

普朗克公式推导的历史探索

金尚年 田卫东

(复旦大学物理系)

一、

量子物理学是现代物理学的基础。物理学家公认 1900 年是量子观念的诞生之年。这一年的 10 月 19 日,在德国物理学会的会议上,普朗克基于一个根据实验数据猜测出来的内插公式,提出了黑体辐射公式:

$$\rho = \frac{c' \lambda^{-5}}{e^{c/\lambda T} - 1}$$

当时对黑体辐射实验测量工作做得较多的有鲁本斯。据说普朗克那时几乎每天下午四时都去鲁本斯家中喝咖啡,并将自己的公式与他的实验结果核对,不符合时晚上回来再修改,最后凑出上面这个公式。在普朗克报告的当天晚上,鲁本斯将自己的数据和这个公式作了详细比较,发现它们“在任何情况下都完全令人满意地相符”。普朗克认识到如果仅仅把这个公式看成是侥幸揣测出来的,那末它的价值非常有限。于是他就致力于找出这个公式的真正物理意义。经过近两个月的努力,普朗克于 1900 年 12 月 14 日向德国物理学会提出他对黑体辐射公式的理论推导。

普朗克公式从诞生之日起,经受了一切实验检验,对其正确性是无可疑的。但它诞生时的理论基础——普朗克 1900 年 12 月 14 日所给出的推导——却含有不可调和的内部矛盾,其中包含的革命性思想远不如今天表达的这样清晰。理论物理学家,包括普朗克本人在内,对这一推导是不满意的。量子论得到大多数物理学家接受和重视以后,试图在新的基础上导出普朗克公式的论文,大量出现在各种物理杂志上^[1]。本文不可能将 1900 年以来物理学家

对普朗克公式理论基础的探讨罗列无遗地进行全面介绍,只能择其重要者。首先介绍普朗克本人在 1900 年的推导,并分析其内在矛盾。然后扼要介绍 1910 年德拜,1916 年爱因斯坦,1922 年德布罗意和 1924 年玻色的推导,分析他们在推导中那些方面继承了普朗克的思想,那些方面作了摒弃和改进。最后介绍 1981 年美国《物理评论》上发表的 T. W. 马歇尔不借助量子假设,仅用经典电磁理论导出普朗克公式的文章。

二、

1899 年,普朗克运用经典电磁理论,研究了封闭在一个具有理想反射壁的空腔的电磁辐射,采用赫兹振子模型,由运动方程出发,导出单位体积和频率间隔的电磁辐射能和振子平均能的关系:

$$\rho = \frac{8 \pi \nu^3}{c^3} U.$$

接着普朗克利用热力学方法探讨上式中 U 的形式。以两参量的维恩公式 $\rho = \frac{8 \pi \nu^3}{c^3} a' e^{-a'/T}$ 及相应的热力学关系 $d^2S/dU^2 = -1/aU$ 为一极限情况,以鲁本斯和库尔鲍姆的实验结果“单色辐射的强度在温度高时与温度成正比”及相应的热力学关系 $d^2S/dU^2 = -c/U^2$ 为另一极限情况,作出了天才的猜测:内插于两者之间正确的形式应为 $d^2S/dU^2 = \frac{\alpha}{U(\beta + U)}$ 。此式积分后可得到 $dS/dU = (\alpha/\beta)[\ln U - \ln(\beta + U)]$ 。根据热力学关系 $dS/dU = 1/T$, 立即有 $U = \frac{\beta}{e^{-\beta/aT} - 1}$, 从而得到 1900 年 10 月 19 日在德

国物理学会会议上提出的两常数的普朗克公式^[2]。

在确信这一公式是正确之后，普朗克着手寻求理论上完善的推导方法。他仿效玻耳兹曼，把能量 U_N 分配于 N 个谐振子，而 $U_N = P\varepsilon$ ， P 是整数，一般很大。 ε 称能量元，其值尚须确定。由组合分析法则得到配容数为

$$W = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!}.$$

略去式中的 1，利用斯特令公式，得

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

由于 $S_N = k \ln W$ ($S_N = NS$)，故可直接导出单个谐振子的熵：

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

以 h 表示与振子特性无关的常数，普朗克把能量元写为 $\varepsilon = h\nu$ 。将熵 S 对 U 求导，利用 $dS/dU = 1/T$ 及上面谈到的热力学方法，就得出了他在 1900 年 12 月 14 日向柏林物理学会提出的黑体辐射公式的推导^[3]。而这一天就被看作为量子观念的诞生之日。

