一個有趣的想法
從物體的相空間軌跡來求熵

一．前言：

張銘祥

或許大多數的人會認為統計力學是一門很完備的學問吧，但事實上，有一些非常基本的問題，我們也並不是了解的很完整．例如有些關於熵的討論和計算：如果說我們知道了在觀測時間內每一個分子的詳細運動經過，則我們應該可以求出物體的任何性質，例如壓力，磁化強度，能量...等等。但是現在，有趣的問題是：那麼熵是否也可以從這些運動的資料中求出來呢？理論上來說應該是一定要可以的，既然整個運動的過程都知道了，那還有什麼物理性質是算不出來的呢？但是最大的問題就在於「熵」和壓力，能量...這些量不一樣．因為它並不是某一量的時間平均．在力學和電磁學之中，並沒有熵這個觀念．不過，如果計算熵這件事件超過了整個運動資料以外的話，那也就是說，熵這個概念超出了物理學的理解．所以現在要解決的就是設計一套辦法，有步驟地從運動資料中，把熵算出來．而這的初步的解決方式，是馬先生留給我們的一個精彩而且寶貴的遺產：曰之「巧合法」．

二．對於「熵」的一點不同的看法：

在真正介紹「巧合法」之前，讓我們來對 Boltzman 先生的不朽大作有一些不同的理解吧．基本上，整個的統計力學是建立在一個假設之上的，就是 Boltzman 的求熵公式(註一)：

$$S = \ln \Gamma$$

但是我們現在對Γ的解釋，不是系統所有可能的微觀狀態的數目，而是一種更廣義的說法：Γ為「活動範圍的體積」，這個活動範圍代表了物體中分子整體形象在相空間的變化範圍，Γ即是度量各運動幅度之積．以上的說法是非常抽象的，但對我們的幫助是很大的，以下我們便舉一個例子加以說明一番．

討論理想氣體的時候，我們從解沒有potential 的Schrodinger equation開始，得到了free particle的energy levels，再從此求其partition function，最後我們就得到了理想氣體的熵了(註二)．

$$S=N \ln (cE/N)^{3/2} * V/N$$

其中N為分子總數，E/N是每個分子的平均能量，V/N是分子平均所佔的容積．如果我們用

Γ為「活動範圍的體積」此一說法的話，可以很輕鬆的得到答案.令

$$(\Delta p)^2/2m \equiv E/N \qquad (\Delta x)^3 \equiv V/N$$

由於不斷地碰撞，所以每個分子的動量和位置都不斷的在改變，大至上來說Δp是各分子動量的改變幅，Δx是各分子位置的改變幅. 大家或許會有一個疑問，分子的活動是空間是整個體積，那麼(Δx)^3應該是V而不是V/N那. 原因是每個分子都是一樣的，因此，每個分子大致上跑不出V/N這個範圍：跑出去了，另一個跑進來，那就和沒跑出去另一個沒跑進來是一樣的了.

依照Γ為「活動範圍的體積」的說法來計算熵時，我們可以寫下：

$$\Gamma \equiv (\Delta x \ \Delta p/W)^{3N} \qquad W=2m/c$$

因為現在有N個分子，而每個分子位置或動量的改變方向都有三個，所以Γ的確代表了這N個分子活動的程度，它的每一方向的長度，都代表一個運動變數的改變幅度. 因此，我們可以輕鬆的得到：

$$S= \ln\Gamma = N \ln(\Delta x \Delta p/W)^3$$

而這也和我們所熟知的結果是一樣的.

其實，以上對於Γ的定義還是不完全，而且似乎有一種後來者有先見之明也的感覺. 到底這活動範圍是怎麼樣從分子的運動求出的呢？這是一個很難的問題，超出了本文的範圍，但是我們可以用以下的假設稍微搪塞一下：

『系統在相空間的活動範圍，等於觀測時間內的不變量所容許的圍.』

為了說的更清楚一些，我們再來看一個簡單的例子：一隻在房間裡的蒼蠅，其飛行軌跡是複雜的，位置不停的改變. 假若我們觀測的時間比蒼蠅從房間一邊飛到另外一邊的時間要長很多的話，可以斷言，蒼蠅位置(x，y，z)的改變幅度是由地面，天花板和牆壁所決定的. 而這些就是「不變量」. 活動範圍就是這房間，活動範圍的容積也就是各改變幅度之積. 在理想氣體那個例子中，我們就是將(x，y，z)三維空間，推廣到6N個運動變數所定義相空間，這些地面，牆壁，天花板推廣到各種不變量. 這個假設有力的地方就在於，不論分子的運動有多麼的複雜，Γ都可以由這些不變量所決定.

但是，實際上，對於決定那些變數是不變量，不永遠是這麼單純的. 某些問題，例如「混凝」物體，在沒有把題目完全解出來以前，我們是不會知道那些量會變，那些量不會變的. 無論如何，活動範圍的決定，歸根究底，還是要由運動軌跡定義.

三. 簡介「巧合法」及其用來求熵的方法：

在對於Boltzman 的求熵公式有比較深入及不同的了解之後，我們現在可以來介紹

「巧合法」了.

