

Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum

7. О ЗАКОНЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ В НОРМАЛЬНОМ СПЕКТРЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

Макс Планк

Max Planck, Ann. Phys., 4, 553—563 (1901)

[В другой форме доложено на заседании Немецкого физического общества 19 октября и 14 декабря 1900 г., Verhandlungen, 2, 202, 237. (1900).]

Введение

Новейшие спектральные измерения О. Луммера и Э. Прингсхайма [1], а еще более убедительно измерения Г. Рубенса и Ф. Курльбаума [2], подтвердившие одновременно результат, полученный ранее Г. Бекманом [3]¹⁾, показали, что закон распределения энергии в нормальном спектре, выведенный сначала В. Вином из молекулярно-кинетических соображений, а позднее мною из теории электромагнитного излучения, не является всеобщим.

Следовательно, в любом случае теория нуждается в улучшении, и в дальнейшем я попытаюсь это сделать на основе развитой мной теории электромагнитного излучения. Для этого прежде всего необходимо в цепочке заключений, ведущих к закону распределения Вина, разыскать звено, поддающееся изменению. Затем это звено из цепочки удалить и создать вместо него подходящую замену.

То, что физические основы электромагнитной теории излучения, включая гипотезу о «естественном излучении», способны выдержать даже весьма острую критику, я показал в моей последней статье по этому поводу [5]; и так как вычисления, насколько я знаю, также не содержали никаких ошибок, то остается утверждать, что закон распределения энергии в нормальном спектре будет полностью определен, если удастся вычислить энтропию S облучаемого, монохро-

¹⁾ См. также [4].

матически колеблющегося осциллятора ¹⁾ как функцию его колебательной энергии U . Ибо тогда из соотношения $dS/dU = 1/\theta$ получится зависимость энергии U от температуры θ , а так как энергия U , с другой стороны, связана с плотностью излучения соответствующей частоты ²⁾, то получится также и зависимость этой плотности излучения от температуры. Нормальное распределение энергии — это такое, при котором плотности излучения всех различных частот обладают одинаковой температурой.

Вся проблема тем самым сводится к задаче определения S как функции U ; решению этой задачи посвящена самая существенная часть нижеследующего исследования. В первой моей работе по данному вопросу я ввел S непосредственно путем определения (без дальнейшего обоснования) в виде простой функции от U и ограничился тем, что показал, что такое выражение для энтропии удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к ней термодинамикой. Я тогда считал, что такое выражение является единственно возможным, и поэтому закон Вина, из него вытекающий, обязательно является всеобщим законом. При позднейшем более тщательном исследовании [5] мне показалось, однако, что должны быть также еще другие выражения, удовлетворяющие тем же требованиям, и что поэтому, во всяком случае, необходимо еще одно условие, чтобы можно было однозначно вычислить S . Я был уверен, что мне удалось найти такое условие в виде утверждения, которое мне непосредственно тогда представлялось убедительным. А именно, пусть имеется система из N одинаковых осцилляторов, расположенных в том же самом стационарном поле излучения, и пусть состояние этой системы близко к состоянию теплового равновесия. При бесконечно малом необратимом изменении [состояния] этой системы связанное с ним увеличение полной энтропии $S_N = NS$ зависит только от полной энергии системы $U_N = NU$ и от ее изменения, но не зависит от энер-

¹⁾ В оригинале используется термин «резонатор» (Resonator), однако в соответствии с принятой в настоящее время терминологией мы его заменили на термин «осциллятор». — *Прим. ред.*

²⁾ См. ниже формулу (8).

гии U отдельных осцилляторов. Это утверждение снова ведет с необходимостью к закону распределения энергии Вина. Но так как последний теперь не подтверждается опытом, то мы вынуждены прийти к заключению, что и это наше утверждение не является всеобщим и поэтому должно быть удалено из теории ¹⁾.

