

第3章 黒体放射の熱力学

平衡系の熱力学の応用として黒体放射を議論する。黒体放射の熱力学的議論はキルヒホッフに始まり、キルヒホッフの放射法則となった。キルヒホッフは黒体放射の問題を2つに分けた。キルヒホッフの第一問題はシュテファンの法則により解決された。シュテファンの法則を熱力学と電磁気学を使って解釈したボルツマンにより黒体放射の理解が進展した。キルヒホッフの第二問題はヴェーバーの指摘と空洞体積の断熱可逆変化を議論して得られたヴィーンの変位則により部分的に解決された。

3.1 キルヒホッフ

古代から、炎の色や、炉内の色を見て炉の温度を管理することが行われていた。里神楽で馴染み深いひよつとこの面は火男の面であり、火男を竈の神とする土地もある。ひよつとこの突き出た口は火吹き竹などで火を熾す作業を表し、ひよつとこの左右非対称な目は炉に開けられた小さい孔を通して片目で炉内を観察したために目を痛めた火男の職業病だろう。火が大切にされていた古代に火を管理する火男が神格化して竈の神となっても不思議ではない。現代でも陶工は小さな孔を通して炉内を観察している。

産業革命に伴う工業技術は高温炉の温度測定を要求した。高温炉内部には放射が充満している。炉内の放射はさまざまな周波数と方向をもった光の集まりである。周波数分布については目の代わりに分光器を使って精密に調べることが出来る。従って、炉から出てくる放射のスペクトル分布と炉の温度との関係が判れば、高温炉の温度がスペクトル分布から推定できるはずである。炉の温度と孔から漏れてくる光の色の間にはどのような関係があるか調べることは空洞放射の物理のテーマの一つとなった。

空洞放射の物理の先駆者は電気回路のキルヒホッフの法則で有名なキルヒ

ホッフ (Gustav Robert Kirchhoff, 1824-87年)^{註1} である。キルヒホッフとケルビン卿トムソン (William Thomson, 1824-1907年) は二人ともカルノー論文が刊行された1824年に生まれている。翌1825年にはウィーンワルツで有名なヨハンシュトラウス2世 (Johann Strauss II、1825-1899年) が生まれた。キルヒホッフとヨハンシュトラウス2世とは同時代の人である。同じ時代の科学者にヘルムホルツ (Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, 1821-94年) とクラウジウス (Rudolf Julius Emmanuel Clausius, 1822-88) が居る。

キルヒホッフはハイデルベルク大学で、友人ブンゼン (Robert Wilhelm Bunsen, 1811-1899年) とともに吸発光スペクトルの実験を行い、スペクトル分析の基礎を確立した。このことはブンゼンにとっては新元素セシウム (1860年) とルビジウムの発見 (1861年) へとつながり、キルヒホッフにとってはキルヒホッフの放射法則の発見 (1859-60年) だった。

キルヒホッフは、キルヒホッフの放射法則を発見しただけでなく、思考上の道具立てとして黒体概念を導入し、黒体放射と空洞放射との同等性を指摘

^{註1} キルヒホッフ (G. R. Kirchhoff, 1824-87) は博士論文で電気回路のキルヒホッフの法則を提出した (1846年)。1854年からハイデルベルク大学に勤務し、1875年にベルリン大学へ移籍した。ハイデルベルク大学では友人ブンゼン (R. W. Bunsen, 1811-1899) とともにスペクトルの実験を行ってスペクトル分析の基礎を確立した。このことはブンゼンにとっては新元素セシウム (1860年) とルビジウムの発見 (1861年) へとつながり、キルヒホッフにとってはキルヒホッフの放射法則の発見 (1859-60年) であった。当時西欧に名を轟かせた「ハイデルベルクの三つ星」とはブンゼン、ヘルムホルツ、キルヒホッフを指す。キルヒホッフはスペクトル実験で目を痛めたが、弾性論や音響学の分野でも重要な研究を残した。ヘルムホルツ (H. L. F. von Helmholtz, 1821-94) は1858年からハイデルベルク大学に勤務し、1870年にベルリン大学へ移籍した。2005年にネッカー川に沿う美しい街ハイデルベルクを訪ねた折りに、「ハイデルベルクの三つ星」の痕跡を探してみた。ハイデルベルク大学の古い講堂と化学教室にブンゼンのプレートを見つけたが、ブンゼン以外の痕跡が見つからなかった。「ハイデルベルクの三つ星」のうちでブンゼンだけは1852年からハイデルベルク大学に勤務し続けたためだろうか。

した。このために、黒体と空洞とは異なる概念であるにもかかわらず、黒体放射と空洞放射とは同じ意味で使われることが多い。

キルヒホッフは黒体放射の問題を整理して、キルヒホッフの第一問題と第二問題とに分けた。

3.1.1 キルヒホッフの放射法則

物体と放射が熱平衡状態にある場合には物体の放射率と吸収率とは値が等しい。仮に、放射率と吸収率の値が異なるとすると、一つの温度で動作する第一種永久機関が可能となり、熱力学第一法則に反する。したがって放射率と吸収率とは値が等しい。この法則は、物体と放射が熱平衡状態にある場合を議論したキルヒホッフの1860年論文で報告されたので、キルヒホッフの放射法則と呼ばれている。キルヒホッフの放射法則は熱力学第一法則のあらわれである。

放射率と吸収率とは放射の周波数と物体の材質、形状、温度に依存するが、放射率=吸収率という関係は放射の周波数と物体の材質、形状、温度に依存しない。放射率 (emissibility) を ϵ とすると、 $0 \leq \epsilon \leq 1$ である。

3.1.2 黒体と黒体放射

キルヒホッフは1860年論文で思考上の道具立てとして黒体概念を導入した。黒体とは全ての周波数について $\epsilon = 1$ であるような仮想的物体である。黒体と熱平衡にある放射を黒体放射とよぶ。なお、 $0 < \epsilon < 1$ で ϵ が周波数に依存しないような仮想的物体を灰色体とよぶ。灰色体は放射とエネルギー交換するので、放射と熱平衡になることが可能であり、灰色体の温度は意味がある。さらに、全ての周波数について完全乱反射するような仮想的物体を白体とよぶ。白体では、理想的鏡と同様に、 $\epsilon = 0$ である。白体は放射とエネルギー交換しないので、白体と放射が熱平衡になることはない。同じ事だが白体の温度は無意味な概念である。白体概念はヴィーン (Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien、1864-1928年) の1893年論文で使われた。ヴィーンの1893年論文については後に紹介する。

温度が一様であるような壁から成る空洞を想定し、この空洞を満たしている放射を空洞放射と呼ぶ。空洞放射は壁と熱平衡にあるだろう。黒体あるいは灰色体の壁で作られた空洞を考えると、この空洞は黒体放射で満たされている。黒体も灰色体も現実には存在しないが、空洞の壁の温度が一様なら、充分大きな空洞を満たしている空洞放射は黒体放射と同じだろう。このことを黒体放射と空洞放射の同等性と呼ぶ。すなわち、空洞放射は空洞の壁を構成する物体の材質や形状に依らず温度だけに依存する。キルヒホッフは黒体放射と空洞放射の同等性を証明することで1860年論文を締めくくっている。

