

单势阱粒子溢流模型中热力学量的涨落效应*

张学军[†] 饶坚 邓杨保 蒋练军 田野

(湖南城市学院通信与电子工程学院, 益阳 413000)

(2014年4月2日收到; 2014年6月5日收到修改稿)

采用相空间积分方法严格导出了各态历经条件下单势阱粒子溢流模型中系统温度和阱内粒子数涨落的解析表达式, 着重讨论了热力学量涨落与总粒子数和势阱体积之间的关系. 研究表明, 系统总粒子数越少以及势阱体积越小, 热力学涨落越显著, 并且热力学涨落与阱内粒子的溢出密切相关. 粒子的溢出和系统负比热及热力学大幅涨落的发生存在一一对应的关系, 这一对应关系的根源可以从表观能量逆均分来理解.

关键词: 单势阱粒子溢流模型, 涨落, 表观能量逆均分, 负比热

PACS: 36.40.Ei, 05.20.-y, 05.70.-a

DOI: 10.7498/aps.63.193601

1 引言

传统上统计物理研究对象是均匀的大块物质, 但随着系统尺度越来越小, 传统的统计物理理论已不适用, 少粒子体系的热力学统计性质引起了人们的关注^[1-6], 已成为近年来统计物理领域的热点问题. 自上世纪90年代以来, 原子核、团簇等少粒子系统的负比热效应就为诸多实验所直接或间接地证实^[7-18], Schmidt等^[19]证明了147个钠原子组成的原子团簇在一定的能量区间具有负比热效应. 少粒子系统的负比热效应引起了理论物理学家的浓厚兴趣, 大批物理学家从理论角度研究了少粒子系统的负比热性质^[20-29], 其中Thirring等^[30]针对这一现象提出了粒子溢流模型, 从各态历经的角度研究了负比热的产生机理, 并且认为负比热来源于系统的非各态历经性, 尽管各态历经条件下的系统比热为正, 但在相空间的某些区域系统可能展示出负比热效应. 文献^[20]的计算中假定每个粒子的能量分别守恒, 粒子间不交换能量, 这显然是一种过于简单的情况, 因而结果必然是非各态历经的. Rao等^[31]在粒子溢流模型的基础上论证了即使假定系统总能量守恒, 粒子间可以交换能量, 在

各态历经的条件下系统仍可呈现出负比热效应, 且负比热的发生和粒子从阱内的溢出存在严格的因果关系, 负比热的特征与势阱体积及粒子数等密切相关.

对于任何热力学系统, 涨落都是一个客观存在的物理现象^[32]. 在标准的统计物理教科书^[32]中, 对涨落的讨论都集中于均匀系统, 主要研究系统尺度对于涨落行为的影响. 单势阱粒子溢流模型除了是一个小尺度系统外, 还是一个空间非均匀系统, 其涨落行为必然与均匀系统有很大不同. 本文应用相空间积分方法, 严格推导该模型中系统温度和阱内粒子数涨落的解析表达式, 同时分析总粒子数和势阱体积对热力学量涨落的影响, 揭示该模型中热力学量涨落的特征. 在我们的研究中, 无论涨落曲线还是Caloric曲线都表明表观能量逆均分效应是导致系统负比热的发生和热力学量的大幅涨落的原因, 且势阱体积越小这一效应越明显.

2 系统热力学量涨落的计算

2.1 物理模型和原理

单势阱粒子溢流模型可简述如下: 体积为 v 的封闭区域里, 有一个体积为 v_0 的势阱, u_0 为势阱的

* 湖南省自然科学基金(批准号: 12JJ3011和14JJ6043)和湖南省教育厅科学研究计划项目(批准号: 10C0509)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zxj4624@163.com

深度. 当系统能量增加时, 阱内粒子不断获得动能, 粒子间通过碰撞不断交换能量, 部分粒子因获得较大动能而从阱内逸出. 在这一过程中粒子的动能转化为势能, 系统可能出现负比热现象.

单势阱粒子的势能具有如下形式:

$$u(\mathbf{x}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{x} \in v - v_0, \\ -u_0, & \mathbf{x} \in v_0. \end{cases} \quad (1)$$

势阱的体积比为 $q = v_0/(v - v_0) \approx v_0/v$, 它是系统一个很重要的参量, 对负比热有重要调控作用.

微正则条件下系统的总能量 E 守恒, 在经典条件下相空间代表点的分布可认为是准连续的, 分布密度可表示为如下形式:

$$\delta \left[E - \sum_{i=1}^N (\mathbf{p}_i^2/2m) - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right], \quad (2)$$

式中 \mathbf{p}_i , m , $u(\mathbf{x}_i)$ 分别为编号 i 粒子的动量、质量、势能, N 为系统粒子总数. (2) 式对相空间中每一个代表点积分, 可求得相空间的总体积即热力学状态数

$$\Omega = \int d^N \mathbf{x}_i d^N \mathbf{p}_i \times \delta \left[E - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right], \quad (3)$$

