熱輻射—輻射的物理(三)

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

一、黑體輻射

物體受熱時，由其表面輻射各種波長的電磁波。這叫做熱輻射(thermal radiation)。熨斗雖熱，看來卻沒有把光輻射出來，但在暗室裏拍攝紅外線照片，就照得很清楚。 100°C 左右時，主要是放出紅外線。電爐的鎳鉻絲大約在600°C時放出紅光。白熱燈泡的鎢絲大約在1000°C 時放出白光，這是包括紅光到紫光的整個光譜之光。如此，固體所示的熱輻射，不大隨其構成物質的性質而改變，溫度愈高，發出來的光愈接近白光。

另一方面，將碳酸鋇、碳酸鍶或碳酸鈉塗在白金絲，再放入本生燈的火焰中，則鋇、鍶與鈉分別顯示綠色、紅色與橙色。這些氣體狀態的發光，表示各原子有其固有的光譜。

其次，就液體而言，許多液體在溫度升高後就蒸發掉。但熔鑛爐中的鐵卻是受熱變成液狀而發光。熔鑛爐中的鐵，其溫度狀態不容易直接用溫度計來測量，於是由其發光的光譜來間接測量，據說這種工業上的需求促進了熱輻射的研究。

科學家已知，物質發光與吸光的性質有密切關係。黑色表面比白色表面善於吸光。因此，也善於輻射。將入射的輻射能全部吸收，這種理想物體叫做黑體(black body)，而來自這物體的輻射，叫做黑體輻射(black body radiation)。德國物理學家克希荷夫(Gustav Robert Kirchhoff,1824～1887)證明，壁上有小窗口的溫度均勻之空腔，可當作黑體的近似物，並且進一步證實，「空腔輻射(cavity radiation)僅視其溫度而定，與壁的物質或結構無關。」(見圖3-1)。根據實驗，在熱力學平衡狀態之下，空腔在不同各溫度時放出的光譜，其能量密度(單位體積的能量)與頻率之間的關

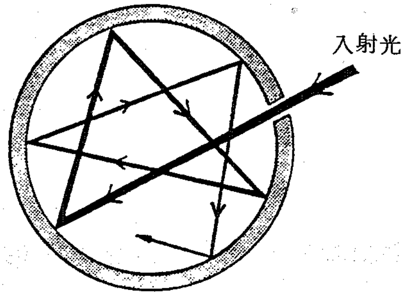

圖 3-1

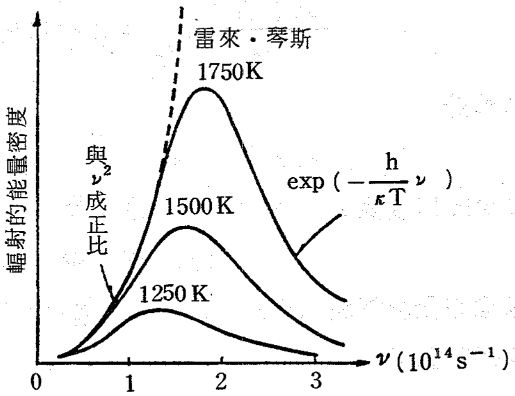

圖 3-2

係，如圖3-2所示。這曲線顯示，能量密度 $u(\nu, T)$ 在低頻率處隨 ν^2T 成正比增大，但在高頻率處則隨 $\nu^3\exp(-\alpha\nu/T)$ 成正比減少。同時，溫度升高極大值就經高頻率移動。換言之，物體的顏色隨溫度而變，由紅熱狀態變成白熱狀態，再變成略帶藍色的狀態。這些事實應該如何說明才好呢？

