量子论的起源

陈童

March 25, 2026

Contents

普朗克研黑体辐射，因能量均分不契于实验，乃设能量非连续，以谐振子熵数推之，得谱布之式，首启量子之端。爱因斯坦继之，察高频辐射类于气体，倡光量子之说，谓电磁场自有粒性，遂开光电效应之解。二公之论，一基一破，实后世量子物理之滥觞也。———————题记

本文是对量子论起源的一个追溯，核心内容是用更有助于现代读者理解的方式转述普朗克开创量子论的那篇原始论文，以及接下来爱因斯坦提出光量子的那篇原始论文。在尽力确保原始处理不失真的基础上，会加上一些评述，其中有些主观性的评述当然仅仅只是我的个人观点。注意，我们侧重点不在于原创性思想是如何产生的，不在于那些猜测性的工作上，因为这些只发生在当时那些科学家的头脑之中，我们永远也无法彻底搞清楚。我们的侧重点在于原创性想法是如何落实到坚实的地面上的，在于科学的论证，也因此，我们不是要全面地追溯历史，而仅仅是将注意力集中在普朗克和爱因斯坦这两篇原始论文上，因为这才是量子思想落地的两篇

论文。普朗克那篇论文的中文版标题是“论正常光谱的能量分布律”，爱因斯坦论文的中文版是“关于光的产生和转化的一个启发性观点”, 两者都收集在霍金编的那本文集《物质构成之梦》中。尤其普朗克的那篇论文，虽然大家都知道普朗克的开创之功，但对这篇原始论文却常常有不应该的忽视。

将能量进行量子化处理的操作也许首见于玻尔兹曼推导出稀薄气体玻尔兹曼方程的那篇论文。但在那里，玻尔兹曼似乎是纯从数学上将能量进行了离散化，为的是更好地用差分的方式理解原始版本的玻尔兹曼方程这一微分方程。不过，玻尔兹曼这样处理应该是影响了普朗克的，所以值得在这里提一下。

众所周知普朗克和爱因斯坦的论文都是对黑体辐射的研究。所谓黑体就是会完全吸收而不反射照射到它上面的光波的物体，但这种物体本身也会发出热辐射，黑体辐射研究的就是黑体辐射能量随着频率的分布关系。普通物体当然也有热辐射，但普通物体的热辐射规律依赖于物体的具体构成，因此不具有普适性。而黑体的辐射能量随频率的分布关系则是普适的，只要满足黑体的定义，无论其具体构成以及具体实现方式如何，辐射规律都一样。

1 黑体的空腔模型

实现黑体的标准方式是，取一个空腔，上面挖一个很小的小孔。光线从小孔入射到空腔以后就会在空腔的内壁来回反射，但，由于空腔比较大，而小孔很小，所以在一段有限的时间内，光线正好从原来小孔反射出去的概率当然极低，因此从小孔往里看，空腔内部就是黑的，所有从小孔入射的光都被空腔吸收了，因此从小孔处看，这样的空腔就是一个黑体。

为了更加明确，不妨进一步假设空腔内壁的反射是完全理想的，但是，腔内空间有物质组成，比方说有空气，这些物质原子可以吸收光也可以辐射光，但是原子与原子之间直接的相互作用可以忽略。给定温度下，腔内的这些物质原子可以和腔内的电磁波达成热平衡。热平衡时，可以证明(这不是重点)，空腔作为黑体辐射能量随频率的分布关系与腔内电磁波能量密度随频率的分布关系只差一个常数因子。因此，研究黑体的辐射规律就只

需要研究腔内电磁波能量密度随频率的分布关系，不妨记这个关系为u_ν，称之为能量谱密度，换言之，$u_\nu d\nu$就是频率在$[\nu, \nu+d\nu]$区间上的电磁波的能量密度。

