

极的、稳健的、具有负责精神的探索行动,而不是退却. 他的第二次量子假设为推动当时量子论的发展起了很大的促进作用. 正是由于普朗克的积极参与,才使量子这颗种子迅速在物理学大地上生根、开花、结果.

- [1] M. Planck, in *Theoretical Concepts in Physics*, M. S. Longair ed., Cambridge Univ. Press, (1984), 222.
- [2] M. Planck, in *The Genesis of Quantum Theory (1899—1913)*, A. Hermann ed., MIP Press, (1971), 56.
- [3] M. Planck, in *Max Planck, Ein Leben für die Wissenschaft (1858—1947)*, J. L. Heilbronn ed., S. Hirzel Verlag Stuttgart, (1988), 225.
- [4] Ref. [1], 223.

- [5] J. Mehra and H. Rechenberg, *The Historical Development of Quantum Theory*, Vol. 1, Part I, Springer—Verlag New York Inc., (1982), 59.
- [6] M. Planck, *A Survey of Physics*, New York Dutton, (1925), 7.
- [7] *Ibid.*, 80
- [8] *Ibid.*, 1.
- [9] *Ibid.*, 32.
- [10] M. Planck, in *Black-Body Theory and The Quantum Discontinuity (1894—1912)*, Thomas S. Kuhued., Oxford Univ. Press, (1978), 304.
- [11] M. Planck, *Ann. d. Phys.*, 31(1910), 760.
- [12] M. Planck, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, 13(1911), 148.
- [13] *Ibid.*, 146.

吉布斯和他对热力学、统计力学的贡献

杨建邺

(华中理工大学物理系, 武汉 430074)

段永法

(空军雷达学院基础课部, 武汉 430010)

肖明

(湖北省教育学院物理系, 武汉 430060)

约瑟亚·威纳德·吉布斯(Josiah Willard Gibbs, 1839—1903)是在美国出现的第一个闻名世界的理论物理学家. 他在他的名著《统计力学基本原理》中^[1], 将热学的唯象论和分子运动论两个基本理论统一到一个整体中, 完成了经典物理的又一次伟大的综合, 经典物理大厦的三大支柱, 也因此最终竖立起来.

由于吉布斯伟大的贡献, 他于1901年获得英国皇家学会颁发的 Copley 奖章, 这也许是当时科学界的最高奖赏. 1950年, 纽约大学的伟人堂建起了吉布斯的半身铜像, 他的功绩终于为美国人所肯定.

一、吉布斯的早期生活和前期工作

1839年2月11日, 吉布斯出生在一位著名物理

学家、宗教文学教授的家中.

在中学时, 吉布斯就读于霍普金斯中学, 这是一所在美国很有名的中学. 中学学习四年之后, 吉布斯考取了耶鲁大学. 在大学学习期间, 他是一个成绩全面优秀的学生, 不仅在数学上获得过奖励, 在拉丁文、希腊文上也同样获得过奖励. 按耶鲁大学当时的规定, 任何人只要获得以上奖励中的一种, 就可以在耶鲁大学继续攻读研究生. 于是, 吉布斯就在小希利曼(B. Silliman, Jr.)和休伯特·牛顿(H. A. Newton)两位教授指导下继续深造.

1863年, 吉布斯获得耶鲁大学哲学博士学位, 他是最早获得这种学位的美国人中的一个. 他的博士论文题目是《转动中齿轮的齿形》. 人们也许会奇怪, 这个题目与“理论物理学家”似乎风马牛不相及, 但实际上该文表现出他具有

出色的几何才能。

获博士学位后,他留在耶鲁大学当助教,讲授拉丁文和自然哲学。在任助教的三年里,他仍然对工程学有兴趣。他设计的铁道制动器获得过专利,它比美国发明家威斯汀豪斯(G. Westinghouse, 1846—1914)发明的铁道空气自动制动器早6年。除此而外,他还有过另外两项发明,一个是调节器,另一个是与衡量系统有关的器械。在此期间,他的眼睛出现散光,使他颇感不便,于是他自己制作了一个合适的镜片,使他不再为此受到麻烦。

