

李政道与统计力学

欧阳钟灿

(中国科学院理论物理研究所 100190)

值李政道先生九十五华诞之际,《现代物理知识》杂志邀请笔者介绍李先生在统计力学方面的贡献。作为李先生一手倡导并建立的国内博士后制度的首批受益人,笔者深感荣幸。李先生是20世纪后半叶国际高能物理学界备受尊崇的领袖之一,他在宇称不守恒等方面的伟大研究成就已载入物理学史册,不仅被学界、也为一般读者所熟知。对李先生在物理学其他方向的贡献,国内大众媒体或一般科普读物上则少有提及或语焉不详。笔者愿借此机会,对李先生在统计力学方面的开创性成果及历史意义做稍微详细一点的科普介绍。统计力学是研究宏观系统的学问,迥异于粒子物理学研究的微观世界。纵观20世纪物理学史,能在相去如此悬殊的学术方向上都作出令人仰望的成就的,李先生是少有的几位物理学大师之一。

1. 李政道与统计力学基础研究

李先生对统计力学贡献良多,其中最重要的是他与杨振宁先生一起提出的相变的一般理论,开创了统计力学新方向。大家知道,从19世纪上半叶开始,卡诺、克劳修斯、焦耳、迈耶等人陆续在热现象研究方面做出伟大发现,诞生了新的物理学分支——热力学。尽管热力学是可与牛顿力学、麦克斯韦电动力学媲美的严谨理论体系,但它描述的宏观物理量(如压强、温度)与人们熟悉的力学量(如力、速度、加速度)并无直观联系,能否对热力学规律给出微观的力学解释,成为困扰热力学创建者的难题。克劳修斯在1857、1858年发表的气体分子运动论中首次将概率观念引入物理学,用微观力学量的统计平均来解释气体压强等性质。这一概率思想

后经麦克斯韦、玻尔兹曼、吉布斯等人改造和深化,最终建立了统计力学(以吉布斯1902年出版《统计力学的基本原理》为标志)。统计力学在理解很多热力学概念(例如熵、温度、气体状态方程)的微观起源方面取得了巨大成功,尤其是在普朗克1911年提出光量子的统计原理后,与量子理论的结合进一步完善了统计力学的基础。但是,对于人们熟知的一类非常重要的热力学现象——相变(例如气-液转变),能否利用统计力学给予合理解释,在20世纪50年代之前一直处于争论之中。

根据埃伦费斯特(Paul Ehrenfest)1933年的提议,从热力学上看,相变可根据热力学势(例如吉布斯自由能)导数的不连续性来进行分类,一阶相变对应于热力学势一阶导数不连续(例如气液转变中两相的密度不连续,而密度与自由能导数相关),高阶相变以此类推。另一方面,根据统计力学,宏观热力学量可通过微观粒子的力学规律(经典力学或量子力学)、采用统计方法来计算获得,基本算法是由吉布斯确立、沿用至今的系综分析方法,即,通过系综分布和配分函数(生成函数)来计算任意热力学量。如果统计力学的基本信条成立,即热力学系统的一切信息都包含在系综分布中,则应能从对配分函数出发自然地给出导数的不连续性(奇异性)。然而,对于温度 T 、粒子数 N 确定的有限系统,配分函数总是变量的实解析函数,无奇异性可言。这个矛盾就是争论的核心,也是关乎统计力学自身严谨性和完备性的重大基本问题,包括爱因斯坦在内的很多著名物理学家都对此问题一筹莫展。

