

# 黑體輻射光譜與量子革命

賴昭正

前清大化學系教授、系主任、所長；合創科學月刊

無論組織多麼完美，科學新概念永遠不會來自一個公共機構，而是來自一個受個人啟發之研究人員的頭腦。他在孤獨思考中與他的問題鬥爭，並將所有的思考集中在一個點——他當時的整個世界——上。

—普朗克 (Max Planck)

(量子物理革命先驅，1918 年諾貝爾物理獎得主)

《泛科學》在審查「[宇宙微波背景輻射](#)」(泛科學 04/22/2022) 這篇稿子時，編輯說：「黑體輻射與光的都卜勒效應是大眾比較陌生的概念，需要補充說明」，因此筆者在該文裡加了「黑體輻射光譜」一小節。黑體輻射光譜的研究事實上推動了 20 世紀初之量子物理的革命，因此筆者覺得值得寫一篇專文報導。

人對熱的感受是與生俱來的一種本能，因此在我們探討大自然的過程當中，熱之謎一直占有很重要的地位。雖然如此，但科學家開始瞭解到熱的本質時，卻已是十九世紀中期了；此一瞭解導致了熱力學的發展。今日，熱力學不只是物理學上的一大分支；在實用上，其角色更是不容忽視(為許多工程學系所必修的)。在「[熱力學與能源利用](#)」(科學月刊 1982 年 3 月)一文裡，筆者在介紹其發展的歷程後，接著說明其內含、「能源危機」的實際意義、及分析幾種常見的能源利用機器之效率。

這透過邏輯，用兩個其貌不揚的「假設」(能量不滅定律及熱只能自動地由高溫往低溫流)所發展出來的熱力學，正如愛因斯坦所說的「(古典熱力學)是唯一的具有普遍內容的物理理論，我相信在其基本概念的適用範圍內，它永遠不會被推翻」的，在 20 世紀初的物理革命裡，不像牛頓力學和電磁學，不但絲毫未損，反而成為了近代物理學發展的功臣。在這裡，我們將離開實用的熱力學，探討它在推動量子物理學誕生所扮演的角色。

## 輻射定律與黑體定義

德國物理學家基爾霍夫 (Gustav Kirchhoff, 1824 - 1887) 與化學家本生 (Robert Bunsen, 1811-1899) 合作建立了光譜分析理論：基爾霍夫透過化學分析加熱材料所發出的光，確定了太陽含鈉成分。1859 年，基爾霍夫在研究各種物質發射和吸收輻射的方式後，提出了「基爾霍夫熱輻射定律」(Kirchhoff's Law of Thermal Radiation)：

(1) 介質不但會發射，也能吸收特定之可見光或熱輻射波長；

(2) 介質的吸收能力和發射能力成正比，即如果物體為某個波長的良好吸收體，它也將是該波長的良好輻射體；

(3) 不透明的熱固體、液體、或氣體會吸收/產生連續光譜。

1862 年，基爾霍夫提出了「黑體」(blackbody) 的概念：該物體既是完美的熱吸收體(能夠吸收 100% 的入射輻射)，也是完美的熱輻射體(發出的熱輻射能量與相同溫度下的任何其它物體一樣多或更多)。

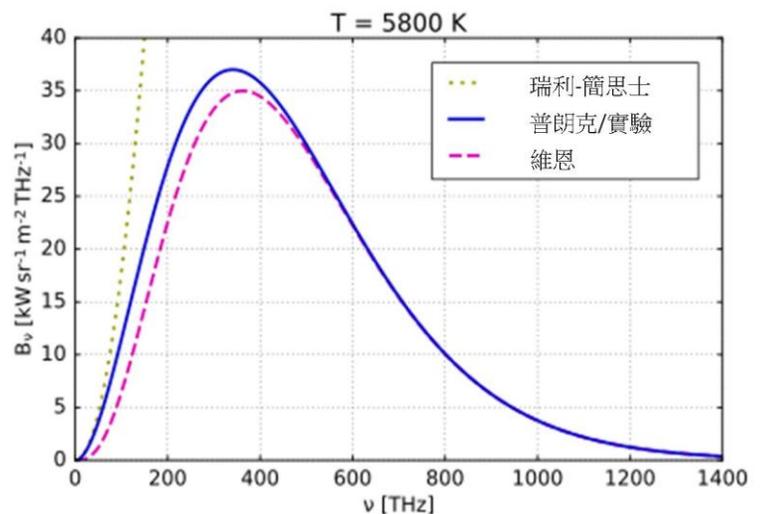
1880 年代，德國工業界決定開發比英國和美國等競爭對手更高效率的照明工具，於是開始著手推導測量加熱物體的完整光譜；於 1887 年成立了「帝國物理技術學院」(Physikalisch-Technische Reichsanstalt) 來專司黑體光譜的研究。到 1900 年，藉由多位德國科學家，如魯本斯(Heinrich Rubens)、庫爾克鮑姆(Ferdinand Kurlbaum)、普林斯海姆(Ernst Pringsheim)、及盧默(Otto Lummer) 等人的研究，實驗物理學家可以說已經完全清楚了從紫外線到可見光、再到紅外線的整個光譜。

