

文章编号: 1673-3193(2024)03-0309-08

一维 ϕ^4 平均场中单粒子系统的热力学行为研究

吕乐, 杨晓峰

(中北大学 半导体与物理学院, 山西 太原 030051)

摘要: 本文利用亥姆霍兹定理对一维 ϕ^4 平均场中单粒子系统的热力学行为进行研究, 分析了粒子的运动特征和系统的能量与温度、熵等物理量之间的依赖关系, 并对系统发生的热力学行为进行讨论。结果表明: 作为一个简单的动力学体系, 一维 ϕ^4 单粒子系统同样存在宏观体系所具有的热力学量, 且在满足热力学关系的基础上呈现出了小体系特有的相变、负热容、负压缩率等反常热力学行为。这些独特的现象来源于在临界能量处体系能量微小的增加所引起的相轨道空间的突变。该模型中负热容的产生机理, 可用于解释 Na, Ar, Cu 等原子团簇中出现的负热容现象。

关键词: ϕ^4 平均场; 亥姆霍兹定理; 相变; 负热容; 负压缩率

中图分类号: O552

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.03.008

引用格式: 吕乐, 杨晓峰. 一维 ϕ^4 平均场中单粒子系统的热力学行为研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(3): 309-316.

LÜ Le, YANG Xiaofeng. Thermodynamic behavior of single particle system in one-dimensional ϕ^4 mean field [J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2024, 45(3): 309-316.

Thermodynamic Behavior of Single Particle System in One-Dimensional ϕ^4 Mean Field

LÜ Le, YANG Xiaofeng

(School of Semiconductor and Physics, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Helmholtz's theorem was used to study the thermodynamic behavior of a single particle system in a one-dimensional ϕ^4 mean field. It analyzed the motion characteristics of particles and the dependence between the energy of the system and physical quantities such as temperature and entropy, and analyzed the changes that occur in the system. Thermodynamic behavior of the system was discussed. The results show that: as a simple dynamic system, the one-dimensional ϕ^4 single-particle system also has the thermodynamic quantities of the macroscopic system, and on the basis of satisfying the thermodynamic relations, it shows the unique phase transition, negative heat capacity, and negative compression ratio such an abnormal thermodynamic behavior of the small system. These unique phenomena originate from the sudden change in the phase orbital space caused by a small increase in the system energy at the critical energy. The mechanism of negative heat capacity in this model can be used to explain the negative heat capacity phenomenon in atomic clusters such as Na, Ar, and Cu etc.

Key words: ϕ^4 mean field; Helmholtz theorem; phase transition; negative heat capacity; negative compressibility

收稿日期: 2023-08-25

作者简介: 吕乐(1996—), 男, 硕士生, 主要从事分子动力学方面的研究。

通信作者: 杨晓峰(1967—), 男, 教授, 博士, 主要从事大学物理教学和分子动力学方面的研究。E-mail: yangxf@nuc.edu.cn。

0 引言

经典热力学的研究对象仅限于宏观上的大系统,也就是满足热力学极限下的系统。具体特征为粒子数 N ,体积 V 和能量 E 趋于无穷大,而粒子数密度 $n=N/V$ 和能量密度 $e=E/N$ 保持有限。近年来,随着实验手段的发展,研究深入到纳米尺度的微小体系。由于小系统包含的自由度非常有限,热力学极限不再满足,因此传统的统计物理学给出的结论不再适用。小系统定义为体系尺度和体系内粒子间相互作用力程接近的体系,它最明显的特征是熵不再具有广延量属性(物理量的值正比于体系大小的属性)。如今,小系统所表现出的一些独特的行为(相变、负热容、负压缩率)已在实验中被观测到,例如金属原子团簇的熔化过程^[1]、少量粒子的玻色凝聚^[2]、有限数目原子核的分裂过程^[3]等。研究小体系的热力学行为一般基于从顶层往下(top-down)或从底层往上(bottom-up)的方法,前者从统计原理出发,对有限体系引起的差异作出修正,而后者则需要从多粒子系统哈密顿动力学方程的求解开始。

热力学中的温度、压强和熵等所有热力学的定义都是针对宏观体系的,也就是阿弗伽德罗常数量级的粒子体系的统计行为。对于数目有限的分子体系甚至单粒子动力学系统则一般认为不具有统计意义,即一般的热力学量如温度、压强等概念不用于对少数粒子体系的描述。然而,如果把某物理量对粒子数的平均转变为该物理量在时间上的平均,则有限数目粒子体系仍具有热力学体系的全部特征,该结论简洁地体现在亥姆霍兹定理中。