他似乎真的迷上工程技术和实验了,但到1866年,他的兴趣开始转到物理学基本概念上来。正好这时三年助教的任期已满,吉布斯象当时大多数美国年轻学者一样,决心到当时的世界科学中心欧洲去进一步学习和提高。1866年8月,他离开了他出生和学习的康涅狄克州纽海文,来到法国巴黎。这是吉布斯第一次也是唯一的一次长期离开他的出生之地。在欧洲他呆了三年,除巴黎以外,他还到过柏林和海德堡。

在这三年里,除了听讲演,他还扎实地学习了拉格朗日、拉普拉斯和泊松等人的数学和物理学经典著作。虽然在这段时期是吉布斯还没有预计到今后到底会研究什么,但在欧洲几年的学习,无疑地拓宽和加深了他所需要的数理基本知识,为他今后在纽海文的研究工作打下了牢固的基础。

1869年6月,吉布斯离开欧洲回到纽海文。过了两年,他被任命为耶鲁大学刚设立的数学物理讲席教授,这是美国第一位数学物理教授。

1873年,吉布斯发表了他的第一篇研究论文,题目是《流体热力学的图解方法》。在这篇文章中,他引入了各种不同平面的温-熵图(temperature-entropy diagram),创立了几何热力学。吉布斯对于克劳修斯(R. J. E. Clausius, 1822—1888)提出的熵十分重视,并由此提出了他命名的“流体热力学的基本方程”:

$$dU = TdS - pdV,$$

式中 T 为温度, p 为压强, V 为体积, U 为内能, S 为熵。吉布斯如此看重熵的作用,这在当时是

十分罕见的,因为当时人们对于熵还似信似疑,对它的解释也还比较含糊,所以谈不上把它作为一个具有中心地位的物理概念。正如 M. 克莱因所说:“在1873年,这决不是发展热力学的标准方法。即使是克劳修斯,虽然他在1850年作出热力学第二定律的描述,1854年引入熵的概念和1865年赋予这一概念以具有特征性的名称,但他也从来没有在他的热力学说明中给熵以中心地位。克劳修斯和克劳修斯时代的热力学是研究热和功的相互作用,而吉布斯却从热力学基础中,剔除了热和功,用态函数(能和熵)取而代之。这样,热力学就成为平衡态物质特性理论。”^[2]

正因为吉布斯重视熵这一物理量的重要性,所以他提出用温-熵图的几何方法来描述流体热力学的特性。他认为,温-熵图的优点在于“使热力学第二定律显得更加突出,并给予它一个极清晰的基本表述。”除此而外,温-熵图还能够表示出某种物质的汽、液、固三相共存的状态。

同年,在第一篇论文发表后不久,吉布斯又发表了第二篇题为《用表面描述物质热力学性质的几何方法》的论文。在文中吉布斯把热力学面由二维扩充到三维,用微分几何的方法解决了纯净物质不同相的共存和临界现象诸问题。这个三维热力学表面代表着物质平衡态的基本热力学方程,它们的坐标轴是熵、体积和内能。

吉布斯还证明,处于平衡态的同一物质,其两相不仅具有相同的 T 和 p ,而且两相的 U 、 S 和 V (单位质量体积)都须满足以下方程:

$$U_2 - U_1 = T(S_2 - S_1) - p(V_2 - V_1).$$

麦克斯韦读了吉布斯的论文后,非常欣赏吉布斯的微分几何方法。吉布斯的热力学表面更使麦克斯韦兴奋异常,他还亲手制作了三个模型,以显示水的热力学表面(即今日所谓水的立体相图),并把其中的一个送给吉布斯。在一次伦敦化学协会召开的会议上,麦克斯韦还专门向与会者介绍了吉布斯处理热力学的几何方法。^[3]

1875—1878年,被称为“吉布斯热力学三部

曲”的第三篇论文,也是最重要的一篇热力学论文《论复相物质平衡》,分两次发表出来.这篇长达321页的论文的发表,被认为是化学史上的一件非常重要的事.因为它奠定了化学热力学的基础.在这篇文章中,吉布斯用纯分析的方法精确地解决了非均匀物质的平衡及其稳定问题.他用一个简单、统一的方法,把热力学领域扩大到可以解决化学、弹性、电磁和电化学等现象.