而系统的平均动能是相空间各代表点相应动能的加权平均

$$\begin{aligned} & \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle \\ &= \int d^N \mathbf{x}_i d^N \mathbf{p}_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times \delta \left[E - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right] \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) \\ & \times \left\{ \int d^N \mathbf{x}_i d^N \mathbf{p}_i \right. \\ & \left. \times \delta \left[E - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right] \right\}^{-1}. \quad (4) \end{aligned}$$

为了讨论问题方便, 本文引入了无量纲的粒子平均动能

$$\bar{\epsilon}_K = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\rangle \frac{1}{Nu_0},$$

无量纲的粒子平均内能 $\bar{\epsilon} = E/Nu_0$. 统计物理中温度由粒子平均动能 $\langle p^2/2m \rangle/N$ 决定的, 因而可以用 $\bar{\epsilon}_K$ 表示无量纲温度. 所谓 Caloric 曲线就是以粒子平均内能为横坐标, 温度为纵坐标的函数曲线. 而温度是粒子平均动能的量度, 因而 Caloric 曲线即为 $\bar{\epsilon}_K$ - $\bar{\epsilon}$ 曲线. 系统比热可以表示为

$$C \equiv \frac{\partial E}{\partial \langle p^2/2m \rangle} = \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial \bar{\epsilon}_K}, \quad (5)$$

故 $1/C$ 是 Caloric 曲线的斜率. 曲线斜率为负标志着负比热现象, 这就是 Caloric 曲线的回弯现象.

2.2 动量空间中的积分

对动量空间中积分时, 对 (4) 式应用 $3N$ 维空间中的球坐标技术 [33], 同时根据 δ 函数挑选性:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0), \quad (6)$$

可求得动量空间中的积分结果为

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\rangle &= \frac{\int \frac{1}{2m} \left\{ 2m \left[E - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right] \right\}^{\frac{3N}{2}} H \left[E - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N}{\int \left\{ 2m \left[E - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right] \right\}^{\frac{3N}{2}-1} H \left[E - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N} \\ &= \frac{\int \left[E - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right]^{\frac{3N}{2}} H \left[E - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N}{\int \left[E - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right]^{\frac{3N}{2}-1} H \left[E - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N}. \quad (7) \end{aligned}$$

在上述积分中引入了 H 函数, 即亥维赛阶梯函数, 定义为

$$H(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ 1, & x > 0. \end{cases} \quad (8)$$

这是因为动能总为正, 而 δ 函数挑选性只在全空间中成立, 因而 (7) 式只有在

$$E - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) > 0$$

时才有意义.

2.3 位形空间中的积分

在位形空间中对(7)式分子的各坐标 \mathbf{x}_i 依次积分, 运用数学归纳法, 可以证明最终结果为^[31]

$$\int \left[E - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right]^{\frac{3N}{2}} \times H \left[E - \sum_{i=1}^N u(\mathbf{x}_i) \right] d^N(\mathbf{x}_i) = \sum_{n=0}^N C_N^n v_0^n (v - v_0)^{N-n} (E + nu_0)^{\frac{3N}{2}} \times H(E + nu_0), \quad (9)$$

式中 $C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$, 为从 N 个粒子中取出 n 个粒子的组合数. (7)式分母部分的积分结果与分子部分的积分结果完全类似, 不同之处仅在于 $(E + nu_0)$ 的指数为 $3N/2 - 1$. 由此可得该系统中粒子平均动能为

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{\sum_{n=0}^N C_N^n (E + nu_0)^{\frac{3N}{2}} q^n (1-q)^{N-n} H(E + nu_0)}{\sum_{n=0}^N C_N^n (E + nu_0)^{\frac{3N}{2}-1} q^n (1-q)^{N-n} H(E + nu_0)}. \quad (10)$$

(10)式中的 $H(E + nu_0)$ 在 $E + nu_0 < 0$ 时为零, 它的物理意义是总能量 E 至少要大于 nu_0 , 以保证动能为正. 求和式中的每一项对应于阱内含有 n 个粒子, 由此可得阱内平均粒子数的表达式为

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^N n C_N^n (E + nu_0)^{\frac{3N}{2}-1} q^n (1-q)^{N-n} H(E + nu_0)}{\sum_{n=0}^N C_N^n (E + nu_0)^{\frac{3N}{2}-1} q^n (1-q)^{N-n} H(E + nu_0)}. \quad (11)$$

将结果用无量纲温度和无量纲平均内能表示, (10)和(11)式可化为

$$\langle \varepsilon_K \rangle =$$

$$\frac{\sum_{n=0}^N C_N^n (\varepsilon + n/N)^{\frac{3N}{2}} q^n (1-q)^{N-n} H(\varepsilon + n/N)}{\sum_{n=0}^N C_N^n (\varepsilon + n/N)^{\frac{3N}{2}-1} q^n (1-q)^{N-n} H(\varepsilon + n/N)} \quad (12)$$

和

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^N n C_N^n (\varepsilon + n/N)^{\frac{3N}{2}-1} q^n (1-q)^{N-n} H(\varepsilon + n/N)}{\sum_{n=0}^N C_N^n (\varepsilon + n/N)^{\frac{3N}{2}-1} q^n (1-q)^{N-n} H(\varepsilon + n/N)}. \quad (13)$$

