

线,其名义生长参数为 $x = 0.4$, 周期 $T = 20$, 两组元层厚比 $t_1/t_2 = 40/200$ 。从图 6 中可观察到一个零级峰和六个高次峰。经过计算机模拟,得到该样品为突变超晶格,前八层, $x = 0.35$, $t_1/t_2 = 41/195$; 后 12 层, $x = 0.37$, $t_1/t_2 = 40/203$ 。

6. 对非常薄的外延膜的评价

由于半导体外延膜和层结构日趋复杂,近几年很多研究集中在实验安排的发展上,使之能对很薄的外延膜和表面结构进行评价。随着膜厚的减小,膜的强度减小,峰宽增加,使膜峰的探测比较困难。采用高度不对称掠射反射,可使膜峰变锐和减小穿透深度而减小消光距离。从而可对 20 nm 以下的外延膜进行评价,对膜厚和界面粗糙度的测量精度可达到埃的量级^[15]。同步辐射源和掠射几何的应用,可以通过改变掠射角而改变表面探测的灵敏度。在刚偏离全反射角的极端入射条件下,由于折射率修正,使反射峰位移变大,以致可能对点阵匹配,但电子密度明显不同的衬底和外延膜,把它们各自的反射峰分开^[16]。

近年来,很多研究表明,多晶排列(如三晶、四晶)可给出更多的晶体完美性的信息,很适用于界面和表面粗糙度的研究以及非常薄的外延膜和多层膜的研究。多重反射分析器消除了波长色散的影响,提供具有小发散度和窄空间宽度的 X 射线束。应用 Parratt 理论,分析从很薄的外延膜观察到的 Kiesig 条纹已获得成功。

对单晶、多晶和非晶膜厚和界面粗糙度的测量达埃的量级。总之,高分辨 X 射线衍射技术结合计算机模拟摇摆曲线是评价半导体器件结构外延膜的有力工具^[17],已被广泛应用。随着半导体薄膜器件的发展,必将越来越受到重视。

作者对李超荣、欧阳吉庭和吴兰生等同志的帮助表示感谢。

- [1] 麦振洪,自然杂志,8(1985),173.
- [2] Z. G. Pinsker, *Dynamical Scattering of X-ray in Crystals*, Springer Berlin, (1978), 219.
- [3] B. M. Paine, *Mater. Res. Soc. Sympo. Proc.*, 80(1980), 39.
- [4] A. Segmuller, *Adv. X-Ray Anal.*, 20(1986), 353.
- [5] S. J. Miles et al, *Mater. Letters*, 7(1988), 239
- [6] I. C. Bassagnana and C. C. Tann, *J. Appl. Cryst.*, 22(1989), 269.
- [7] B. K. Tanner and M. A. G. Halliwell, *Semicond Sci. Technol.*, 3(1988), 967.
- [8] M. A. G. Halliwell et al., *Semicond. Sci. Technol.*, 4(1989), 10.
- [9] S. N. G. Chu et al., *J. Appl. Phys.*, 57(1985), 249.
- [10] H. Kim, Y. Kim et al., *J. Crystal Growth* 82(1988), 507.
- [11] P. F. Fewster, *J. Appl. Cryst.*, 21(1988), 124.
- [12] X. Chu and B. K. Tanner, *Appl. Phys. Lett.*, 40(1986), 1773; *Semicond. Sci. Technol.*, 2(1987), 765
- [13] M. A. G. Halliwell et al., *J. Crystal Growth* 65(1983), 672.
- [14] Chaorong Li, Zhenhong Mai et al., *J. Appl. Phys.*, 66(1989), 4767.
- [15] C. A. Lucas, *J. Appl. Phys.*, 68(1988), 1936.
- [16] U. Pietsch and W. Borchard, *J. Appl. Cryst.*, 20(1987), 8.
- [17] Mai Zhenhong et al., *Phys. Rev. B*, 41(1990), 9930.