普朗克对他的辐射公式的推导，存在着明显的内部矛盾。首先， $\rho = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} U$ 与

$$U = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

是矛盾的。 ρ 是从经典麦克斯韦电磁理论推导出来的，其中无疑假定了赫兹振子的能量连续变化性，而 U 则是在振子分立能级假定下导出，这在逻辑上不自洽。其次，在推导辐射公式时，普朗克把熵确定为 $S = k \ln W$ ，而他仅仅计算了一切可能出现的状态总数并把它与几率等同起来。爱因斯坦对此曾指出：“普朗克先生运用玻耳兹曼等式的方式在我看来在这一点上是令人费解的，他引进状态的几率 W 而竟没有给这个量下个物理定义。如果我们接受他的这种做法，那么玻耳兹曼等式简直没有一点物理意

义”^[4]。

三、

目前一些量子物理学的教科书中对普朗克公式的推导，仍采取 1910 年德拜的方法^[5]。它以简洁、清晰著称。

在边长为 l 的立方辐射体中，振动频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 间的状态数为

$$Nd\nu = \frac{8\pi l^3 \nu^2}{c^3} d\nu,$$

分配每一状态以基本量子 $h\nu$ ，并假定一函数 $f(\nu)$ ，计入这样的因子，单位体积中 $\nu \rightarrow \nu + d\nu$ 频率间隔的能量为

$$U_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} f(\nu) d\nu$$

为求出 $f(\nu)$ ，仿效普朗克写出包括反映电磁场特性函数 $f(\nu)$ 在内的状态几率为

$$W = \frac{(Nd\nu + Nfd\nu)!}{(Nd\nu)!(Nfd\nu)!},$$

熵为

$$S = k \log W \\ = k \sum_{\nu=0}^{\infty} \log \frac{(N d\nu + N f d\nu)!}{(N d\nu)!(N f d\nu)!}.$$

利用渐近关系 $\log P! = P \log P - P$ ，求和转化为积分，得到单位体积的熵为

$$\frac{s}{k} = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^{\infty} [(1+f) \log(1+f) - f \log f] \nu^2 d\nu.$$

平衡时， s 在给定能量

$$u = \int u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int \nu^3 f d\nu$$

情况下达到极大，对 s/k 和 u 两式变分得

$$\log(1+f) - \log f = ah\nu \text{ 即 } f = \frac{1}{e^{ah\nu} - 1}.$$

利用热力学方法可证明 $a = 1/kT$ ，于是得到

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

德拜推导方法的核心，也是比普朗克方法进步的地方，是“去除不合逻辑的那部分”，避免运用辐射强度和振子平均能间的联系。他所要做的只是求出分配给每个自由度的平均能，就可直接获得普朗克公式。1910年德拜在致索末非的信中，对自己的思想、方法作了说明和评论：“每个自由度分配到的不再是等量的能量；如果每个自由度给定的振动频率为 ν ，则它分配到的能量为 $\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$ ，如果以此为出发点，则完全可以用琼斯的观点，由它直接导出普朗克定律，妙就妙在既不需要使用居间的谐振子，也不必动用普朗克取平均的做法”。