黑體的熱輻射光譜與物體之形狀或成分完全無關，只與其絕對溫度 ( $T$ ) 有關。理論物理學家對這種通性當然非常感興趣，因此隨著實驗黑體光譜不斷的改善，動口不動手的物理學家們也開始試圖尋找一個理論來解釋它。

## 黑體輻射光譜的理論研究

自 1700 年代以來，科學家就明白兩個物體之間的熱交換並不是完全取決於溫差。維也納大學教授斯特凡 (Josef Stefan) 分析了許多實驗數據後，發現大部分熱量確實是像先前推測那樣通過傳導散失。在去掉這些傳導熱量，重新分析數據後，斯特凡在 1879 年提出了熱量輻射轉移與溫度的四次方成正比的概念。此模型雖然遭到一些質疑，未被同事廣泛接受，但他以前的學生波茲曼 (Ludwig Boltzmann) 卻相信不疑。1884 年，已經在格拉茨大學 (University of Graz) 當教授的波茲曼結合當時電磁波壓力 (科學月刊, 2021 年 4 月) 之新穎想法，將輻射視為一種氣體，透過熱力學成功且輕鬆地證明了黑體輻射的總能量與其溫度的四次方成正比之  $T^4$  定律，稱為「斯特凡-波茲曼定律」(Stefan - Boltzmann law)。

當時任職於「帝國物理技術學院」的維恩 (Wilhelm Wien) 非常強烈地感覺到熱輻射可以用熱力學來處理；於 1893 年從處於熱平衡狀態之光波空腔絕熱膨脹，透過熱力學導出了「維恩位移定律」(Wien's displacement law)：謂黑體熱輻射光譜的峰波波長與其溫度成反比。之後，維恩開始擴展波茲曼的方法到特定



黑體輻射實驗光譜與三主要理論推測之比較

波長的能量上，假設黑體輻射是由遵循馬克士威 (Maxwell) 速度分佈的分子所發射的，其輻射頻率與分子動能成正比，加上已知之斯特凡-波茲曼  $T^4$  定律，在 1896 年導出黑體輻射之能量密度與頻率關係 (見圖) 為

$$U(\nu) = \frac{a \nu^3}{c^3} e^{-b\nu/T}$$

上式中  $U(\nu)$  為單位體積內、頻率  $\nu$  之輻射能量， $c$  為光速， $a$  及  $b$  為必須由實驗來決定的常數。實驗發現維恩分佈公式與實驗數據 (在短波、高頻率處) 非常吻合 (見圖)。維恩因在輻射方面的貢獻獲得了 1911 年的諾貝爾物理學獎。

## 1900 年-普朗克

德國物理學家普朗克 (Max Planck) 於 1858 年出身於學者之家。他的祖父和曾祖父都是哥廷根大學的神學教授，父親是基爾 (Kiel) 大學的法學教授，普朗克 16 歲進入慕尼黑大學；儘管物理學指導教授久利 (Philipp von Jolly) 告訴他說：「在這個 (物理) 領域，幾乎所有的東西都已經被發現了，剩下的就是填補一些不重要的漏洞」，他還是因為不想發現新的東西，只想了解這個領域的已知基礎，而選擇了物理學。普朗克專攻熱力學第二定律，21 歲時獲得博士學位後，在母校取得教職，1885 年被任命為「基爾講座教授」。四年後，普朗克成為柏林大學的理論物理學系主任，擔任該職達 38 年之久，於 1927 年退休。

