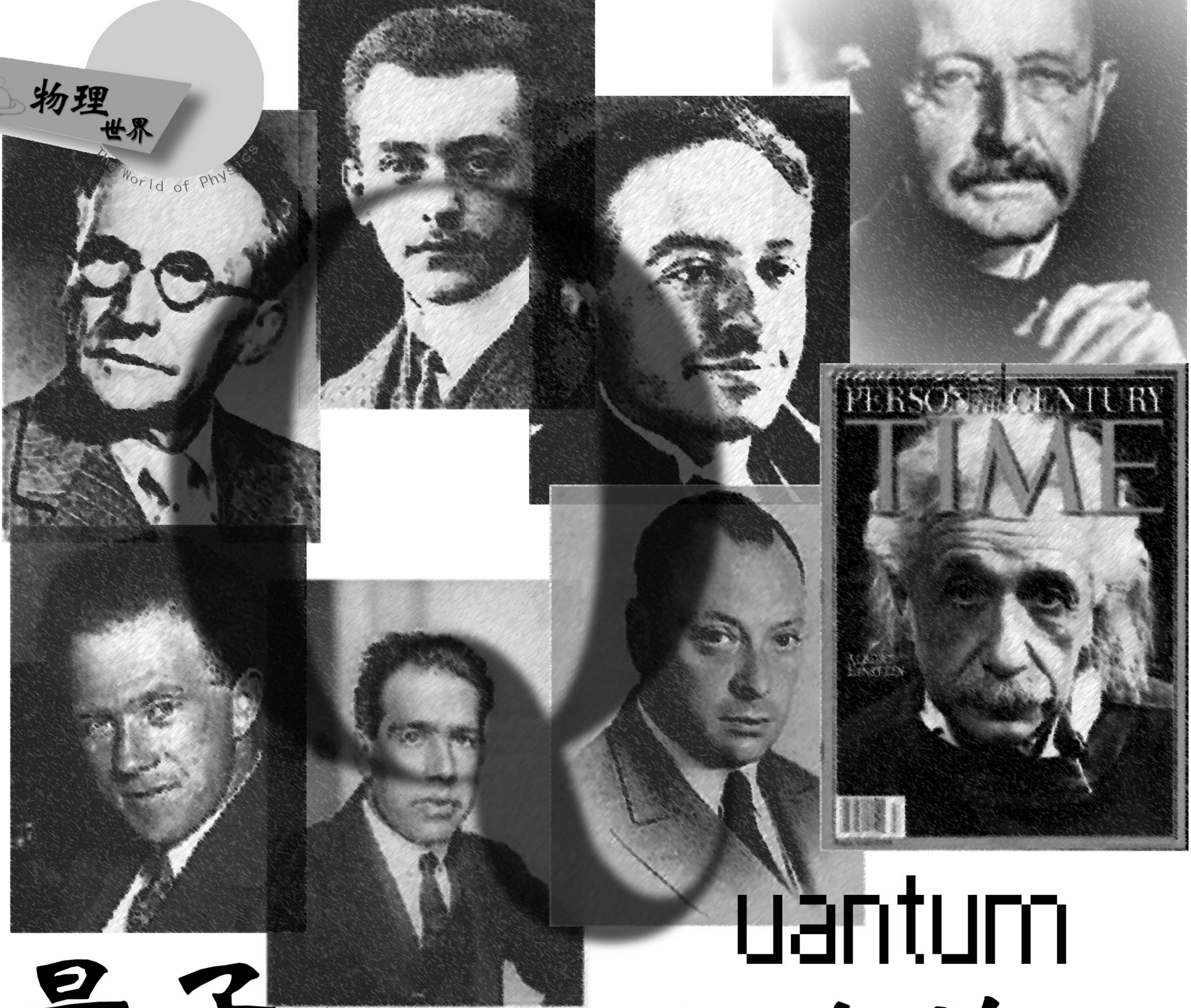

量子物理的萌芽
——The Truth behind Textbooks

B94 盧奕銓

史話

量子物理發跡於十九世紀末期。那是一個人類極度信任科學的年代，馬克士威爾的電磁理論被赫茲實驗所證實，物理學的發展達到前所未有的高峰，人類越來越肯定自己可以扮演上帝的角色來左右這個世界。然而，這夢想卻慢慢籠罩在一朵小小的烏雲之下，這朵烏雲就是黑體輻射問題。當時人們認爲黑體輻射只是一個「暫時」未解決的疑惑，只要有心，隨時都可以克服它。然而，當科學家真正開始處理黑體輻射問題時，卻發現這朵烏雲逐漸成長，開始一步一步蠶食原本物理世界那萬里無雲的天空。心驚膽戰之際，量子物理便如驟雨般滂沱直落。

然而這場暴雨帶來的並不是災禍，它雖然沖毀了原本美麗的物理世界，但卻因而帶給人類一個全新的觀念──世界是量子化的。人類於是開始研究量子現象。量子物理的發展過程和其他物理理論──如牛頓力學或相對論──不同，它不是由幾個天才型人物獨創出來的理論，也沒有太多令人匪夷所思、靈光乍現的意外發現。量子物理是經由許多物理學家在一片黑暗中漫自摸索，經歷許多的錯誤猜想、不成熟的理論，最後才逐漸形成一個看似合理的架構雛形。在這樣的雛型背後，隱藏了許多歷史上著名的爭辯，那些看似科學卻又富含哲學的思想，直到現在仍然讓許多人摸不著頭緒。