吉布斯对平衡态的判据提出了一个更普遍、更简练的表述,他写道:“任何孤立系统处于平衡态的充要条件是:在不改变其能量的条件下,系统状态在任何可能的变化中其熵要么为零,要么为负值.”

为了计算出这个普遍判据的结果,吉布斯一开始就引入了化学势,通过 φ 函数(自由能)、 χ 函数(焓)和 ζ 函数(吉布斯自由能)的引进,形成了独特的热力势方法.只要找到热力势,再通过他提出的非均匀系统的热力学基本方程,就可以得到系统的全部热力学性质.

根据多元系统的复相平衡条件,在讨论多元复相系达到平衡时,吉布斯得到了约束独立参量数目的公式:

$$f = k + 2 - \varphi.$$

这个公式称为吉布斯相律(Gibbs phase law).相律一经提出,立即引起了著名荷兰物理学家、1910年诺贝尔物理奖获得者范德瓦尔斯(J. D. van der Waals, 1837—1923)的高度重视,并立即把它用于他所从事的气体平衡的研究之中.他还向他的研究生介绍了吉布斯的研究成果,其中有一位研究生罗泽布姆(B. Roozeboom, 1854—1907)还把吉布斯公式用于钢合金研究,使钢合金的成分更加精确.后来德国化学家哈伯(F. Haber, 1868—1934)发明人工制氨法,其成功原因与吉布斯相律的帮助也有很大关系.

吉布斯的热力学三部曲在欧洲引起了人们高度的重视.德国著名化学家奥斯特瓦尔德(W. Ostwald, 1853—1932)高度评价了吉布斯的贡献,并将吉布斯的三部曲迅速译为德文,以《热力学研究》为书名,于1892年在莱比锡出版.

物理

法国物理学家吕查德里(H. L. Le Chatelier, 1850—1936)认为,吉布斯的贡献足以与拉瓦锡(A. L. Lavoisier, 1743—1794)的贡献相媲美,他还将《论复相物质平衡》一文的第一部分译成法文,于1890年在巴黎出版.

19世纪80年代,吉布斯还与英国物理学家亥维赛(O. Heaviside, 1850—1925)先后各自独立地建立了三维矢量分析,使它与四元数(quaternions)正式分裂.他们在同以英国数学教授泰特(P. G. Tait, 1831—1901)为首的四元数派的论战中取得了胜利,使矢量分析为广大物理学家和数学家接受.美国当时还没有一流的数学家,所以吉布斯的数学成就在当时堪称令人惊讶的奇迹.

二、《统计力学基本原理》和吉布斯的系综理论

1901年,英国皇家学会授与吉布斯 Copley 奖章,以表彰他“首次应用热力学第二定律讨论化学能、电能、热能与外功之间的关系.”这时,吉布斯正忙于写他最后一部伟大著作《统计力学的基本原理》.

吉布斯在使热力学发展成为一门体系严谨和应用方便的理论之后,之所以又瞩目于统计力学,那是因为热力学是唯象的宏观理论.热力学函数的形式要通过实验才能测定,而不能由热力学理论本身确定.对此,吉布斯是不能满意的.由于他确信物质的分子结构理论是正确的,所以在研究热力学第二定律时,他就萌发了用力学术语说明热学和用力学定律和统计方法阐述热力学规律的愿望.