在此难题上迈出实质性一步的是著名统计物理学家约瑟夫·爱德华·迈耶(Joseph Edward Mayer)。对于相变问题,例如常见的气-液共存,通常人们只

能对不同相分别做统计力学处理,然后再想办法找出相平衡条件。但迈耶认为,无论分子处于哪一相,其相互作用势函数都是相同的(前提是不发生化学反应),原则上应该可以统一描述而不必分别处理。用系综分布的语言来说,高密度态(液相)能量低、低密度态(气相)熵高,两者对应的玻尔兹曼权重都较大;而密度介于两者之间的均匀态,对应的权重相对较小(当系统足够大时这个相对权重可忽略),因此宏观上就观察到密度不同的两相共存,而非单一的均匀相。只要恰当考虑系统不同微观态(如高/低密度态)的权重,原则上就能使用同一个配分函数对于气、液两相给出统一解释,这就是迈耶的基本思想。他与合作者在1937、1938年发表了统计力学史上的经典系列论文^{①-④},详细阐述了他们的思想及计算方法,成为当时统计力学中最前沿的课题。他们计算的出发点是取所谓的热力学极限(系统体积 V 、粒子数 N 同时取为无穷大,但分子平均体积 $v = V/N$ 维持为恒定值)、考察巨配分函数的相关计算中是否出现奇异性,以此来解释气、液两相的密度跳变。这个思路不难理解,因为从数学上看,很多连续函数在某种极限下都可能出现不连续行为。迈耶采用其发展的集团展开方法,通过繁琐的计算得到了近似的配分函数和状态方程。这个方程预言,对于给定温度,当 v 较大时(气相),压强 P 随 v 减小而单调增加,符合气体状态方程;但当 v 小于某阈值后(可认为气体开始凝聚), P 则一直维持为定值(图1(b))。在阈值处, P - v 曲线的确出现了导数跳变,与观测到的奇异性吻合。但在小 v 的凝聚相, P 应该随 v 减小而再次上升(例如,液体受挤压时压强理应上升,如图1(a)),这是迈耶理论无法解释的。由于迈耶等在配分函数估算中引入了大量数学近似,准确性难以评估,其结论尽管极具启发性,但还不能算是统计力学可用于相变的严格证据。对于迈耶等人企图从气相出发、通过解析延拓的方法导出液相的做法,玻恩在1938年的一篇论文中曾质疑道“气体分子如何‘知道’什么时候该凝结为液态或固态?”^⑤,传达了当时人们对于迈耶理论

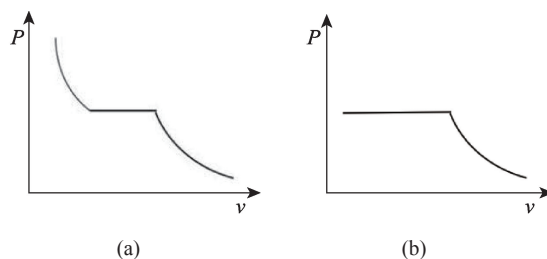


图1 (a)图为实验观测到的气-液相变的等温线(示意图),中间水平线表示两相共存区域。(b)图为迈耶理论所预言的等温线,在小 v 区域与实验不合

的疑虑。尽管玻恩等人后来对该理论进行了更细致的分析和推广,但并未突破原有分析框架,未能得到新的结论。对困扰上述理论物理大师多年的这一相变难题,严格解答最终来自两位年轻的中国科学家李政道(时年26岁)和杨振宁(时年30岁)在1952年合作的两篇开创性文章。

1946年秋,李政道进入芝加哥大学求学。当时芝大物理系大师荟萃,其中就有迈耶。李政道选修了迈耶夫妇合作讲授的统计力学课程,因此对迈耶理论有深入了解。李政道和同在芝大物理系求学的杨振宁合作分析了相变问题。他们继承了迈耶用单一配分函数解释各相的基本思路,但在分析方法上则独辟蹊径,避免了像老师那样落入近似计算的泥淖。在1952年发表的第一篇文章中^⑥,他们没有计算配分函数的具体表达式(这通常极其困难甚至不可能完成),而是假设分子间存在短程吸引或弱长程吸引的硬球势,从数学上直接对巨配分函数的解析性质进行严格分析。这个分析比较抽象,结论具有很强的普适性。下面对李-杨理论做一点简介。

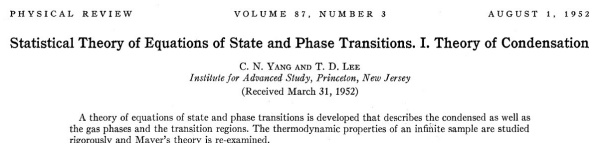


图2 李政道1952年发表的第一篇文章

李、杨首先考虑体积 V 有限的系统。系统的压强和密度都可用热力学极限下的巨配分函数表示,

$$\frac{P}{k_B T} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \log \Omega_V, \quad \rho = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial \log y} \left(\frac{1}{V} \log \Omega_V \right)$$

巨配分函数可展开为逸度 $y(y = (2\pi m k_B T/h^2)^{3/2} \exp(\mu/k_B T))$,

μ 为分子化学势)的多项式, $\Omega_V = \sum_{N=0}^M \frac{Q_N}{N!} y^N$ 。M 是 V 中能容纳的分子个数的上限, 为有限值; Q_N 是粒子数 N 确定的正则系综的配分函数。李、杨讨论了多项式在 y -复平面上的零点分布, 将其与热力学的奇异性联系起来。由于多项式各项的系数均为正实数, 零点必然不会落在 y -正实轴上。但是, 当取热力学极限时, M 趋于无穷大 (即零点个数趋于无穷), 零点分布可能会朝着 y -正实轴逼近, 这些离散的极限逼近点就代表了相变点, 如图 3 所示。