這篇文章主要探索早期在量子物理史上佔有重要地位的文獻。在這些論文中可以看到許多富有思想的科學家那高度的想像力與創造力，逐漸探索出量子物理的原貌。現在請收拾好心情，準備上路，一探量子物理早期的模樣。

誕生

普朗克 (Max Planck) 於 1900 年發表了一篇關於黑體輻射能量分布理論的論文。普朗克被後世尊稱爲量子物理之父，就是因爲這篇文章中他首次提出「粒子能量量子化」的概念。十九世紀末期黑體輻射一直是物理學界爭論已久的議題，偉恩 (W. Wein) 與瑞利 (B. Rayleigh) 分別提出一道黑體輻射的頻譜強度公式，

$$\rho_f = \alpha f^3 e^{-\beta v T} \text{ 與 } \rho_f = \frac{8\pi f^2 kT}{c^3} \text{。}$$

但這兩道公式卻分別只適用於長波長與短波長的區域，而且這兩道公式的推導也頗受爭議。

普朗克是研究熱力學出身的，大學畢業後不久就開始研究黑體輻射的問題。1900 年十月，他在德國柏林物理學會公佈他的發現：他利用一點數學技巧，巧妙的拼湊出一個可以完美符合黑體輻射頻譜強度的公式。同年的十二月，普朗克又再度站在德國柏林物理學會的講台上，發表這道公式的推導過程，他從一個黑體系統的熱力學性質出發，他認爲：黑體的腔壁可以看成是很多振子 (Oscillator) 的集合，不同振子的頻率可能不同，所以不妨先考慮頻率都是 f 的振子，假設黑體腔壁中這樣的振子一共有 N 個，那麼當這 N 個振子都在做均勻標準的簡諧振盪，那麼每個振子的能量都會相同，而且此時系統的熵爲 0。但如果這些振子在震盪過程中有一些微擾，那麼每顆振子的能量就可能不同了，此時系統因爲亂度增加，熵會大於零。假設每顆振子的平均能量和平均熵分別爲 U 和 S ，則系統總能量和熵的總和就分別是 $U_N = NU$ 以及 $S_N = NS$ 。接下來，由波茲曼關係式得知，

$$S_N = k \ln W + const \text{ [1]，}$$

W 是這 N 個振子擁有總能量 U_N 的可能數。

註解[1]

這道公式雖然名為波茲曼關係式，但最先發表的人卻是普朗克。普朗克比波茲曼晚了好幾年出生，但普朗克在此篇論文中首次寫下這道關係式，論文最後甚至還計算出 k 的精確數值。然而，因為在波茲曼的氣體動力論中有提到「熵應該與各種亂度的對數值有關…」，衝著這句話，這道方程式就變成波茲曼方程式了。後來普朗克在 1918 諾貝爾獎得獎演說中也提道：「大家都稱 k 為波茲曼常數，但是在我的印象中，波茲曼從來沒有提過這個常數，各位可能覺得這件事很奇怪。我想這是因為波茲曼根本沒有想過這個常數可以被算出...。」

剩下的工作就是求出 W 的數值。普朗克說:「為了找出 U_N 分布於這 N 個粒子的各種可能排列方式，我們必須假設 U_N 不是連續的數值，亦即 U_N 不能被無窮分割，他只能是某種基本單位的整數倍，我們稱這個基本單位為『能量子 (Energieelement)』ε 。」

Energieelement 是德文，顧名思義，就是能量的元素。因此他假設系統的總能量可以寫成 $U_N = P\varepsilon$，其中 P 是一個很大的正整數。把這 P 個基本能量分布於 N 個粒子中的排法數是

$$Z = (N+P-1)!/(N-1)!P! \text{。}$$

將 Z 取對數之後，利用史特林近似，再取適當常數當作熵爲零時的參考點，可得

$$\begin{aligned} S_N &= k\ln Z \\ &= k[(N+P)\ln(N+P) - N\ln N - P\ln P] \end{aligned}$$

再由 $U_N = NU$ 與 $U_N = P\varepsilon$ 兩式，將上式提出 N 後可得

$$\begin{aligned} S_N &\equiv NS \\ &= kN\left[\left(1+\frac{U}{\varepsilon}\right)\ln\left(1+\frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon}\ln\frac{U}{\varepsilon}\right] \end{aligned} \tag{1}$$

以上是普朗克論文的第一部份，裡面包含了他最令人稱著的量子假設，然而我們要注意，普朗克在文章中從頭到尾都沒有提出他是如何會有這樣的想法，普朗克事後也堅稱他自己也不明白能量爲何會量子化，量子化的假設只是因爲最後可以得到正確的輻射公式。

接著普朗克對塞森 (M. Thiessen) 形式的偉恩位移定律

$$E_\lambda \cdot d\lambda = T^5\psi(\lambda T)\cdot d\lambda$$ [2]

