M. Planck, Ann. Phys., **4,** 553 **1901**

О законе распределения энергии в нормальном спектре.

М. Планк
Берлин
(Получено 1901)

— — ⋄ ♢ ⋄ — —

Русский перевод взят из сборника: М. Планк “Избранные научные труды”, стр. 258, под редакцией А.П. Виноградова

— — ⋄ ♢ ⋄ — —

Введение

Новейшие спектральные измерения О. Луммера и Э. Прингсхейма,[1] а еще более убедительно измерения Г. Рубенса и Ф. Курльбаума,[2] подтвердившие одновременно результат, полученный Г. Бекманом,[3] 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.

Значит, во всяком случае теория нуждается в улучшении, и в дальнейшем я попытаюсь это сделать на основе развитой мною теории электромагнитного излучения. Для этого прежде всего необходимо в цепочке заключений ведущих к закону распределения Вина, разыскать звено, поддающееся изменению. Затем речь будет идти о том, чтобы 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 предмету;[4] 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

[1] O. Lummer, E. Pringsheim. Vrehandl.Dtsch.phys.Ges., 1900, 2, 163.
[2] H. Pubens, F. Kurlbaum. Sitzungsber.Akad.Wiss. Berlin, 1900, 929.
[3] H. Beckmann. Inaug-Dissert. Tubingen, 1898, ср. также: H. Rubens. Wied.Ann., 1899, 69, 582.
[4] M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 719.

S облучаемого, монохроматически колеблющегося резонатора как функцию его колебательной энергии. Ибо тогда из соотношения $dS/dU = 1/\vartheta$ получится зависимость энергии U от температуры ϑ, а так как энергия U, с другой стороны, связана с плотностью излучения соответствующей частоты[5] 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.

Тем самым вся проблема сводится к задаче определения S как функции от U, и решению этой задачи посвящена существенная часть нижеследующего исследования. В первой моей работе по этому 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 единственным возможным и что поэтому закон Вина, из него вытекающий, обязательно является всеобщим законом. При позднейшем, более тщательном исследовании[6] 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 резонаторов, 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 энергии U отдельных резонаторов. Это утверждение снова ведет с необходимостью к закону распределения энергии Вина. Но так как теперь последний не подтверждается опытом, то мы вынуждены прийти к заключению, что и это наше утверждение не является всеобщим и поэтому должно быть удалено из теории.[7]

Следовательно, должно быть введено другое условие, позволяющее выполнить вычисление S, а чтобы это сделать, необходимо более тщательное рассмотрение смысла 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.

---

[5] См. ниже, уравнение (8).

[6] M. Planck. Ann.Phys., 1900, 1, 730.

[7] С этим можно сравнить критику, которой это утверждение уже было подвергнуто: W. Wien. Rapport fur den Pariser Congress, 1900, 2, 40; O. Lummer. Loc. cit., p. 92.

I. Вычисление энтропии резонатора как функции его энергии.

§ 1

Энтропия обусловлена беспорядком, и этот беспорядок, согласно электромагнитной теории излучения, содержится в монохроматических колебаниях резонатора, даже если он длительно находится в стационарном поле излучения, в нерегулярности, с которой он 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, следовательно, 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-единственного стационарно колеблющегося резонатора 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 резонаторов, находящихся в том же самом стационарном поле излучения и достаточно далеко удаленных друг от друга, так чтобы не воздействовать друг на друга непосредственно. В этом смысле мы и будем в дальнейшем говорить о средней энергии U одного-единственного резонатора. Тогда полной энергии

$$U_N = NU \tag{1}$$

такой системы N резонаторов соответствует полная энтропия этой системы

$$S_N = NS \tag{2}$$

где S – средняя энтропия одного-единственного резонатора, и эта энтропия S_N определяется тем беспорядком, с которым полная энергия U_N распределяется между отдельными резонаторами.