亥姆霍兹定理在教科书中未被提及也不为人知晓,因而基于亥姆霍兹定理的小体系热力学行为研究很少,这无疑是第三种研究小体系的方法。Campisi^[4]用亥姆霍兹定理讨论了体积熵在一维Lennard-Jones势相互作用的粒子链系统的应用,证明体积熵可以用来描述小系统的相变现象。Carignano等^[5]也利用亥姆霍兹定理研究了单势阱粒子溢流模型,发现该小系统中存在相变和负热容的现象。这种模型的特点是粒子之间无相互作用,势能面来自于分段函数且呈漏斗状,该研究表明负热容现象来源于粒子从势阱溢出的机制。

本文利用亥姆霍兹定理研究了一维 ϕ^4 场中运

动的单粒子系统的热力学行为。 ϕ^4 势场是在二次方的简谐势项上再叠加四次方项而得到的简单模型,是粒子物理引入的Higgs粒子的相互作用力场,它成功地诱发了Higgs机制^[6-8]。研究发现,该系统不仅遵循热力学关系式,且它同样呈现出只有小体系才有的相变、负热容和负压缩率等现象。结果清晰地表明这些反常现象来源于体系相空间的突变,这为理解实验中发现的小体系反常的热力学行为提供了帮助。

1 经典力学的亥姆霍兹定理

1884年,亥姆霍兹在他的论文中提出了一种一维保守系统,它的每一个能量值只对应相空间的一条周期轨道,他称这样的系统为单循环系统,用来为热力学第二定律提供一个力学类比^[9]。玻尔兹曼在该理论上将温度和压强的概念加入到单环系统中,并由此提出了亥姆霍兹定理^[10-11]。

设一维系统哈密顿量为

$$H(x, p; V) = K(p) + \varphi(x, V), \quad (1)$$

式中: $K(p)$ 为动能,仅为动量 p 的函数; $\varphi(x, V)$ 为位置坐标 x 的势能函数; V 为任意外部参数。势能函数要求具有U形状的吸引势,否则体系不具有单循环的有限周期性。体系的总能量 $E = K + \varphi$,在此基础上,定义温度为动能平均值的两倍,即

$$\text{温度 } T = 2\langle K \rangle_t, \quad (2)$$

$$\text{压强 } p = \left\langle -\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right\rangle_t, \quad (3)$$

式中: $\langle \dots \rangle_t$ 指一个周期上的时间平均。由于 $\frac{dx}{\sqrt{2(E - \varphi)/m}}$ 表示粒子处于 $x \sim x + dx$ 上的时

间,周期 $\tau = \int_{x_-(E, V)}^{x_+(E, V)} \frac{dx}{\sqrt{2(E - \varphi)/m}}$,那么

$\frac{dx}{\tau \sqrt{2(E - \varphi)/m}}$ 表示粒子出现在 $x \sim x + dx$ 上的

概率。式中, $x_{\pm}(E, V)$ 表示相空间轨迹的转折点,即 $E - \varphi(x, V) = 0$ 的解。这样任意物理量 $f(x; E, V)$ 的热力学平均值为

$$\langle f(x; E, V) \rangle_t = \frac{1}{\tau} \int_{x_-(E, V)}^{x_+(E, V)} \frac{f(x; E, V)}{\sqrt{2[E - \varphi(x, V)]/m}} dx. \quad (4)$$

有了式(2)和式(3)温度和压强的定义,则可证

明 $\frac{dE + p dV}{T}$ 完全可微(公式证明见文献[11]), 其全微分记为 dS , 则熵的定义为

$$S(E, V) = \ln 2 \int_{x_-(E, V)}^{x_+(E, V)} \sqrt{2m [E - \varphi(x, V)]} dx, \quad (5)$$

此为亥姆霍兹定理。不难看出, 熵实际上为相空间中运动轨迹所包围面积的对数, 它被定义为体积熵。于是, 此类单循环力学系统出现了热力学系统的行为, 满足热力学定律

$$TdS = dE + p dV. \quad (6)$$

对于非单环系统, 由于相空间轨道无法闭合, 且系统运动周期为无限大, 因此无法对物理量作热力学平均。玻尔兹曼又将这个定理推广到多维遍历系统, 提出了广义亥姆霍兹定理^[12], 证明了对于具有任意自由度的遍历系统, 热力学关系在力学上都成立, 因此体积熵可以作为热力学熵的力学模拟。