做變數變換，把 λ 全部換成 c/f，於是 $E_\lambda \cdot d\lambda$ 會變成 f 的函數 $\rho_f \cdot df$，而 $d\lambda = -cdf/f^2$，所以賽森關係式可改寫成

$$\rho_f = -T^5\frac{c}{f^2}\psi\left(\frac{cT}{f}\right) \text{。}$$

可是克希荷夫-克勞修斯定律 (Kirchhoff-Clausius Law) 指出，黑體輻射的功率和 c^2 成反比，所以輻射能量密度又可以改寫成

$$\rho_f = \frac{T^5}{f^2c^3}\zeta_1\left(\frac{T}{f}\right) \text{，}$$

其中 ζ_1 是一個與 c 無關的普世函數 (universal function)。如果令 $\zeta_2(x) = x^5\zeta_1(x)$，上式可以再化簡成

$$\rho_f = \frac{f^3}{c^3}\zeta_2\left(\frac{T}{f}\right) \text{。}$$

註解[2]

所謂塞森 (M. Thiessen) 形式的偉恩位移定律即 $E_\lambda \cdot d\lambda = T^5\psi(\lambda T)\cdot d\lambda$。$E_\lambda$ 就是黑體輻射在波長和溫度分別為 λ 與 T 之下的輻射強度密度，ψ 是一個普世單變數函數。這道關係式其實是由史特凡-波茲曼 (Stefan-Boltzman) 定律 $R = \sigma T^4$ 與偉恩位移實驗定律 (Wien's Displacement Law) $\lambda_m T = const$ 所猜出最簡單的結果。我們可以簡單驗證一下，把 E_λ 對 λ 積分後可得

$$\begin{aligned} R &= \int_0^\infty E_\lambda \cdot d\lambda = \int_0^\infty T^5\psi(\lambda T)\cdot d\lambda \\ &= T^5\int_0^\infty \psi(u)\cdot\frac{du}{T} = \sigma T^4 \end{aligned}$$

另外把 E_λ 對 λ 微分後可得

$$\left.\frac{dE_\lambda}{d\lambda}\right|_{\lambda=\lambda_m} = T^5\psi'(\lambda_m T)T \equiv 0 \text{，}$$

所以 $\psi'(\lambda_m T) = 0$。但 ψ 是一個固定的函數，所以會讓 ψ 微分為 0 的點是一個固定常數，因此 $\lambda_m T = const$。換句話說，這道公式可以還原出史特凡-波茲曼與偉恩位移定律。

又因爲能量是由電磁波的形式放射，利用電磁波在空腔中的簡併態公式

$$\rho_f = \frac{8\pi f^2}{c^3}U$$

和上式對照，得到

$$U=\frac{f}{8\pi}\zeta_2\left(\frac{T}{f}\right),$$

或者再簡單一些，將上式取$\zeta_2(T/f)$的反函數，即得

$$\frac{1}{T}=\frac{1}{f}\zeta_3\left(\frac{U}{f}\right),$$

其中ζ_3也是一個普世函數。最後由熱力學基本公式

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}=\frac{1}{f}\zeta_3\left(\frac{U}{f}\right),$$

對U積分後可得

$$S=\zeta_4\left(\frac{U}{f}\right), \qquad (2)$$

ζ_4仍舊是普世函數。

上面利用變數變換技巧以及以不斷引進新的普世函數，目的只是要化簡數學運算，讓幾個重要的變數，如f、T以及U之間的關係能夠更加清楚的表示出來。到這裡，普朗克的黑體輻射公式已經呼之欲出了！觀察 (1) (2) 式，不難看出ε正比於f，所以令$\varepsilon=hf$，而 (1) 式就變成

$$\begin{aligned} S_N &\equiv NS \\ &= kN\left[\left(1+\frac{U}{hf}\right)\ln\left(1+\frac{U}{hf}\right)-\frac{U}{hf}\ln\frac{U}{hf}\right] \end{aligned}$$

再利用一次熱力學基本公式

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N},$$

對上面S的公式微分可得

$$\frac{1}{T}=\frac{k}{hf}\ln\left(1+\frac{hf}{U}\right),$$

即

$$U=\frac{hf}{e^{hf/kT}-1}$$

到這裡普朗克已經推導出正確的簡諧振子平均能量，不僅如此，系統能量密度爲

$$\rho_f=\frac{8\pi f^2}{c^3}U=\frac{8\pi f^2}{c^3}\frac{hf}{e^{hf/kT}-1}。\qquad (3)$$

若改回以波長爲變數

$$E_\lambda=\frac{8\pi ch}{\lambda^5}\frac{1}{e^{hc/k\lambda T}-1}。\qquad (4)$$

這就是普朗克著名的黑體輻射密度公式，它不但在長、短波之近似之下分別可以推導出偉恩和瑞利的結果，更重要的是可以完全符合實驗所測量出來的數據圖形。

該篇論文第三部份是要找出普朗克常數h以及波茲曼常數k的精確數值。由克爾伯 (F. Kurlbaum) 1898 年的實驗數據，每單位面積時間裡黑體輻射能量在$T=373K$與$T=273K$的差值爲

$$R_{373}-R_{273}=7.31\times10^2\left(\frac{J}{m^2s}\right),$$

又$R=\sigma T^4$，所以

$$\sigma=\frac{7.31\times10^2}{373^4-273^4}\left(\frac{J}{m^2sK^4}\right)。$$

將$T=1K$代入 (3) 式，並把所有頻率所貢獻的輻射都積分起來：

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty \rho_f\,df = \int_0^\infty \frac{8\pi f^2}{c^3}\frac{hf}{e^{hf/k}-1}\,df \\ &= \frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty f^3\left(e^{-hf/k}+e^{-2hf/k}+e^{-3hf/k}+\cdots\right)df \\ &= \frac{8\pi h}{c^3}\left(\frac{k}{h}\right)^4 6\cdot\left(1+\frac{1}{2^4}+\frac{1}{3^4}+\cdots\right)\approx\frac{8\pi k^4}{c^3h^3}\cdot6.49394 \end{aligned}$$