图 3(a1) 表示在热力学极限下, 包含整个正实轴的某区域 R 中可能始终不出现零点 (无根区)。李、杨严格证明了在无根区中巨配分函数是解析的, 只能给出如图 3(a2) 所示的光滑等温 p - v 曲线, 对应单一相的状态方程, 而不显示相变。图 3(b1) 表示在正实轴上出现单个逼近点, 两侧的无根区 R_1 、 R_2 分别代表不同相 (两相都有光滑等温线), 但在该点处压强 p 对 y 的导数不连续, 即分子体积 v 在该处发生跳变, 因而给出图 3(b2) 所示的包含相共存区域的等温线, 正确展示了图 1(a) 等温线所示的特征。如果零点分布的逼近点不止一个, 例如图 3(c1) 所示, 则对应更多相, 其等温线如图 3(c2) 所示, 依此类推。此外, 分子体积 v 在逼近点处也可能不发生跳变, 但其导

数会跳变, 这对应二级相变, 该点即为临界点。更高阶的相变也可按同样逻辑理解。于是, 李、杨就从严格的数学分析出发对相变机制给出了普适的理论描述, 有力地证明了统计力学确能用于相变研究。

李-杨理论成功的原因在于他们洞察到了迈耶分析中隐含的一个关键错误, 即, 迈耶在计算巨配分函数时从一开始就取了热力学极限, 而后分析无穷级数求和的解析性质。李、杨则是先讨论有限系统的巨配分函数 (有限级数求和), 然后再分析热力学极限下巨配分函数的解析性质。李、杨在文章中证明了取热力学极限与级数求和这两个操作的顺序一般是不可交换的。他们的理论不仅给出凝聚相的状态方程, 也证明了一个相 (如凝聚相) 不可能通过另一个相 (如气相) 解析延拓得到, 换句话说, 不存在单一状态方程可以同时描述多个相。这指出了迈耶方法以及玻恩等后来者发展的类似方法的根本缺陷, 为统计力学基础问题研究打开了新局面。

在同年发表的第二篇文章 (图 4) 中^①, 李、杨给出了上述抽象分析的一个实例。

为了解释气-液相变, 他们提出了格子模型 (lattice gas), 将其等价映射到带有外场的伊辛模型。伊辛模型是统计力学中最常用的、也是少数有精确

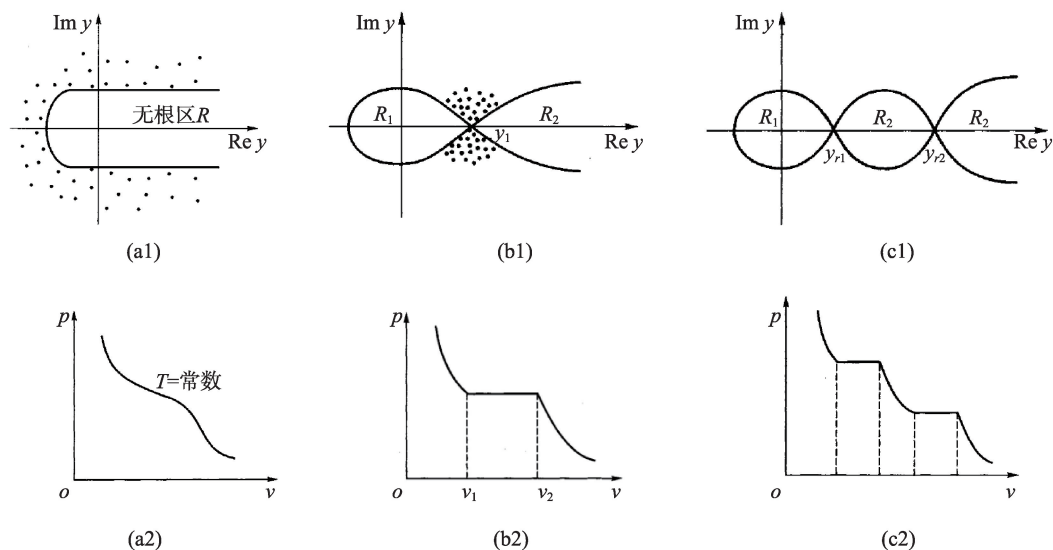


图 3 热力学极限下 y -复平面上零点分布向正实轴逼近的不同情况 (摘自李政道《统计力学》)