Следовательно, необходимо ввести другое условие, позволяющее выполнить вычисление S , а чтобы это сделать, необходимо более тщательно рассмотреть смысл понятия энтропии. Указание на то направление, которому должны следовать наши рассуждения, можно получить, принимая во внимание несостоятельность ранее сделанного предположения. Ниже описан путь, ведущий к новому более простому выражению для энтропии и одновременно с этим также к новой формуле закона излучения, которая, по-видимому, не противоречит ни одному из фактов, установленных до настоящего времени.

I. Вычисление энтропии осциллятора как функции его энергии

§ 1. Энтропия обусловлена беспорядком, и этот беспорядок, согласно электромагнитной теории излучения, присутствует в монохроматических колебаниях осциллятора, даже если последний длительно находится в стационарном поле излучения; он заключается в нерегулярности, с которой осциллятор постоянно изменяет свою амплитуду и фазу, поскольку мы рассматриваем промежутки времени, большие по сравнению со временем одного колебания, но малые по сравнению со временем измерения. Если бы амплитуда и фаза были абсолютно постоянными, т. е. колебания совершенно однородными, то никакой энтропии не было бы, а колебательная энергия могла бы совершенно свободно превращаться в работу. Сообразно с этим под постоянной энергией U одного-единствен-

¹⁾ Это утверждение уже было подвергнуто критике, см. работу [6] и работу [13].

ного стационарно колеблющегося осциллятора надо понимать ее среднее по времени значение, или, что ведет к тому же самому, среднее значение энергий в одно и то же время большого числа N одинаковых осцилляторов, находящихся в том же самом стационарном поле излучения и достаточно далеко удаленных друг от друга, т. е. не взаимодействующих друг с другом непосредственно. В этом смысле мы и будем в дальнейшем говорить о средней энергии одного-единственного осциллятора. Тогда полной энергии

$$U_N = NU \quad (1)$$

такой системы N осцилляторов соответствует определенная полная энтропия

$$S_N = NS, \quad (2)$$

где S — средняя энтропия одного-единственного осциллятора; эта энтропия S_N определяется тем беспорядком, с которым полная энергия U_N распределяется между отдельными осцилляторами.

§ 2. Теперь положим энтропию S_N системы (с точностью до оставшейся произвольной аддитивной постоянной) пропорциональной логарифму вероятности того, что N осцилляторов все вместе обладают энергией U_N ; следовательно,

$$S_N = k \ln W + \text{const.} \quad (3)$$

Такое утверждение, по моему мнению, приводит по существу к определению названной вероятности W , ибо в предпосылках, лежащих в основе электромагнитной теории излучения, нет никакой точки опоры, позволяющей говорить о такой вероятности в определенном смысле. В пользу нашего определения говорит прежде всего его простота и его близкое сходство с известным определением из кинетической теории газов [7].

§ 3. Теперь речь идет о том, чтобы найти вероятность W того, что N осцилляторов обладают колебательной энергией U_N . Для этого необходимо представить себе U_N не в виде непрерывной, неограниченно делимой величины, а в виде величины дискретной, состоящей из целого числа конечных равных частей.

Если мы такую часть назовем элементом энергии ϵ , то можно положить

$$U_N = P\epsilon, \quad (4)$$

где P — целое, вообще говоря, большое число, тогда как значение ϵ еще надо установить.

Теперь очевидно, что распределение P элементов энергии по N осцилляторам можно осуществить некоторым конечным вполне определенным числом различных способов. Каждый подобный способ распределения назовем «комплексией»¹⁾, используя термин, применяемый для подобного понятия Л. Больцманом. Обозначив осцилляторы цифрами 1, 2, 3, ..., N , запишем их в виде ряда и под каждым осциллятором проставим число элементов энергии, доставшееся ему при некотором произвольном их распределении. Для каждой комплексии получим

$$\begin{array}{cccccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ \hline 7 & 38 & 11 & 0 & 9 & 2 & 20 & 4 & 4 & 5 \end{array}$$

Здесь $N = 10$, $P = 100$. Число \mathfrak{N} всех возможных комплексий, очевидно, равно числу всех возможных числовых изображений, которые можно получить для нижнего ряда при определенных N и P . Ради ясности следует еще заметить, что две комплексии считаются различными, если соответствующие числовые изображения содержат те же самые числа, но в различной последовательности.