再者，R 與 u 的關係爲 $R=cu/4$，故

$$u=\frac{4}{c}\sigma\cdot 1^4$$
$$=\frac{4}{3\times10^8}\frac{7.31\times10^2}{373^4-273^4}=\frac{8\pi k^4}{c^3h^3}\cdot 6.49394$$

由上式可以得出 $k^4/h^3=1.1682\times10^8$。

另外偉恩位移定律 $\lambda_m T=2.94\times10^{-3}(mK)$ 的常數其實就是 (4) 式對 λ 微分球極大點：

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda}=0\Rightarrow\left(1-ch/5k\lambda_m T\right)\cdot e^{ch/k\lambda_m T}=1$$

用數值方法解以上超越函數方程式可得近似解 $\lambda_m T=ch/4.965k$，故 $h/k=4.866\times10^{-11}$。而既然知道 k^4/h^3 和 h/k 的數值，馬上就可以推出普朗克常數

$$h=6.55\times10^{-24}\left(J\cdot s\right)$$

以及波茲曼常數

$$k=1.346\times10^{-23}\left(J/K\right)$$

至此，普朗克成功推算出兩個重要的物理常數，h 和 k 的數值。

普朗克這篇論文，雖然公式推導不是那麼簡潔一貫，但是普朗克提出了最重要的量子觀念以及熵的數學表示式，如果沒有這兩點，光從幾道熱力學公式也沒辦法推出正確的黑體輻射能量密度關係。後人把普朗克發表這篇論文的日子 1900 年 12 月 14 日訂爲量子物理的誕生日，永遠紀念普朗克在這一時期所做的貢獻。

不過普朗克這篇論文中在處理黑體輻射系統的觀念上有一點小錯誤：普朗克假設電磁波是由組成黑體腔壁的原子做震盪運動所激發出，不同頻率的振子貢獻出不同頻率的電磁波，而這個頻率可以從 0 到無窮大。然而，由數年後 (1912 年) 德拜 (Debye) 發表的晶體比熱理論，我們知道任何週期性晶體都有震盪最大截止頻率。最大截止頻率的概念不難理解，想像一個由許多相同彈簧串聯起來的一維粒子系統，考慮系統的特徵震盪模式，最大的震盪頻率發生於奇數號粒子不動、偶數號粒子震盪(或相反)，這時候震盪中的粒子感受到的等效彈力常數是一個彈簧的兩倍，所以頻率會最大，除此之外的震盪模式頻率都會比較小。普朗克在當時提出的理論認爲每個簡諧振子之間沒有交互作用、彈力常數可以從 0 到無窮大，這個想法明顯是有問題的。

但是爲什麼普朗克由錯誤的觀念出發，卻可以導出正確的結果呢？答案很簡單，因爲普朗克所計算的系統並不是他心目中的振子，而是空腔中組成電磁波的光子。由統計力學的正則系綜 (Canonical Ensemble) 理論知道，簡諧振子的配分函數 (Partition function) 和光子的配分函數完全相同，所以光子和簡諧振子會具有相同的熱力學性質。普朗克本來想計算組成黑體腔壁的振子，卻誤打誤撞變成在計算組成電磁波的光子系統；而電磁波本身不會有最大截止頻率，每種頻率的電磁波都有可能出現，所以普朗克的假設幸運地正中紅心，得到最後正確無誤的結果。當時人們還完全沒有光子的觀念，也難怪普朗克會犯了這樣的小錯誤；但現在看來，這篇文章仍然瑕不掩瑜，它在量子物理史上的貢獻與地位，仍然是無法動搖的。

成長

愛因斯坦大約在 1905 年看到普朗克的黑體輻射論文，他對這種量子的觀念非常感興趣。往後的幾年，愛因斯坦也發表了幾篇探討黑體輻射問題的論文，將普朗克的量子論以「光子」的概念重新詮釋。愛因斯坦於 1905 年在 Annalen der Phsik 雜誌發表了一篇文章，文章中提到：空腔具有原子、電子，而電子就像附著在原子上的一個震盪體，和原子一樣具有比熱、可以傳導能量，而電磁波可藉由電子和其他原子之間的交互作用來傳遞。愛因斯坦認

爲，黑體發出輻射時，空腔有很多原子電子不停的在快速運動，當電子和原子還沒有傳遞能量時，每一個電子都在原子附近做簡諧振盪，所以每一個電子的平均能量是$U = kT$。當電子和原子開始傳遞電磁波，有些電子吸收電磁波、有些放出電磁波，吸收電磁波的電子能量提高、放出電磁波的電子能量降低。然而，我們所看到的黑體輻射是一個穩定平衡的系統，所以吸收和放射兩個過程最終會達到動態平衡，所有電子的平均能量還是$U = kT$。由普朗克的黑體輻射公式

$$\rho = \frac{8\pi f^2}{c^3} U$$

可知，如果直接把$U = kT$帶入，就會發現黑體總輻射能量

$$u = \int_0^\infty \rho \, df$$

發散，所以上面的模型必然有問題。但是如果在普朗克的公式

$$\rho = \frac{8\pi f^2}{c^3} \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1}$$