赫兹在 1910 年证明了在各态历经系统中, 上述定义的体积熵是一个绝热不变量^[13]。所谓绝热不变量, 是指当系统参数发生缓慢变化时保持不变的物理量。对于多粒子哈密顿系统, 当势能中任意参数作缓慢变化时, 相空间中等能面 E 所包围的体积将保持恒定, 即体积熵是绝热不变量。这里的“绝热”所代表的含义与热力学中“准静态”相对应, 即在热力学中孤立系统作缓慢变化的过程中(准静态压缩或膨胀), 其熵保持不变, 进一步证明了简单动力学系统中的热力学行为。量子力学的量子化条件是一个动力学系统相空间体积为绝热不变量的很好的说明。一对共轭量 (p, q) 的半经典量子化条件为 $\oint p dx = n\hbar$, 也就是 $S(E, V)$ 的对数部分。当一个力学系统哈密顿 $H(p, x; V)$ 参数 V (如一维谐振子弹性系数 k 或振子质量 m) 作缓慢变化时, 量子数 n 为整数时才能保证半经典量子化条件成立, 因此, $\oint p dx$ 必须是绝热不变量。

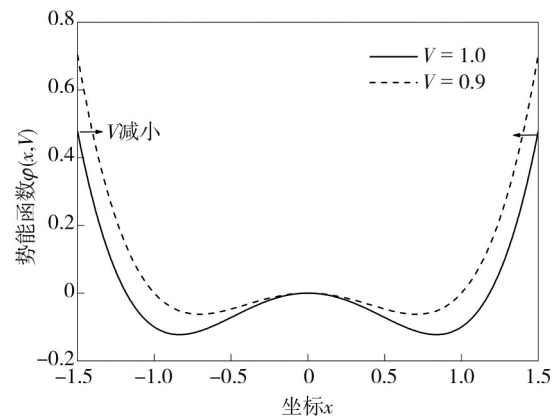
2 单粒子在一维 ϕ^4 平均场中的热力学行为

2.1 单粒子在一维 ϕ^4 平均场中的运动

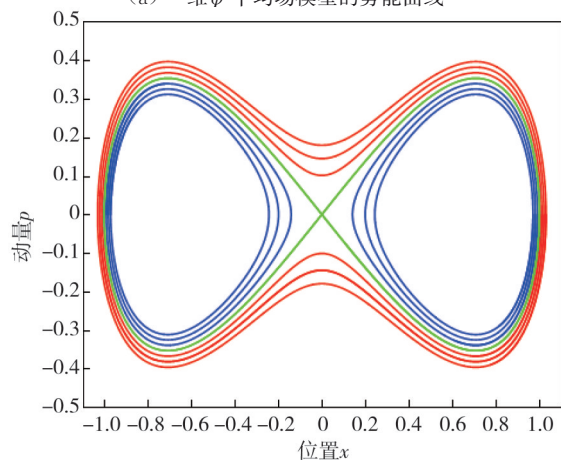
一维 ϕ^4 平均场中运动粒子的哈密顿量为

$$H(x, p; V) = \frac{p^2}{2m} - V \frac{x^2}{4} + \frac{x^4}{4}, \quad (7)$$

式中: 势能 $\varphi(x, V) = -Vx^2/4 + x^4/4$ 可以是外部参数 V 的任意函数, V 称为广义体积, 选择符号 V 仅仅是为了让式(6)成为更具熟知的热力学形式; m 为粒子的质量; x 表示粒子的位置坐标。图 1(a) 展示了 $V=1.0$ 和 0.9 时的势能曲线。势能函数图像呈现双势阱形状, 并在两个势阱之间存在一个势垒。当 V 减小时, 势阱的宽度变窄, 粒子被约束在一个更小的范围, 因而 V 也具有热力学中体积的寓意。



(a) 一维 ϕ^4 平均场模型的势能曲线



(b) $V=1.0$ 时粒子在一维 ϕ^4 平均场中运动的相空间轨迹

图 1 一维 ϕ^4 平均场模型的势能曲线随参数 V 的变化及对应的相空间轨迹图

Fig. 1 The potential energy curve of the one-dimensional ϕ^4 mean field model varies with the parameter V and the corresponding phase space trajectory

将哈密顿量给出的总能量 $E = K + \varphi$ 定义为系统的内能。当能量 E 确定时, 粒子作周期性的单循环运动。系统以临界能量 $E_c = \varphi(0) = 0$ 为分界线, 当 $E < 0$ 时, 粒子在其中的一个势阱内运动, 当 $E > 0$ 时, 粒子可以越过中间势垒在左右势阱中往复运动。设粒子质量 $m=1$, 由式(7)计算 $V=$