四、

给普朗克公式推导引入新的思想、观点和方法的，是爱因斯坦1916年的论文《关于辐射的量子理论》。这一推导以明晰的物理图象著称。

这一方法的根本点是辐射（包括自发辐射和受激辐射）假设：“一个分子能够从状态 Z_m 跃迁到 Z_n ，发射出频率为 ν 的辐射能量 $\epsilon_m - \epsilon_n$ ，而不用受到外界因素的激发。这种跃迁在时间间隔 dt 内发生的几率是

$$dW = A_m^n dt(A)”, [6]$$

同样，“一个分子可以从状态 Z_n 跃迁到 Z_m 。在这过程中分子吸收能量 $\epsilon_m - \epsilon_n$ ，根据几率定律 $dW = B_m^n \rho dt(B)$ 。在辐射作用下，分子从状态 Z_m 跃迁到 Z_n 同样也是可能的。在这过程中，辐射能量 $\epsilon_m - \epsilon_n$ 被释放出来。根据几率定律， $dW = B_m^n \rho dt(B')$ ”。如果能量量子化和玻耳兹曼分布律成立，“在每一单位时间内(B)类基元过程的平均发生次数，应当等于(A)和(B')两类次数之和”[8]。因此，

$$p_n e^{-\epsilon_n/kT} B_m^n \rho = p_m e^{-\epsilon_m/kT} (B_m^n \rho + A_m^n),$$

又， ρ 随着 T 无限增大而无限增大，常数 B_m^n 、 B_n^m 间有

物理

$$p_n B_m^n = p_m B_n^m.$$

两式联立，有

$$\rho = \frac{A_m^n/B_m^n}{e^{(\epsilon_m - \epsilon_n)/kT} - 1}$$

以维恩位移定律 $\rho = \nu^3 f(\nu/T)$ 作为渐近公式，可定出

$$A_m^n/B_m^n = \alpha \nu^3 \text{ 和 } \epsilon_m - \epsilon_n = h\nu.$$

其中常数 α 需要运用其它理论确定，最终便得到了普朗克公式。

应该承认，爱因斯坦的推导是简洁、优美的，但仍和经典理论有千丝万缕的联系。玻色曾对此作过中肯的批评：“为了使这个公式同普朗克公式相一致，必须利用维恩的位移定律和玻耳的对应原理。维恩定律是以古典理论为基础的，而对应原理认为量子论同古典理论在一定极限情况下是一致的”，所以“在我看来，在任何情况下，这个推导不是在逻辑上毫无缺陷的”[9]。今天我们看得很清楚，沿着普朗克引导的道路——通过量子论和统计方法导出黑体辐射公式，中间横亘着量子统计的障碍；在玻色之前，人们做的不过是绕过这一障碍，爱因斯坦也是如此。

五、

独立于爱因斯坦，艾伦菲斯特、约飞等人先后发现，利用爱因斯坦的光量子假设，可以导出维恩公式。1922年德布罗意采取特定的假说，由量子理论导出普朗克公式。他认为：“平衡温度 T 下的黑体辐射，可以认为是能量 $W = h\nu$ 的光原子所形成的气体。”[10] 并认为能量为 $2h\nu, 3h\nu, \dots, nh\nu$ 的光子是具有 $2, 3, \dots, n$ 个原子 $h\nu$ 的“光分子”。他认为光子遵从的统计规律为

$$dn_w = c' e^{-W/kT} W^2 dW,$$

此式由零至无穷积分给出单位体积原子数 n ，由此定出常数 $c' = \frac{n}{2k^3 T^3}$ 。于是单位体积能量

$$du_w = n/(2k^3 T^3) e^{-W/kT} W^3 dW.$$

接下来的任务就是确定 n 的形式。对上式

积分可得单位体积总能量为

$$\int_0^{\infty} d u_w = 3 n k T.$$

通过动力学知道, 空腔壁单位面积上光原子每秒碰撞数为 $(1/6)nc$, 每个光原子动量 W/c , 于是单位面积上压力即压强为

$$2 \cdot (1/6)nc \cdot (W/c) = (1/3)nW = nkT.$$

根据热力学公式,

$$\begin{aligned} dS &= (1/T)(dU + PdV) = (1/T)[3nkVdT \\ &+ 3nkT dV + 3kVT(dn/dT)dT \\ &+ nkT dV] = (3nkV/T \\ &+ 3kV dn/dT)dT + 4nk dV, \end{aligned}$$