二、維恩的輻射公式

熱輻射的能量密度隨頻率如何分布呢？首先根據古典理論來探討。設頻率 ν 與 $\nu+d\nu$ 之間的能量密度爲 $u(\nu, T)d\nu$，則總能量密度 $u(T)$ 可以寫成

$$u(T)=\int_0^\infty u(\nu, T)d\nu \tag{3-1}$$

$u(\nu, T)$ 的函數形式，最後由德國理論物理學家蒲朗克 (Max Karl Ernst Ludwing Planck, 1858～1947) 提出，但在他之前扮演重要角色的，有德國物理學家維恩 (Wilhelm Wien, 1864～1928)，英國物理學家雷利 (Lord Rayleigh, 1842～1919)，與英國天文學家及物理學家琴斯 (Sir James Hopwood Jeans, 1877～1946)。先將他們研究出來的古典輻射公式討論如下。

1893年，維恩把都卜勒效應的理論巧妙地引進，配合一般熱力學理論，證明能量密度的形式爲

$$u(\nu, T)=\nu^3f(\nu/T) \tag{3-2}$$

設光譜分布在頻率ν_m時顯示極大值，則求ν_m的條件是

$$\left.\frac{\partial u(\nu,T)}{\partial \nu}\right]_{\nu_m}=3\nu^2 f(\nu/T)+\frac{\nu^3}{T}f'(\nu/T)\Big]_{\nu_m}=0$$

其解是

$$\nu_m/T=\text{常數} \tag{3-3}$$

如果改用波長λ_m（$\nu_m=c/\lambda_m$），則

$$\lambda_m T=\text{常數}=2.898\times10^{-3}\mathrm{m}\cdot\mathrm{k} \tag{3-4}$$

常數完全靠實驗來決定。這叫做維恩位移定律，早已經實驗證實，即ν_m隨溫度T的變化而移動。

另一方面，在式(3-2)中，設$\nu/T=x$，則能量密度爲

$$u(T)=\int\nu^3 f(\nu/T)\,d\nu=T^4\int x^3 f(x)\,dx=\sigma T^4 \tag{3-5}$$

這叫做斯忒凡-波子曼定律（Stefan-Boltzmann's law）。σ是斯忒凡常數，其值如下：

$$\sigma=5.67\times10^{-8}\,\mathrm{J\cdot m^{-2}s^{-1}k^{-4}} \tag{3-6}$$

1896年，維恩半直覺地求出具體的$f(\nu/T)$函數。他假設溫度T的氣體與輻射達到平衡狀態時，氣體分子放出的輻射，其頻率與強度完全視該分子速度而定。他認爲分子遵循馬克士威分布，而速度在ν與$\nu+d\nu$之間的分數類$n(\nu)d\nu$與$v^2\exp(-mv^2/2kT)\,dv$成正比。由假設知，能量密度與分子數及速度（亦即頻率）函數之相乘積成正比。設$mv^2/2=E=\varepsilon(\nu)$，則

$$u(\nu,T)\,d\nu=\mathrm{const}\cdot n(\nu)g(\nu)d\nu$$

$$=\mathrm{const}\cdot\varepsilon(\nu)e^{-\varepsilon(\nu)/kT}\cdot\frac{\partial\nu}{\partial\varepsilon}\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial\nu}g(\nu)\,d\nu$$

令$\mathrm{cont}\cdot\varepsilon(\nu)\frac{\partial\nu}{\partial\varepsilon}\cdot\frac{\partial\varepsilon}{\partial\nu}g(\nu)=F(\nu)$，則

$$u(\nu,T)=F(\nu)e^{-\varepsilon(\nu)/kT} \tag{3-7}$$

因式(3-7)必須滿足維恩位移律，故

$$\varepsilon(\nu)=h\nu\qquad F(\nu)=A\nu^3 \tag{3-8}$$

h與A的決定，要配合實驗值。後來科學家知，h是蒲朗克常數，而$A=8\pi h/c^3$。總

而言之，維恩的輻射公式如下：

$$u(\nu, T)\, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT} d\nu \tag{3-9}$$

維恩的公式，在 ν/T 值大時，與光譜分布的實驗值頗爲符合。然而，推導其公式所用的假設，沒有多大根據。換言之，黑體輻射在沒有物質的眞空中也存在，因此，無需氣體分子的存在。雖然如此，維恩的公式對後來蒲朗克與愛因斯坦的研究，有莫大的影響。尤其是能量與頻率成正比 $\varepsilon(\nu) = h\nu$ 這種想法，竟然成爲量子假設的提示。