3 系统温度的涨落

系统的温度可用粒子平均动能来描述, 热力学量的涨落为其标准偏差. 应用与求粒子平均动能完全类似的方法, 可求得无量纲的粒子动能平方的平均值为

$$\langle \varepsilon_K^2 \rangle = \frac{\sum_{n=0}^N C_N^n (\varepsilon + n/N)^{\frac{3N}{2}+1} q^n (1-q)^{N-n} H(\varepsilon + n/N)}{\sum_{n=0}^N C_N^n (\varepsilon + n/N)^{\frac{3N}{2}-1} q^n (1-q)^{N-n} H(\varepsilon + n/N)}. \quad (14)$$

无量纲的粒子的平均动能即为(12)式, 因此系统的无量纲温度绝对涨落和相对涨落分别为

$$\Delta \varepsilon_K = \sqrt{\langle \varepsilon_K^2 \rangle - \langle \varepsilon_K \rangle^2}, \quad (\Delta \varepsilon_K)_r = \Delta \varepsilon_K / \langle \varepsilon_K \rangle. \quad (15)$$

3.1 势阱体积对温度涨落的影响

系统的非均匀性体现在势阱体积上, 因而势阱体积对温度涨落有着决定性的影响. 计算得到粒子数 $N = 13$, 势阱体积比 $q = 10^{-6}, 10^{-9}, 10^{-12}$ 时系统的温度相对涨落曲线如图1所示. 从图1中可以看出, 势阱体积对温度涨落的影响如下:

1) 系统温度涨落曲线出现了许多尖峰, 且尖峰数目和粒子数相等. 温度的大幅度涨落有利于某个粒子获得较大的动能, 从而实现从阱内的溢出, 因而尖峰位置对应于粒子的溢出. 这一现象说明

阱内粒子逐个依次地溢出阱外,而非多个粒子集体溢出.

2) 势阱体积减小时系统温度涨落振幅增加,涨落所能达到的极值更大,但涨落发生的能量区间更窄. 相邻两个涨落极值之间,温度涨落大幅下降,甚至趋近于零. 势阱体积越小,曲线更接近于不同位置的 δ 函数的叠加. 温度的大幅涨落意味着系统动能的突变,而突变位置正好位于势阱高度的整数倍附近,这必然对应于粒子溢出的物理过程. 这一现象说明系统能量等于一系列临界值时,能量更倾向于集中于某个粒子,以使粒子从阱内溢出,而非对每个粒子进行均分,这和能量均分定理是相悖的,我们称之为表观能量逆均分效应. 势阱体积越小,系统的表观能量逆均分效应越强,温度涨落和负比热效应愈加明显. 这一效应将在第6节中予以进一步的讨论.

3) 当阱内粒子完全溢出后,系统温度涨落大幅下降,最终趋近于零,这时系统已经是一个均匀体系,微正则条件下热力学量涨落等于零,这和标准的统计物理理论是符合的.

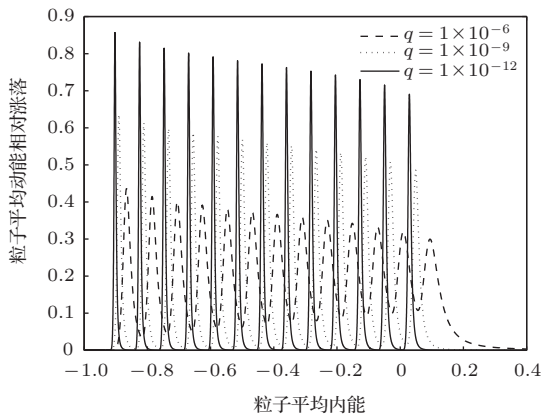


图1 粒子数 $N = 13$, 势阱体积比 $q = 10^{-6}, 10^{-9}, 10^{-12}$ 时粒子平均动能的相对涨落曲线

3.2 系统粒子数对温度涨落的影响

对于均匀系统来说,粒子数的增加使系统趋近于热力学极限,热力学量涨落应单调下降.但我们研究的是一个非均匀系统,因而涨落情况应与均匀系统有所不同. 计算得到势阱体积比 $q = 10^{-6}$, 粒子数 $N = 10, 20, 30$ 时系统温度的相对涨落曲线如图2所示. 从图2中可以看出,温度涨落与系统粒子数具有如下关系:

1) 系统温度涨落曲线并非单调光滑曲线,在 $\bar{\epsilon} \in (-1, 0.2)$ 的能量区间,系统温度的相对涨落曲

线出现了许多尖峰,而且尖峰的数目和粒子数相等. 根据前面的论述,涨落曲线的尖峰对应于粒子的溢出,因而这一现象同样说明粒子逐个依次地从阱内溢出,负比热的产生是单个粒子溢出的结果,而不是多个粒子同时溢出的集体效应. 在两个尖峰之间,温度涨落较小,这对应于能量均分过程.