热质说与早期热力学

刘方新 李宗民

(中国科学技术大学基础物理中心,合肥 230026)

热力学的建立与热力学两个定律的发现是和热质说紧密联系的。热质说错误地认为“热”是一种具有某些性质的流体。这一认识在早期实际上就被一些浅显的实验动摇了,因为这些

实验指出热可由做功产生,如伦福德(Rumford)的炮膛钻孔实验^[1]和戴维(Davy)的冰摩擦实验。后来,当焦耳用浆轮搅动水加热的实验精确地测定了热功当量 J 时,更在事实上否定

了热质说,不过当时人们并没有意识到这一点。今天看来,焦耳认识到不同形式的能量转化及精确地测定 J 值,实际上就是建立了热力学第一定律。略早些时候,卡诺研究了热力学循环,由此提出了一些关于提高热机效率的正确推论,并在事实上已用数学公式表示出了热力学第二定律。后来开尔文发现了卡诺工作的正确性和实质,这样他和克劳修斯(Clausius)先后建立了我们今天所谓的热力学第一和第二定律。尽管如此,除了当时已有的热学模型(热质说)外,他们仍不清楚热的微观实质。在17世纪到18世纪期间,伽森狄(Gassendi)、胡克、伯努利、罗蒙诺索夫等人提出了一些定性的分子运动论假设。一世纪后,分子运动论得到飞跃发展,其中主要奠基人有克劳修斯、麦克斯韦和玻耳兹曼。1870年左右,玻耳兹曼和麦克斯韦提出了研究平衡性质的几率统计法。1902年,吉布斯把这种统计方法推广而发展成为系统的理论——统计力学。按照统计力学的理论,热的本质是物质的运动,无疑“热质说”的假说是错误的。热力学的建立和发展过程是很曲折的,但是我们能不能就认为热质说阻碍了热力学的发展,并冠之“形而上学的机械的物质观”而简单地加以否定?

我们对科学史上任何问题,都要历史地、科学地加以考查。从思维发展的观点看来,认识总是由简单到复杂。从热的“热质说”到热的“运动说”正是符合这种认识逻辑的。人们关于热力学的思维特点决定了热力学发展的曲折性,对热力学历史的考察无疑将会证明这一点。另外,当我们作过这种考察后,将会同时发现,热力学发展过程是非常生动的,其思维特点在今天仍然有指导意义。

现在看来,伦福德和戴维的实验是动摇了热质说的。但是,当时许多物理学家却相反地认为是丰富和充实了热质说。后来,在热力学发展的鼎盛时期,它数学化了,而这抽象的数学化使热质说模型的实质反而不被重视了。由于这种数学方法的确预言了不少正确的结论,而且每当建立起新的数学方程时,却总受到一些

实验的支持。最后,两个热力学定律及其数学方法就这样建立起来了。现代热力学用热的运动说取代了热质说,形成了完善的热力学体系,但其总的面貌和数学方法却是从其前期继承的。

一、关于热的本性的两种假说

热是一种特殊形式的没有重量的物质(‘热原子’),或热是物质粒子的运动方式。这是两种不同的假说。在中国古代物理思想中,以元气说为基础,一般公认,热是气的阴阳对立的特性或作用中属阳的一面,按习惯,这也就是“动”的特性。中国古代从来没有原子思想的明显影响。这两个假说是从两类不同的观察中得出的。摩擦生热等现象导致了第一个假设,历史上笛卡儿、玻意耳、胡克和罗蒙诺索夫等都主张这一观点。热质说可以在古希腊原子论者德谟克里特(Democritus)、伊壁鸠鲁(Epicurus)和卢克莱修(Lucretius)的著作中找到渊源。后来,热质说又受到了伽森狄(Gassendi)和斯塔耳(Stahl)的支持。到18世纪,人们从量热学实验中得到了热的守恒观念。另一方面,由于对原子猜想的兴起和氧的发现,产生了“热是某种坚实原子气体”即热质说的认识。认为这种热质原子能够随物质进入化合物成为潜热,或者释放出来会使温度升高。拉瓦锡(Lavoisier)曾说,热质原子是氧必不可少的成分,燃烧时便释放出来。这样,热质说理论用了类似今天原子理论的某些观念,成功地解释了燃烧和量热学的一些事实,并且阐述了热量守恒的观念。