欲使 dS 成为全微分, 须有

$$3nk/T + 3k(dn/dT) = 4k(dn/dT)$$

$$\text{或} \quad dn/dT = 3n/T,$$

解的形式写为 $n = Ak^3T^3$. 然后利用热力学方法定出 $A = 8\pi/c^3h^3$, 并考虑到光子的两个分量, 可得

$$d u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} e^{-h\nu/kT} \nu^3 d\nu,$$

即维恩公式. 若考虑单原子、双原子、三原子... 等“光子气”的混合气体, 可得普朗克公式:

$$\begin{aligned} d u_\nu &= \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 (e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} \\ &+ e^{-3h\nu/kT} + \dots) \\ &= \frac{8\pi \nu^3}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \end{aligned}$$

六、

黑体辐射问题中运用经典统计方法所遇到的困难, 最终由印度物理学家玻色在 1924 年加以解决. 玻色改变了气体状态计数的统计方法, 引进全同粒子的不可分性质, “把光量子假说和统计力学结合起来”^[11], 从而不仅较完满地解决了黑体辐射问题, 而且经爱因斯坦发展, 形成了今天我们称之为量子统计中玻色-爱因斯坦统计的一套新方法.

玻色在论文《普朗克定律和光量子假说》^[11]

中, 首先写出频率间隔 $d\nu_r$ 的相空间:

$$\begin{aligned} \int dx dy dz dP_x dP_y dP_z \\ = V \cdot 4\pi \cdot (h\nu/c)^2 (h d\nu/c) \\ = (4\pi h^3 \nu^3 / c^3) V d\nu, \end{aligned}$$

以 h^3 为单位, 考虑偏振, 得到属于 $d\nu$ 的相格数为

$$A' = 8\pi V \frac{\nu^3}{c^3} d\nu',$$

它是一个量子在给定容积 V 中可能排列的数目.

设 N'_r 为频率间隔 $d\nu'$ 内的量子数, P'_r 为包含 r 个量子的相格数, N'_r 在 $d\nu'$ 相格内的分配数为 $\frac{A'_r!}{P'_0! P'_1! \dots}$, 这时状态几率为

$$\prod_r \frac{A'_r!}{P'_0! P'_1! \dots},$$

式中 P'_r 是很大数目. 由此可得

$$\lg W = \sum_r A'_r \lg A'_r - \sum_r \sum_r P'_r \lg P'_r,$$

并且由 $A'_r = \sum_r P'_r$, $N'_r = \sum_r r P'_r$ 和补充条件

$$E = \sum_r N'_r h\nu' \text{ 变分得}$$

$$\begin{aligned} \sum_r \sum_r \delta P'_r (1 + \lg P'_r + \lambda'_r) \\ + \frac{1}{\beta} \sum_r h\nu' \sum_r r \delta P'_r = 0, \end{aligned}$$

即

$$P'_r = B'_r e^{-r h\nu'/\beta},$$

其中 $B'_r = A'_r (1 - e^{-h\nu'/\beta})$. 于是可得

$$\begin{aligned} N'_r &= \sum_r r P'_r = \sum_r r A'_r (1 - e^{-h\nu'/\beta}) e^{-r h\nu'/\beta} \\ &= \frac{A'_r e^{-h\nu'/\beta}}{1 - e^{-h\nu'/\beta}}. \end{aligned}$$

考虑到 A'_r 值, 得到

$$E = \sum_r \frac{8\pi h \nu'^3 d\nu'}{c^3} \cdot V \cdot \frac{e^{-h\nu'/\beta}}{1 - e^{-h\nu'/\beta}},$$

由热力学方法定出常数 $\beta = kT$, 这就是普朗克公式.