中令T/f很大，則該公式會近似於

$$\rho = \frac{8\pi f^2}{c^3} kT \ ,$$

也就是和直接把$U = kT$帶入的結果相同。所以愛因斯坦明確地說，當溫度很高，他的電子原子模型是可以適用的；然而當溫度很低的時候，就必須做一些額外的假設。

雖然我們以現在的觀點看愛因斯坦的結論會覺得很直觀，但是在 1905 年，他是第一個明確指出普朗克公式的高溫極限就是瑞利公式的人。在這篇論文的後半部分，愛因斯坦會接著推導出能量量子化的另一種觀點，並且指出普朗克公式的低溫極限—偉恩公式。

愛因斯坦首先利用普朗克的想法，探討黑體輻射系統的熵。首先黑體輻射系統的特性一定和他的輻射能量密度ρ有關，所以系統的熵應該就是把所有頻率的ρ所貢獻的熵加起來，也就是

$$S = V \int_0^\infty \phi(\rho, f) df \qquad (5)$$

其中ϕ是一個未知的雙變數函數。現在的工作就是在

$$\delta \int_0^\infty \rho \, df = \delta\left(\frac{4}{c}\sigma T^4\right) = 0$$

的約束條件下求 (5) 式的最大值，進而找出ϕ和ρ的關係。利用變分法中的拉格朗日乘數法 (Lagrange Multiplier Method)，可以將有約束的問題變成無約束問題：

$$\int_0^\infty \left(\frac{\partial \phi}{\partial \rho} - \lambda\right) \delta\rho df = 0$$

注意積分中f是固定的，所以$\partial\phi/\partial f = 0$。

由上式我們得知$\partial\phi/\partial\rho - \lambda = 0$，所以在黑體輻射系統中$\partial\phi/\partial\rho$與頻率$f$無關；另一方面，如果我們把體積固定，讓溫度$T$升高一點點，則由 (5) 式可得

$$dS = V \int_{f=0}^{f=\infty} \frac{\partial \phi}{\partial \rho} d\rho df \ 。$$

我們已知$\partial\phi/\partial\rho$與頻率無關，且系統總能量$U = V\rho df$，所以$dS = \partial\phi/\partial\rho dU$，又從熱力學基本公式我們知道$dS = dU/T$，因此

$$\frac{\partial \phi}{\partial \rho} = \frac{1}{T} \qquad (6)$$

最後，當溫度很低時，普朗克公式的極限是偉恩公式

$$\rho = \frac{8\pi h f^3}{c^3} e^{-hf/kT} \ ,$$

即 $$\frac{1}{T}=-\frac{k}{hf}\ln\left(\frac{c^3\rho}{8\pi hf^3}\right) \qquad (7)$$

對照 (6) (7) 式並積分發現

$$\phi=-\frac{k\rho}{hf}\left[\ln\left(\frac{c^3\rho}{8\pi hf^3}\right)-1\right]。$$

利用$U=V\rho df$，可以得到頻率在f及$f+df$之間電磁波的熵是

$$S=V\phi df=-\frac{kU}{hf}\left[\ln\left(\frac{c^3U}{8\pi Vhf^3df}\right)-1\right]或$$

$$S-S_0=-\frac{kU}{hf}\ln\left(\frac{V_0}{V}\right) \qquad (8)$$

其中V_0和S_0是一個參考體積及其熵。從另一個角度來看，S可以看成空腔中N個粒子平均分布於V的熵，而S_0是N個粒子恰巧分布在V中一個小體積V_0內時的熵，而系統處於後者的機率為$W=\left(V_0/V\right)^N$，所以由波茲曼關係式，

$$S-S_0=kN\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \qquad (9)$$

比較 (8) (9) 兩式不難發現頻率f的電磁波能量為$U=N\times hf$。於是愛因斯坦成功的重新得到了系統能量量子化的結論。

然而，愛因斯坦對$U=N\times hf$這條式子的解釋比普朗克更加勁爆，他指出，系統中那N個粒子指的其實就是組成光能量的成分，他稱之為「光子」。在推導過程中，N是任意常數，而最後系統能量都是$U=N\times hf$，所以每個光子的能量都是hf。以前普朗克僅僅提到系統的總能量都是基本能量單位的整數倍，愛因斯坦卻更加明確的指出「光」可以看成許多不連續能量包的集合，每一個能量包都具有相同能量單位，而普朗克的發現只是光子存在的必然結果。然而這到底有什麼令人驚奇的地方？可以試想道爾吞的原子學說，道爾吞因為發現了倍比定律，推論物質是由原子所組成，而有了原子理論，才有後來波茲曼的氣體動力論，也就是原子學說促成了氣體動力論的發展。現在愛因斯坦推論光能量具有量子化現象，也就是世界上存在光子，那麼光子的動力論模型不就是必然的結果了嗎？

