

物理学史中的九月



1911年9月：萨克尔-泰特洛德方程式 ——熵如何符合量子力学

(译自 *APS News*, 2009年8月)

萧如珀 杨信男 译

20世纪初,主要的物理学家都在想尽办法,试着进一步了解熵的意涵。熵是无所不包的热力学第二定律的核心,可用以建构绝对温度标准,因此一定要充分理解。但有一个令人困扰的问题却一直没有答案,那就是熵的绝对值可确定吗,或它总需要加入一个未知的常数?

越来越多人注意到玻尔兹曼(Ludwig Boltzmann, 1844~1906, 奥地利物理学家)的想法,他对此问题长期研究的结果总结为 $S = k \ln W$, 此一精简方程式就刻在他位于维也纳的墓碑上。此方程式显示出熵 S , 是系统中同一能量下, 它的原子运动状态的可能数 W 的对数, 乘上以玻尔兹曼命名的常数 k 。然而根据古典理论, 不管在动量或空间上, 相邻运动状态的距离并没限制, 因此, 对于可能存在的状态数也没限制。那么, 怎能列举 W 的数目而给出一个唯一的结果呢? 亦即是加入任意一个常数的问题。

此答案在德国的一流物理杂志《物理学年鉴》(*Annalen der Physik*) 中的两篇不同论文中出现, 一篇发表于1911年9月, 另一篇在几个月后。作者之一是萨克尔(Otto Sackur), 31岁, 波兰布雷斯劳大学(University of Breslau)崛起的年轻物理化学家, 另一位是泰特洛德(Hugo Tetrode), 17岁, 荷兰国家银行总裁的早熟儿子, 两位作者都专注于如何计算单原子气体中可以区别出来的原子运动状态的数目。他们在类似, 但非相同的分析中, 都主张在一个能量范围内, 所有的运动状态数目是由它们彼此之间, 例如在位置和动能方面可以靠得多近来决定。他们考虑去订出可以标示出原子运动的坐标对, 例如动量和位置, 或是能量和时间。假如代

The Sackur-Tetrode Equation

$$S = N k \left\{ \ln M^{3/2} T^{5/2} / P + \ln \left[(2 \pi / N_{Av} h^2)^{3/2} k^{5/2} \right] + 5/2 \right\}$$

萨克尔-泰特洛德方程式

表坐标对空间中的元素大小存在有下限的话, 就可以得到 W 量的上限, 同时可以计算出它的数目。

泰特洛德从吉布斯(J. Willard Gibbs)古典统计力学中的一个方程式开始, 他要求动能-位置等元素的乘积不可小于普朗克常数。萨克尔则比较遵循普朗克(Max Planck)热力学派的风格, 利用类似的推理, 他限制如能量-时间之元素可以存在的状态之间的间隔。这, 加上玻尔兹曼方程式, 就让他们得到绝对熵的表示方法——萨克尔-泰特洛德方程式。

现在他们的方程式可以不用修改即可用来计算理想单原子气体的标准熵, 只需知道温度、压力以及原子的原子量, 经过极简单的计算就可得到非常准确的熵值, 因此在热力学的数据库, 例如《CRC化学与物理参考手册》(*CRC Handbook of Chemistry and Physics*) 表上的最正确值都是使用计算值, 而非实验值。

在研究此问题后, 泰特洛德还写了几篇其他理论的论文, 但都没有得到同等的认同。他陷入了科学界的死角中, 甚至在荷兰的物理界也无人记得他。1932年, 他的同胞, 物理学家卡西米尔(H. G. B. Casimir)到瑞士苏黎世的联邦理工学院去当泡利(Wolfgang Pauli)的助理一年。有一次, 泡利挖苦他说:“你们荷兰人真是怪胎, 你们有泰特洛德这个好榜样, 他作出杰出的研究成果, 但无人知道他, 而且似乎没有人想知道。”卡西米尔意识到他自己对泰特洛德的生平一无所知, 所以开始着手了解。1984年, 他写了一篇文章, 总结泰特洛德的一生, 标题为《被遗忘的天才》(*A Forgotten Genius*)。泰特洛德所接受的高等教育很短暂, 很明显是在他17岁

时，当时他为《物理学年鉴》写那篇论文，之后，他所接受的科学家教育则很不正统。1912年他入学莱比锡大学，但显然没上过几节课，也没参加例行的考试。他偶尔会和荷兰的主要物理学家通信，但却没有建立持久的科学关系，也没有结交可以提升他科学事业的朋友。爱因斯坦和艾伦费斯特（Paul Ehrenfest）曾有一度打电话到他家里，但女仆回话说，他无法接听电话。1931年，他因肺结核而病逝。