§ 2

Теперь положим энтропию S_N системы, с точностью до остающейся произвольной аддитивной постоянной, пропорциональной логарифму вероятности того, что N резонаторов все вместе обладают энергией U_N; следовательно,

$$S_N = k \ln W + const. \tag{3}$$

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 кинетической теории газов.[8]

§ 3

Теперь речь идет о том, чтобы найти вероятность W того, что N резонаторов все вместе обладают колебательной энергией U_N. Для этого необходимо представлять 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

$$U_N = P\varepsilon, \tag{4}$$

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

Теперь очевидно, что распределение P элементов энергии по N резонаторам можно осуществить некоторым конечным вполне определенным числом различных способов. Каждый подобный способ распределения назовем "комбинацией," используя выражение, применяемое для подобного понятия Л. Больцманом. Обозначив резонаторы цифрами 1, 2, 3, $\ldots, N$, запишем их в виде ряда одну за другой и под каждым резонатором проставим число элементов энергии, доставшееся ему при некотором произвольном их распределении. Для каждой комбинации получим символ

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	38	11	0	9	2	20	4	4	5

Здесь принято $N = 10$, $P = 100$. Число $\Re$ всех возможных комбинаций, 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 комбинации считаются различными, если соответствующие числовые изображения содержат те же самые числа, но в различной последовательности.

Так, для числа всех возможных комбинаций, согласно комбинаторике, получается

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

Формула Стирлинга дает в первом приближении

$$N! = N^N;$$

[8] L. Boltzmann. Sitzungsber Akad. Wiss. Wien, 1877, 76, 428.

следовательно, в соответствующем приближении

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

§ 4

Гипотеза, которую мы теперь хотим положить в основу дальнейшего расчета, гласит следующее: вероятность того, что N резонаторов в совокупности обладают колебательной энергией U_N, пропорциональна числу $\Re$ всех возможных комбинаций распределения энергии U_N среди N резонаторов, или, другими словами, любая определенная комбинация так же вероятна, как и любая другая определенная комбинация. Осуществляется ли та 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 резонатора, а именно относительно характера возникающих при этом "индифферентных и по своей величине сравнимых первоначальных возможностей," пользуясь способом выражения Криеса.[9] При теперешнем состоянии вопроса дальнейшее продвижение в этом направлении, конечно, должно было бы казаться еще преждевременным.

§ 5

Согласно введенной гипотезе в связи с уравнением (3) энтропия рассматриваемой системы резонаторов, при удобном определении аддитивной постоянной, равна

$$S_N = k \ln \Re = k \left\{ (N+P) \ln (N+P) - N \ln N - P \ln P \right\}, \tag{5}$$

с учетом (4) и (1):

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

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

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

[9] Joh. Kries. Die Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Freiburg, 1886, S. 36.

II. Вывод закона смещения Вина.

§ 6

Вслед за законом Кирхгофа о пропорциональности излучательной и поглощательной способностей открытый В. Вином[10] и названный его именем так называемый закон смещения, 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 трактовке, приданной ему М. Тизеном,[11] он гласит

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

где λ – длина волны, $E d\lambda$ – объемная плотность "черного" излучения,[12] 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 резонатора от его энергии и от его собственной частоты в том общем случае, когда резонатор 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 относящейся к спектральной области от ν до $\nu + d\nu$ лучистой энергии посредством $\mathbf{u} d\nu$, тогда надо писать $\mathbf{u} d\nu$ вместо $E d\nu$, c/ν вместо λ и $c d\nu/\nu^2$ вместо $d\lambda$. После чего получится

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

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

[10] W. Wien. Sitzungsber. Acad. Wiss. Berlin, 1893, 55.

[11] M. Thiesen. Verhandl. Dtsch. phys. Ges., 1900, 2, 66.

[12] Возможно, еще удобнее было бы говорить о "белом" излучении, имея в виду надлежащее обобщение того, что уже теперь понимают под "совершенно белым светом".

пропорциональна квадрату скорости распространения c^2; значит, объемная плотность энергии $\mathbf{u}$ обратно пропорциональна c^3, и мы получим

$$\mathbf{u} = \frac{\vartheta^5}{\nu^2 c^3}\ f\ \left(\frac{\vartheta}{\nu}\right),$$

где постоянная функция f от c не зависит.