在吉布斯1876年的著作中,就出现了用统计方法研究热力学第二定律的倾向.他曾经指出,由于分子运动,混合了的气体在原则上可以自动分离,这对应于熵减少.虽然这种分离未能成为事实,但不能排除这种过程出现的可能性.吉布斯在文章中写道:“换句话说,无补偿的熵减小的不可能性,似乎应该改为不可几性.”^[4]

1884年,在美国费城召开的会议上,很少参加外地会议的吉布斯提交了一篇题为《论统计力学的基本公式及其在天文学和热力学中的应用》.从该文的摘要中可以看出,吉布斯在仔细研究了麦克斯韦和玻耳兹曼的文章后,他认为有必要创立一个值得命名的新学科,使之从气体运动论的有限内涵中分离出来.这门新学科被吉布斯命名为“统计力学”(Statistical mechanics),它将根据力学定律处理任意复杂的运动,并用统计的方法进行研究.

此后,吉布斯一直在潜心研究被他命名的新学科.1888年前后,吉布斯在耶鲁大学作过许多有关这方面的演讲,演讲的题目有《从几率理论对热力学原理的演绎推导》、《理论热力学》以及《动力学和热力学》等.由于吉布斯“很少谈及他正在做的事情,除非它们实际上已经达到最后的完备形式”,所以他对统计力学的深邃的认识,当时还不为人们所熟知.

到了1892年,吉布斯大约认为自己的研究结果已经达到可以整理并写成专著的地步,因而在这年络瑞利(J. W. S. Rayleigh, 1842—1919)的信中写道:“直到现在,我才准备从一个特定的观点,更精确地说是从‘统计力学’的观点发表一些有关热力学方面的著作,主要目的想阐明统计力学在热力学中的应用——因此同麦克斯韦和玻耳兹曼的工作一致.我不知道,我是否能够提供什么特别的新东西;但是,如果我的选择能够使这个课题得到一个比较简明的看法,我将感到满足.”

1901年夏末,他终于完成了他的长期写作计划,并以《统计力学的基本原理》为书名,在1902年正式出版.

吉布斯统计力学的基础是系综理论.系综(ensemble)是一个了不起的思想,在经典统计物理学最终建成的过程中,它起了重大的作用.这个术语是吉布斯首先提出来的,不过这一思想并非起源于他.据吉布斯自己的考查,最早阐述这种思想的是玻耳兹曼.吉布斯在他的统计力学巨著的序言中写道:“关于大量体系及其在相中的分布,以及这种分布随时间的推移而持

续下去或是发生变化,也许是玻耳兹曼首先在他1871年的《多原子气体分子行为的定律同雅可比的尾乘子原理之间的关系》一文中作了明确的考察.”^[5]玻耳兹曼在1871年的论文中讨论多原子分子组成的气体的热平衡时,首先引入近独立子系的相空间,提出可以考虑用相平均代替时间平均,这在统计物理思想的发展史上是一步关键性进展.

统计物理学研究的对象是数目大得惊人的($>10^{19}$ 个)原子、分子,在这种研究对象面前,最紧要的任务是如何在大量无用的信息中选出真正有用的信息,使问题的处理得以简化、实用.玻耳兹曼首先在这个方向上作了有益的探讨.1877年,玻耳兹曼采用了一种特殊的系综(即微正则系综)统计方法,即不考虑碰撞过程复杂的细节,直接统计可能有的粒子组态.

后来,麦克斯韦发展了玻耳兹曼的思想.在1879年题为《论玻耳兹曼的质点系能量平均分布定理》^[6]的论文中,麦克斯韦不采用时间平均,直接用相平均来处理问题,将玻耳兹曼的设想具体化.麦克斯韦写道:

“我发现不考虑由质点组成的一个体系,而考虑除运动初始条件外在其他一切方面都相似的大量体系,这样作是十分方便的.我们把注意力放在某一给定时刻处于某一相的这些体系的数目上,而这个相又由给定限度内的诸变量规定.”

“在统计研究方法中,我们不在体系运动的期间跟踪它,而是把注意力盯着某一特殊的相,并弄清楚这个体系是否处于那个相,何时进入和何时离开该相.”