当时,法国物理学家们认为这两种假设都是正确的,他们在阐述热学理论时,总是将这两个理论放在一起,并说明尽管这两个理论表面看来很不相同,但肯定是同一种基本事实的两种表现形式,实际上它们之间并不矛盾。1786年拉普拉斯和拉瓦锡在《热学年鉴》里有一段阐述:“我们不能在上述的两种假说中作出充分的判断,一些现象,如摩擦生热,看来支持第一

种假设,但是另一些现象都更容易由第二个假设解释。总而言之,只要把词语‘自由热’(free heat)和‘结合热’(combined heat)换成‘活动’(vis viva),‘损失活动’(loss of vis viva)和‘增长活动’(increase of vis viva),我们即可把第一个假设转变成第二个假设了。”这里,我们可能注意词语“热”和“热质”总是被认为是等价的,并认为粒子系统的活力是两倍于动能的,由此便肯定地指出这个理论的同-性。这个早期阐述是后来几十年中法国科学家们讲述这一问题的典型样板。

由于他们认为这两者都是正确的,因此,伦福德的研究就几乎没有产生影响。如在一篇论文中,他描述了自己怎样先称好冰的重量,待冰化后再称,以测量热质的密度,由这实验,他指出,如热质存在,其密度也是极少的。于是,热质说解释道:热质原子非常小,如电荷一样。后来,在另一些实验中,伦福德指出,摩擦提供的热量显然是取之不尽的。于是,热质说又解释道:摩擦出的热质原子数与实际存在于物体内的热质原子数相比是微不足道的,如同摩擦产生出的电荷与物体内存在的电荷相比的情形一样。可以认为,伦福德的实验和这些尽可能合理的解释,在一定程度上充实了热质说。

二、拉普拉斯和泊松的贡献

1818年左右,拉普拉斯和泊松发展了热质说的数学定量方法,当时人们对热力学的认识可引用泊松的一篇论文段落加以概括,他写道:“假如 ρ 是气体的密度, θ 是它的摄氏温度, p 是单位面积上的压力,实验测量气体的压力,可得

$$p = a\rho(1 + \alpha\theta), \quad (1)$$

这里 a 和 α 是两个系数……。在给定重量的气体中所包含的热量是不可能测出的。但是我们可以考虑1g气体在任意的压强与温度变化中热的过剩(excess),令这个过剩为 q ,它是 p , ρ 和 θ 的函数,或简单地说是 p 和 ρ 的函数,因为 p , ρ 和 θ 这三个量是由(1)式联系起来的。

于是我们有:

$$q = f(p, \rho), \quad (2)$$

在此, f 表示一定可以找到的某种函数。”

这样,泊松使热过剩的定义避开了绝对热量这个困难,阐明了 q 是热力学坐标的单值函数(用现在的话说,焓是压强和温度的单值函数),因而简练地概括了许多实验事实。例如蒸发和冷凝的潜热相等的现象。

拉普拉斯和泊松都应用这种系统状态单值函数的规律,分析了气温绝热压缩过程。用我们现代的标记符号,热增量 δq 可以表示如下:

$$\begin{aligned} \delta q &= (\partial q / \partial p)_\rho dp + (\partial q / \partial V)_p dV \\ &= (\partial q / \partial T)_\rho (\partial T / \partial p)_\rho dp \\ &\quad + (\partial q / \partial T)_p (\partial T / \partial V)_p dV \\ &= c_v V dp / R + c_p p dV / R, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $c_v = (\partial q / \partial T)_\rho$ 和 $c_p = (\partial q / \partial T)_p$ 分别为气体定容、定压比热,并利用了理想气体状态方程 $pV = RT$ 。若假定比热不随温度变化,方程可积分得

$$q = f(pV^\gamma). \quad (4)$$

在绝热过程中,总热量不变,因此这种过程可由如下方程决定:

$$pV^\gamma = \text{常量}, \quad (5)$$

拉普拉斯和泊松由此计算了绝热压缩过程中温度的升高,用以解释克莱打特(Clement)和戴萨姆斯(Desarmes)的实验结果。人们知道,正是在拉普拉斯假定了声波是绝热的而不是等温的近似过程之后,修正了牛顿的声速表达式才取得上述结果,因此在某种意义上来说这是热质说的成功。