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

$$\mathbf{u} = \frac{\nu^3}{c^3}\ f\ \left(\frac{\vartheta}{\nu}\right). \tag{7}$$

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

§ 8

Чтобы теперь перейти от объемной плотности излучения $\mathbf{u}$ к энергии U находящегося в поле излучения резонатора, колеблющегося стационарно с той же самой частотой ν, используем соотношение, приведенное в уравнении (34) моей работы о необратимых процессах излучения:[13]

$$\Re = \frac{\nu^2}{c^2} \cdot U$$

($\Re$ – это интенсивность монохроматического линейно-поляризованного луча),[14] которое совместно с известной формулой

$$\mathbf{u} = \frac{8\pi\Re}{c}$$

дает соотношение

$$\mathbf{u} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot U. \tag{8}$$

Отсюда и из (7) следует:

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

где теперь c вообще выпало. Вместо этого мы могли бы также написать:

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

[13] M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 99.

[14] См. формулу (23) на стр.. 211.??????

§ 9

Введем, наконец, еще энтропию резонатора S, полагая

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{dS}{dU}. \tag{9}$$

Тогда получится

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

и, интегрируя,

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

т.е. энтропия колеблющегося в произвольной диатермической среде резонатора 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,

$$\varepsilon = h\nu$$

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), получим

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{k}{h\nu}\ \ln\left(1 + \frac{h\nu}{U}\right), \tag{11}$$

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\vartheta}} - 1}$$

и из (8) следует затем искомый закон распределения энергии:

$$\mathbf{u} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\cdot\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k\vartheta}} - 1}, \tag{12}$$

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

$$E = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda\vartheta}} - 1}. \tag{13}$$

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. Численные значения.

§ 11

Значения обеих универсальных постоянных h и k вычисляются весьма точно, если использовать имеющиеся измерения. Ф. Курльбаум[15] нашел, что если обозначить через S_t полную энергию, излучаемую в воздух в 1 сек с 1 см^2 находящегося при t° С черного тела, то

$$S_{100} - S_0 = 0.0731 \text{ вт/см}^2 = 7.31 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{ сек.}$$

Отсюда при объемной плотности полной энергии излучения в воздухе при единице абсолютной температуры получается

$$\frac{4 \cdot 7.31 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^{10} \cdot (373^4 - 273^4)} = 7.061 \cdot 10^{-15} \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{ град}^4.$$

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

$$u = \int_0^\infty \mathbf{u} d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{k}} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 \left(e^{-\frac{h\nu}{k}} + e^{-\frac{3h\nu}{k}} + \dots \right) d\nu$$

и после почленного интегрирования

$$u = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot 6 \left(\frac{k}{h} \right)^4 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots \right) = \frac{48\pi k^4}{c^3 h^3} \cdot 1.0823.$$

Если сюда подставить $u = 7.061 \cdot 10^{-15}$, то получится, так как $c = 3 \cdot 10^{10}$,

$$\frac{k^4}{h^3} = 1.1682 \cdot 10^{15}. \tag{14}$$

§ 12

О. Луммер и Э. Прингсхейм[16] определили произведение $\lambda_m \vartheta$, где λ_m – длина волны, на которую приходится максимум E в воздухе при температуре ϑ, вплоть до 2940 μ·град.

Следовательно, в абсолютных единицах,

$$\lambda_m \vartheta = 0.294 \text{ см} \cdot \text{ град.}$$

[15] F. Kurlbaum. Wied. ann., 1898, 65, 759.

[16] O. Lummer, E. Pringsheim. Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1900, 2, 176.

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 –

$$\lambda_m\vartheta = \frac{ch}{4.9651k}.$$

Следовательно,

$$\frac{h}{k} = \frac{4.9651 \cdot 0.294}{3 \cdot 10^{10}} = 4.866 \cdot 10^{-11}.$$

Отсюда и из (14) получаются значения для универсальных постоянных:

$$h = 6.55 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}, \tag{15}$$

$$k = 1.346 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}. \tag{16}$$

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