1.0时在不同能量下所对应的粒子作周期运动的动量及位置的变化,为方便研究本文所计算物理量均采用无单位形式。图1(b)展示了粒子在平均场中运动所对应的相空间轨迹。不同能量值下粒子的运动轨迹均为封闭周期性轨道。当系统能量 E 等于临界能量 E_c 时,相空间轨迹有一条交叉状的分界线(图中绿色线条)。红色线条表示 $E > E_c$ 时,每一能量只对应一条封闭的相空间轨迹,而蓝色线条表示 $E < E_c$ 时,同一能级下对应的相空间轨迹分为不相连的两条。

2.2 $S-E$, $T-E$ 的关系与负热容

由式(5)可求出给定 E 、 V 时系统的热力学熵 $S(E, V)$ 。系统熵的大小为图1(b)中相空间封闭曲线所包围面积 Φ 的对数。

$$S(E, V) = \ln \Phi(E, V), \quad (8)$$

相空间体积

$$\Phi(E, V) = 2 \int_{x_-(E, V)}^{x_+(E, V)} \sqrt{2m[E - \varphi(x, V)]} dx = \oint p dx, \quad (9)$$

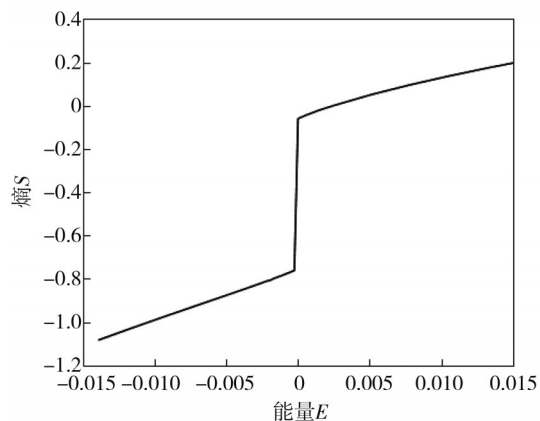
式中: $x_-(E, V)$ 和 $x_+(E, V)$ 分别表示粒子运动最左和最右转折点的坐标位置。

给定能量 E ,由式(8)可以计算孤立体系的热力学熵,得到系统熵 S 依赖总能量 E 的变化关系。由式(6)知,熵对能量的导数可得到温度 T 与能量 E 的变化关系,即

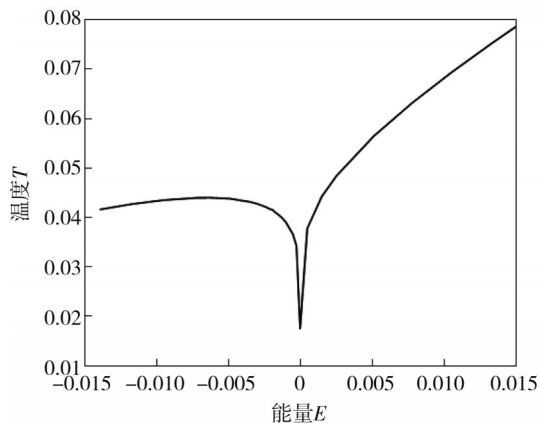
$$T = 2 \langle K \rangle_t = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}. \quad (10)$$

结合图1(b)中粒子的运动情况计算不同能量 E 所对应的熵和温度值,图2给出 $V=1.0$ 时体系 $S-E$ 和 $T-E$ 的依赖关系。 $E < E_c$ 时熵随着能量单调增加,在 $E = E_c$ 时出现突变,之后又随能量连续增加。这种依赖关系可以直观地从运动的相轨迹图中看出。当 $E < E_c$ 时,粒子受限于其中的一个势阱中,环形的相轨道所包含的面积连续增大,导致熵也连续增加。但当能量越过 E_c 点时,相轨道突变扩展到环绕两个势阱的纺锤形轨道,面积的突然增加导致熵的突变。之后相轨道所包围面积又呈连续增加状态。可以推断,总能量升高,反映体系动能平均值的温度应该单调上升。但是,图2(b)展示的温度随能量的变化没有出现这种预想的行为,而是在能量增加背景下,温度在 E_c 的附近先急速下降,并在 E_c 出现一个奇点,然后再随能量 E 的增加单调上升。这种反常