今天,在热力学中,我们以类似热量的热力学状态函数:内能 U 和熵 S 来表示系统状态的单值函数,记为 $U(p, V)$ 和 $S(p, V)$ 。而在当时,人们只有一个热函数 $q(p, V)$ 。

三、卡诺的贡献

1824年,卡诺基于热质说的观点发表了他的主要著作《关于燃烧动力的设想》^[2],通过研究热力学循环,大大促进了人们对热力学的认

识。卡诺发现，蒸汽机的基本工作过程被各种现象和辅助过程所掩盖，于是他撇开次要因素，设想了没有能量损失的理想热机，以此探讨热动力机纯粹的和独立的工作过程，揭示了热机循环的本质，为热力学第二定律的发现开辟了道路。卡诺的这本书成了当时工程师们的必读书，它启发他们去设计更好的热机。

但是，卡诺并不是没有怀疑他的理论基础“热质说”。从他现存的一些教学讲义中可以看出，他已考虑到了热质模型的缺点，同时朝热功平衡方面探索。但是由于人们远还没有弄清物质的微观结构，认为热是大量的物质原子运动的结果是不可想象的。卡诺说，假如正是这样，是什么维持着固体中的原子在原来的位置呢？因此，这个困难无法解决。最后，他表述了热功等价概念，也较准确地估计了数量级，而将没有解决的微观图象问题作为悬案。

人们仔细阅读对比卡诺的著作和手稿可以发现，卡诺在经过反复思考热和功的关联后，发觉他全部的定律和演示的基础是错误的。例如，在论述热机效率与工作物质无关的定律时，他写道：“我们可以肯定这个定律看来是超越于疑难之外的……我们将不使用上述理论概念（即指热质说——笔者）来考查我们迄今所设想的关于实现热动力的各种方法。”但是，著作发表时他已改为：“我们想要证明这个基本定理的话，看来需要更换新的证据以克服困难。这个定理是建立在我们今天现有的热的有关学说基础上的，这个基础看来并不可靠，只有新的实验可以解决问题。同时，我们可以运用上述理论概念，把它认为是正确的，以考查我们迄今为止所设想的关于热动力实现的各种可能方法。”

1830年，卡诺已基本放弃了热质说而采纳了热只是各种物质中许多微粒的运动的看法，认为热和机械能可以相互转化。卡诺已接近了第二定律的发现。并且认识到 $q = f(p, V)$ 这个规律不确切，它掩盖了另一独立的热力学定律。从他使用“热质”的过程中可以推知他已预感到“熵”这个概念了。但他只是借用这个词来

解释自己的方程，而没有进一步认识到同时存在两个相互独立的基本定律。要迈出这关键的一步，当时仍然是很困难的。

顺便提一下，我们发现，卡诺是一个沉默寡言的人，苛求完美，因此在他开始有所怀疑后仍继续出版他的书，是不寻常的。可惜卡诺36岁因霍乱死去，没能把热力学的研究进行下去。

四、实验对热质说的支持

热质说可以定性地解释一些现象，如气体受压温度便升高，可认为是压力“挤出”了热质原子，好像从海绵里挤出水份一样。由这种定性概念，从方程(4)可得出定量表达式。拉普拉斯假设函数 f 是线性函数。于是，气体含热量(焓)为

$$q = A + BTp^{(1-\gamma)/\gamma}, \quad (6)$$

其中 A 和 B 为常数， p 和 T 是适当选择的变量，比热 $c_p = (\partial q / \partial T)_p$ 。取 $\gamma = 1.4$ ，拉普拉斯推导出，空气的比热约按压强的三次方减少。

卡诺也对这个问题用不同的方式作了推导，指出气体热容量和比热按压力的对数减少。尽管他们两人的结论有所不同，但都预见到了比热随压强升高而减少，因此压强的增加将释放热量并引起温度的升高。

1812年，戴拉罗琦(Delaroche)和贝拉德(Berard)做了测量在大气压下空气比热的实验，他们发现结果恰与拉普拉斯的预言相同。1837年冯·萨曼对空气作减压实验，测量比热变化，则发现结果能很好地与卡诺的预言相符合。不管怎样，这时人们都认识到空气在不同的压强下存在不同的比热，而且相信这也是可由热质说解释的。