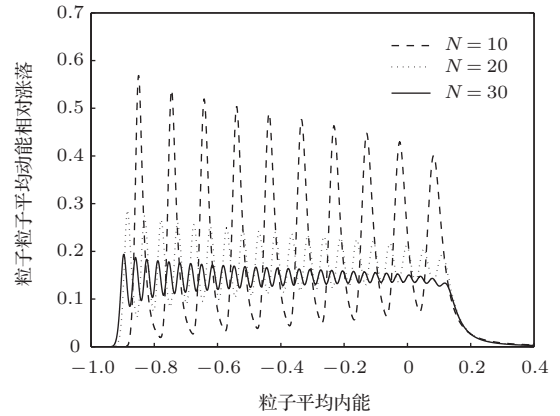


图2 势阱体积比 $q = 10^{-6}$, 粒子数 $N = 10, 20, 30$ 时粒子平均动能的相对涨落曲线

2) 在均匀系统的热力学理论中,热力学量涨落与系统粒子数成反比,但对于非均匀系统,粒子数对涨落的影响有很大不同. 总体说来,温度涨落随粒子数增加而整体下降,这和均匀系统的热力学理论是一致的;但温度涨落并非在任何能量区间都随粒子数增加而单调下降:一方面随着粒子数的增加,系统温度涨落的振幅越来越小,最后均趋近于零,这是典型的粒子数效应;其次并非在所有能量区间,温度涨落都随粒子数增加而减少,在某些能量区间粒子数越多温度涨落反而更大!也就是说,随着粒子数增加温度涨落并不单调下降,但涨落的振幅下降,这是单势阱模型与均匀系统的最大不同. 随着粒子数的增加,温度涨落曲线的振幅减小. 这说明增加粒子数使粒子倾向于从阱内连续地溢出,而不是在某一能量突然溢出,系统的表观能量逆均分效应越来越弱,相应的 Caloric 曲线中动能振幅减小,负比热效应越来越模糊,如图3所示.

3) 当所有粒子溢出后,系统温度涨落迅速趋近于零. 这时系统可以看成均匀的理想气体,在微正则条件下系统热力学量的涨落等于零,这和均匀系统热力学理论是符合的.

比较图1和图2可以看出,增加粒子数和增加势阱体积对温度涨落有着相似的影响,都将使阱内粒子倾向于连续地溢出,负比热和表观能量逆均分效应减弱,系统的热力学行为更接近于热力学极限

和均匀体系.

系统温度涨落还有其他一些性质, 比如随着系统内能的增加, 温度涨落的振幅减小; 随着粒子数或势阱体积的增加, 温度涨落最后一个极值对应的内能亦增加等. 若将温度大幅涨落与粒子溢出联系起来, 这些现象都可得到合理的解释.

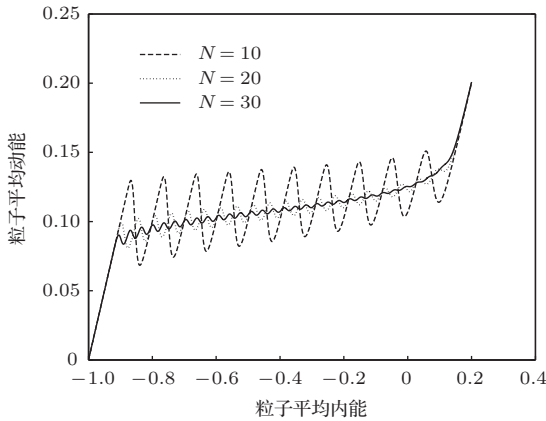


图3 势阱体积比 $q = 10^{-6}$, 粒子数 $N = 10, 20, 30$ 时系统的 Caloric 曲线

4 阱内粒子数的涨落

粒子溢出时其动能将转化为势能, 系统平均动能将大幅改变, 因而阱内粒子数涨落与温度涨落密切相关, 可从另一个角度考察热力学量涨落的特征. 粒子溢出时阱内粒子数将有很大变化, 因而粒子的溢出总是伴随粒子数的大幅涨落.

阱内粒子数平均值由 (13) 式给出

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^N n C_N^n (\varepsilon + n/N)^{\frac{3N}{2}-1} q^n (1-q)^{N-n} H(\varepsilon + n/N)}{\sum_{n=0}^N C_N^n (\varepsilon + n/N)^{\frac{3N}{2}-1} q^n (1-q)^{N-n} H(\varepsilon + n/N)},$$

而阱内粒子数平方的平均值则可以简单地写成

$$\langle n^2 \rangle = \frac{\sum_{n=0}^N n^2 C_N^n (\varepsilon + n/N)^{\frac{3N}{2}-1} q^n (1-q)^{N-n} H(\varepsilon + n/N)}{\sum_{n=0}^N C_N^n (\varepsilon + n/N)^{\frac{3N}{2}-1} q^n (1-q)^{N-n} H(\varepsilon + n/N)}.$$

(16)

由于不同能量下阱内粒子总数不同, 且粒子的溢出只取决于阱内粒子数的绝对涨落, 故本文主要讨论

阱内粒子数的绝对涨落, 计算公式如下:

$$\overline{\Delta n} = \sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}. \quad (17)$$

4.1 系统总粒子数对阱内粒子数涨落的影响

计算得到势阱体积比 $q = 10^{-6}$, 系统总粒子数 $N = 10, 20, 30$ 时阱内粒子数的涨落曲线如图 4 所示. 从图 4 中可以看出, 阱内粒子数涨落和系统总粒子数之间具有如下关系:

1) 与温度涨落曲线类似, 曲线仍呈现出多个尖峰, 且尖峰的数目和系统总粒子数相同. 这一现象再一次说明系统内能增加时, 粒子呈单个连续地溢出, 而不是多个粒子的集体溢出.