普朗克著迷於熱力學第二定律，想將它應用於不同的物理問題。1894 年時，他對同事維恩發現的公式特別感興趣，因而嘗試用熱力學第二定律來推導黑體輻射之能量密度分布公式。在推導過程中，普朗克意識到他必須引入描述輻射體 (偶極子) 和輻射場之間能量交換的模型。1899 年，普朗克找到了偶極振盪子之「熵 (entropy)」的表達式，成功地導出了維恩定律。

### 普朗克的「幸運猜測」

長波時，實驗： $\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \propto \frac{-1}{E^2}$

短波時，維恩公式： $\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \propto \frac{-1}{\nu E}$

猜測可同時適用於長波與短波的公式：

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{-\beta}{E(E + \alpha\nu)} \quad \alpha > 0, \beta > 0$$

$E(\nu)$  為輻射偶極子能量， $S$  為熵。

不幸的是，1900 年 10 月 7 日週日，同事魯本斯在普朗克家喝咖啡的閒聊中告訴他：實驗發現黑體輻射能量在長波的地方與溫度成正比，與維恩公式不符 (見圖)。普朗克當晚立即重新檢查他的公式，發現如果長波輻射能與溫度成正比，則偶極振盪子之熵在長波與短波處必須滿足的關係便有些微的不同，因此猜測一個可同時滿足兩個關係的插值 (interpolation) 公式而得到

$$U(\nu) = \frac{8 \pi \nu^3}{c^3} \frac{\beta}{e^{\beta\nu/\alpha T} - 1}$$

式中 $\alpha$ 及 $\beta$ 為必須由實驗來決定的常數。在魯本斯發現該方程式與實驗數據非常吻合後，普朗克於1900年10月19日的德國物理學會的會議上發表此一結果。

在1918年諾貝爾獎頒獎典禮上，普朗克回憶說：

然而，即使輻射公式絕對準確，它仍然只是一個幸運猜測（lucky guess）了正確插值公式的結果，其價值是非常有限的。因為這個原因，從那時起，我就忙著... 想闡明此公式的真實物理特性，這導致我考慮連接熵和概率之間的波茲曼關係。在經過我生命中最艱苦的幾個星期之工作後，光明終於驅除了黑暗，一個新的、從未夢想到的觀點在我面前展開了。

這普朗克從未夢想到的觀點是什麼呢？1900年12月14日在德國物理學會的會議上，普朗克提出了偶極振盪子能量量化 $\epsilon = h\nu$ 的概念，謂：將波茲曼推導氣體分子速度分佈的方法，用於被量化的輻射能量分佈，可以得到相似於熱力學熵推導出來的結果，因此不用猜測就可導出了上面的黑體輻射光譜分佈的公式。

由斯特凡-波茲曼定律的比例常數和維恩常數 $b$ ，我們可以得到 $\alpha$ 及 $\beta$ 分別為波茲曼常數（Boltzmann constant） $k$ 和普朗克常數（Planck constant） $h$ 的實驗值，將上式改寫成大家所熟悉之黑體輻射光譜分佈的公式（見圖）：

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

1900年12月14日因之被公訂為「量子理論的誕生日」。

普朗克雖然找到了物理的答案，解決了他的「幸運猜測」；但那個物理卻是非常奇怪：(1) 輻射的能量怎麼跟頻率有關呢？在古典物理裡，輻射能量只與強度有關；(2) 任何頻率的輻射能都應該是連續的（即任何能值都可能），怎麼會是量化的？因之此後的十幾年，普朗克便一直在努力地想使他的量子觀念能容於古典力學裡；可是每次嘗試的結果，似乎均使自己失望得想收回那革命性的「大膽假設」而已。

## 1905年

1900年，英國物理學家瑞利勳爵（Lord Rayleigh）根據古典物理論證推導出長波時，輻射能量應與頻率的平方成正比。1905年，另外一位英國物理學家簡思士（James Jeans）加以改善：先計算在一黑體空腔內的駐波數（以免輻射被牆壁吸收）；然後因達到平衡時，統計熱力學謂每個駐波應具有 $kT$ 能