三、雷利—琴斯的輻射公式

關於輻射的問題，維恩作1氣體分子的統計力學研究，反之，雷利與琴斯把它當做遵循馬克士威方程式的電磁場來討論。

要處理三維問題之前，先考慮一度空間的問題。一度空間的馬克士威方程式，其形式與弦的振動方程式相同，所以要採取長度L，兩端固定的弦之固有振動模型（見圖3-3）。固有振動可用下式表示（ n_x 叫做波數）：

$$\sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin(2\pi\nu_x t) \qquad n_x = 0, 1, 2 \tag{3-10}$$

這振動的波長 $\lambda_x = 2L/n_x$ ，如果波速爲 c ，則頻率 ν_x 爲

$$\nu_x = \frac{c}{\lambda_x} = n_x \frac{c}{2L} \tag{3-11}$$

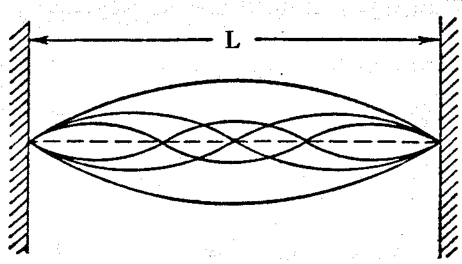

圖 3-3

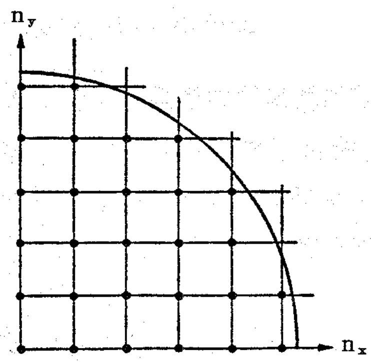

圖 3-4

要推廣到三維，十分簡單。完全反射壁所圍的邊長L之立方體空腔，其電磁波的固有振動可用 x,y,z 軸方向的一維振動之乘積來表示：

$$\sin\left(\frac{n_x\pi}{L}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{L}z\right)\sin(2\pi\nu t)$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \cdots\cdots \tag{3-12}$$

伴隨這振動的波長及頻率爲

$$\lambda = \frac{2L}{n},\ \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{c}{2L}n \qquad \left(n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}\right) \tag{3-13}$$

假定有一群振子，其數目相當於(n_x, n_y, n_z) 的組合數。以 n_x, n_y, n_z 爲正交座標軸的座標空間，以其原點爲中心而取半徑 $n = 2L\nu/c$ 的球(見圖3-4)，則這球內所含的格子點數爲滿足下列關係的數N(ν)：

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq \left(\frac{2L\nu}{c}\right)^2 \tag{3-14}$$

這格子點數，近似上等於該球的體積，但 n_x, n_y, n_z 都是正整數，故取其1/8，又因電磁波偏振自由度爲2，故再取其兩倍，得

$$N(\nu) = 2\times\frac{1}{8}\times\frac{4\pi}{3}\left(\frac{2L\nu}{c}\right)^3 = \frac{8\pi V}{3}\cdot\frac{\nu^3}{c^3} \tag{3-15}$$

式中，$L^3 = V$。總而言之，頻率在 ν 與 ν + dν 之間的振子數 $n(\nu)d\nu$ 是半徑 $2L\nu/c$ 與 $2L(\nu + d\nu)/c$ 的同心球面所圍的球殼中之格子點數，故等於N(ν)關於 ν 微分的值。因此，對單位體積是

$$n(\nu)d\nu = N'(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2 d\nu \tag{3-16}$$