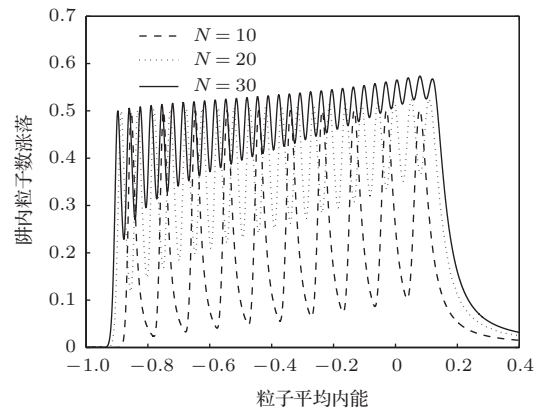


图4 势阱体积比 $q = 10^{-6}$, 粒子数 $N = 10, 20, 30$ 时阱内粒子数涨落曲线

2) 随着系统总粒子数的增加, 阱内粒子数涨落整体上呈上升趋势. 但必须注意, 这并不说明粒子数越多涨落越大. 因为和温度不同, 阱内粒子数是一个广延量, 其涨落必定与系统尺度成正比, 因而只有粒子数的相对涨落才能表征涨落的大小, 这一现象并不违背热力学的普遍规律. 发生这一现象可能的原因是: 如果阱外粒子数增加, 且势阱体积不是太小, 则在某些内能值阱外粒子可能重新回到阱内. 这一解释有如下两个证据: i) 当系统内能增加时, 阱内粒子大量溢出阱外, 因而回到阱内的概率增加; ii) 若系统内能相同, 当总粒子数减小时, 布局于阱外的粒子数也减少, 相应的回到阱内的概率减少.

3) 随着系统总粒子数的增加, 涨落曲线的振幅明显减小. 阱内粒子数涨落的振幅可以直接表征粒子从阱内溢出. 如在某一个内能值, 阱内粒子数涨落很大, 内能增加后涨落急剧下降, 则可断定发生了明显的粒子溢出. 因为随着内能的增加, 阱内

粒子数总是减小的. 这时 Caloric 曲线应接近于锯齿状(见图 3), 而粒子数曲线应接近于阶梯状, 如图 5 所示. 这表明系统的表观能量逆均分效应加强, 负比热效应更明显. 如果涨落曲线振幅很小, 则粒子溢出应更接近于以一种连续的方式溢出, Caloric 曲线的振幅应明显减小, 粒子数随内能的变化曲线应更接近于直线, 系统的表观能量逆均分效应减弱, 负比热效应更加模糊.

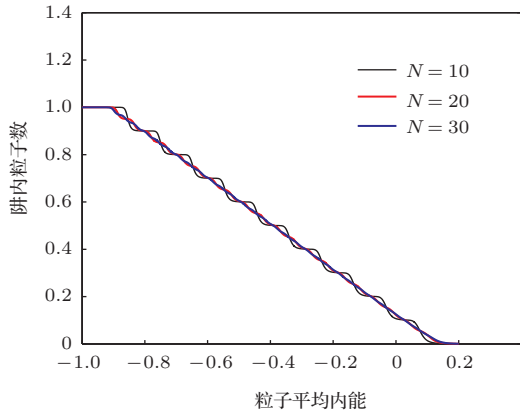


图 5 势阱体积比 $q = 10^{-6}$, 不同粒子数时系统阱内平均粒子数的变化曲线

阱内粒子数涨落还有一些其他特征, 如随着内能的增加涨落的峰值随之增加; 涨落曲线的驻点位置随粒子数的增加而有所不同等. 若将粒子数涨落和粒子溢出联系起来, 这些特征都可得到合理解释, 这里不再赘述.

4.2 势阱体积对阱内粒子数涨落的影响

计算得到系统总粒子数 $N = 13$, 势阱体积比 $q = 10^{-6}, 10^{-9}, 10^{-12}$ 时阱内粒子数涨落曲线如图 6 所示. 从图 6 中可以看出, 势阱体积对阱内粒子数涨落的影响如下:

1) 涨落曲线仍呈多个尖峰, 尖峰数量和粒子数严格相等. 但当势阱体积进一步增大时, 这一结论不再成立, 如图 7 所示.

2) 和温度涨落相同, 势阱体积越小, 涨落曲线振幅越大, 发生大幅涨落的能量区间越窄, 相邻两峰值之间涨落极小值趋近于零. 这说明势阱体积越小粒子越倾向于在某一内能临界值突然溢出, 系统表观能量逆均分效应增强, 负比热效应更加明显.

