概在 $(\frac{E}{N})$ 量级以上，同时远小于 E ，才可安全地略去第二项，从而给出著名的 Sackur-Tetrode 熵公式：

$$S(E, V, N) \sim kN \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

于此相对，若采用正则系综，无需额外假定，即可导出 Sackur-Tetrode 熵公式。显然，热力学极限下微正则、正则系综的结论应当一致；也就是说，物理上我们必须有：

$$\frac{E}{N} \lesssim \delta E \ll E$$

2. 非零能量壳层的物理解释

δE 的非零取值可以从两方面进行理解——首先, 关于能量的不确定性原理实际上排除了精确取 E 的可能性; 另外, 还可从分立能级角度考虑, 这本质上体现了相空间的离散特性.

事实上, 我们可以采用准量子的办法重复上述推导; 参见 [1], 此时我们用能级指标 (n_x, n_y, n_z) 来标记单粒子态, 整个系统的微观态则由 N 组 (n_x, n_y, n_z) 坐标描述, 每个 n_j 自由度实际相互独立. 简单起见, 取分子所处方盒子之线度为 L , 则:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{j=1}^{3N} n_j^2, \quad n_i = 1, 2, \dots$$

可见, 准量子结果与准经典 $E = \frac{1}{2m} \sum_j p_j^2$ 形式上完全类似; 只是对量子情形而言, 参数的离散在一开始就完成了, 而准经典的离散隐含在积分再除以 h^{3N} 过程中.

此外, 这种方案之所以称为准 (pseudo) 量子的, 是因为我们并没有在一开始便考虑粒子的全同性; 同样参见 [1], 在取 N 组 (n_x, n_y, n_z) 坐标的过程当中, 实际上默默地对粒子进行了编号. 与准经典情形类似, 这里实际通过计算后除以可能的置换因子以满足全同性要求¹.

具体而言,

$$W(E, V, N)$$

$$\parallel$$

参数空间中半径 $\propto \sqrt{E}$ 的球壳包含的可取格点数目

由于格点坐标为整数, W 的大小与半径的平方和分解有关; 可见这样计算的 W 并不随 E 单调增大. 精确的计数需要采用数论中的技巧²; 且无论 E 有多大, 非整的半径均给出 $W = 0$.

对照物理实际, 至少对非零的状态数 W 而言, 其值应当随 E 单调增大; 因此对离散的能态分布, 也有必要引入非零的能层厚度 δE 以抹去 $W = W(E)$ 的不规则性³.

至此, 我们重新发现了准经典计数时的困难, 这里它体现为能级分立性的直接后果; 参见 [1], 解决

¹参见 [1], 这种事后的处理办法并不精细; 若要保证完整的全同性, 则必须从粒子数表象出发.

²对二维情形, youtuber 3Blue1Brown 提供了一个详尽而精彩的描述: https://www.youtube.com/watch?v=NaL_Cb42WY4

³当然, 在低温极限下, 存在特定自由度的热运动完全冻结的情况, 此时则另当别论.

办法是, 考虑累计分布函数:

$$\Sigma(E, V, N) = \sum_{\mathcal{E} \leq E} W(\mathcal{E}, V, N)$$

它随 E 阶跃式地增长, 但在经典极限下近似可微.

利用 $\Sigma(E, V, N)$, 结合准连续性, 可进一步定义系统的能态密度分布:

$$D(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial E} \Sigma(E, V, N)$$

在此基础上, 有微观状态数:

$$W(E, V, N) = D(E, V, N) \delta E, \quad \frac{E}{N} \lesssim \delta E \ll E$$

进一步给出 Sackur-Tetrode 熵公式, 与准经典的结果一致. 注意, 同样要求 δE 具有下限 ($\frac{E}{N}$), 这一点并未在 [1] (以及多数参考文献) 中明确地提出.

注意, 准量子方法给出了 δE 来源的一种解释, 但仍难以精确定 δE 的取值; 这一困难我们将试图采用正则系综加以解决.