這樣的概念在當時真是猶如天方夜譚，因為整個物理世界都在馬克士威爾電磁理論的光環之下閃閃發光，古典電磁理論的權威實在是不容挑戰。但愛因斯坦畢竟不是省油的燈，除了這篇論文之外，他在 1916 年又發表一篇震撼人心的論文，而更加證實了光子理論的正確性。這篇論文中所討論的主題也是黑體輻射，愛因斯坦沿用光子動力理論的概念，並加以延伸。他一樣假設黑體空腔中充滿了許多原子，與上次不同的是，他多加了一個原子能階的假設，他認為每一個原子都有許多容許的能階，每一個能階都具有特定的能量，也就是能階 1、2、3…分別具有能量ε_1、ε_2、ε_3…。處在第n個能階的原子數應滿足波茲曼分布

$$W_n=P_ne^{-\varepsilon_n/kT}，$$

其中P_n是第n個能態的簡併數。愛因斯坦認為，黑體輻射的電磁波 (光子) 應該就是原子在這些無窮多種能階之間躍遷時所放射出來的能量。每一種特定頻率f的電磁波都是原子在特定兩個能階中躍遷所放射的。假設我們只考慮原子在第n個能階與第m個能階之間的躍遷行為：因為黑體輻射系統處於熱力平衡狀態，每一個能階的原子數目統計起來也是在平衡狀態，也就是n、m能階與其他能階之間的躍遷運動平均起來不會影響處在n、m能階的原子數目，因此單獨考慮n、m之間的躍遷行為即可。

愛因斯坦假設躍遷行爲有兩種。一種是自發性發射 (spontaneous emission)，即原子會自動從高能階 m 降到低能階 n 而放出一能量爲 $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ 的電磁波；而每單位時間自發性發射的原子數應該和正比於第 m 個能階的原子數，即發射速率爲 $A_m^n N_m$。另一種躍遷行爲是受激吸收，即原子會吸收一個能量爲 $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ 的電磁波而從第 n 個能階提升到第 m 個能階 (stimulated absorption)、或從第 m 個能階降低到第 n 個能階 (stimulated emission)。因爲原子是因爲吸收空腔中的電磁波而發生吸收行爲，所以吸收速率不但正比於能階粒子數，亦正比於電磁波在該頻率的能量密度 ρ，即 n 到 m 的速率爲 $B_n^m N_n \rho$，同理 m 到 n 的速率爲 $B_m^n N_m \rho$。這兩種躍遷行爲最後會處在平衡態，因此，

$$A_m^n N_m + B_m^n N_m \rho = B_n^m N_n \rho$$

再由波茲曼分布 $W_n = P_n e^{-\varepsilon_n / kT}$ 得知

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{P_n}{P_m} e^{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/kT} ,$$

所以

$$\rho = \frac{A_m^n P_m}{B_n^m P_n e^{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/kT} - B_m^n P_m}$$

直觀上我們可以猜測，當溫度 T 不斷的增加，電磁波的能量密度也會無限制的增加，也就是 $T \to \infty$ 時上式分母必須趨近於 0，故 $B_n^m P_n = B_m^n P_m$。最後愛因斯坦正確地推導出普朗克公式：

$$\rho = \frac{\alpha_m^n}{e^{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/kT} - 1}$$

其中 $\alpha_m^n = A_m^n P_m / B_n^m P_n$。實驗上，$\rho$ 和 T 的關係和材料無關，所以 $\alpha_m^n = A_m^n P_m / B_n^m P_n$ 是一個常數，亦即無論對於什麼樣的材料，即使不清楚自發性發射和受激吸收的詳細機制，我們仍然可以判定 $A_m^n P_m$、$B_n^m P_n$ 這兩個與機制有關的係數相除一定是個常數。[3]

註解[3]

愛因斯坦的結論 $B_n^m P_n = B_m^n P_m$ 從現在看起來非常直觀，因為

$$\left|\langle m \mid \vec{r} \mid n \rangle\right|^2 = \left|\langle n \mid \vec{r} \mid m \rangle\right|^2 ,$$

從含時微擾理論 (Time-dependent perturbation theory) 可知，兩個方向的吸收行為機率相等。而 $\alpha_m^n = A_m^n P_m / B_n^m P_n$ 是常數的結論，也可以用量子場論中真空微擾 (Vacuum fluctuation) 理論推得。

將上式與偉恩公式比較又可以得到 $\varepsilon_m - \varepsilon_n = hf$，也就是光子能量爲 hf。於是愛因斯坦不但再次加強了光子概念的正確性，又推導出黑體輻射能量密度公式。在論文的最後，愛因斯坦非常自豪地說：「我由幾個簡單的假設就可以輕易地由光 (子) 動力理論以及動態平衡觀念推導出普朗克的黑體輻射公式，而且這些假設都很直觀，並不是特別爲最後的結果而設計的。」

愛因斯坦最厲害的地方在於，他巧妙地避開電磁波和物質之間的詳細交互作用過程，單純利用光子論與動態平衡的觀念就得到正確的結果。然而愛因斯坦的論文在當時備受質疑，他的第一篇論文發表後，普朗克、愛因斯坦以及其他物理學家曾齊聚一堂討論愛因斯坦的論文，在這場討論會中普朗克不斷質疑其推論結果。普朗克認爲，愛因斯坦假設空腔中電磁波在原子和電子之間不斷地傳遞，但是對於傳遞的機制卻全然不知，於是避而不談。普朗克指出，他自己雖然也假設電磁波是由組成黑體的原子震盪而放出，但電磁波與器壁的交互作用能量很小，至少利用古典電磁理論估計，電磁