空洞の壁に小さな孔を開けて、孔から出てくる放射を観測すると空洞放射についての知見が得られるだろう。壁に開けた小さい孔の影響が無視できるように空洞の体積が充分大きい場合には孔から出てくる放射は黒体放射と同じである。また、大きい空洞の壁に開けられた小さい孔は空洞の外からみれば吸収率1の仮想的物体と区別が付かない。このことも黒体放射と空洞放射の同等性と呼ばれる。

黒体放射と空洞放射の同等性により、黒体放射の温度依存性の実験が進歩した。黒体そのものは仮想的物体であるにもかかわらず、空洞放射は現実に観測できるからである。

黒体と熱平衡状態にある放射すなわち黒体放射のスペクトル密度を U_ω とする (図3.1) と黒体放射のエネルギー密度は

$$U = \int_0^\infty U_\omega d\omega \quad (3.1)$$

である。経験によれば、 U_ω が極大となるような角周波数 ω_{\max} が存在し、 U_ω と ω_{\max} とは黒体の温度のみに依存する。従って黒体放射のエネルギー密度 U は温度のみに依存する。黒体放射のエネルギー密度 U が、空洞の体積に依らず、温度のみに依存することは後の議論で重要である。

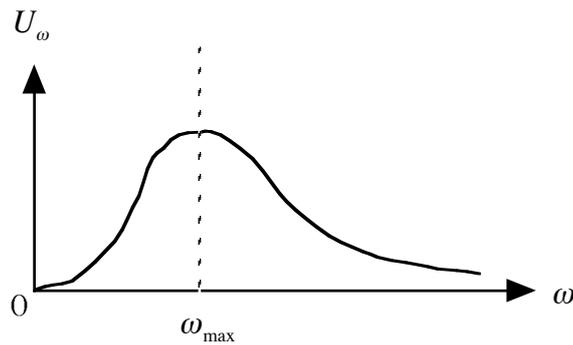


図3.1 黒体放射のスペクトル密度

黒体概念を導入し、黒体放射と空洞放射の同等性に気づいたキルヒホッフは放射の問題を二つに分けた。第一問題は「黒体放射のエネルギー密度 U は温度のどのような関数か?」である。第二問題は「黒体放射のスペクトル密度 U_ω は周波数と温度のどのような関数か?」である。このように問題を整理することにより黒体放射の物理が始まった。古代から火男や陶工は炉に開けた覗き孔を通して観た炉の色から炉の温度を判断していたので、眼を痛めるのは彼らの職業病だった。キルヒホッフはブンゼンと共同のスペクトル実験で目を痛めた19世紀の火男だったとも言える。キルヒホッフの第二問題は火男や陶工が感覚的に知っていたことを吟味して定式化することである。

3.1.3 平衡系の熱力学による議論

キルヒホッフの放射法則が発見された時代（1859-60年）にはまだ状態量としてのエントロピー概念がなかった。クラウジウスにより状態量としてのエントロピー概念が導入されたのは1865年のことである。

状態量としてのエントロピーを導入することで発達した平衡系の熱力学を使って、温度 T 、圧力 p の空洞放射を議論しよう。

空洞放射を議論するには単位体積あたりの示量性状態量を使う。光は電磁波であり、電磁波には質量が無いので単位質量あたりの示量性状態量は無意味だからだ。しかし、光が電磁波であるということが認識されたのもマクス

ウェル (James Clerk Maxwell、1831-79年)^{注2} の電磁気学 (1865年) 以降のことである。

空洞放射のエネルギー密度を U 、エントロピー密度を S として、 $U-S$ 平面内の平衡曲線を想定しよう。そうすると、ギブズの自由エネルギーの密度 G 、ヘルムホルツの自由エネルギーの密度 F 、エンタルピーの密度 H は

$$\begin{cases} G \equiv U - TS + p \\ F \equiv G - p = U - TS \\ H \equiv G + TS = U + p \end{cases} \quad (3.2)$$

である。

空洞放射が体積 V の空洞に閉じこめられている場合を考える。この空洞内の全エネルギーは UV 、全エントロピーは SV である。熱力学第一法則により

$$d(UV) = T d(SV) - p dV$$

である。数学的には

$$d(UV) = U dV + V dU$$

なので

$$(U + p) dV + V dU = T d(SV) \quad (3.3)$$

である。これを使うと以下に述べる重要な事柄が判る。

空洞の体積 V を断熱可逆的に変化させる場合を考える。断熱可逆変化

^{注2} マクスウェル (J. C. Maxwell、1831-79) イギリスの物理学者。ファラデーの電磁気学に数式表現を与えたマクスウェルの電磁理論と、気体分子の衝突を議論して辿り着いたマクスウェルの速度分布で有名。マクスウェルの電磁理論はポインティングにより発展し、マクスウェルの速度分布はボルツマンによる統計力学の出発点となった。1871年ケンブリッジに新設された実験物理学講座の教授として、キャベンディッシュ研究所の計画と整備にあたる。1874年にキャベンディッシュ研究所が公式に開所されてから、キャベンディッシュ (H.Cavendish 1731-1810) の先駆的実験を発掘紹介した。腹部癌のため48才で死去。

$d(SV) = 0$ では、熱力学第一法則の表れ(3.3)から

$$\frac{dU}{U+p} + \frac{dV}{V} = 0 \quad (3.4)$$

である。

一般の変化では

$$d(SV) = S dV + V dS$$

なので、熱力学第一法則の表れ(3.3)から

$$\begin{aligned} dU &= T dS - \frac{U - TS + p}{V} dV \\ &= T dS - \frac{G}{V} dV \end{aligned}$$

となる。空洞放射のエネルギー密度 U は空洞の体積 V に依らないので、平衡曲線上では

$$dU = T dS \quad (3.5)$$

すなわち、

$$G = 0 \quad (3.6)$$

となる。これは空洞放射の著しい特徴の一つである。(3.6)を(3.2)に適用すると

$$\begin{cases} U = TS - p \\ F = -p = U - TS \\ H = TS = U + p \end{cases} \quad (3.7)$$

となる。さらに、 $p > 0$ を考慮すると

$$\begin{aligned} U &< H = TS \\ F &< 0 \end{aligned}$$

である。

空洞放射で満たされた空洞の壁の面から出てくる単位面積あたりのエネルギー流は、空洞放射のエネルギー密度 U が光速 c で移動することのあらわれと

考えると、 Uc 程度だろう。

経験に依れば、空洞の壁に小さい孔をあけると、この孔から放射が空洞の外へ洩れてくる。空洞の壁にあけた小さい孔から放射が出てくることは $U > 0$ を意味する。従って、(3.7)の第1式 $U = TS - p$ によれば $TS > p$ である。更に $p > 0$ を使うと $S > 0$ である。つまり空洞放射では、

$$\begin{cases} U = TS - p > 0 \\ S > 0 \end{cases}$$

である。

空洞放射では、熱力学的議論でエネルギー密度 U とエントロピー密度 S の符号が正に決まった。

空洞放射について熱力学的議論だけから判ることは以上の通りである。キルヒホッフが設定した二つの問題に回答するには、熱力学以外の何かが必要である。

3.2 エネルギー流密度

空洞放射で満たされた空洞の壁に出入りするエネルギー流密度の大きさをエネルギー密度 U と光速 c とで表現しよう。次元解析からエネルギー流密度の大きさは Uc 程度である。真空中では光速 c は温度に依らないので Uc は温度のみの関数である。