七、

量子物理学发展到1924年,人们对普朗克公式的含义获得了比普朗克本人认识到的要深刻得多,丰富得多。一般认为,黑体辐射理论由玻色的量子统计方法已得到较圆满的解决。但问题并没有结束,直到最近仍有人在研究普朗克公式的理论基础。譬如1981年马歇尔在《物理评论》上发表题为“镜子的布朗运动”^[12]的研究论文,仅用经典电磁理论导出了普朗克公式。

爱因斯坦在1909年曾通过分析温度 T 下空腔辐射场中镜子的运动,得出电磁场波粒二象性的证明。马歇尔的工作由此入手。即设边长为 a 的方镜平行于 xy 平面,沿 z 轴运动。镜子在频率范围 $(\omega, \omega + d\omega)$ 内具有完全反射性,在此之外具有完全透射性。镜子的基本运动方程为

$$mV_{t+\tau} = mV_t + J,$$

其中 J 为 $t \rightarrow t + \tau$ 时镜面受辐射压获得的动量。可以证明漂移系数为

$$\langle \Delta^2 \rangle_{av} = \frac{\pi^2 c^2 \rho^2 a^2 \tau}{\omega^2} d\omega,$$

其中 ρ 为辐射密度。

爱因斯坦早年由基本运动方程出发,利用能均分定理

$$\frac{1}{2} m \langle V_t^2 \rangle_{av} = \frac{1}{2} m \langle V_{t+\tau}^2 \rangle_{av} = \frac{1}{2} kT,$$

曾得到

$$\langle \Delta^2 \rangle_{av} = 2kTP\tau,$$

其中

$$P = \frac{3a^2}{2c} \left(\rho - \frac{1}{3} \omega \frac{d\rho}{d\omega} \right) d\omega,$$

联立 $\langle \Delta^2 \rangle_{av}$ 的表示式得

$$\rho - \frac{1}{3} \omega \frac{d\rho}{d\omega} = \frac{\pi^2 c^3}{3\omega^2 kT} \rho^2$$

定解条件 $\rho|_{\omega=0} = 0$,可得出

$$\rho = \frac{\omega^2 kT}{\pi^2 c^3}.$$

这就是瑞利公式。

马歇尔采取了修正,认为由于能量损耗,上面能均分的等式不再成立。考虑镜子的集合,设 Q 为能量平均损失率,得

$$\begin{aligned} \tau Q &= \frac{1}{2} m \langle (V_t - m^{-1} P V_t \tau + m^{-1} \Delta)^2 \rangle_{av} \\ &= \frac{1}{2} m \langle V_t^2 \rangle_{av}, \end{aligned}$$

略去 τ^2 项,整理后得

$$\begin{aligned} Q &= \frac{\pi^2 c^2 a^2}{2m\omega^2} d\omega \left[\rho^2 - \frac{3\omega^2}{\pi^2 c^3} m \langle V_t^2 \rangle_{av} \right. \\ &\quad \left. \times \left(\rho - \frac{1}{3} \omega \frac{d\rho}{d\omega} \right) \right]. \end{aligned}$$

因为 m^{-1} 出现在 Q 中,可用 kT 代替 $m \langle V_t^2 \rangle_{av}$,得

$$\begin{aligned} Q &= \frac{\pi^2 c^2 a^2}{2m\omega^2} d\omega \left[\rho^2 - \frac{3kT\omega^2}{\pi^2 c^3} \right. \\ &\quad \left. \times \left(\rho - \frac{1}{3} \omega \frac{d\rho}{d\omega} \right) \right], \end{aligned}$$

绝对零度时零点能为 $\rho_0(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}$,于是 $Q_0 =$

$\frac{\pi^2 c^2 a^2}{2m\omega^2} d\omega \rho_0^2$,假设任何温度下能量损失率相等,

即 $Q = Q_0$,可得

$$\rho - \frac{1}{3} \omega \frac{d\rho}{d\omega} = \frac{\pi^2 c^3}{3kT\omega^2} (\rho^2 - \rho_0^2),$$

其解 $\rho = \frac{\hbar\omega^3}{2\pi^2 c^3} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}$,这就是具有零点能的普朗克公式。

“如同批评者指出的,普朗克关于他的辐射公式的证明的确不自洽”,马歇尔写道:“但基于普朗克早期的即1900年之前的方案,正确论证的基础是爱因斯坦1909年对镜子的考察。”“这篇分析表明,尽管普朗克本人没有成功地从麦克斯韦理论导出他的辐射公式,利用普朗克自然辐射假说,这一推导却是完全可能的。”^[12]