的现象就是宏观热力学体系所没有的负热容现象。



(a) $S-E$ 关系



(b) $T-E$ 关系

图2 $V=1.0$ 时一维 ϕ^4 平均场中单粒子的 $S-E$ 关系和 $T-E$ 关系

Fig. 2 $S-E$ relationship and $T-E$ relationship of single particle in one-dimensional ϕ^4 mean field when $V=1.0$

热容的定义是指系统从外界吸收的热量(能量)与温度的升高之比,即

$$C_V = \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)^{-1}, \quad (11)$$

当 E 趋于 E_c 时,图2(b)负的斜率导致 $\lim_{E \rightarrow E_c^-} C_V =$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)^{-1} < 0.$$

在所有宏观体系中,热容都为正值,即便是发生相变如液体在汽化时,体系从外界吸收能量,温度保持不变,即热容为正无限大。如果热容为负,说明系统会出现从外界接收能量的同时温度降低的反常现象。然而在少量原子分子体系中,通过实验可以发现存在这种反常的负热容^[1]。需要强调的是负热容是只发生在孤立小系统中的热平衡现象。微正则系综有关公式是处理孤立小

系统的合适理论, 负热容现象是小系统总能量保持恒定的表现。而对于正则系综, 由于施加了体系与无限大热源的热平衡, 因此它不适合描述一个孤立的系统。这两种系综在大量粒子的极限条件下是等价的, 由经典热力学可知, 在这种情况下不可能存在负热容。

2.3 p - E 关系、 p - V 关系和负压缩率

由式(3)可计算系统的广义压强, 图 3 展示了 4 种不同势能曲线下压强随系统总能量的变化关系。整体而言, p 随能量 E 的增加而增大。但有两处局部区域压强随能量的升高而下降, 反映出动能和势能之间此消彼长的隐性变化行为。广义压强来源于两部分, 一部分是粒子动能导致的对压强正的贡献, 另一部分是势能的吸引性产生的负压强。 $V=1.0$ 整个区域的压强为正说明动能的贡献要胜过吸引势的贡献。其中, 红色实线是标准势函数 $\varphi(x)=-x^2/4+x^4/4$ 的 p - E 关系。绿色、蓝色和黑色实线分别对应 $x^4/4$ 项系数乘以 1.5, 2.0 和 4.0 的结果。由于 ϕ^4 势中 x^4 项代表吸引力项, 人为增大 x^4 项的系数无疑增大了势阱对粒子的吸引作用, 结果正如预期, 相同能量下的压强依次下降。如果势阱底部是平坦的, 如同处于方盒中的理想气体, 压强将正比于能量 E 。

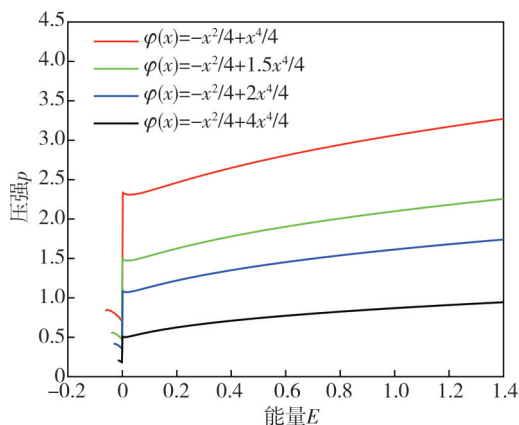
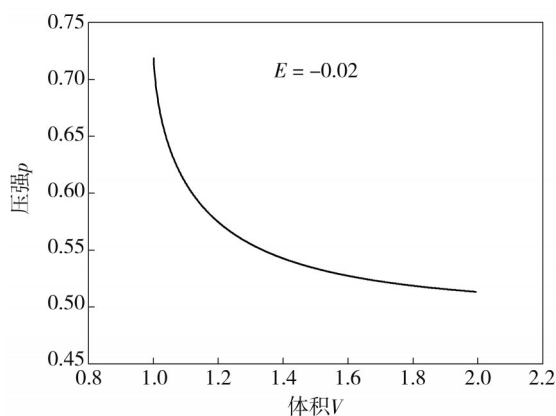