量 [稱為 (能量均分原理 (equipartition principle)) ] , 而得到「瑞利-簡思士定律」 (Rayleigh-Jeans Law) 的輻射能光譜分佈公式:

$$U(\nu) = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} kT$$

上式顯示黑體輻射能量與溫度成正比 (正是實驗在長波時所發現的結果), 但卻謂黑體輻射能量將隨頻率無限制地增加 (見圖), 顯然是不對的, 因此後來 (1911 年) 被稱為「紫外災變」 (ultraviolet catastrophe)。筆者之所以提及此公式, 除了說明 1900 年後物理界還在繼續尋找黑體輻射公式外, 此一公式常錯誤地被認為是幫助普朗克的一個工具。

1905 年, 一位名不見經傳的瑞士專利局小職員愛因斯坦 (Albert Einstein) 不但不為普朗克擔憂, 反而火上加油, 提出「事實上光本身就具有粒子 (小包裏) 性」的構想! 經他計算的結果, 這小包裏的能量正好就是普朗克被迫所提出的  $h\nu$ ! 這發現不可能是巧合, 因此普朗克理論上應該很高興才對; 但事實卻正好相反: 1913 年, 當普朗克等人推薦愛因斯坦為普魯士皇家科學院院士時, 謂: 「……總結而論, 我們可以說在近代物理的肥沃土地上, 幾乎每一個大問題裡都有愛因斯坦的重要貢獻。因此在他大膽的假設下——例如『光量子』, 雖然有時過分越了軌, 但我們不能因此而否定他。因為即使在最嚴格的科學領域, 要提出一個前所未有的新觀念, 有時也是必須冒點風險的。」誰想到 9 年後, 諾貝爾物理獎委員會竟然決定因為「光量子」的主要貢獻, 而發 [1921 年物理獎](#) 給愛因斯坦 (泛科學 07/28/2021) ?

## 結論

喜好數學的讀者應該不難看出: 當  $h$  趨近於零時, 普朗克之黑體輻射光譜分佈公式就變成了瑞利-簡思士定律:

$$U(\nu) = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \xrightarrow{h \rightarrow 0} U(\nu) = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} kT$$

$h$  代表輻射能量量化的大小, 所以當  $h$  趨近於零 (不量化) 時, 我們便回到古典力學, 這應該沒什麼奇怪的。問題是瑞利-簡思士定律全是用古典力學導出來的:  $kT$  前面那一項是沒有量化之電磁輻射在空腔內的駐波數。是誰用量化觀念解決了這「不中不西」的公式呢? 欲知答案請看「[量子統計的誕生](#)」 (科學月刊, 2015 年 1 月)。

聽起來有點可笑: 普朗克大概是最後一位相信他自己理論的大物理學家; 但是他並不為此感到遺憾, 因為他認為那是他徹底說服自己相信量子理論之必要的一種手段。

量子力學就這樣誕生了! 普朗克謂: 「一個新的科學真理之所以勝利, 不是因為說服了它的對手, 讓他們看到了光明, 而是因為它的對手最終會死

去，而熟悉它的新一代會成長起來。」不錯，習以為常，一百多年後的今天，已經很少物理學家懷疑能量量化了！

\*\*\*\*\* 延伸閱讀 \*\*\*\*\*

- 《[我愛科學](#)》（華騰文化有限公司，2017年12月出版）：「量子力學的開山祖師—普朗克」（科學月刊，1982年2月）；「[熱力學與能源利用](#)」（科學月刊，1982年3月）；「[太陽能與光電效應](#)」（科學月刊，2011年12月）。「熵與基礎熱力學」（工程師，中華工程師學會清華學生分會，1982年4月29日）；「[量子統計的誕生](#)」（科學月刊，2015年1月）。
- [輻射壓力](#)（科學月刊，2021年4月號）。
- 《[量子的故事](#)》，新竹凡異出版社，第二版（2005）。
- [近代物理的先驅—馬克士威](#)（科學月刊，2019年4月號）。
- 「[抱歉了愛因斯坦，但我真的沒辦法頒獎給那個酷理論——為何相對論與諾貝爾獎擦身而過？](#)」（泛科學，07/08/2021）。