

量子統計的誕生

賴昭正

前清大化學系教授

巴基斯坦物理學家玻色那篇僅 1500 字的論文開啓了量子統計力學之大門！有這麼重大的貢獻，爲什麼他卻與諾貝爾物理獎無緣？

在〈量子統計的先鋒——玻色〉(《科學月刊》1971年4月號)裡，筆者簡介了一位名不見經傳，任教於東巴基斯坦的講師玻色(Satyendra Nath Bose)，且稱他爲量子統計之先鋒。他於1924年6月4日，寄了一篇僅1500字，題爲〈普朗克定律及光量子的假設〉的論文給愛因斯坦，且附函謂「如果你認爲它值得發表，可否請您將它譯出，投稿到《Zeitschrift für Physik》。……」。愛因斯坦不但親自將該篇英文論文譯成德文，於七月初以玻色的名義投稿至該誌，並於文後註曰：「依我看來，玻色推導普朗克公式的方法爲一重要里程碑。該法亦可用來推演理想氣體的量子論；不久我將發表其詳細結果。」就這樣，一篇曾被英國名物理雜誌退稿的短論文，率先敲開了量子統計力學之門！

普朗克定律

筆者在〈太陽能與光電效應〉(《科學月刊》2013年4月號)一文裡，謂普朗克(〈量子力學的開山祖師〉，《科學月刊》1982年2月號)於1900年被迫大膽提出「物質只能以小包裹的形式吸收或釋放輻射能」的能量量子

化觀念，並由此假設導出完全符合實驗結果的黑體輻射之能量密度分布：

$$U(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \times \frac{h\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)}$$

上式中之 ν 爲頻率， h 爲普朗克常數， c 爲光速， T 爲絕對溫度， k 爲波茲曼常數(Boltzmann constant)。

這樣漂亮的公式怎麼會讓普朗克耿耿於懷呢？原來該式子的後半部

$\frac{h\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)}$ 雖是由其能量量子化之假

設導出，但前半部 $\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$ 則完全是物

理學家用古典力學之電磁理論導出來的！因此這一公式可以說是一個

「不倫不類」的產物，不要說普朗克耿耿於懷，許多物理學家也都是難以高枕！因此當玻色在信中說他「……

不用古典力學，而僅假設相空間

(phase space)之基本區域的大小爲 h^3 ，就能推導出普朗克定律中的係數

$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$ 」時，愛因斯坦怎不興奮呢？

在古典物理上，普朗克定律中之係數爲一個正方空盒子內具有頻率爲 ν

的駐波數；但在玻色的推導裡，他根本不用電磁波之觀念。他只將「動量 - 座標」之相空間以 h^3 的「小包裏量子化」，然後利用光之動量 $p=h\nu/c$ ，及具有高中幾何及大一微積分觀念就能懂的數學，來計算具有頻率為 ν 之小包裏數，發現其值正是 $\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$ 。這種計算法不正是新物理「量子化」的精神嗎？

量子統計力學

有了頻率為 ν 的小包裏數，玻色接著「依據」波茲曼 (Boltzmann) 的方法，計算 N_ν 個光量子，在符合「外在條件」下的最可能排列組合情況。波茲曼是統計熱力學的創始者：他率先以原子或分子的統計分佈來解釋熱力學現象。熱力學第二定律謂「一個獨立的平衡體系，其熵 (entropy, S) 值應達極大值」。波茲曼認為「此時其組成之原子或分子的分佈，也應處於符合巨觀條件之最可能的排列組合 (W) 狀態」。他於 1871 年所提出之 $S=k \ln W$ 公式 (\ln 為自然對數) 聯結了熱力學 (S) 與統計力學 (W)，永垂不朽地被刻於其墓碑上。