图 3 一维 ϕ^4 平均场系统的广义压强 p 随能量 E 的变化

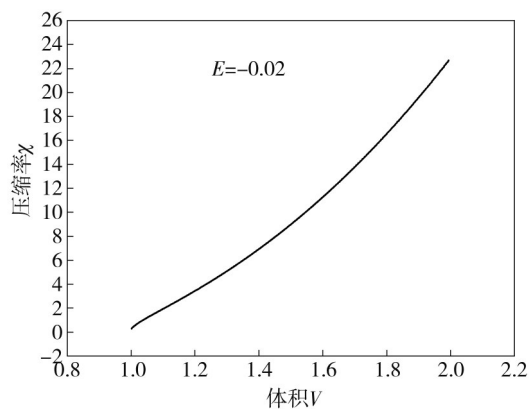
Fig 3 Variation of generalized pressure p with energy E in one-dimensional ϕ^4 mean-field system

当势能 $\varphi(x, V)$ 中的参数 V 变化时, 其广义压强 p 也将改变。图 4 展示了体系能量 E 分别为 -0.02 和 0.1 时, 压强 p 随体积 V 的变化以及压缩率随体积 V 的变化。压缩率定义为 $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)$ 。一般情况下, 体系会反抗外部压力,

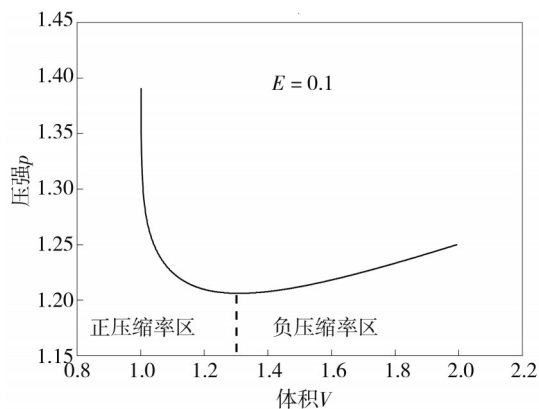
即压强增加, 体积将减小, 压缩率为正; 但如果体积随压强的增加而增加, 则会出现负压缩率反常现象。在宏观体系中, 压缩率恒为正, 极端情形下, 超临界点附近的流体是无限可压缩的, 压缩率为正无限大。压缩率为正也是勒夏特列原理对平衡态下热力学体系的要求。图 4(a) 是能量 $E = -0.02$ 时系统的 p - V 关系, 呈现出类似理想气体的双曲线特征。



(a) $E = -0.02$ 时压强-体积关系



(b) $E = -0.02$ 时压缩率-体积关系



(c) $E = 0.1$ 时压强-体积关系

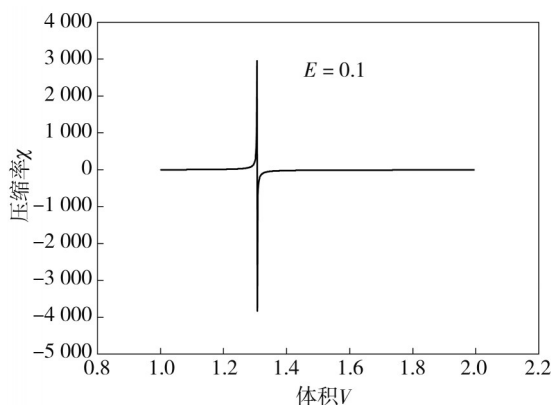
(d) $E=0.1$ 时压缩率-体积关系

图4 两种能量值条件下,压强-体积关系及压缩率-体积关系
Fig. 4 Pressure-volume relationship and compressibility-volume relationship under two energy values

图4(b)是该条件下的压缩系数对体积 V 的依赖关系,接近于理想气体 $\chi-V$ 的线性关系,同时压缩率恒为正值,符合正常热力学体系的压缩行为。图4(c)是当能量 $E=0.1$ 时呈现出的 $p-V$ 关系,先单调减小,然后单调增加。曲线的斜率从负值变化到零(虚线位置)再连续增加到正值。斜率为正、负的区域分别对应负与正的压缩系数,零斜率位置对应着图4(d)的压缩率从正无限大到负无限大的突变。Chomaz等^[14]曾研究过小系统出现的负压缩率现象。一般情况下,体系可能出现上面的其中一种压缩率变化行为。而就本文所讨论的势能函数而言,当 V 在1.0~2.0的范围内时,通过计算发现当能量从最低的一0.0625增大到约-0.045时,中间过程中会出现正负压缩率转换的现象;当 E 从-0.045增大到0时,压缩率为正;当 E 在0~35.8范围内,又出现负压缩率现象;当 $E>35.8$ 时,整个区域的压缩率又全为正。这种交替出现负压缩率的现象有待深入研究。