“我们考虑的是具有性质完全一样,总能量相等但 n 个坐标和 $(n-1)$ 个动量各自不同,并以此开始运动的许多体系,并考察某一给定时刻处于某一位相 (a, b) 的体系的数目.每个体系的运动与其他体系无关.”

从上面引用的几段话中,可以明显看出,麦克斯韦虽然没有提出“系综”这个词,而用“统计的探究”(Statistical investigation)名之,但他对系综的思想显然有十分清晰的看法.可惜他过

早的去世,使麦克斯韦没有机会更深入更全面地发展系综理论.这一任务直到23年之后,才由吉布斯完成.

吉布斯研究的目标,是用统计力学的方法为在经验上已确立的热力学给出合理的基础.这个目标与玻耳兹曼的目标是一致的,但他们为达到同一目标所采取的方法就大不相同了.玻耳兹曼试图通过力学方法处理气体分子具体构造以导出其热力学行为;然而吉布斯却认为,玻耳兹曼的这种处理方法过分依赖于(分子)假设,因而他不赞成这种处理方法.他在1902年著作的序言中写道:“如果我们放弃编造物质(分子)结构假设的种种企图,把统计的研究当作合理力学的一个分支,我们就可以避免最严重的困难.”

事实上也的确如此.19世纪90年代,有两个迫切需要解决的困难:一是能均分定理的失效;二是玻耳兹曼对不可逆的统计解释颇为含糊,并遇到许多困难.吉布斯决定“放弃编造物质构造假说”以后,至少第一个困难被他避开了;至于第二个困难,他一直不满意自己在这方面的分析. M. 克莱因发现,吉布斯在自己的笔记本中有好几处提出这样的一些问题,如“一个系统不处于平衡态,它的熵将如何?”克莱因因此认为,“也许正是因为(吉布斯)不能确定地回答这个问题以及相关的一些问题,使他延迟出版他在1892年就开始写的手稿.如果不是要求他为耶鲁大学成立200周年系列丛书写一本书,他很可能还不打算出版(他的统计力学专著)”^[7].

如果说在放弃编造物质结构假说方面,吉布斯只不过是受了麦克斯韦的启示(麦克斯韦在1879年的文章中放弃了他以往一贯喜欢建立分子具体模型的作法,并指出:“不作任何有关体系本性的假设,因为这些假设也许会限制我们结果的普遍性.”),那么在相空间方面,吉布斯就作出了独创性的贡献.

玻耳兹曼和麦克斯韦采用的相空间是 μ 空间,这种空间是近独立子系的相空间,只能描述相互作用微弱而近似独立的粒子组成的体系(其能量不变),一个相点只能描述一个粒子的物理

相;而吉布斯采用的相空间是系统相空间,这种空间可以描述相互作用强的粒子组成的体系,一个相点可以描述整个体系的相.后来,吉布斯的相空间被称为 Γ 空间.

有了 Γ 空间,吉布斯就可以对体系在相空间中的状态变化规律作普遍的动力学方法处理(以广义坐标和广义动量来描述体系中的分子,用相空间描述体系的状态),并应用统计方法求出系综在相空间中状态分布的概率密度函数.据此,吉布斯推出相密度守恒原理:

$$\dot{D} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial D}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial D}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0.$$

这个方程是吉布斯的统计力学的基本方程,它是麦克斯韦论文中完全没有出现过的新东西.有了这个方程,一个系综在任何时刻的相密度(density-in-phase)就可以唯一地确定下来,从而相几率(Probability-in-phase)也被唯一地确定下来.

在上面的基本方程中,第一项 D (即 $\frac{\partial D}{\partial \alpha}$)表示在 Γ 空间中同一地点相密度随时间的变化.两项之和为零,代表相密度在运动过程中是守恒的.