Statistical Theory of Equations of State and Phase Transitions.
II. Lattice Gas and Ising Model

T. D. LEE AND C. N. YANG
Institute for Advanced Study, Princeton, New Jersey
(Received March 31, 1952)

The problems of an Ising model in a magnetic field and a lattice gas are proved mathematically equivalent. From this equivalence an example of a two-dimensional lattice gas is given for which the phase transition regions in the p - μ diagram is exactly calculated.
A theorem is proved which states that under a class of general conditions the roots of the grand partition function always lie on a circle. Consequences of this theorem and its relation with practical approximation methods are discussed. All the known exact results about the two-dimensional square Ising lattice are summarized, and some new results are quoted.

图4 李政道1952年发表的第二篇文章^⑦

解的模型之一,昂萨格曾在1944年^⑧用转移矩阵方法给出了二维伊辛模型配分函数的精确解,严格讨论了该模型的相变,是统计力学史上的一座丰碑。李、杨在文章中则利用配分函数零点分布的方法来讨论伊辛模型的相变。对于一般体系,配分函数的严格计算几乎是不可能的任务,更遑论计算其零点分布。出人意料的是,对于伊辛模型(维数不限),在相当宽泛的相互作用势条件下,李、杨能够用严格的数学方法证明其巨配分函数的零点都分布在 y -复平面的单位圆上,由此出发可对相图的性质进行推演(例如,只可能存在单一相变点)。这个惊人的漂亮结果即是统计力学中著名的“李-杨单位圆定理”。李、杨的工作发表后,立即引起了物理学界的高度关注与认可。据李先生回忆,爱因斯坦曾对此表现出浓厚兴趣,约李、杨两人详细讨论这一工作,并对他们的成功表示祝贺。

李-杨零点理论构思新奇、简洁有力,开启了“严格统计力学”(rigorous statistical mechanics)这一新方向,吸引了大批数学物理学家投身统计力学基础问题的严格数学分析。这项里程碑式的工作已成为很多经典教材介绍相变的标准内容,同时也不断激发新的研究课题,对后世统计力学研究产生了深远影响。截至2021年,第一篇论文已被引用2300余次,近两年就被引用了40余次;第二篇论文被引用2700余次,近两年被引近70次。考虑到统计力学基础理论是物理学中一个很小的研究领域,这样的引用率和引用周期足以证明李-杨理论的重要性和生命力。值得一提的是,随着近年来实验技术的发展,李-杨零点开始从纯概念变成可观测的对象,例如,伊辛模型配分函数可等价映射到自旋相干动力学,通过测量后者来获得零点的信息^⑨。我们

相信,李-杨理论的普适性和深刻性还将继续激发更多前沿研究乃至跨领域研究。

除上述李-杨理论之外,李、杨在多体系统量子统计力学方面也作出了杰出工作。在1957、1958年发表的系列文章中^{⑩-⑬},李、杨等人最早对硬球玻色气体在零温附近的行为进行了详细的计算分析。使用赝势方法,他们给出了化学势、能量密度、声速等物理量的头几阶量子修正,预言了一个与玻色-爱因斯坦凝聚相对应的平衡态相变。这些工作已经成为冷原子气体以及超流研究中的经典,其中的分析方法和结论至今仍被引用和讨论。

李、杨的另一系列经典工作也与迈耶等人的工作有关。根据统计力学原理,对于无相互作用的系统(无论经典的还是量子的),不难计算其配分函数及各种热力学量。一旦考虑粒子间的相互作用,则往往遇到极大的数学困难。对于弱相互作用体系(例如低密度气体),迈耶等人(1937年)对经典气体发展了行之有效的微扰计算方案(即集团展开方法),稍后库恩、乌伦贝克(1938年)等人尝试将该方法推广到量子气体,但由于低温量子体系必须考虑粒子全同性,再加上粒子之间的相互作用,计算异常困难。李、杨在1959~1960年的系列文章中对此问题提出了一种新的计算思路^{⑭-⑯},将全同性带来的统计效应与粒子间物理相互作用分离开来、分别处理,从而使得集团展开方法原则上也能应用于量子系统。尽管从真实体系实际计算的效果上看,李-杨方法不如后人发展的其他方法(例如二次量子化)实用,但这项工作仍具有极高的参考价值,不仅至今仍被研究文献引用,在很多经典教材中也被列为重要的历史文献加以介绍。