空腔內輻射的力學系，可視作無限多個振子的聚集。一個振子的平均總能 $\langle\varepsilon\rangle$ 等於 kT〔能量平均分配定律(law of equipartition of evergy)〕。換言之，根據波子曼定律，在平衡狀態時，振子採取能量值 ε 的機率等於 $e^{-\varepsilon/kT}$，故 ε 的平均值 $\langle\varepsilon\rangle$ 的推導如下(利用 $\beta = 1/kT$)：

$$\langle\varepsilon\rangle = \int_0^\infty \varepsilon e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon \Big/ \int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon = -\frac{d}{d\beta}\log\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon$$

$$= -\frac{d}{d\beta}\log\frac{1}{\beta} = kT \tag{3-17}$$

結果，輻射的能量密度爲$<\varepsilon>n(\nu)\,d\nu$，即

$$u(\nu, T)\,d\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT\nu^2 d\nu \tag{3-18}$$

這是雷來－琴斯的輻射公式。這式在ν/T小的範圍，與實驗值頗爲一致，但不滿足維恩位移律。同時，含有總能量密度當$\nu\to\infty$時要發散的所謂紫外災難（ultraviolet catastrophe）之基本缺陷。

四、蒲朗克的量子假設

1895年前後，蒲朗克就開始研究熱輻射。當時，有很多人專門從事熱輻射問題的研究。1896年維恩發表其輻射公式後，蒲朗克大受刺激。維恩根據分子運動論的想法來求輻射公式，但蒲朗克把熱輻射當電磁過程來討論，認爲空腔內有多數電磁振子（共振器），不斷放出與吸收電磁波來互相交換能量，終於達成平衡狀態，而空腔內充滿黑體輻射。蒲朗克利用波子曼與維恩已經用過的熵概念，將共振器的電磁熵引進，認爲這電磁熵與熱力學熵是等值，希望從這熵的極大條件來導出輻射公式。他確實用這方法順利導出維恩公式。

然而，德國實驗物理學家路便斯（Heinrich Rubens，1865-1922）與庫彔保姆（Ferdinand Kurlbaum，1857-1927）的實驗顯示，維恩的公式顯然與觀測值不符。於是，蒲朗克設法改進維恩的公式，1900年10月利用內插法獲得新的輻射公式。科學家已知這公式頗能符合測定結果。當年12月14日，他在物理學會發表這新輻射公式，即所謂蒲朗克輻射公式，提出聞名一時的能量量子假設。然而，能量量子假設所含的革命性意義，並沒有立刻受到一般的理解。甚至蒲朗克自己也認爲量子假設不過是計算上的一種手段而已，他也嘗試不用這假設而完全利用古典理論來推導輻射公式。此外，蒲朗克也極力反對愛因斯坦的光量子假設。這歷史事實令人啼笑皆非，但大自然的論理是，一旦被發現就不顧個人的想法而無止境地發展下去。

A. 蒲朗克內插法

首先討論利用內插法的蒲朗克輻射公式。暫且不要把熱平衡狀態的輻射當做直接對象，而考慮共振器的平衡狀態。換言之，要利用「熱平衡狀態時的電磁熵與熱力學熵是等值的」這假設。

在平衡狀態時，熵S與能量$<\varepsilon>$之間有下列熱力學關係

$$\frac{dS}{d\langle\varepsilon\rangle}=\frac{1}{T} \tag{3-19}$$

其次，頻率ν與$\nu+d\nu$之間的能量密度與共振器數，分別等於$u(\nu,T)d\nu$與$n(\nu)d\nu$，而一個共振器的能量ε，定義如下：

$$\varepsilon=\frac{u(\nu,T)d\nu}{n(\nu)d\nu} \tag{3-20}$$

令平衡狀態時的能量等於平均能量$\langle\varepsilon\rangle$。

雷來－琴斯的情形（$\nu/T\ll1$）是，由式(3-16)與(3-18)得

$$\varepsilon=kT \qquad \therefore \quad \frac{1}{T}=\frac{k}{\varepsilon} \tag{3-21}$$