这样到19世纪的30年代后期，已积累了相当一批实验结果，并且发展了一套先进的数学方法来支持热质说。这一时期也是人们积极探索研究热的动力学理论的年代。几个有代表性的人可以说是探索热力学第一定律的开拓者。但是他们没有能够给出有关的数学表达式。甚至迈耶(Mayer)，尽管他敏锐地觉察到

不同形式的能量的转换与守恒的近似关系,可惜仅为定性分析,况且这些是不能用当时已有的理论加以解释的。这种情况已是历史的憾事。

五、焦耳的实验与热力学第一定律

焦耳的科学研究工作是他19岁时从设计电动机开始的。当时他想用实验来测定这种错综复杂的装置的效能,检验在经济上是否合算。正是这一思想导致了他后来的伟大发现,即力学与热学之间的联系。于是从1843年到1848年他开始了一系列的实验研究^[1],以证实自己的观点。

焦耳从电学实验中得出 $J = 4.60 \text{ J/cal}$ (用现在的物理单位);用活塞压水加热的方法得出 $J = 4.25$;在水或水银下摩擦两个固体而产生热量也给出同样的数值;将空气泵入一个圆柱体容器达22个大气压后,测量其中所产生的热量,将它与 pV 相除,得 $J = 4.60$;然后慢慢放出气体冷却,得 $J = 4.38$;当气体慢慢从一个高压容器放入低压容器而没有外部做功时,一个容器的冷却等于另一个容器的加热,没有热量产生。后来著名的轮浆搅水升温的实验准确地测定了 J 值。他的定量研究是令人信服的,因为不管具体过程怎样, J 值总相近,这不允许用热质说作含糊的解释,这实际上就否定了当时被人们普遍接受的关于热的本性的学说。

但是在开始,焦耳的工作并没马上被人们承认,怀疑他把理论完全建立在几百度的升温上是缺乏根据的。后来是格罗夫的论文《论物理作用力的相互关系》和亥姆霍兹的论文《论力的守恒》才为人们接受焦耳的理论增加了理解气氛。早在1844年,焦耳就十分的自信地提出,克拉珀龙基于卡诺理论所做的关于蒸汽机工作循环的论述是错误的。他指出,从锅炉加热到冷凝的过程中,热完全做功是不可能的。结论似乎是明摆着的——要么卡诺热质理论是正确的,要么焦耳热功实验分析是正确的。

由此,我们可以说,实际上焦耳发现了热力学第一定律。热力学第一定律的建立,除了焦耳、格罗夫、赫姆霍兹的贡献以外,其他的许多科学家也作了相应的工作。例如,赛宾于1839年在《论铁路的影响》一书中第一次提出了热功当量的概念;卡诺也首先在1832年死之前就独立地发现了热功转化的定律,他死后,他的文章才由他弟弟于1879年公开发表出来。

六、开尔文、克劳修斯与热力学第二定律

1845年,开尔文在巴黎雷诺特(Regnault)实验室作研究助手时接触到了克拉珀龙的论文,他开始打算把自己的工作方向完全定在热质说方面。尽管他是焦耳的密友,很尊重他的实验,也常常引用他的一些观点,但是他不愿接受焦耳的新理论,主要原因是还没有热做功的有关实验的佐证。当时,焦耳写信说珀耳帖效应可提供这种实验,但并没有马上引起开尔文的注意。1849年,开尔文发表了阐述卡诺理论的论文^[2]。文中虽大量引用了焦耳的研究,但仍把“热量储藏在循环操作过程中”这一热质说观点作为前提和条件。几个月后,开尔文的兄弟詹姆斯基于克拉珀龙方程,理论上预言了压力增加冰点下降的现象,实验马上证实了这个预言。这才使开尔文确信卡诺的方法和理论是正确的。

观念的改变是十分突然的。大概是克劳修斯首先发现热力学中存在两个独立的定律。1850年,他写道:“丝毫没有必要全抛弃卡诺的观点,这一点我们很难迈出,因为在某种程度上它已被实验明显证明了。认真思考后,我们会发现,新的方法并不与卡诺的基本原理相斥,只是‘热量并不损失’值得考虑。因为在热机工作中,很可能一部分热量作功,同时另一部分从热的容器转入冷的容器,这两部分热量与所做的功是有一定关系的。”