2.4 正则系综下的 ϕ^4 体系

前面所讨论的是体系能量 E 保持恒定的情况,即微正则系综,而实际上小如分子尺度的这种低自由度粒子系统很难维持能量恒定,所以这种系统实际上是一个与恒温热源 T 相接触的正则系综。此时,体系处于能量为 E 的概率 $P_T(E)$ 服从玻尔兹曼分布

$$P_T(E) \propto \Phi(E) \exp(-E/k_B T) = \exp(S/k_B - E/k_B T). \quad (12)$$

图5展示了正则系综下 ϕ^4 单粒子系统($V=$

1.0)的总能量 E 对应的各状态的概率分布,图中的 $P_T(E)$ 没有作归一化。对于该系统,能量的取值范围是从最低能量-1/16一直到无限大。

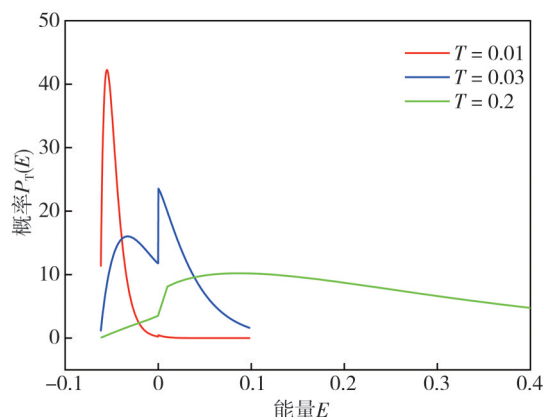


图5 与温度 T 的热库接触的 ϕ^4 系统处于能量 E 的概率 $P_T(E)$ 分布函数随热库温度 T 的变化

Fig. 5 The distribution function of the probability $P_T(E)$ of ϕ^4 system in contact with a thermal reservoir of temperature T at energy E as a function of thermal reservoir temperature T

如图5所示,当热库温度 T 较低且 $T=0.01$ 时,能量分布集中在低于 E_c 的很窄范围内,呈单峰分布;当热库温度 T 较高时,可以看到 $T=0.2$ 时系统能量在高端很宽的一个范围,此时也呈单峰分布;而当热库取中间温度时,分布函数则呈现“双峰性”。分布函数 $P_T(E)$ 经常用作补充手段来分析原子团簇热力学行为。根据Schmidt等的研究,具有“双峰性”的能量分布是该系统呈现负热容的充要条件^[1]。微正则系综下的模拟表明, $P_T(E)$ 具有双峰的特征所对应的是原子或分子团簇从固态相到液态相转变的过程^[15-16],它也和前面讨论的负热容有直接的联系。

正则系综的 ϕ^4 体系的能量 E 可以取分布函数允许的任意值,对于能量 E 变化所对应的粒子各种运动状态,根据式(10)体系又有各自的微正则温度,记作 T_m 。对式(12)微分再等于零,有

$$\frac{\partial \Phi}{\Phi \partial E} = \frac{1}{k_B T}, \text{ 即 } T_m = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = T. \quad (13)$$

式(13)说明分布函数峰值位置对应的微正则温度 T_m 恰好就是与之作热接触的热库温度 T 。如果分布函数是“单峰”的,则最大概率状态的温度与外部热源温度相等。如果分布函数满足“双峰性”时,微正则温度可以取两个值,且这两个值都满足条件(13),说明此时系统可以出现两种不同的亚稳态。

3 结果与讨论

综上所述,一维 ϕ^4 平均场的单粒子系统同样具有小系统特有的相变、负热容、负压缩率这样的反常热力学行为。这些反常现象来源于在临界能量处由于能量微小的增加导致相轨道空间的突变。这样的机制恰是那些小体系的反常热力学现象的原因。Schmidt 等在实验发现 147 个 Na 原子团簇在熔化过程中呈现负热容效应^[1], 此数量的钠原子结构呈现紧密的二十面壳体结构的最佳配置, 导致它的总势能很低。因此, 他们认为当体系在有外界能量输入发生相变时, 输入的能量不足以撬动结构的转变, 此时所需额外的能量将由原子的动能提供, 于是团簇表现为吸收热量温度降低的负热容现象。从单一稳定的结构到各种可能结构的转变, 使得粒子能够探索更大的构型空间。原子团簇相变时发生的“破壳”过程, 无疑发生了相空间的突变。负热容正是这种相空间的突变引起。