3) 和温度涨落不同, 势阱体积变化时, 阱内粒子数涨落的极大值基本保持在 0.5 左右, 即阱内粒子数变化约等于 1, 但极小值随势阱体积的增加而增加, 涨落振幅减小. 当势阱体积进一步增加时这

一结论不再成立, 粒子数涨落的极大值可能超过 0.5(见图 7).

总的说来, 阱内粒子数涨落与粒子的溢出密切相关, 但涨落并不直接对应于粒子的溢出, 而涨落曲线的振幅则对应于表观能量逆均分效应. 振幅越大, 发生变化的能量区间越窄, 说明这一效应越强, 负比热现象将越明显.

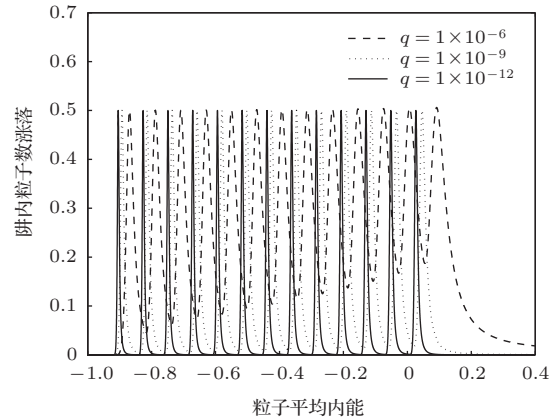


图 6 粒子数 $N = 13$, 势阱体积比 $q = 10^{-6}, 10^{-9}, 10^{-12}$ 时阱内粒子数涨落曲线

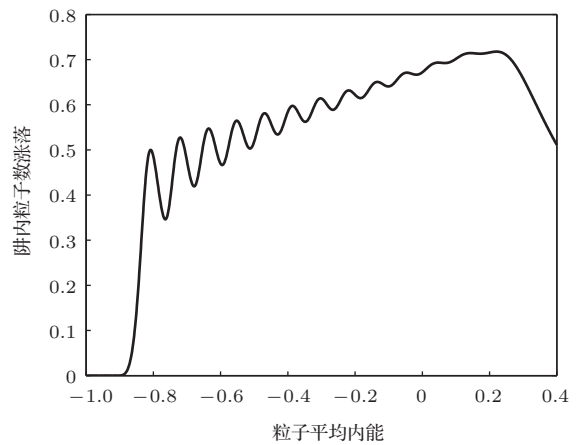


图 7 粒子数 $N = 13$, 势阱体积比 $q = 10^{-3}$ 时阱内粒子数涨落曲线

5 温度涨落和 Caloric 曲线之比较

前面述及, 势阱体积很小和粒子数较少时, 温度涨落曲线尖峰数和粒子数严格相等, 这绝非偶然, 说明系统温度的大幅度涨落和粒子的溢出密切相关, 下面通过温度涨落曲线和 Caloric 曲线的比较来获得这一结论的直接证据.

图 8 显示了 $q = 10^{-12}$ 时系统的温度涨落曲线和 Caloric 曲线. 从图 8 中可以更鲜明地看出温度涨落的尖峰现象, 这时曲线的尖峰接近于一个 δ 函

数, 涨落的峰值更大了, 而在两个峰值之间温度的相对涨落几乎为零. 将温度涨落曲线和 Caloric 曲线对照起来研究, 有助于更好地理解涨落发生的根源. 从图 8 中还可以看出, 温度大幅涨落所对应的能量区间和负比热的能量区间有着严格的一一对应的关系. 粒子平均动能下降时温度涨落急剧增加, 这对应着粒子溢出的过程; 而当动能增加时, 系统温度涨落迅速下降, 这对应着能量均分过程. 可见系统温度的大幅涨落是粒子溢出的根源. 这可从表观能量逆均分效应来解释, 粒子溢出时阱内粒子动能几乎全部集中在某个粒子上, 这时粒子溢出可以看成是一个单粒子过程, 涨落自然很大. 温度的大幅涨落有利于阱内粒子的动能集中于某一粒子, 从而促使其溢出阱外, 这也可以看作是系统负比热的一个来源.

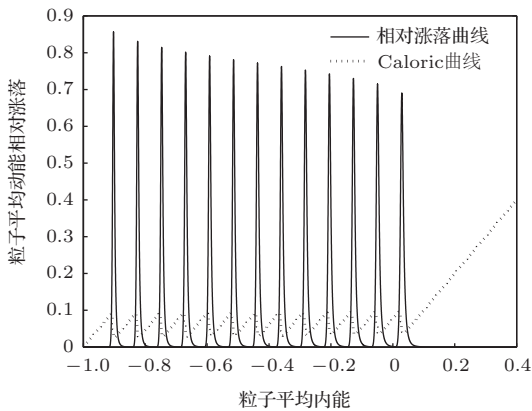


图 8 粒子数 $N = 13$, 势阱体积比 $q = 10^{-12}$, 系统的 Caloric 曲线和温度相对涨落曲线

除温度涨落曲线的尖峰现象外, 曲线的其他一些特征也可说明温度涨落和负比热的关系. 首先随着粒子平均内能的增加, 温度涨落的峰值减小. 对应于 Caloric 曲线, 则是随着内能的增加系统动能的振幅减小, 负比热效应不断减弱, 这二者之间是完全自洽的. 其次在 $\bar{\varepsilon} > 0.2$ 时, Caloric 曲线变为一条直线, 这是典型的理想气体特征, 而系统温度涨落趋于零, 这与微正则条件下热力学量涨落趋于零的结论是相容的.