除统计力学基础研究,李先生在凝聚态物理方面也做出了杰出贡献。早在20世纪50年代初,李政道与派因斯(D.Pines)等人就在巴丁(J.Bardeen)邀请下开展超导现象的合作研究。他们在前人工作基础上,发展了固体中电子-声子相互作用的极化子(Polaron)模型及计算方法^⑰,是早期将量子场论方法引入凝聚态物理中的先驱工作之一。这个工作

虽然未解决超导机制的问题,但其中的思想和方法直接启发了后来库珀(L.V.Cooper)和施里弗(J.R.Schrieffer)的理论研究,后两者与巴丁一起于1957年提出了著名的BCS超导理论,并于1972年荣获诺贝尔物理学奖。李先生等人的工作也成为物理学中一个重要的历史篇章。

2. 李政道与统计力学教育、教学

除统计力学基础研究,李先生对物理学教育也做出巨大贡献。从中美建交开始,李先生就一直致力于推动国内物理学的教学和研究。1979年,李政道应中国科技大学研究生院邀请,回国开设“统计力学”以及“粒子物理与场论”两门课程。在短短两个月内,李先生付出大量心血备课与授课,使全国近千名学者和学生从当堂讨论中受益。其“统计力学”讲稿后经整理出版成书(1984年,北京师范大学出版社)。2006年值李先生八十华诞之际,又由中国科学院研究生院重新整理出版(2006年,上海科学技术出版社)(图5)。这本教材涵盖了截至当时平衡态统计力学所涉及的大多数内容,在今天看来也并未过时,而且无论从选材上还是讲述方式上都体

现了李先生的个人特色。李先生擅于从物理学基本图像及基本假定出发展开论述和严格计算,尤其是对李先生本人做出过重大贡献的课题,书中给出了详尽的数学推导,例如上文提及的经典及量子集团展开方法、李-杨理论、伊辛模型精确解等。有些内容则在其他教材中非常罕见,例如第一章给出的白矮星临界质量的估算(来自于李先生博士期间的研究工作)、第二章对埃伦费斯特模型的详细讨论(这是关于微观可逆性和宏观不可逆性之间关系的论述)。这份珍贵的资料不仅对国门刚开放时的读者是一份极好的自学教材,对当代学生来说仍是颇具启发的参考书,是常规统计力学教材的有益补充。

以上是对李先生在统计力学研究和教育上杰出贡献的一个简短回顾。这些贡献无论是在世界还是我国物理学发展史上都是浓墨重彩的一笔,当为后来者崇敬和铭记。在这里,笔者还想值此贺寿之际表达我个人对李先生的敬意和谢意。李先生对我国改革开放初期的人才培养作出了无与伦比的贡献,尤其是在1979~1989年期间以一己之力推动实施中国学生赴美留学计划,以及1985年向国家领导人提议在全国范围内建立博士后制度,极大地