物质原子整体是电中性的，但是它里面既有正电荷又有负电荷，在最简单的情况下，正电荷中心和负电荷中心是重合的，两者达成一种平衡。原子对光的吸收和辐射可以看成是电磁波扰动了这种正负电荷中心的平衡，使其偏离平衡，进而在平衡状态附近振动的结果。因此可以把物质原子看成是受电磁力作用的谐振子，各种频率的都有。根据能量均分定理，热平衡时，每个物质谐振子的平均能量应该等于腔内每个电磁波模式的能量。因此要计算$u_\nu d\nu$，只需计算出$[\nu, \nu+d\nu]$区间上的电磁波模式数，再乘以物质谐振子的平均能量，再除以空腔体积V, 就可以了。

可以将空腔内的电磁波傅里叶分解成频率为ν, 波矢量为$\mathbf{k}$的平面电磁波，则$(2\pi)\nu = c|\mathbf{k}|$, 其中$c$为光速。则$[\nu, \nu+d\nu]$区间上的电磁波模式数为

$$2V\int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = 2V\frac{4\pi|\mathbf{k}|^2 d|\mathbf{k}|}{(2\pi)^3} = V\frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu. \tag{1}$$

式中前面额外乘上的因子2，是因为电磁波有两种不同的偏振。假设记热平衡时频率为ν的物质谐振子的平均能量为E_ν, 则即有

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}E_\nu d\nu. \tag{2}$$

注意，量子论诞生的时候，卢瑟福的原子模型都还没有提出来，更不要说玻尔的原子模型了。因此，虽然实际物质原子的模型比上面所说的要更复杂，但考虑到目前考察的一切都发生在玻尔原子模型之前，所以只好按照最简单的方式把物质原子当成谐振子来处理。好在黑体辐射的普适性意味着这并不会影响结论。考虑到玻尔原子模型以后对黑体辐射问题的重新处理是爱因斯坦在若干年之后首先做的，也就是在爱因斯坦提出受激辐射的那篇论文中做的，不过这不是我们这篇文章的关注点，所以只提一下。

2 黑体辐射问题的困难之处

到现在为止一切都没有问题，但问题马上就来了。根据经典统计物理的能

量均分定理，给定温度T下，频率为ν的谐振子的平均能量E_ν与ν无关，为

$$E_\nu = k_B T, \tag{3}$$

式中k_B为玻尔兹曼常数。代入(2)式，即有

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T. \tag{4}$$

但这意味着，辐射能量随着频率的增加而单调递增，$\nu \to \infty$时$u_\nu \to \infty$, 特别的，空腔内电磁波的总能量密度为(记电磁波总能量为U, 总能量密度为u)

$$U/V \equiv u \equiv \int_0^\infty u_\nu d\nu = k_B T \int_0^\infty \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu = \infty, \tag{5}$$

总能量密度是无穷大! 这当然是荒谬的，而且也不符合实验观测结果，根据实验，当ν比较小时，u_ν的确随着ν的增加而递增，这时候(4)式与实验还算吻合。但是，当ν很大时，也就是对于紫外光，观测表明，u_ν反而是随着ν的增加而衰减直至趋于零的，这与(4)式的理论预言根本不同。也即是说，在给定温度下，能量谱密度u_ν作为频率ν的函数是有一个峰值的，所以(4)式的理论预言肯定不对。

而且，根据热力学关系式$dU = TdS - pdV$(S为空腔内电磁波的总热力学熵)，可以得到

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p, \tag{6}$$

进一步利用以T, V为独立状态变量导出的麦克斯韦关系$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$, 以及利用$\frac{\partial U}{\partial V} = u$, 可以得到

$$u = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \tag{7}$$

代入电磁波的辐射压关系式$p = u/3$, 即有

$$u = \frac{T}{3}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V - u/3, \tag{8}$$

积分即可得

$$u \propto T^4. \tag{9}$$

即空腔内电磁波的总能量密度应该正比于温度的四次方，而不是无穷大！这个结论称之为斯忒藩-玻尔兹曼定律，它也被实验证实了。但很明显，这个结论也与(4)式的推论矛盾。

问题出在哪儿呢？在推导(4)式时，我们唯一假设的只有能量均分定理，根据它我们知道每个电磁波自由度的平均能量等于一个线性谐振子的平均能量，同时我们还知道，每个线性谐振子的能量为$k_B T$。但由此导出的结论却与实验不吻合，因此只能是能量均分定理出问题了。