まず、エネルギー流密度を大雑把に評価するために空洞の形状を正6面体とし、6面体の3つの直交する稜をそれぞれ x 、 y 、 z 軸とする (図3.2)。空洞放射の等方性を考慮して、エネルギー密度 U を6等分し、それぞれが $\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$ 方向に光速 c で移動すると考えると、空洞の壁に出入りするエネルギー流密度の大きさは $(1/6)Uc$ である。

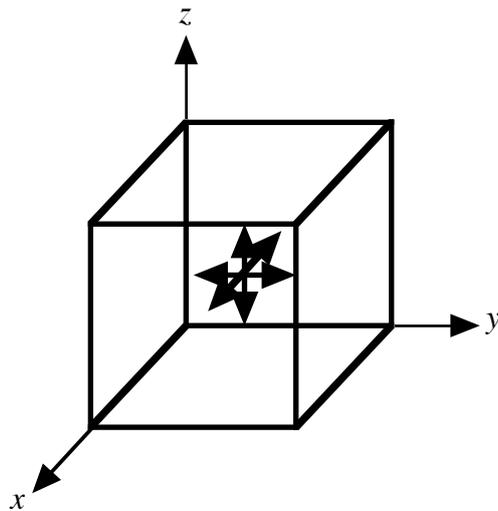


図3.2 正6面体の壁で構成された空洞

実際のエネルギー流密度の大きさは $(1/6) U_c$ よりも大きい。エネルギー流密度の大きさを $(1/6) U_c$ と評価した際には、6面体の壁に垂直に出入りするエネルギー流だけを評価したが、6面体の壁に斜めに出入りするエネルギー流が無視されているからである。

斜めに出入りするエネルギー流を考慮するとエネルギー流密度の大きさは50%大きくなり $(1/4) U_c$ となる。

このことを証明しよう。点Oを中心とする半径 R の半球状の空洞を考える(図3.3)。点Oに入射するエネルギー流は半球状の壁から放出されたエネルギー流である。点Oの壁面に垂直な線をONとし半球面上の位置を天頂角 θ と経度 ϕ とで表す。

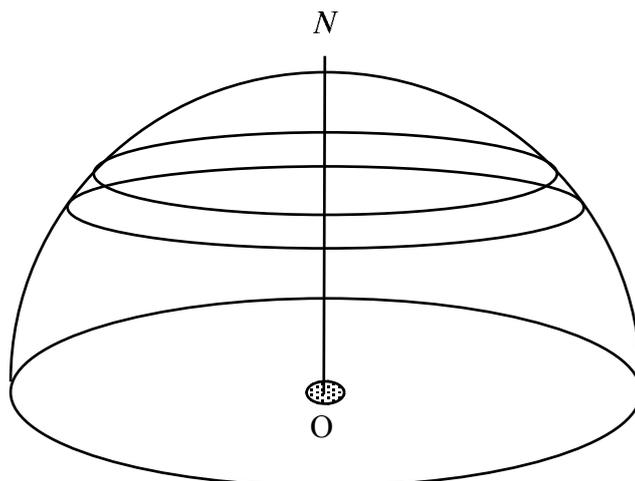


図3.3 点Oを中心とする半径Rの半球面状の壁で構成された空洞

点Oを中心とする単位面積の平面に向かうエネルギー流の大きさを調べよう。半球面上の単位面積を点Oから見た立体角は $1/(4\pi R^2)$ であり、半球面上の帯状区間 $[\theta, \theta + d\theta]$ の面積は $2\pi(R \sin \theta) R d\theta$ なので、この帯状区間を点Oから見た立体角は

$$\frac{2\pi(R \sin \theta) R d\theta}{4\pi R^2} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$$

である。これはRに依らない。点Oを中心とする単位面積の平面に天頂角 θ で入射するエネルギー流は $U c \cos \theta$ である。したがって、半球面上の帯状区間 $[\theta, \theta + d\theta]$ から出て点Oを中心とする単位面積の平面に向かうエネルギー流の大きさは

$$\frac{1}{2} U c \cos \theta \sin \theta d\theta$$

である。これを積分すれば半球面全体から出て出て点Oを中心とする単位面積の平面に向かうエネルギー流の大きさが求まる。定積分

$$\int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{2}$$

に注意して θ で積分すると、 $(1/4) U c$ となる。証明終わり。

放射で満たされた空洞に小さい孔を開けると、孔の単位面積あたり $(1/4) U c$ だけの放射エネルギー流が外部へ放出される。空洞の温度を T に保つには、熱力学第一法則により、孔の単位面積あたり $(1/4) U c$ だけのエネルギー流を空洞の壁に供給し続けなければならない。

同じ事だが、黒体でできた平面の単位面積あたりから放出されるエネルギー流の大きさは $(1/4) U c$ である。

3.3 シュテファンの法則

黒体放射と空洞放射との同等性により、空洞に開けた小さい孔から出てくるエネルギー流 $(1/4) U c$ を調べれば、 U についての知見が得られる筈だ。シュテファン (Joseph Stefan, 1835-93年)^{※3} は空洞放射に関する次の3つの測定結果を検討した：

- 1 デュロン (Pierre Louis Dulong, 1785-1838年) と プティ (Alexis Thérèse Petit, 1791-1820年) による1817年の独立な測定結果
- 2 F. Provostaye と P. Desains による1846年の測定結果
- 3 ティンダル (John Tyndall, 1820-1893年) による1864年の測定結果

検討の結果、「黒体放射のエネルギーは温度の4乗に比例する」という経験則に到達した (1879年)。この経験則がシュテファンの法則である。シュテファンの法則によれば、0Kの極限では U が0になる。この法則を使って太陽表面温度を約6000Kと推定したのもシュテファンである。シュテファンの

^{※3} シュテファン (J. Stefan, 1835-93年) オーストリアの物理学者。シュテファンの法則で有名だが気体の熱伝導に関わる実験も行っている。マクスウェルの電磁気学を大陸に紹介し発展させたことで、ヘルムホルツとともに、高く評価されている。音響学ではヴィーンでの楽音ピッチ国際会議議長を務めて、基準楽音 a^1 の周波数を435Hzとすることの普及に貢献した。なお、現代の基準楽音 a^1 は、435Hzではなくて、440Hzである。更に現代の演奏では443Hzも使われている。基準楽音は時代とともに少しずつ高くなる傾向がみてとれる。

法則の数式表現は

$$U = a T^4 \quad (3.8)$$

である。ここで比例定数 a は実験で決めるべき普遍定数である。シュテファンの法則はキルヒホッフの第一問題「空洞放射のエネルギー密度 U は温度のどのような関数か？」に対する答えである。