6 关于表观能量逆均分的简要评论

本文在多处提到了表观能量逆均分的概念. 在经典统计理论中, 系统能量倾向于均分于每个自由度的. 在粒子溢流模型中, 若假定粒子无内部结构, 不考虑振动和转动, 则每个微观粒子均有三个自由

度, 因而系统总能量倾向于均分至每个粒子. 然而, 无论从 Caloric 曲线还是从涨落曲线, 均可看出当系统能量近似于势阱高度的整数倍时, 似乎能量突然集中于某个粒子, 使得其具有足够的动能以溢出阱外, 当势阱体积越小时这一倾向越明显.

系统能量集中于某个粒子, 即意味着能量均分定理遭到了破坏, 我们称这一现象为能量逆均分效应. 对于微观粒子, 由于全同性的结果, 我们无法给粒子进行编号, 因而亦无法区分能量集中于哪个粒子. 在经典统计物理的框架内, 我们无法得出“能量逆均分”的具体物理机理, 这种逆均分效应完全是一种概率的结果, 亦即在这一能量值粒子溢出阱外的概率极大, 而这一概率对每个粒子都是均等的, 因而我们将这一效应称之为表观能量逆均分效应, 以示与真正的能量逆均分之区别. 关于能量均分定理的破坏, Feitosa 等 [34] 在 2002 年就专门报道过这方面的实验工作, 已成为近年来统计物理领域的热点问题 [35–39].

7 结 论

本文采用相空间积分方法严格地推导了各态历经条件下单势阱粒子溢流模型中系统温度和阱内粒子数涨落的解析表达式, 分析了总粒子数和势阱体积对热力学量涨落的影响, 得到了单势阱粒子溢流模型中系统热力学量涨落具有如下特征: 1) 系统总粒子数越少以及势阱体积越小, 热力学涨落越显著; 2) 和均匀系统不同, 该系统热力学涨落曲线出现一系列的尖峰形状, 尖峰数目严格等于粒子数, 对应于粒子的溢出, 这说明系统内能增加时, 粒子逐个地从阱内依次溢出, 而非多个粒子集体溢出; 3) 系统温度涨落并非在所有能区都随粒子数的增加单调下降, 在某些能区粒子数越多涨落反而越大, 但涨落的振幅下降, 这是该模型与均匀系统的最大不同; 4) 通过温度涨落曲线和 Caloric 曲线相比较, 发现温度大幅涨落所对应的能量区间和负比热的能量区间严格对应, 这说明温度的大幅涨落是粒子溢出的原因. 这一现象可通过表观能量逆均分效应得到解释, 且势阱体积越小这一效应越明显.

参考文献

[1] Feng D L, Feng Y H, Zhang X X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 083602 (in Chinese) [冯黛丽, 冯妍卉, 张欣欣 2013 物理学报 **62** 083602]