Так, для числа всех возможных комплексий, согласно комбинаторике, получаем

$$\mathfrak{N} = \frac{N(N+1)(N+2)\dots(N+P-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! P!}.$$

Формула Стирлинга дает в первом приближении

$$N! = N^N,$$

следовательно, в соответствующем приближении

$$\mathfrak{N} = \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P}.$$

¹⁾ См. стр. 68. — Прим. ред.

§ 4. Гипотеза, которую мы теперь хотим положить в основу дальнейшего расчета, гласит следующее: вероятность того, что N осцилляторов в совокупности обладают колебательной энергией U_N , пропорциональна числу \mathfrak{N} всех возможных комплексов распределения энергии U_N среди N осцилляторов, или, другими словами, любая определенная комплексия так же вероятна, как и любая другая определенная комплексия. Осуществляется ли эта гипотеза на самом деле, можно проверить в конечном счете только опытным путем. Но зато становится возможным и обратное: в том случае, если опыт однажды решит в ее пользу, из справедливости этой гипотезы можно будет извлечь дальнейшие заключения относительно конкретной природы колебаний осциллятора, а именно относительно характера возникающих при этом, по выражению Криса [8], «индифферентных и по своей величине сравнимых первоначальных возможностей». При терпешем состоянии вопроса дальнейшее продвижение в этом направлении должно, конечно, казаться еще преждевременным.

§ 5. Согласно введенной гипотезе, в связи с определением (3) энтропия рассматриваемой системы осцилляторов при удобном определении аддитивной постоянной равна

$$S_N = k \ln \mathfrak{N} = k \{ (N + P) \ln (N + P) - N \ln N - P \ln P \}, \quad (5)$$

и с учетом (4) и (1) имеем

$$S_N = kN \left\{ \left(1 + \frac{U}{\epsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{\epsilon} \right) - \frac{U}{\epsilon} \ln \frac{U}{\epsilon} \right\}.$$

Следовательно, согласно (2), энтропия S одного осциллятора как функция его энергии U равна

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{\epsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{\epsilon} \right) - \frac{U}{\epsilon} \ln \frac{U}{\epsilon} \right\}. \quad (6)$$

II. Введение закона смещения Вина

§ 6. Вслед за законом Кирхгофа о пропорциональности излучательной и поглощательной способностей так называемый закон смещения, открытый В. Вином

[9] и названный его именем, включающий в себя как частный случай закон Стефана — Больцмана о зависимости [энергии] полного излучения от температуры, образует самую ценную составную часть в хорошо обоснованном фундаменте теории теплового излучения. В форме, приданной ему Тизеном [10], он гласит:

$$E d\lambda = \vartheta^5 \psi(\lambda\vartheta) d\lambda,$$

где λ — длина волны, $E d\lambda$ — объемная плотность «черного» излучения¹⁾, приходящегося на спектральный участок от λ до $\lambda + d\lambda$, ϑ — температура и $\psi(x)$ — известная функция единственного аргумента x .

§ 7. Теперь выясним, что же можно узнать из закона смещения Вина о зависимости энтропии S нашего осциллятора, от его энергии U и от его собственной частоты в том общем случае, когда осциллятор находится в произвольной диатермической среде. С этой целью прежде всего обобщим формулировку закона, данную Тизеном, на случай излучения, находящегося в произвольной диатермической среде со скоростью распространения света c . Так как нам предстоит рассматривать не полное излучение, а монохроматическое, то будет необходимо при сравнении различных диатермических сред вместо длины волны λ ввести частоту ν .