シュテファンの法則を使うとエントロピー密度 S の温度依存性が判る。まず

$$dU = T dS \quad (3.5)$$

によれば

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dT}$$

である。これにシュテファンの法則(3.8)を使うと

$$\frac{dS}{dT} = 4 a T^2$$

となる。これを積分すると

$$S = S(0) + \frac{4a}{3} T^3$$

となる。ここで、積分定数 $S(0)$ は零度の極限でのエントロピー密度である。 $S(0)$ の値はシュテファンの法則だけでは決まらない。

また、圧力 p の温度依存性は

$$\begin{aligned} p &= T S - U \\ &= S(0) T + \frac{1}{3} a T^4 \end{aligned}$$

である。圧力 p を温度の関数として測定すれば $S(0)$ と a の値が決まる。しかし、黒体放射の圧力は低いので測定が難しい。

最後に a を消去すると

$$\begin{cases} S = S(0) + \frac{4}{3} \frac{U}{T} \\ p = S(0) T + \frac{1}{3} U \end{cases} \quad (3.9)$$

である。これもシュテファンの法則(3.8)からの帰結である。

3.4 ボルツマンによる解釈

シュテファンの法則は熱力学的議論だけでは導くことができない。シュテファンの法則を導出するには熱力学と電磁気学とが必要であることを看破したのはシュテファンの弟子ボルツマン (Ludwig Eduard Boltzmann、1844-1906年)^{注4} である。ボルツマンの1884年論文「電磁的な光の理論から熱放射の温度依存性に関するシュテファンの法則を導出すること」はタイトルは長い論文そのものは簡潔で短い。簡単に紹介しよう。

空洞放射の圧力 p に着目したボルツマンの1884年論文は、1873年に出版されたマクスウェルの電磁気学の本から、「面に垂直に入射する電磁波がその面で完全に吸収される時、その面が受ける電磁圧力 p_{em} は電磁波のエネルギー密度 U_{em} に等しいに相違ない」との結論を引用する事から始まる。電磁波を完全に吸収する面を考えているので黒体からなる面を考えていることになる。

このマクスウェルの推論は必ずしも明快ではないので、同じ1884年に導入された電磁場のエネルギー流密度や運動量密度を使って、マクスウェルの結論を証明しよう。マクスウェルの電磁気学を更に発展させたポインティン

^{注4} ボルツマン (L. E. Boltzmann、1844-1906年) オーストリアの物理学者。統計力学の基礎であるボルツマンの原理 (1877年) で有名だが、量子力学が確立されるまでボルツマンの原理は本質的には受け容れられなかった。なお、ボルツマンの原理という呼称はアインシュタイン (Albert Einstein、1879-1955) が光電効果の論文 (1905年) 中で使ったものであり、ボルツマンが導入してから28年後に呼称が決まったことになる。有名なシュテファン・ボルツマンの法則はシュテファンの法則を証明しただけでなく、黒体放射のエントロピーは零度の極限で零であることをも意味するので、熱力学第三法則との関わりも重要である。1906年に自殺。

グ (John Henry Poynting, 1852-1914年)^{註5}によれば、電磁場は、エネルギー密度 $(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B})/2$ だけでなく、エネルギー流密度 $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ と運動量密度 $\mathbf{D} \times \mathbf{B} = (\mathbf{E} \times \mathbf{H})/c^2$ と運動量流密度とを伴う。ここで c は光速である。エネルギー流密度 $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$ はポインティングベクトルと呼ばれることが多い。電磁波では、電磁場が振動するので、時間平均する必要がある。時間平均を $\langle \quad \rangle_t$ で表すと。電磁波のエネルギー密度は $U_{em} = \langle \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{B} \rangle_t / 2$ であり、電磁波のエネルギー流密度は $\langle \mathbf{E} \times \mathbf{H} \rangle_t = U_{em} \mathbf{c}$ である。ここで \mathbf{c} は大きさが光速 c に等しく、電磁波の進行方向が $c\mathbf{c}$ であるようなベクトルである。電磁波の運動量密度は $\langle \mathbf{D} \times \mathbf{B} \rangle_t = U_{em} \mathbf{c} / c^2$ なので、電磁波の運動量流密度は $c U_{em} \mathbf{c} / c^2 = U_{em}$ である。従って、黒体壁が電磁波を吸収すると U_{em} だけの圧力を感じる。つまり、マクスウェルの結論は正しい。

次に、ボルツマンは空洞の壁に作用する電磁圧力は

$$p_{em} = \frac{1}{3} U_{em} \quad (3.10)$$

であることを導く。黒体からなる壁で構成された空洞内には空洞放射が存在するが、空洞放射は様々な方向に進む電磁波の集まりなので、空間の次元3を考慮して、空洞の壁に作用する電磁圧力は(3.10)であろう。しかし、壁からの放射による反作用や壁に斜めに入射する電磁波を考慮した場合に(3.10)が正しいかどうか疑問である。ボルツマンは(3.10)が正しいことを手短かに証明している。以下にボルツマンによる証明をより詳細に述べよう。

図3.3の点Oを中心とする単位面積に流れ込む運動量流の垂直成分の大きさを調べよう。この平面に天頂角 θ で入射する運動量流は $U_{em} \cos \theta$ なので、その垂直成分の大きさは $U_{em} \cos^2 \theta$ である。したがって、半球面上の帯状区間 $[\theta, \theta + d\theta]$ から出て点Oを中心とする単位面積の平面に流れ込む運動量

^{註5} ポインティング (J. H. Poynting, 1852-1914) イギリスの物理学者。キャベンディッシュ研究所で電磁気学をマクスウェルに学ぶ。1880年にバーミンガムのマーソンカレッジ (後のバーミンガム大学) に移籍。ポインティングベクトルの導入は電磁場に伴うエネルギー流、運動量、運動量流を認めることであり、電磁気学の力学化を意味する点で画期的である。

流の垂直成分の大きさは

$$\frac{1}{2} U_{em} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta$$

である。定積分

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} (\cos \theta)^2 \sin \theta d\theta = -\frac{1}{3} (\cos \theta)^3 \Big|_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{3}$$

に注意すると、半球面上の各点から出発して点Oを中心とする単位面積の平面に向かう全運動量流の垂直成分の大きさは、

$$\frac{1}{2} \frac{1}{3} U_{em}$$

となる。点Oを中心とする単位面積の平面から半球状の空洞壁に向かう運動量流の反作用についても同様なので、点Oを中心とする単位面積の平面が受ける電磁圧力 p_{em} は $\frac{1}{3} U_{em}$ に等しい。こうして(3.10)が証明された。