对于玻耳兹曼和麦克斯韦来说,他们研究的系综只处理具有固定能量、固定粒子数和固定体积的体系,这种系综现在称之为“微正则系综”.在微正则系综里,相密度将不显含时间,即 $\dot{D}=0$,故由基本方程可得出

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial D}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial D}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0.$$

这表明,相密度不随时间变化时,沿一条相轨迹相密度应该保持不变.那么,对于保守的力学系统,所有相轨迹显然均应在与系统能量值相应的等能面上.

微正则系综是一种极特殊的情况,而吉布斯研究的是更普遍的系综——“正则系综”(cononical ensemble),它是由与外界有能量交换的大量体系组成.后来,吉布斯进一步提出“巨正则系综”(grand ensemble),这种系综是由开放体系组成,其粒子数、能量和体积均可变化.正则系综最适于求物质处于平衡态时的宏

观性质,而巨正则系综更可以用到化学反应中去.

吉布斯通过对这三种系综的研究,并利用统计平均、统计涨落和统计相似的方法,终于建立起逻辑上一致的而且与热力学经验规律一致的理论体系.

吉布斯的统计力学出版后,至少在10年内没有得到人们的重视,这是由于人们还没有充分了解统计力学理论自身的价值.直到1911年,荷兰物理学家埃伦费斯特夫妇撰文描述了统计力学的基本概念,并指明统计力学在逻辑自治方面取得的显著成就以后^[8],人们才逐渐认识到统计力学的伟大价值.

美籍奥地利物理学家哈斯(A. E. Haas, 1884—1941)曾经高度评价吉布斯的这部巨著.他说,这部巨著“是一座屹立在19世纪与20世纪物理学分界线上的纪念碑”.^[9]哈斯的评价应该说是合适的,因为吉布斯的系综理论不仅避开了困难,不仅简洁明快,而且当物质结构具有量子本性时,虽然麦克斯韦-玻耳兹曼统计不再适

用,但吉布斯的系综理论框架仍然有效,只不过将哈密顿量改成算符就行了.还有,系综理论基本方程给出的概率分布的因果律,不是牛顿力学中严格的因果律,因而它对于牛顿力学中的机械论哲学,也是一个严重的挑战.

- [1] J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics, Developed With Special Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics*, Yale U. Press, New Haven, (1902).
- [2] M. Klein, *Physics Today*, No. 9(1990), 42.
- [3] B. Jaffe, *Men of Science in America*, Simon and Schuster, New York, (1944), 312.
- [4] J. W. Gibbs, *The Collected Works of J. Willard Gibbs*, Vol. I. Yale U. Press, (1948), 167.
- [5] *Ibid*, Vol. I. Part 1, pp. Vii—Viii.
- [6] J. C. Maxwell, *Trans. Cambri. Phil. Soc.*, **12**(1879), 547.
- [7] Ref[2], 48.
- [8] M. Klein, Paul Ehrenfest, Vol. 1, North-Holland, New York, (1970), 120--141.
- [9] Ref[3], 327.

均匀磁场中电荷的量子运动和规范不变原理

刘全慧 张庆营

(湖南大学应用物理系,长沙 410082)

关洪

(中山大学物理系,广州 510275)

一、问题的提出

自从1960年 Bohm-Aharonov 效应的实验证实^[1]及1975年吴大峻和杨振宁关于规范相因子的出色工作后,^[2]人们已普遍地接受了这样的观点,即量子力学中的矢势比它在经典力学中的作用要重要得多.^[3]由于矢势的选择方法只有一种,即它的旋度必须给出磁场强度,因此,经典力学中的规范不变性只是经典电磁相互作用自动满足的一种对称性,并没有给经典力学带来任何新东西.但是,在现代物理学中,

规范场理论的研究表明是不变性支配了相互作用,电磁场只是自然界存在 $U(1)$ 局域规范不变相互作用的必然体现^[4].在非相对论量子力学中,电磁相互作用的规范不变原理认为,对于某一具有确定能量的电磁相互作用,选择不同的规范所得的态函数之间只能相差一些规范相因子^[5-6].有了这一规范不变原理,就容易推导出体系中粒子的几率密度及几率流密度的规范无关性^[5-6].