Итак, обозначим объемную плотность лучистой энергии, относящейся к спектральной области от ν до $\nu + d\nu$, через $u d\nu$, тогда надо писать $u d\nu$ вместо $E d\lambda$, c/ν вместо λ и $c d\nu/\nu^2$ вместо $d\lambda$. После чего получим

$$u = \vartheta^5 \frac{c}{\nu^2} \psi\left(\frac{c\vartheta}{\nu}\right).$$

Согласно известному закону Кирхгофа — Клаузиуса, энергия, излучаемая в диатермическую среду с единицы поверхности черного тела в единицу времени при определенной температуре ϑ и определенной частоте ν , обратно пропорциональна квадрату скорости

¹⁾ Возможно, еще удобнее было бы говорить о «белом» излучении, имея в виду надлежащее обобщение того, что теперь понимают под «совершенно белым светом».

распространения c^2 ; значит, объемная плотность энергии и обратно пропорциональна c^3 , и мы получаем

$$u = \frac{\vartheta^3}{v^2 c^3} f\left(\frac{\vartheta}{v}\right),$$

где постоянные, содержащиеся в функции f , от c не зависят.

Вместо этого мы могли бы также написать, понимая под f каждый раз (здесь и в дальнейшем) новую функцию одного-единственного аргумента:

$$u = \frac{v^3}{c^3} f\left(\frac{\vartheta}{v}\right). \quad (7)$$

Отсюда, между прочим, видно, что, как известно, лучистая энергия, содержащаяся при определенной температуре и частоте в кубе с ребром, равным длине волны, есть $u\lambda^3$ и для всех диатермических сред она одна и та же.

§ 8. Чтобы теперь перейти от объемной плотности излучения u к энергии U находящегося в поле излучения осциллятора, колеблющегося стационарно с той же самой частотой ν , используем соотношение, приведенное под номером (34) в моей работе о необратимых процессах излучения [11], т. е.

$$\mathfrak{R} = \frac{v^2}{c^2} U$$

(\mathfrak{R} — интенсивность монохроматического линейно-поляризованного луча). Отсюда, используя известную формулу

$$u = \frac{8\pi\mathfrak{R}}{c},$$

находим

$$u = \frac{8\pi v^2}{c^3} U. \quad (8)$$

Из формул (8) и (7) следует выражение

$$U = \nu f\left(\frac{\vartheta}{\nu}\right),$$

в которое c вообще не входит. Вместо этого выражения мы могли бы также написать

$$\vartheta = \nu f\left(\frac{U}{\nu}\right).$$

§ 9. Введем, наконец, еще энтропию осциллятора S , полагая

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{dS}{dU}. \quad (9)$$

Тогда получим

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{\nu} f\left(\frac{U}{\nu}\right)$$

и, проинтегрировав, найдем

$$S = f\left(\frac{U}{\nu}\right), \quad (10)$$

т. е. энтропия колеблющегося в произвольной диатермической среде осциллятора зависит от единственной переменной U/ν и помимо ее содержит только универсальные постоянные. Это есть самая простая известная мне формулировка закона смещения Вина.

§ 10. Если мы сопоставим с законом смещения Вина в последней формулировке выражение для энтропии (6), то увидим, что элемент энергии ϵ должен быть пропорционален частоте ν ; следовательно,

$$\epsilon = h\nu$$

и, значит,

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{h\nu}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{h\nu}\right) - \frac{U}{h\nu} \ln \frac{U}{h\nu} \right\}.$$

Здесь h и k — универсальные постоянные.

Подставляя в (9), получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\vartheta} &= \frac{k}{h\nu} \ln \left(1 + \frac{h\nu}{U}\right), \\ U &= \frac{h\nu}{e^{\frac{k\vartheta}{h\nu}} - 1}, \end{aligned} \quad (11)$$

и из (8) следует искомый закон распределения энергии:

$$u = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{k\vartheta}{h\nu}} - 1}, \quad (12)$$

или, если с помощью приведенных в § 7 подстановок вместо частоты ν ввести снова длину волны λ ,

$$E = \frac{8\pi ch}{\lambda^3} \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda\theta}} - 1}. \quad (13)$$

Выражение для интенсивности и для энтропии распространяющегося в диатермической среде излучения, как и закон увеличения полной энтропии при нестационарных процессах излучения, я намерен вывести в другом месте.