真空中の空洞放射では、 U は U_{em} に等しく、 p は p_{em} に等しい。従って、(3.10)によれば、

$$p = \frac{1}{3} U \tag{3.11}$$

である。これは電磁気学からの結果である。

空洞放射に対する熱力学的議論によれば、エンタルピー密度は、(3.7)の第3式

$$H = TS = U + p \tag{3.12}$$

である。なお1884年にはエンタルピーという言葉が無いので、 $TS = U + p$ を議論したと言うべきである。

(3.11)と(3.12)とから圧力 p を消去すると、空洞放射のエントロピー密度は

$$S = \frac{4}{3} \frac{U}{T} \tag{3.13}$$

となる。

次に、エントロピー密度の温度依存性を調べよう。(3.13)を微分すると

$$\frac{4}{3} dU = S dT + T dS$$

となるが、

$$dU = T dS \quad (3.5)$$

を考慮すると

$$\frac{1}{3} T dS = S dT$$

あるいは

$$\frac{dS}{S} = 3 \frac{dT}{T}$$

となる。これを積分すると

$$S \propto T^3$$

となる。再度(3.13)を使うと

$$U \propto T^4$$

となり、シュテファンの法則(3.8)が証明された。

最後に、(3.11)や(3.13)を(3.9)と比べると、黒体放射では

$$\begin{cases} S(0) = 0 \\ U(0) = 0 \end{cases}$$

である。

後にゼーマン効果の発見者ローレンツ (Hendrik Antoon Lorentz、1853-1928年) はこのボルツマンの仕事を「理論物理学の真珠」と讃えている。ボルツマンの功績を讃えてシュテファンの法則はシュテファン・ボルツマンの法則とも呼ばれているが、熱力学と電磁気学とから導出できるのでシュテファン・ボルツマンの定理と呼ぶべきだろう。また、シュテファンの

法則では定まらなかった $S(0)$ の値が零であることを示した点でもボルツマンの議論は優れている。

ボルツマンの議論によれば、空洞放射のエネルギー密度 U だけでなく、エントロピー密度 S と圧力 p も零度の極限で零になる。エントロピー密度 S が零度の極限で零になることは、後の熱力学第三法則との関わりで重要である。熱力学第三法則については第7章で述べる。

ボルツマンが駆使した平衡系の熱力学と電磁気学とは1884年当時の最新の現象論である。平衡系の熱力学は1873年から1878年の間にギブズ (Josiah Willard Gibbs, 1839-1903年) によりほぼ完成されたが、1884年はヘルムホルツの自由エネルギーが導入された1882年のわずか2年後であり、未だエンタルピーは導入されていない。このような時期に平衡系の熱力学を駆使したボルツマンはすばらしい。黒体放射の問題を電磁気学を使って議論したのはボルツマンが最初だろう。マクスウェルの電磁理論が発表されたのは1865年のことだが、これが直ちに受け入れられたのではない。英国ではヘビサイド (Oliver Heaviside, 1850-1925年) の努力が後のケルビン郷トムソンに容認されなかった。電磁圧力 p_{em} をきちんと議論するには電磁運動量流という概念を必要とする。電磁運動量流がまともに議論できるようになったのはマクスウェルの弟子、ポインティングがポインティングベクトルを導入した1884年以降のことである。マクスウェルの電磁気学が広く受け入れられるようになったのは、電磁波についてのヘルツ (Heinrich Rudolf Hertz, 1857-94) の実験 (1886-88年) 後のことであり、ボルツマンの先見の明はすばらしい。ボルツマンは1890年代にマクスウェルの電磁気学に関する著作を公刊してヨーロッパ大陸にマクスウェルの電磁気学を広めるのに寄与した。

後にシュテファン・ボルツマン定数と呼ばれるようになった正の普遍定数 σ を使って表現すると、シュテファンの法則は「温度 T の黒体からなる平面の単位面積から放出されるエネルギー流は σT^4 である」となる。式で書けば

$$\frac{1}{4} U c = \sigma T^4$$

である。従って

$$U = \frac{4\sigma}{c} T^4 \quad (3.14)$$

である。シュテファンの法則(3.8)と比較すると、普遍定数 a とシュテファン・ボルツマン定数 σ との関係は

$$a = \frac{4\sigma}{c}$$

である。(3.14)を(3.13)に代入すると、

$$S = \frac{4}{3} \frac{4\sigma}{c} T^3 \quad (3.15)$$

となる。

シュテファン・ボルツマン定数 σ や光速 c の値は実験で決めるしかない。現代では次の値が採用されている。

$$\begin{aligned} c &= 2.997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \\ \sigma &= 5.6697 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \end{aligned}$$

従って、 U や S の温度依存性に現れる普遍定数 $a = 4\sigma/c$ の値は

$$a = 7.5648 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$$

である。これを使うと空洞放射の圧力が小さい事が判る。例えば $T = 10,000 \text{ K}$ でも $p = (1/3) b T^4 \approx 2.5 \text{ Pa}$ であり、大気圧約100 k Paよりもかなり小さい。

3.5 黒体放射の平衡曲線 $S(U)$

(3.14)と(3.15)から、 T を消去すると、 U と S との関係が決まる：

$$S = \frac{4}{3} \left(\frac{4\sigma}{c} \right)^{\frac{1}{4}} U^{\frac{3}{4}}$$

これで黒体放射に対する平衡曲線の形が決まった。図3.4に概形を示す。

黒体放射のヘルムホルツの自由エネルギーやエントルピーの $U-S$ 空間での幾何学的意味も明解になる。黒体放射の平衡曲線 $S(U)$ 上の任意の1点 (U_0, S_0) に対応する温度を T_0 とすると、点 (U_0, S_0) での接線の傾きは $1/T_0$ なので、原点は0Kの極限に対応する。接線の U 切片は(3.7)の第2式により、 $F_0 = -p_0$ である。ここで F_0 と p_0 とは点 (U_0, S_0) に対応するヘルムホルツの自由エネルギーの密度と圧力である。 $p_0 = (1/3)U_0$ だから、 $F_0 = -(1/3)U_0$ である。点 (U_0, S_0) に対応するエントルピーを H_0 とすると(3.7)の第3式により、 $H_0 = T_0 S_0 = U_0 + p_0$ である。