为了修补这个问题，维恩等人对u_ν的可能形式进行了一些理论研究，维恩设想让黑体空腔绝热膨胀，他注意到: 一方面腔内的驻波模式必然满足$\nu L = \mathrm{constant}$(式中$L$为空腔的尺寸)，或者说$\nu^3 V = \mathrm{constant}$。另一方面，由于$u \propto T^4$，而$p = u/3$，从而$p \propto T^4$, 利用理想气体公式$pV \propto T$，即有$T^3 V = \mathrm{constant}$。从而维恩得出，$\nu/T$必定是一个绝热不变量，结合斯忒藩-玻尔兹曼定律$u \propto T^4$，维恩得出$u_\nu$必定具有如下普遍形式

$$u_\nu d\nu = T^3 \psi(\nu/T) d\nu, \tag{10}$$

式中$\psi(\nu/T)$为某个待定函数。或者也可以把$\psi(\nu/T)$换一下，将上式重写成

$$u_\nu = \nu^3 f(\nu/T). \tag{11}$$

这称之为维恩缩放定律，由它不难导出教科书上常提的维恩位移定律，也就是u_ν关于变量ν的峰值位置正比于温度T, 后面这个结果在当时就已经被实验验证了的。并且，维恩对$f(\nu/T)$的函数形式也进行了猜测，与(4)式不同，(4)式是在ν比较小时与实验曲线吻合，而维恩的猜测所导出的结果则是在紫外波段(也就是ν很大时)与实验曲线比较吻合。但是，维恩猜测的公式缺乏坚实的理论基础。

值得指出的是，维恩是第一个将黑体空腔内的辐射想象成理想气体的，这对于爱因斯坦后来提出光量子的概念是一个重要的启发。维恩的贡献绝对不是教科书上一个维恩位移定律那么简单。维恩引入了一些原创性的思想，这些思想无论对普朗克还是对爱因斯坦都是重要的启发。但是，维恩的论证是不够坚实的。

3 普朗克的工作

普朗克认识到，每个电磁波自由度的平均能量等于一个线性谐振子的平均能量应该是没有问题的，问题出在线性谐振子的平均能量E_ν需要修正，在给定频率之下，它对温度T的依赖一定不是像k_BT这样简单的，因此，要得出一个能吻合实验的u_ν, 只需要得出一个正确的E_ν作为T的函数。普朗克认识到，如果能确定频率为ν的线性谐振子热力学熵S_ν作为其平均能量E_ν的函数关系$S_\nu(E_\nu)$, 那根据标准的热力学关系

$$\frac{\partial S_\nu}{\partial E_\nu} = \frac{1}{T}, \tag{12}$$

就能解出E_ν作为T的函数。

结合(4)式的结果和维恩猜测的公式，尤其是维恩的猜测，普朗克对函数关系$S_\nu(E_\nu)$进行了一些拼凑式的猜测(怎么拼凑当然是有技巧的，但这不在本文的讲述范围之内)，幸运的是，其中一个猜测似乎给出了正确的$E_\nu(T)$, 也即是说，由它得出的u_ν与实验观测曲线吻合得非常好。但是，普朗克也意识到能最终得出吻合实验的u_ν的函数$S_\nu(E_\nu)$不唯一，而他需要最终确定一个唯一的$S_\nu(E_\nu)$，更何况，作为一个成熟的理论物理学家，普朗克不可能把它的工作建立在拼凑式猜测的基础之上。总之，普朗克意识到需要从一个比较简单的新假设出发导出这个$S_\nu(E_\nu)$，进而由它得到吻合实验曲线的u_ν，如此才算解决了黑体辐射的难题。这就是普朗克那篇开创量子论的论文所做的事情。

之所以需要新的假设，是因为如果按照此前标准的做法，那只能得出$E_\nu = k_BT$这个经典统计物理的标准结果。也许是受玻尔兹曼工作的启发，普朗克引入了能量量子化的假设。