III. Числовые значения

§ 11. Значения обеих универсальных постоянных h и k вычисляются весьма точно, если использовать имеющиеся измерения. Ф. Курльбаум [12] нашел, что если обозначить через S_t полную энергию, излучаемую в воздух черным телом в 1 с с 1 см² при t °C, то

$$S_{100} - S_0 = 0,0731 \text{ Вт/см}^2 = 7,31 \cdot 10^5 \text{ эрг/(см}^2 \cdot \text{с)}.$$

Отсюда для объемной плотности полной энергии излучения в воздух при абсолютной температуре, равной 1, получим

$$\frac{4 \cdot 7,31 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^{10} (373^4 - 273^4)} = 7,061 \cdot 10^{-15} \text{ эрг/(см}^3 \cdot \text{град}^4).$$

С другой стороны, согласно (12), объемная плотность полной лучистой энергии при $\theta = 1$ равна

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty u \, d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 \, d\nu}{e^{\frac{h\nu}{k}} - 1} = \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 \left(e^{-\frac{h\nu}{k}} + e^{-\frac{2h\nu}{k}} + e^{-\frac{3h\nu}{k}} + \dots \right) d\nu, \end{aligned}$$

и после почленного интегрирования имеем

$$u = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot 6 \left(\frac{k}{h}\right)^4 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots\right) = \\ = \frac{48\pi k^4}{c^3 h^3} \cdot 1,0823.$$

Если сюда подставить $u = 7,061 \cdot 10^{-15}$, то, так как $c = 3 \cdot 10^{10}$, мы найдем

$$\frac{k^4}{h^3} = 1,1682 \cdot 10^{15}. \quad (14)$$

§ 12. О. Луммер и Э. Прингсхейм [1] нашли, что произведение $\lambda_m \vartheta$ (где λ_m — длина волны, на которую приходится максимум E в воздухе при температуре ϑ) равно 2940 мкм·град. Следовательно, в абсолютных единицах имеем

$$\lambda_m \vartheta = 0,294 \text{ см} \cdot \text{град.}$$

С другой стороны, если производную от E по λ положить равной нулю, причем $\lambda = \lambda_m$, то из (13) следует

$$\left(1 - \frac{ch}{5k\lambda_m \vartheta}\right) e^{\frac{ch}{k\lambda_m \vartheta}} = 1,$$

и из этого трансцендентного уравнения находим

$$\lambda_m \vartheta = \frac{ch}{4,9651k}.$$

Таким образом,

$$\frac{h}{k} = \frac{4,9651 \cdot 0,294}{3 \cdot 10^{10}} = 4,866 \cdot 10^{-11}.$$

Отсюда и из (14) для универсальных постоянных получаем значения

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}, \quad (15)$$

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град.} \quad (16)$$

Это те же самые числа, которые я приводил в моем предыдущем сообщении.

Представлена 7 января 1901 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lummer O., Pringsheim E.*, Verhandlungen deutsch. phys. Ges., **2**, 163, 176 (1900).
2. *Rubens H., Kurlbaum F.*, Sitzungsber. deutsch. Akad. Wiss. Berlin vom 25 Oktober, 1900, S. 929.
3. *Beckmann H.*, Inaug.-Dissertation, Tübingen, 1898.
4. *Rubens H.*, Wied. Ann., **69**, 582 (1899).
5. *Planck M.*, Ann. Phys., **1**, 719, 730 (1900).
6. *Wien W.*, Rapport für Pariser Kongreß, **2**, 40 (1900).
7. *Boltzmann L.*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. II, **76**, 428 (1877).
8. *Kries Joh.*, Die Prinzipien der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Freiburg 1886, S. 36.
9. *Wien W.*, Sitzungsber. deutsch. Akad. Wiss. Berlin vom 9. Februar 1893, S. 55.
10. *Thiesen M.*, Verhandlungen deutsch. phys. Ges., **2**, 66 (1900).
11. *Planck M.*, Ann. Phys., **1**, 99 (1900).
12. *Kurlbaum F.*, Wied. Ann., **65**, 759 (1898).
13. *Lummer O.*, Rapport für Pariser Kongreß, **2**, 92 (1900).