- [2] Xiao X Y 2012 *Chin Phys. B* **21** 046102
- [3] Zhang L, Wang S Q, Chen N X 2012 *Chin Phys. B* **21** 033601
- [4] Shao C W, Wang Z H, Li Y N, Zhao Q, Zhang L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 083602 (in Chinese) [邵琛玮, 王振华, 李艳男, 赵骞, 张林 2013 物理学报 **62** 083602]
- [5] Zhang L, Li W, Sun H X, Zhang C B, Xu S N 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 58 (in Chinese) [张林, 徐送宁, 李蔚, 孙海霞, 张彩霞 2009 物理学报 **58** 58]
- [6] Wu Z M, Wang X Q, Yang Y Y 2007 *Chin Phys.* **16** 405
- [7] Pochodzalla J 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1040
- [8] Ma Y G, Siwek A, Péter J, Gulminelli, F, Dayras, R, Nalpas L, Tamain B, Vient E, Auger G, Bacri CO, Benlliure J, Bisquer E, Borderie B, Bougault R, Brou R, Charvet J L, Chbihi A, Colin J, Cussol D, DeFilippo E, Demeyer A, Dore D, Durand D, Ecomard P, Eudes P, Gerlic E, Gourio D, Guinet D, Loutesse P, Laville J L, Lebreton L, Lecolley J F, Le Fevre A, Lefort T, Legrain R, Lopez O, Louvel M, Lukasik J, Marie N, Metivier V, Ouatzerga A, Parlog M, Plagnol E, Rahmani A, Reposeur T, Rivet MF, Rosato E, Saint-Laurent F, Squalli M, Steckmeyer J C, Stern M, Tassan-Got L, Volant C, Wieleczko P J 1997 *Phys. Lett. B* **390** 41
- [9] D'Agostino M, Botvina A S, Bruno M, Bonasera A, Bondorf J P, Bougault R, Desquerelles P, Geraci E, Gulminelli F, Iori I, Le N Neindre, G. VMargagliotti, Mishustin N, Moroni A, Pagano A, Vannini G. 1999 *Nucl. Phys. A* **650** 329
- [10] Schmidt M, Kusche R, Kronmüller W, Von Issendorff B, Haberland H 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 99
- [11] Chomaz P, Gulminelli F 1999 *Nucl. Phys. A* **647** 153
- [12] Bachelts T, Güntherodt H J, Schäfer R 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1250
- [13] Kofman R, Cheyssac P, Celestini F 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1388
- [14] Schmidt M, Hippler T, Donges J, Schmidt M., Hippler T, Donges J, Kronmüller W, Von Issendorff B, Haberland H., Labastie P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 203402
- [15] Gobet F, Farizon B, Farizon M, Gaillard M J, Miark T D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 203401
- [16] Gobet F, Farizon B, Farizon M, Gaillard M J, Buchet J P, Carré M, Scheier P, Märk T D 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 183403
- [17] Bréchignac C, Cahuzac P, Concina B, Leygnier J 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 203401
- [18] Breaux G A, Benirschke R C, Sugai T, Kinnear B S, Jarrold M F 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 215508
- [19] Schmidt M, Kusche R, Hippler T, Donges J, Kronmüller W, Von Issendorff B, Haberland H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1191
- [20] Leviatan A, Ginocchio J N 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 212501
- [21] Behringer H, Pleimling M, Huller A 2005 *J. Phys. A* **38** 973
- [22] Casetti L, Kastner M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 100602
- [23] Ramírez-Hernández A, Larralde H, Leyvraz F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 120601
- [24] Ramírez-Hernández A, Larralde H, Leyvraz F 2008 *Phys. Rev. E* **78** 061133
- [25] Michaelian K, Santamaría-Holek I, Pérez-Madrid A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 138901
- [26] Andersen T D, Lim C C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 165001
- [27] Carignano M A, Gladich I 2010 *Europhys. Lett.* **90** 63001
- [28] Staniscia F, Turchi A, Fanelli D, Chavanis P H, and De Ninno G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 010601
- [29] Campisi M, Zhan F, Hänggi P 2012 *Europhys. Lett.* **99** 60004
- [30] Thirring W, Narnhofer H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 130601
- [31] Rao J, Liu Q H, Liu T G, Li L X 2008 *Ann. Phys.* **323** 1415
- [32] Pathria R K, Beale Paul D 2012 *Statistical Mechanics* (Singapore: Elsevier) p584–587
- [33] Shen Y H, Liang Z Z, Cai L H, Cai Q Q 2004 *Practical mathematical Manual* (Beijing: Science Press) p207–208 (in Chinese) [沈永欢, 梁在中, 蔡履瑚, 蔡蓓蓓 2004 实用数学手册 (北京: 科学出版社) 第207—208页]
- [34] Feitosa K, Menon N 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 198301
- [35] Götzendorfer A, Kreft J, Kruelle C A, Rehberg I 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 135704
- [36] Watanabe K, Tanaka H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 158002
- [37] Wang H Q, Menon N 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 158001
- [38] Hou M, Tu H, Liu R, Li Y, Lu K, Lai P Y, Chan C K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 068001
- [39] Rivas N, Ponce S, Gallet B, Risso D, Soto R, Cordero P, Mujica N 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 088011

Fluctuation effects of thermodynamic variables in particle-spilling-from-well model with single potential well*

Zhang Xue-Jun[†] Rao Jian Deng Yang-Bao Jiang Lian-jun Tian Ye

(School of Communication and Electronic Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

(Received 2 April 2014; revised manuscript received 5 June 2014)

Abstract

Under ergodic condition, the analytic expressions for the fluctuations of temperature and particle number in the well of a system are obtained rigorously in particle-spilling-from-well model by means of integration approaches in phase space; the relationships among fluctuations of thermodynamic variables, the total particle numbers, and the well volume are emphasized. Results show that the less the total number of particles and the smaller the well's volume, the more remarkable the thermodynamic fluctuations effect, and the more closely the thermodynamic fluctuations related to the particle spilling from the well. There is a one to one correspondence between particle spilling from the well and the occurrence of negative specific heat, and the huge thermodynamic fluctuations, as well as, the origin of this phenomenon can be understood by the apparent energy inverse partition.

Keywords: particle-spilling-from-single potential well model, fluctuation, apparent energy inverse partition, negative specific heat

PACS: 36.40.Ei, 05.20.-y, 05.70.-a

DOI: [10.7498/aps.63.193601](https://doi.org/10.7498/aps.63.193601)

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant Nos. 12JJ3011, 14JJ6043), and the Scientific Research Foundation of the Education Department of Hunan Province, China (Grant No. 10C0509).

[†] Corresponding author. E-mail: zxj4624@163.com