而在平衡狀態時，由式(3-19)得：

$$\frac{dS}{d\langle\varepsilon\rangle}=\frac{k}{\langle\varepsilon\rangle} \qquad \frac{d^2S}{d\langle\varepsilon\rangle^2}=-\frac{k}{\langle\varepsilon\rangle^2} \tag{3-22}$$

另一方面，維恩的情形（$\nu/T\gg1$）是，由式(3.9)與(3-16)得

$$\varepsilon=h\nu e^{-h\nu/kT} \qquad \therefore \quad \frac{1}{T}=-\frac{k}{h\nu}\ln\frac{\varepsilon}{h\nu} \tag{3-23}$$

而在平衡狀態時，由式(3-19)得：

$$\frac{dS}{d\langle\varepsilon\rangle}=-\frac{k}{h\nu}\ln\frac{\langle\varepsilon\rangle}{h\nu} \qquad \frac{d^2S}{d\langle\varepsilon\rangle^2}=-\frac{k}{h\nu\langle\varepsilon\rangle} \tag{3-24}$$

雷來－琴斯公式與維恩公式，分別在低頻與高頻時，始能與實驗值一致，故可尋求在雙方極限能與式(3-22)與(3-24)一致的內插式，而採用下列最簡單的形式：

$$\frac{d^2S}{d\langle\varepsilon\rangle^2}=-\frac{k}{\langle\varepsilon\rangle(\langle\varepsilon\rangle+h\nu)}$$

$$=-\frac{k}{h\nu}\left(\frac{1}{\langle\varepsilon\rangle}-\frac{1}{\langle\varepsilon\rangle+h\nu}\right) \tag{3-25}$$

將式(3-25)予以積分，求滿足$dS/d\langle\varepsilon\rangle=1/T$的$\langle\varepsilon\rangle$。

$$\frac{dS}{d\langle\varepsilon\rangle}=\frac{k}{h\nu}\ln\left(\frac{\langle\varepsilon\rangle+h\nu}{\langle\varepsilon\rangle}\right)=\frac{1}{T} \tag{3-26}$$

解之，求$\langle\varepsilon\rangle$，得

$$\langle\varepsilon\rangle=\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \tag{3-27}$$

因此，能量密度$\langle\varepsilon\rangle n(\nu)\,d\nu$為

$$u(\nu, T)\,d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\cdot\frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \tag{3-28}$$

這是蒲朗克輻射公式。當$\nu/T \ll 1$時，式(3-28)可以展開成為$\exp(h\nu/kT) = 1 + (h\nu/kT) + \cdots\cdots$，而只要保留第一項，就與雷來-琴斯公式一致。另一方面，當$\nu/T \gg 1$時，分母的1可以略去不計，而與維恩公式一致。同時，輻射的總能量密度為

$$u(T) = \int_0^\infty \frac{8\pi h}{c^3}\cdot\frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

$$= \frac{8\pi k^4 T^4}{c^3 h^3}\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \sigma T^4 \tag{3-29}$$

上式表示斯忒凡-波子曼定律。

蒲朗克將其輻射公式與實驗結果互相比較，得下列h及k的數值：

$h = 6.55 \times 10^{-34}\,J.s$　　　$(6.626 \times 10^{-34}\,J\cdot s)$

$k = 1.346 \times 10^{-23}\,J\cdot K^{-1}$　　$(1.3805 \times 10^{-23}\,J\cdot K^{-1})$

括弧內是現在的公認值，可見當時的數值足可令人滿意。

B. 能量量子假設

假設頻率ν的N個獨立共振器，透過相同頻率的空腔輻射束互相交換能量。根據波子曼原理，N個共振器的熵S_N如下式所示：

$$S_N = k \ln W \tag{3-30}$$

式中，k為波子曼常數，而W為對N個共振器同時分配總能ε_N的方法數目。設一個共振器具有平均能量$\langle\varepsilon\rangle$，則

$$\varepsilon_N = N\langle\varepsilon\rangle \tag{3-31}$$

若一個共振器的熵為S，則

$$S_N = NS \tag{3-32}$$

現在，假定能量是連續量，則將ε_N分配給N個共振器的方法就變成無限大，因此，必須假設ε_N分割成為某有限量的能量要素ε。這就是所謂能量量子假設。於是，設P為有限卻是極大的整數，則可令

$$\varepsilon_N = P\varepsilon \tag{3-33}$$

要把這P個ε分配給N個共振器的方法數W，如下式所示：

$$W=\frac{(P+N-1)!}{P!(N-1)!}\simeq\frac{(P+N)^{P+N}}{P^P N^N} \qquad (3\text{-}34)$$