但是，等等，单个线性谐振子的热力学熵是什么意思？热力学熵不是一个宏观量吗？对单独一个线性谐振子谈热力学熵是什么意思？为了明确这一点，普朗克假设黑体空腔里有N个频率为ν的全同线性谐振子，N很大，因此可以讨论这N个谐振子总体的热力学熵，不妨记作$S_{\nu,N}$。根据熵的广延性，$S_{\nu,N}$应该正比于N, 因此普朗克就可以通过下式定义单个线性谐振子的热力学熵S_ν

$$S_{\nu,N} \equiv NS_\nu. \tag{13}$$

要计算S_ν只需先计算$S_{\nu,N}$。根据玻尔兹曼熵公式

$$S_{\nu,N} = k_B \log(W), \tag{14}$$

式中W为给定宏观状态所对应的微观状态数目，比例系数k_B就是今天所谓的玻尔兹曼常数，不过在那个年代k_B这个比例系数本身就是普朗克确定的，确定的方法我们放在本文最后再谈。

由于每个谐振子的平均能量为E_ν, 所以这N个谐振子的总能量就是

$$E_{\nu,N} = NE_\nu. \tag{15}$$

给定宏观能量$E_{\nu,N}$, 相应的微观状态数W由这个总能量在N个全同谐振子间的分配方式决定。如果$E_{\nu,N}$是一个连续变量，那就必定有无穷数目的分配方式。因此，普朗克引入了**关键假设**，它假设: $E_{\nu,N}$只能取某个不可分割的基本能量单元ε的整数倍，比方说M倍

$$E_{\nu,N} = M\varepsilon, \tag{16}$$

其中M是一个很大的整数，显然它近似为

$$M = NE_\nu/\varepsilon. \tag{17}$$

注意，能量量子化出现了！

给定总能量$E_{\nu,N}$就是给定M，因此微观状态数W就是整数M在N个全同谐振子间的分配方式数。这就相当于把M个一样的硬币分成N组的组合数，这是一个经典的组合问题，答案是

$$W = \frac{(N+M-1)!}{(N-1)!M!}. \tag{18}$$

注意到N和M都非常大，因此由斯特林公式$N! \sim N^N$, 从而

$$W = \frac{(N+M)^{N+M}}{N^N M^M}. \tag{19}$$

进而根据玻尔兹曼熵公式，即有

$$S_{\nu,N} = k_B \log(W) = k_B\big[(N+M)\log(N+M) - N\log(N) - M\log(M)\big].$$

代入(17)式，即有

$$S_{\nu,N} = Nk_B\big[\big(1+\frac{E_\nu}{\varepsilon}\big)\log\big(1+\frac{E_\nu}{\varepsilon}\big)-\frac{E_\nu}{\varepsilon}\log\big(\frac{E_\nu}{\varepsilon}\big)\big]. \tag{20}$$

进而根据单个线性谐振子熵S_ν的定义，即有

$$S_\nu(E_\nu) = k_B\big[\big(1+\frac{E_\nu}{\varepsilon}\big)\log\big(1+\frac{E_\nu}{\varepsilon}\big)-\frac{E_\nu}{\varepsilon}\log\big(\frac{E_\nu}{\varepsilon}\big)\big]. \tag{21}$$

熟悉教科书的读者当然都知道，$\varepsilon = h\nu$, 式中h是一个比例常数。类似的假设实际上最早是维恩在猜测函数$f(\nu/T)$的具体形式时引入的(虽然维恩并没有搞清楚它的量子含义)，但问题是这个假设其实很不可思议，因为经典物理告诉我们谐振子的能量正比于振幅的平方，它不可能唯一只正比于频率ν。但，普朗克结合维恩缩放定律(11)给出了$\varepsilon = h\nu$必定成立的论证。普朗克的论证思路如下。