依波茲曼的方法，如果我們要將三個小球 (原子或分子) 放進兩個盒子裡，則其排列組合的方式應有 $8 (2^3)$ 種。筆者相信大部分讀者都會「很自然」地得到此一答案。但是你知道你做了一個什麼樣的「大假設」嗎？此一假設是如此地「自然」，因此筆者相信波茲曼也未想到那是一個很重要的「假設」。讀者想到那是什麼嗎？原來我們都認為三個小球均是可分

辨的：好像球上刻有符號 (a 、 b 、 c) 一樣！

玻色在其文章中謂「現在(我們可以)簡單地計算巨觀狀態之熱力學或然率」。他號稱是依據波茲曼的方法，但他在整篇文章中卻從未提及他做了一個非常不同於波茲曼的「不自然」假設：我們沒辦法分辨光量子的！如果前面例子之三個小球無法分辨，則置於兩個盒中的排列組合只有 $\{0, 3\}$ 、 $\{1, 2\}$ 、 $\{2, 1\}$ 及 $\{3, 0\}$ 四種方法而已——因為我們將無法區別那個小球在哪個盒子之中。玻色當時是否知道他所犯之「錯誤」，我們不得而知；但由此導出的結果「……正是普朗克定律」，則是不可否認的事實。

事實上玻色可能真的不知道他所犯的「錯誤」——我們沒辦法分辨光量子，因為他曾經告訴印度美籍物理及科學史家麥拉 (J. Mehra) 說：「我根本不知道我所做的是真的新穎，我只想到它可能是看事物的方法。我不是一位統計學家，因此我並不真正知道，我其實是用了真正非常不同於波茲曼的統計方法。……我知道普朗克及愛因斯坦碰到的矛盾，而使用自己的統計，但我並不認為它與波茲曼的統計不同。」他在給愛因斯坦的信中也未提及此一「錯誤」，正是為何他可以導出普朗克定律的原因，而只以「……不用古典力學，……就能推導出普朗克定律中的係數。……」自薦。

顯然玻色是無心栽柳柳成蔭，「糊里

糊塗」地踏上了通往量子統計力學之大道！事實上雖然愛因斯坦及時看出該論文的「重要性」，但他也未看出其真正的「潛能」——量子統計力學的開門鑰匙！

玻色 - 愛因斯坦冷凝態

事實上真正讓愛因斯坦振奮的原因應不是玻色不用古典力學，就能推導出普朗克定律中的係數，而是玻色的「錯誤」排列組合方法。儘管愛因斯坦未即時覺察出其「潛力」，但他卻連續發表了兩篇論文，將玻色的觀念擴展到「理想氣體」上，並預測出現在被稱為「玻色 - 愛因斯坦冷凝態」(Bose-Einstein Condensate) 的現象：在溫度夠低時，這些不具相吸作用的理想氣體(物質)也可「如」水蒸氣一樣地冷凝成另一物理態！

1938年，倫敦(Fritz London)提出超流體(superfluid)及超導體

(superconductor)均是玻色 - 愛因斯坦冷凝態的說法，但因其體系複雜，原子間具有作用力，因此並未被物理界所接受。真正率先闡釋此一冷凝態的是康乃耳(Eric Cornell)、偉曼(Carl Wieman)及凱特利(Wolfgang Ketterle)——他們於1995年分別在實驗室中看到了氣體鉀及氣體鈉原子的「玻色 - 愛因斯坦冷凝態」，也因之獲得了2001年諾貝爾物理獎。光量子的冷凝現象則更遲至2010年才被發現！

我們在這裡可以用前面之三個小球及兩個盒子的例子來「簡單」(不是「嚴格」物理)地說明此一「凝態」的發生。前面說過，如果小球可分

辨，則共有八種排列組合法，其中 $[2, 1]$ 及 $[1, 2]$ 組合各有三種微觀方法(因不同球的關係：1可為a、b或c)，因此依波茲曼的統計熱力學來看， $[2, 1]$ 或 $[1, 2]$ 將是最可能的排列組合法。如果第一個盒子的能量少些低一點，則我們巨觀世界所觀測到的現象(如壓力和溫度等)，將是由 $[2, 1]$ 之排列組合來決定的！