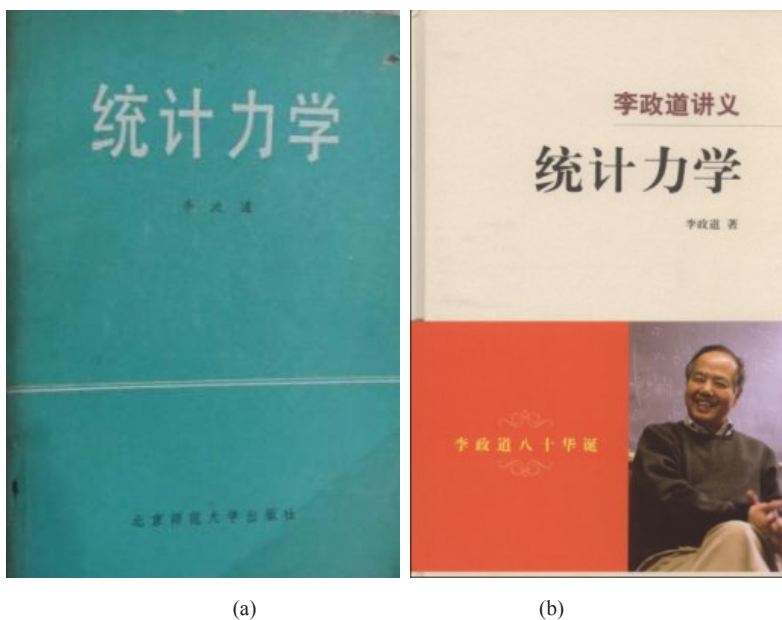


图5 李政道的《统计力学》教程。(a) 1984年版;(b) 2006年版

助推了我国基础研究的崛起。作为国内的首批博士后,笔者本人就是这一制度的直接受益人^⑩。1985年,笔者进入中科院理论物理所做博士后,成为我国设立博士后制度的第一位从本土获得博士学位的博士后,此后才得有机会赴德国以洪堡学者的身份继续深造。这可谓笔者学术生涯的重大转折点。可以说,如果没有李先生创造的历史机遇,笔者不可能进入理论物理研究的行列,也难以在软物质研究领域有所成就。如今,博士后制度已成为是我国学术界的常规建制,后世学人多受惠于此,当铭记李先生的功绩。

另一件令笔者感佩的事情是,作为最杰出的华人物理学家,为推动中国物理期刊进步,李先生曾带头在 *Chinese Physics* (2006年第15卷1125页) 发表文章“New insights to old problems”,并在2012年度被中国物理学会评选为“最有影响论文奖”特别奖。笔者曾代表 *Chinese Physics* (现已更名为 *Chinese Physics B*) 编委会和编辑部全体成员写信

欧阳钟灿先生
主编
物理学报 编委会
中国物理口

钟灿先生:
刘培中国物理学会奖状的
传真,这是极高的荣誉,
特此致谢
敬记
安祺

李政道
二〇一二年十月一日

图6 李先生给物理学报/*Chinese Physics B*主编与编委会的亲笔回信

向先生表示感谢和热烈祝贺,未料李先生收信后即刻给主编与编委会发来亲笔回信(图6)。这件事令笔者联想到每年春节到一墙之隔的邻居彭桓武先生家拜年时,彭先生总是首先展示李先生寄给他的贺年卡,对李先生在贺卡中署名“晚辈 李政道”尤其感动。虽是两件小事,但李先生对前辈的礼敬、对后辈的谦和,足为其胸怀、风骨的写照。在此,笔者对李先生致以最诚挚的谢意和最崇高的敬意,也谨以本文恭贺李先生九十五华诞。

参考文献

- ① Joseph E. Mayer, *J. Chem. Phys.* 5, 67 (1937).
- ② Joseph E. Mayer and Philip G. Ackermann, *J. Chem. Phys.* 5, 74 (1937).
- ③ Joseph E. Mayer and S. F. Harrison, *J. Chem. Phys.* 6, 87 (1938).
- ④ S. F. Harrison and Joseph E. Mayer, *J. Chem. Phys.* 6, 101 (1938).
- ⑤ Max Born and Klaus Fuchs, *Proc. R. Soc. Lond. A* 1938 166, 391–414.
- ⑥ C. N. YANG, T. D. LEE, *Phys. Rev.* 87, 404 (1952).
- ⑦ T. D. LEE, C. N. YANG, *Phys. Rev.* 87, 410 (1952).
- ⑧ L. Onsager, *Phys. Rev.* 65, 117 (1944).
- ⑨ Xinhua Peng, et al. *Phys Rev Lett* 114, 010601 (2015).
- ⑩ T. D. Lee, K. Huang, and C. N. Yang, 1957, *Phys. Rev.* 106, 1135–1145.
- ⑪ T. D. Lee, C. N. Yang, 1957, *Phys. Rev.* 105, 1119–1120.
- ⑫ T. D. Lee, C. N. Yang, 1958, *Phys. Rev.* 112, 1419–1429.
- ⑬ T. D. Lee, C. N. Yang, 1959, *Phys. Rev.* 113, 1406–1413.
- ⑭ T. D. Lee, C. N. Yang, 1959, *Phys. Rev.* 113(5):1165–1177.
- ⑮ T. D. Lee, C. N. Yang, 1959, *Phys. Rev.* 116(1):25–30.
- ⑯ T. D. Lee, C. N. Yang, 1960, *Phys. Rev.* 117(1):12–21.
- ⑰ T. D. Lee, C. N. Yang, 1960, *Phys. Rev.* 117(1):22–36.
- ⑱ T. D. Lee, C. N. Yang, 1960, *Phys. Rev.* 117(4):897–920.
- ⑲ Lee T D, Low F E, Pines D. 1953, *Phys. Rev.* 90(2):297–302.
- ⑳ [百年荣光·心声]欧阳钟灿:博士后制度改变人生,中国组织人事报,2021,05–23.

作者简介:欧阳钟灿,中科院理论物理所博士后、研究员、所长,洪堡基金访问学者,中科院院士,首届“国氏”博士后奖励基金获得者。