首先，结合维恩缩放定律(11)和(2)式，有E_ν正比于$c^3\nu f(\nu/T)$, 注意到谐振子能量和光速c没有关系，所以比例系数中的光速c^3最终一定会和函数f中包含的c消掉，所以最终一定有

$$E_\nu = \nu g(\nu/T), \tag{22}$$

其中函数g不依赖于c。或者也可以写成

$$T = \nu\varphi(E_\nu/\nu), \tag{23}$$

φ也是某个不依赖于c的函数。

将上式代入$\frac{\partial S_\nu}{\partial E_\nu} = \frac{1}{T}$，并对$dE_\nu$积分，可知，$S_\nu$必定具有如下形式

$$S_\nu(E_\nu) = \phi(E_\nu/\nu). \tag{24}$$

式中ϕ也是某个不依赖于c的函数。比较(21)式和(24)式，即知ε必定正比于ν，不妨记

$$\varepsilon = h\nu, \tag{25}$$

其中比例常数h就是今天著名的普朗克常数。于是，

$$S_\nu(E_\nu) = k_B\big[\big(1+\frac{E_\nu}{h\nu}\big)\log\big(1+\frac{E_\nu}{h\nu}\big)-\frac{E_\nu}{h\nu}\log\big(\frac{E_\nu}{h\nu}\big)\big]. \tag{26}$$

这样，通过引入能量量子化假设，普朗克就把这个函数推导确定下来了。

进一步利用热力学关系$\frac{\partial S_\nu}{\partial E_\nu}=\frac{1}{T}$，即有

$$\frac{1}{T}=\frac{k_B}{h\nu}\big[\log\big(1+\frac{E_\nu}{h\nu}\big)-\log(\frac{E_\nu}{h\nu})\big]. \tag{27}$$

由此即有

$$E_\nu=\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_BT}}-1}. \tag{28}$$

代入(2)式，即有

$$u_\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_BT}}-1}. \tag{29}$$

这就是著名的普朗克黑体辐射公式，它和实验曲线吻合得相当好。

在上面的结果中取$\nu\to\infty$, 不难发现

$$u_\nu\to\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}e^{-\frac{h\nu}{k_BT}}. \tag{30}$$

这实际上就是维恩通过把空腔内的辐射与理想气体进行类比而猜测出的结果。而爱因斯坦也许问了自己一个问题，维恩的这种理想气体想象在何种意义上成立？

4 爱因斯坦的工作

相对来说，爱因斯坦的工作在技术上是比较简单的，但观念上是革命性的，想法虽然简单但很难想到。

维恩关于辐射熵的处理

首先，爱因斯坦回顾了维恩关于辐射熵的处理。为此，将空腔内电磁辐射的总熵S表示成

$$S=V\int_0^\infty d\nu\varphi_\nu(u_\nu), \tag{31}$$

式中φ_ν表示辐射熵的谱密度，它是能量谱密度u_ν的函数，我们想确定的就是这个函数的具体形式。

热平衡时，熵在给定总能量的约束条件下取极大值，即在保持

$$\int_0^\infty d\nu u_\nu = \text{固定} \tag{32}$$

的前提下，使$\int_0^\infty d\nu\varphi_\nu(u_\nu)$对$u_\nu$的变分取极大值。根据拉格朗日乘子法即有

$$\int_0^\infty d\nu\big[\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial u_\nu} - \lambda\big]\delta u_\nu = 0. \tag{33}$$

从而$\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial u_\nu} = \lambda$, 与$\nu$无关。

另一方面

$$\begin{aligned} dS &= V\int_0^\infty d\nu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial u_\nu}du_\nu \\ &= \lambda V\int_0^\infty d\nu du_\nu = \lambda V d\Big(\int_0^\infty d\nu u_\nu\Big) = \lambda dU, \end{aligned} \tag{34}$$

其中$U \equiv V\int_0^\infty d\nu u_\nu$表示辐射总能量。进而根据热力学关系式$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$，即得$\lambda = \frac{1}{T}$。从而

$$\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial u_\nu} = \frac{1}{T}. \tag{35}$$

爱因斯坦的处理

爱因斯坦问自己: 维恩把空腔内辐射类比成理想气体到底是什么意思？为此，他将注意力集中在高频极限上，进而把维恩的结果(30)改写成

$$-\frac{k_B}{h\nu}\log\big[\frac{u_\nu}{8\pi h\nu^3/c^3}\big] = \frac{1}{T}. \tag{36}$$