对于 U ,他写道:“通常被人们归结为总热量的‘内部功 U ’,实际上是 V 和 T 的函数,而且完全由气体的初始条件和终了条件决定。”他

用了拉普拉斯,泊松和克拉珀龙处理 q 的类似方法来处理 U 。

量 $\sum \delta Q/T$ 很早就开始出现在开尔文和克劳修斯的著作中。但是直到 1865 年,克劳修斯才认识到这个量值得特别赋予意义,他写道:“就如同我们把 U 说成物体的热和功的含量一样,我们可以说 $\sum \delta Q/T$ 也是物体的一种转化量。”并且建议把 S 叫做物体的熵^[5,6]。最后热质说的数学方法被重新应用。这样,在今天的热力学里,我们仍可以看出拉普拉斯和泊松的工作印记。

从以上简述的热力学发展过程可以看出,尽管当时人们还没有弄清物质的微观结构,但是也还是在热质说的基础上把热力学发展起来了。这主要是因为热力学所探讨的是宏观的热现象和能量转换^[7],在很大程度上可以暂时撇开热的微观本质进行宏观规律的研究。在一定程度上讲只有先搞清楚宏观现象,人们才可能探索其微观根源,这是一种认识规律。而且热质说比热的运动说更为简明,易于被人们接受,热质说也更能迎合 18 世纪物理学和化学研究中占统治地位的形式主义倾向(实际上是原子论思潮)。

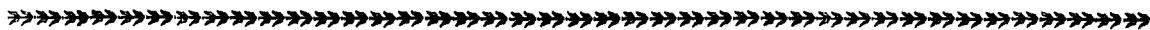
另一方面,当时认识到同时存在两个独立的热力学定律是很困难的,直观告诉人们似乎只有一个热力学函数,而发展起来的数学技巧和相当数量的实验也掩盖了事实的真相。迈出一步,热力学便告成功了。

所以,在此我们知道了热质说并非人们想

象中的那样,仅是热现象的定性解释,相反它完成了热力学的建立,其历史作用是值得肯定的。正如恩格斯所指出的,在自然科学中常常遇到一些理论,在这些理论中真实的关系倒置起来了,映象被当作了原形。这样的理论常常在一个时期中占统治地位。关于热的学说也是这样。在差不多两个世纪内热被当作特殊神秘的物质,而没有被看成普通物质的运动形态。然而被热质说所支配的物理学却发现了一系列非常重要的关于热的定律。尽管后来人们又重新提出了正确的见解,但“这正确的见解本身不过是把前人所发现的定律顺过来,翻译成自己的语言而已。”^[8]

感谢李志超教授、张秉伦教授和王昌燧老师对本文观点提出的宝贵意见。

- [1] W. F. Magie, *A Source Book in Physics*, ed. New York, (1890), 158.
- [2] T. I. Williams, & A. C. Black, *A Biographical Dictionary of Scientists*, Second ed., London, (1974), 1.
- [3] J. P. Joule, on the Calorific Effects of Magnet-Electricity & on the Mechanical Value of Heat, *Scientific Paper*, 1(1850), 123.
- [4] W. Thomson, *Mathematical and Physical Paper*. 1 (1858), 102.
- [5] W. F. Magie, *The Second Law of Thermodynamics*, ed. New York, (1899), 76.
- [6] E. Mendoza, *Physics Today*, 14-2(1961), 32
- [7] 强元启等,实用理论物理——概要与例题,安徽科学技术出版社、中国科学技术大学出版社,(1990),247。
- [8] 恩格斯,自然辩证法,人民出版社,(1971),28.



(上接第 192 页)

以上的两个例子表明,尽管老子和庄子都是两千多年以前的哲学家,他们都不知道相对论和量子力学的具体内容,但在今天的物理学大厦里,我们却仍然可以感觉到他们的思想的光芒。

- [1] 关洪,量子力学的基本概念,高等教育出版社,(1990).
- [2] 汤川秀树著,周林东译,创造力和直觉——一个物理学家对于东西方的考察,复旦大学出版社,(1987).
- [3] 同[1],1,4—5.
- [4] 张之翔等,电动力学,气象出版社,(1988),195—196.