从推导中我们看到,马歇尔所做的仅是对比七十五年前爱因斯坦工作的修正,引进一些假

定后,抛弃了能量量子化前提,导出了普朗克公式。这意味着什么还值得进一步思考。

参 考 文 献

- [1] P. Franck, *Phys. Z. S.*, 8 (1912), 506;
 A. Einstein and O. Stern, *Ann. d. Phys.*, 11 (1913), 551;
 M. Wolfke, *Verh. d. deutsch Phys. Ges.*, 15 (1913), 1123, 1215;
Phys. Z. S., 15 (1914), 308, 463;
 A. Rubinnowig, *Phys. Z. S.*, 18 (1917), 96;
 C. G. Darwin and R. H. Fowler, *Phil. Mag.*, 44 (1922), 450, 823;
Proc. Camb. Phil. Soc., 21 (1922), 262;
 A. S. Eddington, *Phil. Mag.*, 1 (1925), 803.
- [2] M. Planck, *Verh. d. deutsch. Phys. Ges.*, 2 (1900), 202.
- [3] M. Planck, *Physikalische Abhandlungen und Vortrage*, Braunschweig, vol. 1, (1958), 700.
- [4] A. Eucken, *Die Theorie der Strahlung und der Quanten*, Halle, (1913), 95.
- [5] P. Debye, *Ann. d. Phys.* 33(1910), 1427.
- [6][7][8] 范岱年等编译,爱因斯坦文集,第二卷,商务印书馆,(1977),335-350.
- [9] 范岱年等编译,爱因斯坦文集,第二卷,商务印书馆,(1977),339.
- [10] L. de Broglie, *Le Journal de Physique et le Radium*, 3, (1922), 422.
- [11] 范岱年等编译,爱因斯坦文集,第二卷,商务印书馆,(1977),398.
- [12] W. Marshall, *Phys. Review D*, 24 (1981), 1509.

(上接第98页)

厂)将输出信号转换为 TTL 电平。此外,还加了一级高速 TTL 门 SN74S11,以提高整个前置级的输出驱动能力。但是,S系列的门的响应速度 $\leq 100\text{MHz}$,这里已经达到它的极限工作状态。

组装时要特别注意采取适当屏蔽措施,防止电路自激和外部射频干扰;工作时要用短电缆与光电倍增管相连接。信号输入和输出均使用了 Q9 型 (BNC 型) 高频卡式插头座 (阻抗 $50\ \Omega$)。

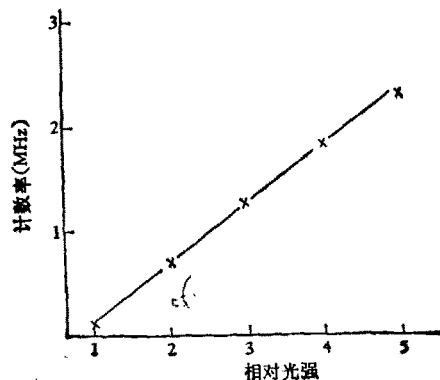


图2 线性曲线

实验证明,在输入 100MHz 正弦波标频时,这个前置级能够可靠地工作。将它与光电倍增管和频率计连接后,我们还做了系统的响应线性(图2)、坪区(图3)和稳定性等项实验。实验中使用的光电倍增管是 GDB-53LA。

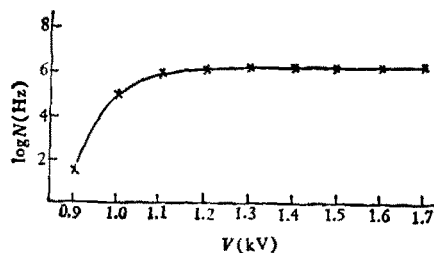


图3 坪区曲线
(V为光电倍增管高压)

本工作曾得到胡景耀等同志的指导和帮助,在此致谢。

参 考 文 献

- [1] D.L. Dupuy, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 93 (1981), 144.