波對器壁施加的光壓數量級非常小，可以忽略電磁波回過頭來與黑體原子交互作用的過程。普朗克又說，使用古典動力學的前提是能量可以連續傳遞，現在一旦能量被量子化，整個動力學理論就要重新改寫，就像我們以前曾經把電流當作連續流體看待，後來一旦發現電荷有基本單位，有關電流的運動方程式都要重新推導。現在發現能量有基本單位，所有動力學理論就應該做修正，不是引進光子的動力理論就可以了事。

在這場辯論會中，愛因斯坦無法提出確切有力的論點，最終不了了之。但事後人們證實，愛因斯坦的光子動力論是完全正確的。雖然光子是一個全新的概念，但是光子和物質交互作用時就與粒子一樣，滿足簡單的能量守恆與動量守恆定律。我們熟悉的「光電效應」、「康普頓效應」等實驗，全部都是光子動力論的最佳證據。這也是爲什麼愛因斯坦的論文在後世學術地位上比普朗克的黑體輻射論文還要重要，有些量子力學論文總匯甚至不把普朗克的第一篇論文收錄在內，因爲普朗克的論文雖然在歷史發展的過程中搶得頭香，但在學術上的參考價值卻不如愛因斯坦的論文來得正確、無誤。

潛伏

隨著時間的流逝，那場辯論會的景象在人們心目中逐漸淡去，但是量子理論的發展仍然潛伏暗藏在世界上每個角落的物理學家身上。繼愛因斯坦之後，波爾 (N. Bohr) 和索末菲 (Arnold Sommerfeld) 等人紛紛提出許多量子世界的本質，波爾在原子能階量子化上著墨最多。經過波爾等人的努力，量子現象在 1920 年代已經是每個物理學家都具備的觀念了，只是此時欠缺一套完整的力學體系來描述這樣的現象。直到德布羅依 (De Broglie)、克拉馬 (Kramers)、海森堡 (Heisenberg) 以及薛丁格 (Schrödinger) 等人相繼出現後，量子力學的架構才逐漸被建立起來。

首先讓我們來看德布羅依發表於 1924 年的一篇論文，這篇論文的目的是要建立物質波的觀念。德布羅依假設有一個質點，其靜止質量是 m_0，以速度 v 向 $+x$ 方向運動。在質點本身的座標系 (以下稱爲相依座標系) 中，我們賦予質點一個頻率爲

$$f_0 = \frac{m_0 c^2}{h}$$

的「內在波」。對於地面觀察者而言，由相對論可知質點的能量會變成 $m_0 c^2 / \sqrt{1-\beta^2}$，所以如果我們也在地面座標系中賦予質點一個波，其頻率應該是

$$f = \frac{m_0 c^2}{h\sqrt{1-\beta^2}} 。$$

又因爲在地面座標系中，質點是在動的，不妨再令這個波具有一個相速度，且會隨著質點向右移動，我們稱此波爲「行進波」。但是如果地面觀察者去看質點在相依座標系被賦予的「內在波」時，因爲地面觀察者看質點的時間會延遲，所以 (地面觀察者看到的) 內在波頻率變成

$$f_1 = \frac{m_0 c^2}{h}\sqrt{1-\beta^2} 。$$

德布羅依指出，行進波頻率 f 和地面觀察者看到的內在波頻率 f_1 兩者完全不同，但如果我們令行進波的相速度爲 $V_\phi = c^2 / v$，則這兩個波的相角差不會隨時間而改變，因爲一開始相依座標系與地面座標系原點重合，而經過時間 t 後，內在波的相位爲 $2\pi \cdot f_1 x / v$，而行進波的相位爲

$$2\pi \cdot f\left(t - \frac{vx}{c^2}\right) ,$$

將 f 與 f_1 帶入就可以發現這兩個相位完全相等。因此，爲了不產生矛盾，我們在賦予一個波給質點時，必須令其相速度爲 $V_\phi = c^2 / v$，

如此不論在哪個座標系觀察到的波，其相角都是一樣的。也就是我們賦予一個質點的波必須長成

$$\sin 2\pi f\left(t-\frac{vx}{c^2}\right)=\sin 2\pi\frac{E}{h}\left(t-\frac{vx}{c^2}\right)$$
$$=\sin\frac{2\pi}{h}\left(Et-E\frac{vx}{c^2}\right)$$
$$=\sin\frac{2\pi}{h}\left(Et-px\right)$$

的形式。然而一旦波被設定成這樣，它的群速度就是

$$V_g=\frac{dE}{dp}=\frac{1}{2}\frac{2pc^2}{\sqrt{(pc)^2+(mc^2)^2}}=\frac{pc^2}{E}$$
$$=v$$

即質點的運動速度。

值得注意的是，德布羅依在建立物質波的概念時就已經有考慮相對論效應，並非像教科書上所說的，直接把 $p=h/\lambda$ 和 $E=hf$ 移項後就了事了。德布羅依更成功的地方在於，他利用物質波理論，證明了古典力學中最小作用原理等價於物質波所遵循的費瑪定理：

$$\delta\int fdt-f_0d\tau$$
$$=\delta\int\frac{mc^2}{h}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-\sqrt{1-\beta^2}\right)dt$$
$$=\delta\int\frac{m\beta^2c^2}{h\sqrt{1-\beta^2}}dt=\delta\int\frac{m\beta c}{h\sqrt{1-\beta^2}}ds$$
$$=\delta\int\frac{fds}{V_\phi}=\delta\int\frac{ds}{\lambda}=\delta\int d\Phi$$