3. 正则系综下的能量涨落

仍看单原子分子理想气体, 取正则系综, 计算能量涨落, 有:

$$\sigma_E^2 = -\frac{\partial E}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k^2 T^2$$

非零的 $\sigma_E \sim \frac{E}{\sqrt{N}}$ 提示我们, 对准连续情形而言, 微观态计数时能层厚度 δE 的选取很可能与 σ_E 有关.

一般来说, 有:

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

$$= k \ln (Z e^{\beta \langle E \rangle}) = k \ln \frac{1}{\rho_{\sigma(E)}},$$

$$\sigma(E) \in \left\{ \sigma: \text{宏观能量 } \langle E \rangle \text{ 对应的众多微观态} \right\}$$

其中 $k \ln W$ 是微正则系综的熵公式, 而 $k \ln (Z e^{\beta \langle E \rangle})$ 是正则系综的熵公式; $\rho_{\sigma(E)}$ 既表示正则系综中宏观态 $\langle E \rangle$ 对应的微观态概率⁴, 又等价地表示相应以 $\langle E \rangle$ 为能量、能层厚度为 δE 的微正则系综中的微观态概率. 我们有 $D(E) \delta E = \frac{1}{\rho_{\sigma(E)}}$, 即要求 δE 满足如下关系:

$$1 = \int \rho(E) dE = \rho(E) \delta E$$

⁴ 注意这并不是条件概率, 而直接是 σ 态在整个系综当中的出现概率.

直观上, 此式表明将 $\langle E \rangle$ 附近在大 N 极限下的 (近似) 正态分布等价于宽度为 δE 的均匀分布; 由于相对涨落 $\frac{\sigma_E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$ 充分小, 近似有:

$$\rho(E) \sim \rho(E)_{\max} \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_E}, \quad \delta E \sim \sqrt{2\pi} \sigma_E$$

这一理解可以推广到一般系综, 更多讨论可见 [2].

将这一结果代入理想气体的微观态计数, 并将 $\ln(\frac{3N}{2})!$ 展开至 $\mathcal{O}(\ln N)$, 可得:

$$W(E^{+\delta E}, V, N) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E}{N} e \right)^{\frac{3}{2}N}$$

进一步, $N! \sim (\frac{N}{e})^N$, 这自然给出熵公式:

$$S(E, V, N) = kN \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

注意, 在渐进展开中, 我们对两个阶乘采取了区别对待的方案; $\ln(\frac{3N}{2})!$ 展开至 $\mathcal{O}(\ln N)$, 而 $N!$ 展开至 $\mathcal{O}(N)$. 这么操作的原因在于, 两者具有不同的物理意义; 前者源于相空间的几何, 而后者是为满足全同性而额外引入的 Gibbs 修正因子. Gibbs 修正本身便只在大 N 极限下成立, 因此应当将其展开式在适当位置处截断, 使之恰能保证 S 的广延性; 而对 $(\frac{3N}{2})!$ 则无此要求, 展开的阶数越高越好.

4. 总结

综上, 我们回顾了微正则系综微观态计数中的能层厚度疑难, 具体思路大致与 [1] 中的论述平行.

这里重点澄清了 Stirling 近似成立的条件, 强调能层厚度 δE 存在大致为 $(\frac{E}{N})$ 的下限; 结合正则系综的能量涨落 σ_E , 可以给出更为具体的估计 $\delta E \sim \sqrt{2\pi} \sigma_E \sim \frac{E}{\sqrt{N}}$.

致谢

感谢北京大学量子材料科学中心吴飙教授的意见和指导. 此外, 本文写作过程中重度参考了刘川老师未出版的《平衡态统计物理》v2.33 讲义⁵, 以及马中水老师未出版的《平衡态统计物理学基础》讲义⁶, 特此致谢.

参考文献

- [1] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012.

⁵[ftp://pts.phy.pku.edu.cn/liuchuan/equilibrium_v2.33.pdf](http://pts.phy.pku.edu.cn/liuchuan/equilibrium_v2.33.pdf)

⁶[ftp://pts.phy.pku.edu.cn/liuchuan/2015年平衡态统计物理\(上\).pdf](http://pts.phy.pku.edu.cn/liuchuan/2015年平衡态统计物理(上).pdf)

- [2] Ralph Baierlein. Thermal physics (cambridge up, cambridge, 1999). *Google Scholar*.