原子团簇熔化时的负热容现象也在 Eryürek 等^[16]对 55 个 Ar 原子团簇和 Wu 等^[17]对 Cu_N ($N=1\ 956, 2\ 112, 2\ 208, 2\ 340$) 原子团簇体系的分子动力学研究中出现。Eryürek 计算的体系构象熵(熵的空间部分)呈现出随势能和总能量出现的双峰分布, 也暗示了相空间在相变点的突变。Wu 等所展示的 2 112 个铜原子团簇在熔化前的有序到熔化后无序状态的变化也直接反映了熵的突变(参见图 2(a)), 进而指向相空间的突变行为。

4 结 论

本文利用亥姆霍兹定理研究了一维 ϕ^4 平均场中单粒子系统的热力学行为, 可以发现在这一简单的系统中, 同样存在温度、熵、压强等物理概念, 且具备热力学核心关系式。与其他模型相比, 一维 ϕ^4 平均场动力学体系表现最为简单而引入又最为自然。模型对负热容、负压缩率等产生机理有着清晰的物理图像, 即相空间的突变。

无论是 147 个 Na 团簇的实验现象, 还是 Ar 原子团簇或 Cu 原子团簇的分子动力学研究结果, 不管各学者对其中出现的负热容现象作何种解释, 本质上都与这些原子团簇发生相变时的相空间突变行为相关联。此外, 这些体系中总能量的概率分布函数在相变区域都呈现与 ϕ^4 模型一致的双峰

性, 而远离负热容区域的分布函数恢复为正常的单峰分布。

需要强调的是, 一维 ϕ^4 平均场动力学体系是不具备描述多原子团簇体系具体热力学行为的, 后者有比前者大得多的自由度。而在负热容、负压缩率等几个反常行为上, 它们展示的行为是一致的。

参考文献:

- [1] SCHMIDT M, KUSCHE R, HIPPLER T, et al. Negative heat capacity for a cluster of 147 sodium atoms [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86 (7) : 1191-1194.
- [2] DAVIS K B, MEWES M O, Andrews M R, et al. Bose-Einstein condensation in a gas of sodium atoms [J]. *Physical Review Letters*, 1995, 75(22): 3969.
- [3] D'AGOSTINO M, GULMINELLI F, CHOMAZ P, et al. Negative heat capacity in the critical region of nuclear fragmentation: an experimental evidence of the liquid-gas phase transition [J]. *Physics Letters B*, 2000, 473(3/4): 219-225.
- [4] CAMPISI M. Microscopic foundations of thermodynamics and generalized statistical ensembles [D]. University of North Texas: ProQuest Dissertations, 2008.
- [5] CARIGNANO M A, GLADICH I. Negative heat capacity of small systems in the microcanonical ensemble [J]. *Europhysics Letters*, 2010, 90 (6) : 63001.
- [6] CHUN E J, JUNG S, LEE H M. Radiative generation of the Higgs potential [J]. *Physics Letters B*, 2013, 725(1/2/3): 158-163.
- [7] IACOBELLIS G, MASINA I. Stationary configurations of the standard model Higgs potential: electroweak stability and rising inflection point [J]. *Physical Review D*, 2016, 94(7): 073005.
- [8] AGRAWAL P, SAHA D, XU L X, et al. Determining the shape of the Higgs potential at future colliders [J]. *Physical Review D*, 2020, 101(7): 075023.
- [9] GALLAVOTTI G. Statistical mechanics: A short treatise [M]. Berlin: Springer, 1999.
- [10] CAMPISI M, KOBE D H. Derivation of the Boltzmann principle [J]. *American Journal of Physics*, 2010, 78(6): 608-615.
- [11] CARDIN F, FAVRETTI M. On the Helmholtz-Boltzmann thermodynamics of mechanical systems [J]. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, 2004, 16 (1/2): 15-29.

- [12] CAMPISI M. On the mechanical foundations of thermodynamics: The generalized Helmholtz theorem[J]. *Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, 2005, 36(2): 275-290.
- [13] HERTZ P. Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik[J]. *Annalen der Physik*, 1910, 338(12): 225-274.
- [14] CHOMAZ P, GULMINELLI F. Generalized definitions of phase transitions [J]. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 2002, 305(1/2): 330-335.
- [15] ERYÜREK M, GÜVEN M H. Peculiar thermodynamic properties of LJ $N(N=39-55)$ clusters [J]. *The European Physical Journal D*, 2008, 48(2): 221-228.
- [16] ERYÜREK M, GÜVEN M H. Negative heat capacity of Ar 55 cluster[J]. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 2007, 377(2): 514-522.
- [17] WU Z M, HU A Y, CUI Y T, et al. Melting and crystallization in large sized copper cluster [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2016, 170(1): 146-154.