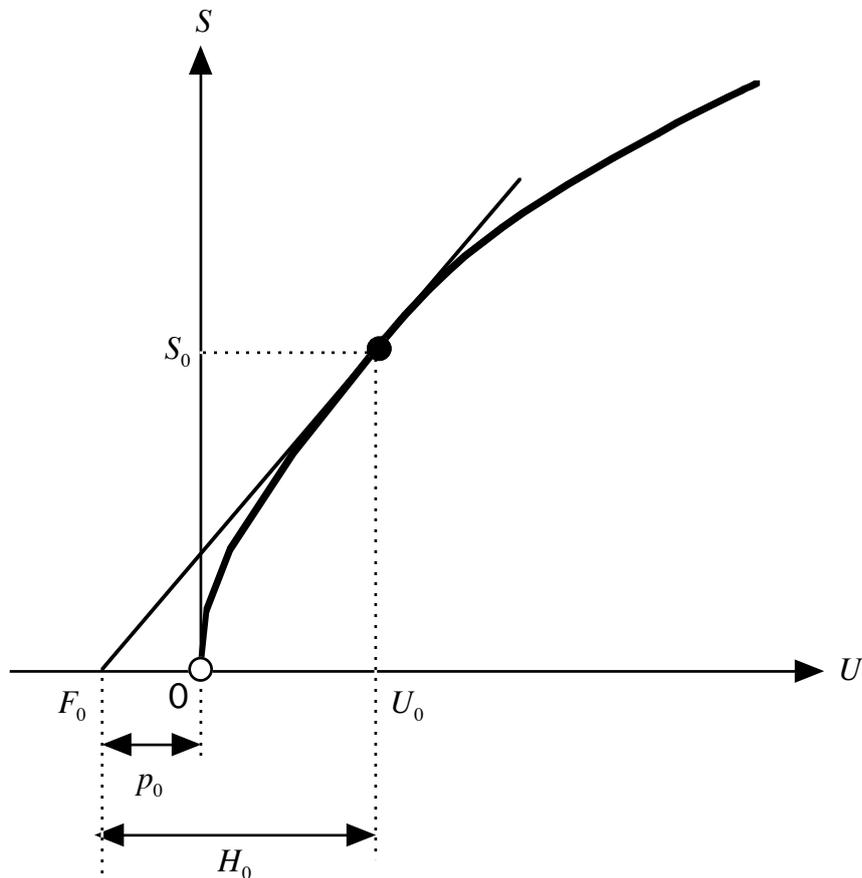


図3.4 黒体放射の平衡曲線 $S(U)$ と、 p 、 F 、 H の関係

3.6 ヴェーバーの指摘

黒体放射に関わるシュテファンの法則（1879年）がシュテファン・ボルツマンの法則（1884年）として受け容れられると、キルヒホッフの第一問題が解決したので、キルヒホッフの第二問題「スペクトル密度 U_ω は温度と周波数のどのような関数か」が注目されるようになった。

キルヒホッフの第二問題に対するヒントがあった。物体を熱すると、赤くなり、更に温度を上げると青白くなるという経験事実であり、陶工や溶鉄を扱っていた職人なら誰でも知っている。このことは、図3.1に示したように温度 T の黒体放射のスペクトル密度 U_ω が最大となる周波数 ω_{\max} が存在するだけでなく、 ω_{\max} が温度 T の増加関数であることをも意味する。

高温物体が放射する光のスペクトル分布を実験的に調べていたヴェーバー（H. F. Weber、1843-1912年）^{注6}は「 ω_{\max}/T は温度に依らず一定である」ことを指摘した（1888年）。このことをヴェーバーの指摘と呼ぶことにする。ヴェーバーの指摘はパッシェン（F. Paschen、1865-1947）により高い実験精度で確認された（1895年）。なお、このヴェーバーは磁場の単位に名を残したW. E. ヴェーバー(1804-1891年)とは別人である。

ヴェーバーの指摘はキルヒホッフの第二問題に対する実験的ヒントである。ヴェーバーの指摘が現れた1888年はキルヒホッフが他界した翌年なので、キルヒホッフは第二問題に対するヒントさえ知らずに他界したことになる。

ヴェーバーが後にチューリッヒにあるETHで物理を教えた学生の一人がアインシュタイン（Albert Einstein、1879-1955年）である。黒体放射のスペクトル密度をテーマとした冬の講義（1898-99年）をアインシュタインが履

^{注6} ヴェーバー（Heinrich. F. Weber、1843-1912） ドイツの物理学者。ヘルムホルツ（H.L.F. von Helmholtz、1821-1894）を尊敬し続け。光学、エレクトロニクス、熱力学の分野で精密測定を行った。光学ではツァイス、アッベとともに光学機器の進歩に貢献した。エレクトロニクスではインダクタンスや電気伝導度の絶対測定とホイートストン・ブリッジの理論的解析に貢献し、熱力学では各種物質の熱伝導度と比熱測定を行った。アインシュタインの物理教師として、アインシュタイン論文集の解説に詳細に記されている。

修している。

3.7 ヴィーンによる解釈

ヴェーバーの指摘（1888年）を明確に説明した（1893年）のはヴィーン（Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien、1864-1928年）^{注7}である。ヴィーンによる解釈が出現した1893年は長岡半太郎がドイツに留学した年である。

キルヒホッフの第二問題に挑戦したヴィーンは、1893年論文で、空洞放射の断熱可逆変化について思考実験を行った。ヴィーンの思考実験によれば、「黒体放射のスペクトル密度 U_ω の温度依存性は角周波数 ω と温度 T の比 ω/T の関数である」。ヴィーンの議論は非常に巧みである。熱力学第一法則と電磁気学とを使った議論とドップラー効果（1842年）による議論とを行い、二つの議論の結果を総合して、この結論を導いた。

ドップラー効果は波に関わりのある効果である。ドップラー（Johann Christian Doppler、1803-53年）は二重星を議論して1842年に光源が運動すると静止している観測者には周波数が異なるように観測される筈だと主張した。これがドップラー効果の始まりとされる。音も波なので、音についてのドップラー効果があるはずだ。ボイス・バローは蒸気機関車に乗せたトランペットの音を音楽家に聞かせて音についてのドップラー効果を確認した（1845年）。現代では救急車のサイレンなどで周知の身近な現象である。

ドップラーは1848年に星からの光のスペクトルを調べて星の運動を調べることを提案した。ドップラーの提案はドップラーが他界してから成果を挙

^{注7} ヴィーン（Wilhelm. K. W. Wien、1864-1928）ドイツの物理学者。ヘルムホルツの弟子。黒体放射の理論実験両面からの研究を行った。高温測定のために熱電対を1430°Cまで較正（1892）する事から始めて、ヴィーンの変位則を導出し（1893）。さらにヴィーンの放射式の提唱を行った（1896）。この仕事で1911年度ノーベル物理学賞を受賞。その後X線、陰極線、陽極線などの測定・解析を行った。第1次世界大戦後のドイツの物理学と工学の復興に尽力した。

げた。1868年にシリウスの赤方偏移によりシリウスが40km/sで遠ざかっていることが判明し、1912年にはアンドロメダ星雲が太陽系に近づいていることが発見された。アンドロメダ星雲のような例外を別にすると、ハッブル (Edwin Powell Hubble、1889-1953年) が銀河の速度と地球からの距離の関係 (ハッブルの法則) を発見し、銀河の赤方偏移により銀河までの距離を推定することが可能となった。

ヴィーンは、1893年論文で、白体概念を導入した。白体は放射を吸収・放出することなく、完全に乱反射する仮想的物体である。白体は放射を吸収・放出することがないので白体と放射とは熱平衡になることがない。別の言い方をすれば白体の温度は無意味である。

ヴィーンが思考実験に用いた装置を図3.5に示す。この装置は白体からなるシリンダーであり、A、Bは白体からなる弁付き可動ピストンである。シリンダーの底面と天井とは単位面積の黒体であり、底面の温度は T_C 、天井の温度は $T_H > T_C$ とする。