可是如果小球不能分辨呢？前面提過此時我們只有四種排列組合法而已： $[0, 3]$ 、 $[1, 2]$ 、 $[2, 1]$ 及 $[3, 0]$ 。此時如果第一個盒子能量較低點，則最可能發生的排列組合應是 $[3, 0]$ ，而不是 $[2, 1]$ 了！ $[3, 0]$ 表示所有的小球均跑到最低的能態，這正是愛因斯坦的預測：在溫度夠低或密度夠大時，大部分的理想氣體分子(原子)將聚集在最低的量子能態上，形成一個新的物態(巨觀的量子態)！

玻色子

學過原子構造的讀者可能立即提出抗議，謂電子不是須符合「包利不相容原理」(Pauli exclusion principle)，不能同時有兩個電子停泊在同一能態嗎？不錯，物理學家不久即體會到玻色所提的統計法只適用於具整數的自旋粒子；他們稱此類粒子為玻色子(boson；為國內之一般譯法，筆者認為不妥，因容易讓人誤會，以為與量子顏色動力學有關)。

費米(Fermi)及迪拉克(Dirac)不久即相繼地提出了適用於非整數自旋之粒子(如電子)的統計方法——

此一方法及玻色的方法合成了「量子統計力學」這一門物理學。符合費米-迪拉克之統計力學的粒子被稱為費米子 (fermion)。聽說有次迪拉克訪問加爾各答，玻色負責帶他觀光時，後者堅持將許多學生擠在一部車子上。當迪拉克暗示已太多人時，玻色笑著回說：「哦，保羅 (迪拉克的名字)，我們此地是信奉玻色統計的。」

結論

玻色完全不用古典力學，首次成功地導出了敲響量子物理之鐘的普朗克

黑體輻射公式中的前半部 ($\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$)。

在用統計熱力學推導普朗克定律之後半部時，沒想到其誤打誤撞的假設——光量子是不可分辨的——竟是隻開啓量子統計力學大門的鑰匙：只是他並沒想到 (或許根本就不如道) 其重要性及創新性，因此在論文中隻字未提他做了此一「與眾不同」的假設。事實上連慧眼識寶馬的愛因斯坦，也只認為那篇論文只是一個「推導普朗克公式方法的一重要里程碑」而已！

物理及化學史裡事實上是充滿這類意外之發現的。例如諾貝爾炸藥之發現，有一傳說是因為儲存的硝化甘油

意外泄漏，與用來包裝儲存之鐵桶的板狀矽藻土混合，使他想到了試用此板狀矽藻土。經實驗後，他發現兩者相混之固體不但安全可靠 (硝化甘油為液體，非常不穩定，一不小心就爆炸)，而且還可保持原有之爆炸威力——這不正是他研究甚久而未能找到的「穩定炸藥」嗎？！諾貝爾本人是極力地否認此一傳聞，謂他發現此一組合乃是他多年科學實驗的結晶！即使此一傳聞屬實，諾貝爾的「意外」與玻色的「意外」還是有一非常重要的不同之處：前者不但是有心栽柳，他還用心的澆水灌溉使其成蔭；而後者則不但無心栽柳，且從未加以施肥。或許正是這樣，因此玻色的「發現」雖屬諾貝爾獎級的水準，但他卻未受諾貝爾獎委員會的青睞。或許這也正是當玻色被問到未獲諾貝爾獎之感想時，他回答說：「我已得到我所應得的名聲了。」不錯，多少學物理的科學家記得康乃耳、偉曼、及凱特利？但無人不知玻色子！

延伸閱讀

1. 賴昭正，《量子的故事》，凡異出版社，2005年。
2. 賴昭正，〈原子的構造〉，《科學月刊》，1972年6月號。