式中因爲N與P都很大，所以用過斯特令（Stirling）公式 $\ln N!=N\ln N$，即 $N!=N^N$。因此

$$S_N=k\{(P+N)\ln(P+N)-N\ln N-P\ln P\} \qquad (3\text{-}35)$$

將 $P=\varepsilon_N/\varepsilon$，$N=\varepsilon_N/\langle\varepsilon\rangle$ 代入上式，再將整個除以N，即得一個共振器的熵S。

$$S=k\{(1+\frac{\langle\varepsilon\rangle}{\varepsilon})\ln(1+\frac{\langle\varepsilon\rangle}{\varepsilon})-\frac{\langle\varepsilon\rangle}{\varepsilon}\ln\frac{\langle\varepsilon\rangle}{\varepsilon}\} \qquad (3\text{-}36)$$

由上式求 $dS/d\langle\varepsilon\rangle$ 與 $d^2S/d\langle\varepsilon\rangle^2$，得

$$\frac{dS}{d\langle\varepsilon\rangle}=\frac{k}{\varepsilon}\ln(1+\frac{\varepsilon}{\langle\varepsilon\rangle})$$

$$\frac{d^2S}{d\langle\varepsilon\rangle^2}=-\frac{k}{\langle\varepsilon\rangle(\langle\varepsilon\rangle+\varepsilon)} \qquad (3\text{-}37)$$

上式中，令 $\varepsilon=h\nu$，就與內插法所討論的式(3-25)與(3-26)一致。另一方面，由維恩的位移律與平均能量的關係，得

$$u(\nu,T)\,d\nu=\nu^3 f(\nu/T)\,d\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3} \qquad \therefore\frac{\langle\varepsilon\rangle}{\nu}=f(\nu/T)$$

反之，ν/T 是 $\langle\varepsilon\rangle/\nu$ 的函數，而由熱力學關係式得

$$\frac{dS}{d\langle\varepsilon\rangle}=\frac{1}{T}=f(\langle\varepsilon\rangle/\nu) \qquad \therefore S=F(\langle\varepsilon\rangle/\nu)$$

熵S也是 $\langle\varepsilon\rangle/\nu$ 的函數。由這結果與式(3-37)知，ε 必須與 ν 成正比。結果，得

$$\varepsilon=h\nu \qquad (3\text{-}38)$$

讀者務必注意，這 $h\nu$ 與內插法所得的 $h\nu$，其物理意義完全不同。這裡附帶加上了能量量子化的新概念，而且h是蒲朗克常數，是規定微觀世界的新自然常數（見圖3-5）。

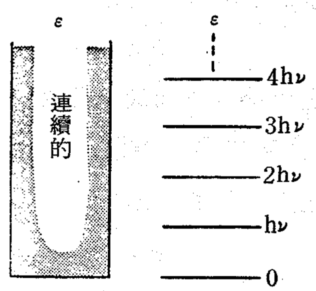

圖3-5

系的平均能量 $\langle\varepsilon\rangle$，根據能量量子化，定義如下〔與式(3-17)比較看看〕：

$$<\varepsilon>=\frac{\sum_{i=b}^{\infty}\varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{i=0}^{\infty}e^{-\varepsilon_i/kT}} \tag{3-39}$$