巧合法的基本想法是蠻簡單的，如圖一所示，一群黑點散亂的分布在一個棋盤上，散布的區域Ω顯然的是一個銅錢形，這個區域Ω的面積Γ是π a^2-b^2個格子，在這Γ個格子中，只有少數的格子有黑點，大部份是空的．如果現在我們只知道棋盤上每個格子內的黑點數，而沒有這一張分布圖的話，那這個面積就不是這麼容易求的出來了．但是，如果我們知道這些黑點在Ω中，做完全隨機的分怖，則Ω的面積Γ可以被估算．方法如下:

令黑點總數為n，Ω中的格子為Γ個．因為黑點在Ω中分怖是散亂的，雖然Γ比n大了很多，但仍會有些Γ中的格子中，佔著兩個黑點以上．現在任取一對黑點，這兩點落在同一格子內的機率是1/Γ，我們管它叫做「巧合率」R=1/Γ．如果取N對黑點，則「巧合次數」 Nc 是Nt*R．而且Nt最多可以有n(n-1)/2．因此，如果巧合次數Nc測出來了，則Γ可以被求出: Γ = 1 / R = Nt / Nc．而我們就叫這個測Γ的方法為巧合法．接下來我們就把它應用在求熵.

這個方法很簡單，不用考慮分佈區域的形狀，或其他的幾何性質．如果我們將一個相空間的點想像是一個棋盤的格子，那麼每個黑點就是一個在相空間軌跡上的點．用巧合法求熵，就是從系統相空間的軌跡點中，挑出Nt對來，每有相同的一對，算一次巧合．如果有Nc次巧合，則可以由巧合律算出系統活動範圍的大小，熵可用

S = ln (1/R) = ln (Nt/Nc)

算出，這就是用巧合法計算熵的基本原理.

以上，我們假設對於分佈在Ω中的點是完全散亂的，但事實上，我們也可以把條件放寬一些，以包括不平均分佈的情形，只要稍微修改一下就行了，但是那已經過於細節，本文將不討論.

理論上我們已經簡單的介紹完畢，但若是真的要實際的應用，我們還要先解決若干問題．例如這個方法本身的限度 (因為Nt最多不過是n(n-1)/2，這麼一來，對於Nc和n也都會有一些限制)，一些關於相隔時間久的運動間的獨立性，以及相隔距離遠的運動的獨立性都要成立的假設．細節我們就不多贅述，有興趣者可以查詢參考書目.

四．實例:

以下我們就看一個例子，將討論一個最常被大家使用和計算的Ising model．這個模型在物理中有廣泛的應用，包括了許多種相變的模型，在許多的書中都可以找到詳細的說明．以下的計算有兩個部分，其一是先用Ising model演算出一段軌跡來，再來就是求軌跡的巧合數.

(一)．Ising 的運動模型:

這模型的「形象」(states)是由N個單元S1，S2...Sn 之值來決定的，其中每個單元Si的值可以是 +1 或是 -1 1(代表spin的兩個方向)，而它的改變是依照以下的規則：從任一時刻t 的形象－也就是那一串代表每個單元正負一的數列－我們可以算出每個單元在單位時間內的改變機率：

$$Wi = \exp(-Si*Hi/T) \ / \ \cosh\ (Hi/T)$$

在此T是系統的溫度，Hi是加在Si上的作用力

$$Hi = h + \Sigma\ Jij*Sj$$

h是外加力例如磁場，而求和那一項是表示其他單元和第i個單元作用的結果，Jij是單元i和j之間的作用強度，是已知而且不變的．如此一來，我們已將運動的規則都說清楚了，可以在一段時間內，整個系統形象(即正負一的數列)都被記錄下來．也就是說我們得到了一段系統在相空間的軌跡．

(二)．計數巧合數：

接下來，我們要把之前所得的軌跡，一對對的抽出來比較．有許多種方法可以判斷形象的異同，以下我們選用一個簡易但效率不高的方法：將每個單元Si一連串數值的變化計錄下來，若要比較某兩個形象(也就是兩串正負一個數列)，則我們只要考慮這兩個形象所間隔的時間內，每個單元Si所發生改變的次數，若都是偶數，則我們知道兩者是一樣的，於是便得一巧合．依照此法，逐一檢察．再用我們之前的方法，就可以算得系統的熵了．

以上所述的方法，非常的簡單，有興趣的人可以寫一個程式來試看，和Ising model的理論計算有多少的差距．不過，有許多的細節和討論我都略過了，同樣地，詳情可以參照參考資料．

五．結語：

統計力學真的是一門非常瘋狂而且奇妙的學問，瘋狂在於它的很多推論都不是那麼的「正確」，但奇妙的卻是結果那麼的好用．與其說這篇文章是介紹一個方法，不如說是介紹一個精神來的好，就是那種追本溯源的原創性精神，而馬上庚先生，更是在此留給了我們一個最佳的典範．

六．註示

註一：也有人認為唯一需要的假設是maximum entropy．

註二：當然也可以從利用粒子數不變，依Maxwell distribution ，求出chemical potential ，再依此求熵，但是一樣不夠直接．

七．參考書目：

1． Statistical Mechanics，Ma,Shang-Keng，World scientific，1985．