代入(35)式，并对u_ν积分，即有

$$\varphi_\nu = -k_B\frac{1}{h\nu}u_\nu\big[\log(\frac{u_\nu}{8\pi h\nu^3/c^3}) - 1\big]. \tag{37}$$

因此，频率在$[\nu, \nu + d\nu]$区间上的辐射的熵(也记作S，希望不要和前面的S混淆)为

$$S = V\varphi_\nu d\nu = -k_B\frac{E}{h\nu}\big[\log(\frac{E}{V8\pi h\nu^3 d\nu/c^3}) - 1\big] \tag{38}$$

式中我们已经记这个频率区间上辐射的能量$Vu_\nu d\nu$为E(同样，不要和前面的U混淆), 即

$$E \equiv Vu_\nu d\nu. \tag{39}$$

接着，仿照维恩，爱因斯坦考虑空腔绝热膨胀(从而E不变)，体积从V_0变为V, 不难发现，上述频率区间上相应熵的改变量为

$$S - S_0 = k_B \frac{E}{h\nu} \log(V/V_0). \tag{40}$$

另一方面，对于由n个粒子组成的理想气体，同样的绝热膨胀导致熵的改变量为

$$S - S_0 = k_B n \log(V/V_0). \tag{41}$$

这个结果怎么导出来的我们稍后再说。

比较(40)式和(41)式这两个关于熵对体积依赖关系的结果，爱因斯坦发现，在高频极限下，辐射的行为的确很像理想气体，能量为E，频率为ν的辐射就好比n个气体粒子，满足

$$E = nh\nu. \tag{42}$$

爱因斯坦称这种组成辐射的气体粒子为光量子，因为每一个气体粒子的能量刚好是一个能量量子$h\nu$。也即是说，在高频极限下，空腔内的辐射的确可以看作是由光量子所组成的理想气体。

辐射不是波，而是光量子，不仅能量会量子化，而且电磁场本身也会量子化，这个概念是完全革命性的！而且爱因斯坦发现，这个光量子的假设可以很成功地解释光电效应。不过，后面这个内容是所有教科书都有的，我们就不赘述了。因为我们关心的重点是，爱因斯坦如何从理论上论证光量子想法的。

好了，现在我们回过头来看理想气体熵的公式(41)是怎么导出来的。首先，根据玻尔兹曼熵公式，$S = k_B \log(W)$，其中W是微观状态数，也就是相空间体积，是由相空间积分算出来的。相空间积分当然要对每个粒子的体积积分，对于n个粒子所组成的理想气体，这就给出$W \propto V^n$。在绝热膨

胀下，系统的内能不变，因此相空间积分中对粒子动量的积分不受影响，从而根据玻尔兹曼熵公式，立即有

$$S - S_0 = k_B \log(V/V_0)^n = k_B n \log(V/V_0). \tag{43}$$

从而就完成了所需的推导。

特别的，将上式对V求偏导，利用热力学关系式$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$(保持内能固定)，立即有

$$PV = nk_BT. \tag{44}$$

与理想气体物态方程$PV = \frac{n}{N_A}RT$比较(式中N_A为阿伏加德罗常数，R为摩尔气体常数)，立即有

$$k_B = R/N_A. \tag{45}$$

这样就把公式$S = k_B \log(W)$前面的比例系数k_B确定下来了。

至此我们的文章就可以结尾了。综上所述，量子论的起源可以清晰地追溯至普朗克与爱因斯坦的两篇原始论文。普朗克通过引入能量量子化假设，推导出与实验完美吻合的黑体辐射公式，首次揭示了能量在微观层面上的不连续性；爱因斯坦则更进一步，在高频辐射的类气体行为中洞察到光量子的存在，将量子化从能量交换方式提升至辐射本身的存在形态。这两项工作，一个奠基，一个突破，共同开启了物理学的新纪元。此后，量子思想虽历经波尔、海森堡、薛定谔等人的深化与系统化，但其最初的种子，正是埋藏于对黑体辐射这一看似单纯的物理问题的执着追问之中。