ε_i 爲分散的值 $h\nu, 2h\nu \cdots\cdots$。令 $x=e^{-h\nu/kT}$，則 $x^2=e^{-2h\nu/kT}\cdots$。因爲 $1+x+x^2+\cdots=1/(1-x)$，$1+2x+3x^2+\cdots=1/(1-x)^2$，所以

$$<\varepsilon>=\frac{h\nu x(1+2x+3x^2+\cdots)}{1+x+x^2+\cdots}=\frac{h\nu x/(1-x)^2}{1/(1-x)}$$

$$=\frac{h\nu}{(1/x)-1}=\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

而與式(3-27)一致。

五、愛因斯坦的光量子假設

潛藏在蒲朗克輻射公式的重大意義，使它明確化的是愛因斯坦的光量子概念之引進。1905年愛因斯坦在其論文「關於光的發生與變換之一個觀點」中，闡釋下列事實。

馬克士威的光之波動說，對純粹光學現象，即折射、反射、繞射、散射等，頗爲有效，其他的理論可能無法取代，但不能適用於光的發生與變換的現象。在黑體輻射，光致發光(photoluminescence)，紫外線引起的陰極射線之發生(光電效應)，光的發生與變換等現象中，光的能量不連續地分布在空間，成爲有限個能量量子，而這些能量量子不受分割，永遠整個被吸收或發生。愛因斯坦基於這光量子假說來爲黑體輻射奠定其物理基礎，同時把這假說應用在光電效應，證明光量子概念的正確性。

關於黑體輻射，愛因斯坦不是用蒲朗克公式，而是用維恩公式來證明，光量子假說在該公式成立的範圍內是正確的。前面已經討論過，維恩公式〔式(3-9)〕如下：

$$u(\nu,T)=A\nu^3 e^{-h\nu/kT} \tag{3-40}$$

設頻率 ν 與 $\nu+d\nu$ 之間的輻射之能量密度爲 $u(\nu,T)$，　密度爲 $s(\nu,u)$，則體積 V 的總能 E 與熵 S 爲

$$E=u(\nu,T)d\nu\cdot V \qquad S=s(\nu,u)d\nu\cdot V \tag{3-41}$$

同時，下列熵之熱力學關係式成立：

$$\frac{dS}{dE}=\frac{ds(\nu,u)}{du(\nu,T)}=\frac{1}{T} \tag{3-42}$$

由式(3-40)求出T，代入上式來積分，得

$$s(\nu, u) = -\frac{ku(\nu, T)}{h\nu}\left[\ \ln\left\{\frac{u(\nu, T)}{A\nu^3}\right\} - 1\ \right] \tag{3-43}$$

用式(3-41)，以S與E表示上式，則

$$S = -\frac{kE}{h\nu}\left[\ \ln\left(\frac{E}{VA\nu^3 d\nu}\right) - 1\ \right] \tag{3-44}$$

現在，將其他條件固定不變，求體積V_0變化到V時的熵變化。

$$S - S_0 = \frac{kE}{h\nu}\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = k\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)^{E\ h\nu} \tag{3-45}$$

上式表示，在維恩公式成立的範圍內，單色光輻射的熵隨體積改變的情形。

其次，從分子論的觀點來探討理想氣體的熵。體積V_0中有n個獨立分子時，在體積V_0中的部分體積V找到這些分子的機率為

$$W = \left(\frac{V}{V_0}\right)^n \tag{3-46}$$

將波子曼原理$S - S_0 = k\ln W$應用到上式，則

$$S - S_0 = k\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)^n = nk\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \tag{3-47}$$

設輻射能不連續地分布在局部，則光量子可視作一個分子來處理。換言之，輻射熵與理想氣體熵遵循同一定律。因此，比較式(3-45)與(3-47)，得

$$E = nh\nu \tag{3-48}$$

輻射能可以視作由n個光量子$h\nu$所組成。

1905年時，愛因斯坦以為蒲朗克的輻射理論含有與其對應的想法。於是，他沿用想法接近的維恩公式。可是，後來他發現蒲朗克理論事實上在使用光量子假設，因此，1906年他在其論文「關於光的發生與光的吸收之理論」中，深入討論光量子與蒲朗克輻射公式的關係。

(待續)