萨克尔的事业发展比较像一般的科学家，他在波兰布雷斯劳大学获得博士学位后，随即在那里和拉登堡（Rudolph Ladenburg）一起作研究，之后又到伦敦和拉姆塞（William Ramsay），最后到德国和能斯特（Walther Nernst）合作。能斯特的热定理（heat theorem）在当时是研究解决绝对熵概念的重心，后来加上萨克尔和泰特洛德研究的帮助，终于提出了热力学第三定律。萨克尔所写的热力学书籍，深受大家推崇。1914年，他加入了哈伯（Fritz Haber）在柏林的知名研究院。当时哈伯成功地从空气中将氮固定，形成氨（阿摩尼亚），成就非凡，让他获得了诺贝尔奖，声誉如日中天。但当他在第一次世界

大战期间领导德国的计划，使用毒气作为武器后，他的声誉就开始走下坡。哈伯将研究院的研究专注在毒气上，并邀请了萨克尔、弗兰克（James Franck）及其他科学家的加入。1914年末，萨克尔在一次实验室爆炸中丧生，提早结束了他大有可为的生涯。更甚的是，哈伯的太太克拉娜（Clara Immerwahr）是萨克尔的好朋友，她基于道德的理由反对哈伯的毒气研究，长期一直激烈地抗议。当得知萨克尔的死，是导因于她认为不道德计划下的强迫性研究时，她极为伤心，终于在几乎发狂的情况下，拿她先生服役用的手枪自杀，宛如莎士比亚悲剧中撼人的情节。

萨克尔和泰特洛德都死得太早，他们都是那个时代肺结核与战争下的苦难牺牲者。虽然他们的背景不同，但他们就像玻尔兹曼一样，留下如墓碑式的方程式，三人一起永远留名。

（本文转载自2011年10月《物理双月刊》，网址：<http://psroc.phys.ntu.edu.tw/bimonth/index.php>；萧如珀，自由业；杨信男，台湾大学物理系，Email: snayang@phys.ntu.edu.tw）



科苑快讯

电性和磁性可共处于特殊金属氧化物中

此前，科学家们认为，电性和磁性难以和平共处于一种材料中，它们会相互对抗。近日，美国 and 德国科学家发现，磁性和电性可相安无事地耦合于一种特殊的金属——多铁性材料中。这种多铁性材料可广泛应用于下一代运行速度更快、能效更高的逻辑设备、存储器和传感设备。

多铁性材料指的是一种拥有南北极的磁性材料，施加电场可改变其南北极。此前，科学家们寄希望于让多铁性材料的原子排列或晶格变形产生电极化来产生这种耦合。现在，美国能源部下属的布鲁克海文国家实验室和德国莱布尼兹固体材料研究所的科学家组成的研究团队发现，电性和磁性还能以一种新方式耦合在特殊金属氧化物中。

该团队使用了布鲁克海文国家实验室的同步辐射光源（NSLS）发出的超亮 X 射线激光束来检查由钇、镁和氧组成的特殊金属氧化物的电子结构，并观察到主要由环绕在原子周围外部的电子云所产生的电性和磁性耦合。在这种材料形成化学键并让原子紧

紧结合在一起的过程中，镁和氧电子的原子轨道相互混淆了。测量结果表明，该过程中材料的磁结构发生了改变，导致其产生电极化而变得具有铁电性。换句话说，该材料磁结构的任何变化都会导致其电极化方向发生变化，这就使该材料成为多铁性材料。该研究的参与者之一、布鲁克海文国家实验室的物理学家斯图尔特·威尔金斯说：“以往，科学家只能从理论上预测这种机制，现在我们首次真正观察到这种机制。”

科学家们在研究中设计并使用了一种新装置，可为多铁性材料 and 高温超导体等错综复杂材料有关的关键问题找到答案。该装置即将被转移到目前正在建的第二代同步辐射光源（NSLS-II）上。NSLS-II 产生的 X 射线的亮度是 NSLS 的 1 万倍，使科学家能更清晰地研究多铁性材料的属性。

威尔金斯表示，从理论上讲，通过将有序的材料耦合在一起，科学家可以研制出非常有用的设备，例如，我们可以研制出一种更快、能效更高的存储设备，通过施加电场朝其写入信息，通过探测其磁性状态来阅读信息。

摘自中科院高能所《科研动态快报》2011-8