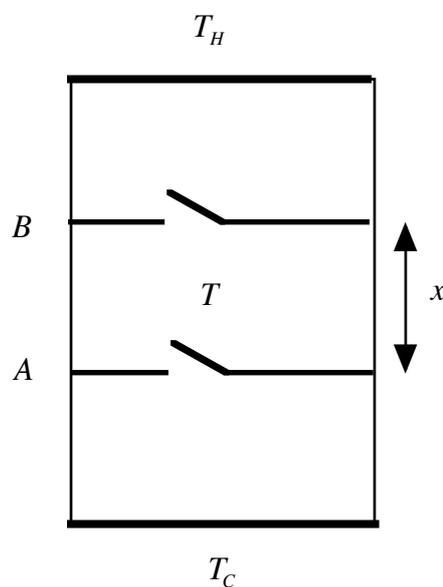


図3.5 ヴィーンが思考実験に用いた装置

はじめにピストンAの弁は閉じているが、ピストンBの弁は開いているとする。Aより上の空間の放射の温度は T_H に等しく、Aより下の空間の放射の

温度は T_c に等しい。このためにピストンAを境として圧力も異なる。ピストンAが動かないように固定する。

次にピストンBの弁を閉じる。何も変化しない。

次に、二つの弁を閉じたまま、二つの可動ピストンの間の距離 x を断熱可逆的に変えて（断熱膨張）、ピストンAとBとの間の空間の放射の温度を T_c にする。 $T = T_c$ の状態ではピストンBを境として放射の温度が異なる。Bより上の空間の放射の温度は T_H に等しく、Bより下の空間の放射の温度は T_c に等しい。

二つの可動ピストンAとBとの間の空間の放射の温度 T は可動ピストンの間の距離 x を断熱可逆的に変えることで自由に変化できるだろう。このような思考実験が不可能だとすると第二種永久機関が可能となる。従って、この思考実験は可能である。熱力学第二法則の実に巧みな使い方である。ヴィーンが行った思考実験は、この意味で、熱力学第二法則に基づくものである。

ピストンAとBとの間の空間の放射エネルギー Ux の断熱可逆変化を二つの方法で議論しよう。

第一の方法（熱力学第一法則と電磁気学）

熱力学第一法則と電磁気学とを使って放射の温度の断熱可逆変化を議論すると

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^3 \frac{x}{x_0} = 1 \quad (3.16)$$

となる。ここで、 T_0 は可動ピストンの間の距離が x_0 の場合の温度である。このことを証明しよう。

断熱可逆変化では(3.4)なので

$$\frac{dU}{U+p} + \frac{dx}{x} = 0$$

である。これに電磁気学の結果

$$p = \frac{1}{3} U \quad (3.11)$$

を使うと、空洞放射では

$$\frac{3}{4} \frac{dU}{U} + \frac{dx}{x} = 0$$

となる。これを積分すると

$$\left(\frac{U}{U_0}\right)^{\frac{3}{4}} \frac{x}{x_0} = 1$$

となる。ここで、 U_0 は可動ピストンの間の距離が x_0 の場合のエネルギー密度である。最後に、シュテファンの法則 $U \propto T^4$ を使うと、(3.16)となる。証明終わり。

同じ事だが、もっと簡単に証明することができる。断熱可逆変化なので

$$d(Sx) = 0$$

である。ボルツマンの議論で示されたように、

$$S \propto T^3$$

なので、この断熱可逆変化では

$$d(T^3 x) = 0$$

である。これを積分すると(3.16)となる。証明終わり。

いずれの証明方法も本質的に同じである。

第二の方法（ドップラー効果）

二つのピストンは白体だから、入射電磁波を吸収することなく、完全に乱反射する。3次元空間の電磁場の等方性から、電磁波の1/3は垂直に出入りし、残り2/3は可動ピストンに無関係と考える。可動ピストンの運動により、ドップラー効果を呈するのは可動ピストンに垂直に出入りする電磁波だけである。このために、可動ピストンAが静止している状態でのスペクトル密度を $U(\omega) \equiv U_\omega$ とすると、可動ピストンAが Δx だけ移動した後のスペクトル密度は

$$\frac{2}{3} U(\omega) + \frac{1}{3} U(\omega + \Omega)$$

となる。ここで、 Ω は可動ピストンに垂直に出入りする電磁波のドップラーシフトを表す。 Ω が ω に比べて小さい場合のスペクトル密度は良い近似で

$$U\left(\omega + \frac{1}{3} \Omega\right)$$

となる。なぜなら、 Ω は ω に比べて小さいので、 Ω について1次までの近似で

$$U(\omega + \Omega) \cong U(\omega) + \frac{\partial U(\omega)}{\partial \omega} \Omega$$

となることを使うと、

$$\frac{2}{3} U(\omega) + \frac{1}{3} U(\omega + \Omega) \cong U(\omega) + \frac{1}{3} \frac{\partial U(\omega)}{\partial \omega} \Omega \cong U\left(\omega + \frac{1}{3} \Omega\right)$$

だからである。こういうわけで、可動ピストンAが Δx だけ移動したことによるスペクトル密度でのドップラーシフトは

$$\Delta\omega = \frac{1}{3} \Omega \tag{3.17}$$

である。

Δx と Ω との関係を調べよう。簡単のために、距離 x を断熱可逆的に変化させる際には、ピストンBを固定してピストンAだけを動かすとする。可動ピストンAが速度 $u \equiv dx/dt$ で運動するとドップラー効果により、周波数（波長）が変わる。ヴィーンの議論に使われたドップラー効果は古典的なものであって相対論的なものではないので、ヴィーンの議論は、可動ピストンAの速度が光速に比べて充分小さい場合に正しい。

可動ピストンAに垂直入射する周波数 ω の電磁波は、速度 u で運動する可動ピストンAから見ると周波数

$$\frac{c}{c+u} \omega = \frac{1}{1+\frac{u}{c}} \omega \cong \left(1 - \frac{u}{c}\right) \omega$$

の電磁波に見える。この電磁波が速度 u で運動する可動ピストンAで垂直に

反射すると、反射波の角周波数は、静止座標系で見ると、

$$\left(1 - \frac{u}{c}\right)^2 \omega \cong \left(1 - \frac{2u}{c}\right) \omega$$

となる。可動ピストンAの速度 u は光速 c に比べて非常に小さいので、反射後の角周波数は $(1 - 2u/c) \omega$ として差し支えない。同じ事だが、速度 u で運動する可動ピストンAで反射した光は、静止座標系では速度 $2u$ で遠ざかる光源から出た光のように見える。このために、ドップラー効果で $(1 - 2u/c) \omega$ となる。

周波数 ω の電磁波が2つのピストンAB間を1往復するとその周波数が $(1 - 2u/c)$ 倍になるので、 n 回往復した後の周波数は

$$\omega_n = \left(1 - \frac{2u}{c}\right)^n \omega$$

である。 n 回往復する間にピストンが動いた距離は

$$\Delta x = u \frac{2nx}{c}$$

だから、往復回数 n をピストンの移動距離 Δx で表現すると

$$n = \frac{c}{2u} \frac{\Delta x}{x}$$

である。従って

$$\frac{\omega_n}{\omega} = \left(1 - \frac{2u}{c}\right)^{\frac{c}{2u} \frac{\Delta x}{x}} = \left[\left(1 - \frac{2u}{c}\right)^{-\frac{c}{2u}}\right]^{-\frac{\Delta x}{x}} \cong \exp\left(-\frac{\Delta x}{x}\right)$$

となる。最後の近似では数学公式

$$\lim_{y \rightarrow 0} (1 + y)^{\frac{1}{y}} = e$$

を使った。可動ピストンAの速度 u が光速 c に比べて十分遅いからである。

従って、周波数の変化 $\Omega \equiv \omega_n - \omega$ を可動ピストンAの移動量 Δx で表現すると

$$\frac{\Omega}{\omega} \equiv \frac{\omega_n - \omega}{\omega} \cong \exp\left(-\frac{\Delta x}{x}\right) - 1$$

