

物理学史中的九月



1906年9月5日：统计力学的奠基者

玻尔兹曼悲剧性地离世了

萧如珀 杨信男

原子说主张所有的物质均由不可分割的细小质点所组成，早在古希腊时期即有人提出。19世纪初，道耳顿（John Dalton，1766~1844，英国化学、气象及物理学家）基于原子论，提出混合气体的分压律及化合物的倍比法则之后，原子说逐渐为人所接受。1909年，佩兰（Jean Baptiste Perrin，法国物理学家，1926年获诺贝尔物理奖）实验证明爱因斯坦有关布朗运动的解释与预测，才确立了分子的存在。

如果物质都由原子所组成，那么了解物质的宏观性质，如比热、黏滞性、热传导系数等，与原子的性质，如质量与电荷等之间的关系是很重要的问题。玻尔兹曼一生致力于此，透过机率论与力学，为连接微观与宏观物理世界的桥梁——统计力学，作了奠基性的贡献。

1844年2月20日，玻尔兹曼（Ludwig Ednard Boltzmann）出生于维也纳，父亲是税务官员，母亲则来自一富裕家庭。玻尔兹曼求学时期表现出色，尤其在数学与科学方面。此外，他于课余师从奥地利大作曲家布鲁克纳（Anton Bruckner）学习钢琴，音乐成了他终生的嗜好。

1863年，玻尔兹曼进入维也纳大学就读，主修数学与物理，追随年轻的斯特藩（Josef Stefan，以发现辐射热与温度之间的关系闻名），在短短三年即获得博士学位。玻尔兹曼特别欣赏斯特藩对学生的亲切，他曾回忆说：“有一天，斯特藩给我麦克斯韦的论文，但因我当时完全不懂英文，他还给了我一



玻尔兹曼

本英文字典。”玻尔兹曼对麦克斯韦论文中所导出的气体分子速率分布而提出的论点深深着迷，所以终其一生都努力于将它进一步推展的研究工作上。

麦克斯韦于1859年读到热力学大师克劳修斯（Rudolf Clausius，1822~1888）有关气体运动论的两篇论文，论文中论及气体分子的运动极为随机，虽然速度很快，但在一定的压力 P 和体积 V 下，分子速率平方的平均值 $\overline{v^2}$ 是固定的，克劳修斯采用机率论点导出 $PV = \frac{1}{3}Nm\overline{v^2}$ ，其中 N 为分子数目， m 为分子质量。

鉴于随机运动中的分子不停地与其他分子碰撞，克劳修斯并引入了平均自由程的概念，指出分子需要很长的时间才能走几厘米的距离。麦克斯韦于次年发表只有1页的论文，进一步导出，速率会落在某一区段 v 和 $v+\Delta v$ 的机率为 $f(v) \propto \exp(-mv^2/2\alpha)$ ， α 为与温度相关的常数，即著名的麦克斯韦分布。

玻尔兹曼看过麦克斯韦的结果后，将其推广至有作用力出现的情形，得出在热平衡时，分子的能量会落在某一区段 E 和 $E+\Delta E$ 间的机率为 $f(E) \propto \exp(-E/\alpha)$ 。目前此公式被称为麦克斯韦-玻尔兹曼分布。

1869年，玻尔兹曼获聘为格拉兹大学的数学物理教授，他开始将注意力转移至非平衡系统，以了解气体如何从非平衡状态演化成平衡状态的过程，而在1872年发表了一篇冗长论文。论文中，玻尔兹

曼首先将麦克斯韦在描述热平衡状态下，气体分子运动速率的分布函数 $f(v)$ 推广为与位置及时间有关。因为在非平衡状态时，分子的速率分布不仅会随时间演变，而且整个系统也不均匀。然后他经由麦克斯韦发展出来的数学方法，导出源于分子间碰撞而致 f 产生变化所应遵循的方程式，即现在广泛应用于研究非平衡现象的玻尔兹曼方程式。

玻尔兹曼的方程式在系统达于平衡，即 f 与时间无关时， f 一定会简化成麦克斯韦分布式。其次，玻尔兹曼进一步由 f 建构出他称为 H 函数的量（物理上称之为焓），然后证明 H 随时间变化时，永远不会减少，而当系统达于平衡时， H 则开始保持固定，也就是说， H 正比于熵 S ，但差了一个负号。玻尔兹曼经由精巧的推论，为熵与热力学第二定律提供了一个分子层次的解说。

然而，玻尔兹曼的结论却遭到了“自相矛盾”的挑战。因为玻尔兹曼的推论过程完全依据牛顿的力学理论及其方程式，而在牛顿时力学中，时间是可逆的，即将时间倒转的话，牛顿方程式是不变的，所以任何一质点可循原来的路径倒回去。1875年，玻尔兹曼在维也纳一位要好的同事洛施密特（Joseph Loschmidt）便质疑说，若将一瓶香水盖子打开，让香水分子逃逸后，有可能让所有逃逸的分子转身挤回瓶内吗？这显然和我们的经验不合，而违反了第二定律。

玻尔兹曼在1877年回答洛施密特的质疑时说，他的论点并不完全基于力学法则，机率原理也扮演着重要的角色。香水的所有分子是有可能重回瓶内，只是机率极低而已。这就例如两大堆数目相同的黑、白粉粒，假如我们先将其分别放置于箱子的两侧，然后用力摇晃，使其充分混合，它会看起来像是灰色的粉堆。但若我们将灰色的粉堆摇晃，要摇回黑、白两粉堆各据一边的可能性则微乎其微。我们知道它并不违反力学或物理原则，只是出现的机率实在太少了。这即是玻尔兹曼赋予热力学第二定律微观解释的主要精神。

1877年，玻尔兹曼发表了《热理论的机率基础》，在此论文中，玻尔兹曼具体写下了著名的公式 $S = k \log_e W$ ，其中 $k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 为玻尔

兹曼常数， W 则为对应于一个特定宏观状态所可能出现的微观态总数， S 代表熵。透过这个公式，我们可以看到一个平衡系统的熵，其实只是宏观平衡态的机率计量，而宏观系统所允许的微观态的数目越多，代表原子的混乱程度越高，所以熵也可视为系统混乱程度的计量。此公式被刻在玻尔兹曼位于维也纳中央公墓的墓碑上。

玻尔兹曼短小精壮，为人亲切，爱好自然，喜欢在林中散步。他讲课出众，极受学生的爱戴与尊敬。不过，他高度近视，健康不佳，除了气喘与偏头痛外，又患有躁郁症，情绪容易起伏不定。此外，他因为笃信原子的存在，受到有些物理学家的挑战，尤其是赫赫有名的大物理学家马赫（Ernst Mach），一直让他烦恼不已。

虽然玻尔兹曼工作都很顺利，研究成果也广受欧陆同侪的高度肯定与推崇，屡获各国院士的荣誉，但他却都无法在同一地方待太久。他一生将近40年的学术生涯，总共换了7次工作，足迹遍及维也纳、慕尼黑与莱比锡各大学，两度任教于格拉兹大学（1869~1873，1876~1890），是他相较快乐的时光，并担任过其校长。

1906年，他和太太及最小女儿去意大利北部小村庄杜伊诺（Duino）度假最后一天，趁太太与女儿去海边游泳时，在旅馆房间窗口横木上吊自杀，悲剧性地离开了人世，终年62岁。

（本文转载自2012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: snyang@phys.ntu.edu.tw）