其中 Φ 是物質波的相角。上式第一行第一個等號如果等於 0，就是最小作用原理，而等最後一行最後一個等號等於 0，就是費瑪定理。除此之外，德布羅依又利用波動方法順利解釋電子的繞射以及干涉行為。在論文的最後，德布羅依也利用物質波的概念和古典統計力學中的正則系綜結合，再次導出普朗克的黑體輻射公式。直到如此，眾人才發覺德布羅依這篇論文是如此的驚為天人！物理學家不但追求真理，還會追求物理定律的形式美，而德布羅依如此精簡的波動假設，正滿足了物理學家的胃口，於是眾人開始相信，物質其實也具有波動的一面……。此時，量子物理終於在眾人睽違之下，正式跨入康莊大道。

輝煌

物質波理論建立之後，萬事俱備、只欠東風。而替量子物理奪下最後錦旗的人首推薛丁格。薛丁格在 1924 年發表一篇膾炙人口的文章，後人所說的「薛丁格方程式」就是在這篇文章中誕生。這篇論文所要解的問題是氫原子模型，薛丁格的作法如下：在古典力學中，這樣的系統可以利用哈密頓—雅可畢方程式 (Hamilton—Jacobi Equation) 來解，即

$$H\left(q,\frac{\partial S}{\partial q}\right)=E \qquad (10)$$

S 是系統的作用量，S 通常可以寫成幾個不同小作用量的和，薛丁格猜測每個小作用量的和可以寫成 $S=\hbar\ln\psi$ 的形式，所以許多小作用量的和相當於許多 ψ 的乘積。將 $S=\hbar\ln\psi$ 帶入 (10) 式，並且令電子的位能為

$$V=-\frac{e^2}{r}\ ,$$

可得

$$L=\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2-\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)=0$$

其中 L 是拉格朗日函數 (Lagrangian)。再利用變分原理 $\delta\iiint Ldxdydz=0$ 得到

$$\oint\delta\psi\frac{\partial\psi}{\partial n}\hat{n}\cdot d\vec{S}-\iiint\left[\nabla^2\psi+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\right]\delta\psi=0$$

於是我們得到薛丁格方程式

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right) = 0 \qquad (11)$$

以及其邊界條件

$$\oint \delta\psi \frac{\partial \psi}{\partial n} \hat{n} \cdot d\bar{S} = 0$$

接下來的工作就只是求出ψ而已，這個步驟在一般量子物理或量子力學的課程中都有討論，此處不再贅述。值得注意的是，在薛丁格的眼中，薛丁格方程式只是個再普通不過的解題手法，在論文中他只是先猜測一種解的形式，就好比在解偏微分方程式的時候，如果邊界條件是勻稱的 (homogeneous)，就可以猜此方程式具有分離變數的解。然而經過幾次代換之後，薛丁格方程式 (11) 就出現了。有些教科書會說薛丁格第一次是從自由粒子的特性而引導出 (11) 式，這種說法並不完全正確。歷史上薛丁格的確有試著從自由粒子推導 (11) 式的記載，但那已經是在這篇論文發表之後的事情了，薛丁格方程式的誕生應該還是要歸諸於本篇論文。至於從自由粒子推導一事，是因爲薛丁格發表這篇論文之後，經過德布羅依的啓發，才開始想像能否將 (11) 式推廣到其他場合。最後也如他所願成功的將德布羅依的物質波規範在薛丁格方程式之下。

量子物理的發展至此已經達到一個前所未有的輝煌時代，在發表波動力學的同一年，薛丁格又證明了他的波動力學和海森堡的矩陣力學在數學上的等價性，可說爲量子理論樹立了一座至高無上的寶塔，量子力學的架構也終於完美地被建立起來，人類好似又可以輕而易舉的解釋自然界萬事萬物的道理，不費吹灰之力即可掌握自然脈動的規律。

現在的量子物理的應用已經紛紛出現在許多不同領域中，無論是固態物理、微電子理論、場論、分子化學等等，都會出現量子物理的蹤影。在展望量子物理未來的發展之外，我們永遠不能忘記量子物理的這一段黃金歲月，從普朗克的猜想、愛因斯坦大力的提倡、到最後海森堡、德布羅依以及薛丁格等人的鋪陳與推進，是多少人的懵懂猜測、匠心獨具，最後才能締造出現在如此完美的量子理論。

銘謝

感謝陳義裕教授 (台大物理 B67) 提供撰稿資料。感謝高湧泉教授 (台大物理 B63) 以及易富國教授 (台大物理 B59) 協助審閱本文。

參考資料

1. Sources of quantum mechanics / edited with a historical introduction by B. L. van der Waerden - New York : Dover Publications, 1968

2. The quantum theory of Planck, Einstein, Bohr, and Sommerfeld : its foundation and the rise of its difficulties, 1900-1925 / Jagdish Mehra, Helmut Rechenberg - New York : Springer-Verlag, c1982

3. 100 years of Planck's Quantum / Ian Duck, E.C.G. Sudarshan - Singapore ; River Edge, NJ : World Scientific, c2000

4. 上帝擲骰子嗎：量子物理史話 / 曹天元 - 八方出版股份有限公司 2007