となる。従って、可動ピストンAの移動量 Δx が小さいなら

$$\frac{\Omega}{\omega} \cong -\frac{\Delta x}{x} \quad (3.18)$$

である。これが、 Ω と Δx との関係である。

スペクトル密度でのドップラーシフト $\Delta\omega$ と可動ピストンAの移動量 Δx との関係は、(3.17)と(3.18)とから Ω を消去して

$$3 \frac{\Delta\omega}{\omega} = -\frac{\Delta x}{x}$$

となる。無限小変化に対しては

$$3 \frac{d\omega}{\omega} + \frac{dx}{x} = 0$$

なので、これを積分すると、ピストンAが動くために、垂直入射する電磁波にはドップラー効果が生じて、静止座標系では

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^3 \frac{x}{x_0} = 1 \quad (3.19)$$

となる。 ω_0 は x が x_0 に等しいときに着目した周波数である。(3.19)がドップラー効果を使った議論からの結論である。

最後に第一の方法（熱力学第一法則と電磁気学）の結論(3.16)と第二の方法（ドップラー効果）からの結論(3.19)とを比較すると

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{T}{T_0}$$

あるいは

$$\frac{\omega}{T} = \frac{\omega_0}{T_0} \quad (3.20)$$

となる。すなわち温度 T_0 の時に着目した角周波数 ω_0 は温度 T では ω になっているが ω/T の値は不変である。言い換えると、黒体放射のスペクトル密度 U_ω

の温度依存性は ω/T の関数である。より具体的にはスペクトル密度 U_ω は周波数 ω だけの関数 $h(\omega)$ と ω/T だけの関数 $f(\omega/T)$ の積である：

$$U_\omega = h(\omega) f\left(\frac{\omega}{T}\right) \quad (3.21)$$

このことは**ヴィーンの変位則**と呼ばれている。関数 $f(\omega/T)$ の具体的な形が判らなくても、 $f(\omega/T)$ が最大になるような角周波数を ω_{\max} とすると ω_{\max}/T は一定である。つまり ω_{\max} は温度に比例する。このことはヴェーバーの指摘(1888年)そのものである。

このようにしてヴェーバーの指摘(1888年)という経験則が5年後の1893年にヴィーンにより明確に説明された。このことは、シュテファンの法則(1879年)という経験則が5年後の1884年にボルツマンにより明確に説明されたこと、とよく似ている。シュテファンの法則は後にシュテファン・ボルツマンの法則と呼ばれるようになったが、ヴェーバーの指摘は忘れ去られて、ヴィーンの変位則という呼称が残った。せめて、ヴェーバー・ヴィーンの変位則と呼ぶべきだが、習慣に従い本書でもヴィーンの変位則と呼ぶことにする。また、ヴィーンの変位則は熱力学と電磁気学とドップラー効果とから導出されるのでヴィーンの変位定理と呼ぶべきだが、ヴィーンの変位則という通称に従うことにする。

ヴィーンの変位則(3.21)に再度シュテファン・ボルツマンの法則を使うと

$$h(\omega) \propto \omega^3 \quad (3.22)$$

となるので、関係

$$U_\omega \propto \omega^3 f\left(\frac{\omega}{T}\right)$$

もヴィーンの変位則と呼ばれる。(3.22)を証明しよう。まず

$$U = \int_0^\infty U_\omega d\omega = \int_0^\infty h(\omega) f\left(\frac{\omega}{T}\right) d\omega$$

である。ここで $\omega = Ty$ と置くと

$$\int_0^{\infty} h(\omega) f\left(\frac{\omega}{T}\right) d\omega = \int_0^{\infty} h(Ty) f(y) T dy$$

となる。この積分が有限なので、シュテファン・ボルツマンの法則と比較すると

$$h(Ty) \propto T^3$$

となる。ここでヴィーンの変位則を使うと(3.22)が得られる。

ヴィーンの変位則に現れた $f(\omega/T)$ は後に放射式と呼ばれる。キルヒホッフが残した第二の問題「 U_{ω} は温度と周波数のどのような関数か？」に対する回答の一部分がヴィーンの変位則（1893年）である。 U_{ω} のより具体的な関数形を捜す仕事「放射式 $f(\omega/T)$ は ω/T のどのような関数か？」が残された。キルヒホッフの第二問題に対する完全な回答は、キルヒホッフとヘルムホルツから物理学を学んだプランク（Max Planck、1858-1947年）により、1900年に与えられたので、プランクの放射式と呼ばれている。プランクの放射式については章を改めて議論する。

なお、キルヒホッフ（G. R. Kirchhoff、1824-87）、シュテファン（J. Stefan、1835-93）、ボルツマン（L. E. Boltzmann、1844-1906）、ヴェーバー（H. F. Weber、1843-1912）、ヴィーン（W. K. W. Wien、1864-1928）は全てドイツ語圏の人々である。19世紀末にはヨーロッパの科学の中心がドイツ語圏にあったことを示している。

3.8 まとめ

キルヒホッフにより黒体放射の研究が始まり、熱力学第一法則を使ってキルヒホッフの放射法則が発見された（1860年）。キルヒホッフの法則を使うと黒体放射ではギブズの自由エネルギーの密度 G は常に0であり、エネルギー密度 U とエントロピー密度 S の符号が正になる。キルヒホッフは、黒体概念を導入し、黒体放射と空洞放射との同一性を保証した。黒体放射を研究するためには空洞放射を調べればよい。このために黒体放射に関わる実験が進

歩した。

キルヒホッフにより空洞放射の問題が次の2つに整理された：

第一問題：空洞放射のエネルギー U は温度のどのような関数か？

第二問題：スペクトル密度 U_ω は周波数と温度のどのような関数か？

キルヒホッフの第一問題に対する回答はシュテファンの法則

$$U = a T^4 \quad (3.8)$$

という経験則（1879年）により与えられた。ここで普遍定数 a の値は実験で決めるしかない。

空洞放射の圧力に着目したボルツマンはシュテファンの法則を電磁気学と熱力学とから導いた（1884年）ので、シュテファンの法則(3.8)はシュテファン・ボルツマンの法則と呼ばれている。特に、

$$p = \frac{1}{3} U \quad (3.11)$$

は電磁気学からの結論であり、これを使って熱力学的議論を行うと、シュテファンの法則(3.8)が得られる。

ボルツマンの議論を使うと空洞放射の平衡曲線が決まる。とくに黒体放射のエントロピー密度 S は、正であり、零度の極限で零である。

キルヒホッフの第二問題に対する回答の一部分はヴェーバーの指摘（1888年）という経験則により与えられ、ヴェーバーの指摘を熱力学と電磁気学とドップラー効果とを使った思考実験により明確に説明した（1893年）のがヴィーンである。ヴェーバーの指摘はヴィーンの変位則と呼ばれるようになったが、ヴィーンの変位則はキルヒホッフの第二問題に対する回答の一部分にすぎない。放射式 $f(\omega/T)$ の具体的関数形が未だ判らないからである。