PLANCKOVA TEORIJA ZRAČENJA I TEORIJA SPECIFIČNE TOPLOTE

Naslov originala:

A. Einstein

Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme

Annalen der Physik, **22**, S. 180-190(1907)

[180] U dva prethodna rada[1] pokazao sam da nas interpretacija zakona raspodele energije zračenja crnog tela prema Boltzmannovoj teoriji drugog zakona (termodinamike)* dovodi do novog shvatanja fenomena emisije i apsorpcije svetlosti. To tumačenje doduše ni u kom slučaju nema karakter potpune teorije, ali je vredno pomena utoliko, što olakšava razumevanje niza zakonitosti. U radu koji je pred nama biće dokazano, da teorija zračenja – i ustvari specijalno Planckova teorija – vodi ka modifikaciji molekularno-kinetičke teorije toplote. Njome se otklanjaju pojedine teškoće, koje su dosad ometale sprovođenje ove teorije. Takođe će se pokazati izvesna veza između termičkog i optičkog ponašanja čvrstih tela.

Prvo ćemo navesti jedno izvođenje srednje energije Planckovog rezonatora, koje omogućava da se jasno prepozna njegova veza sa molekularnom mehanikom.

U tu svrhu koristimo pojedine rezultate opšte molekularne teorije toplote[1]. Neka u smislu molekularne teorije stanje jednog sistema bude u potpunosti određeno (vrlo velikim brojem) promenljivih $P_1, P_2 \dots P_\mathrm{n}$. Neka se tok molekularnih procesa dešava prema jednačinama

$$\frac{dP_\nu}{dt} = \Phi_\nu\left(P_1, P_2 \dots P_\mathrm{n}\right), \quad \left(\nu = 1, 2 \dots \mathrm{n}\right)$$

i neka za sve vrednosti P_ν važi odnos

(1) $$\sum \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial P_\nu} = 0.$$

[181] Neka dalje jedan podsistem sistema veličinâ P_ν bude određen promenljivim $p_1 \dots p_m$ (koje pripadaju veličinama P_ν), i neka bude prihvaćeno da je energija celog sistema sastavljena od dva dela, od kojih jedan (E) *jedino* zavisi od $p_1 \dots p_m$, dok je drugi nezavisan od $p_1 \dots p_m$. Neka dalje E bude beskonačno malo u odnosu na ukupnu energiju sistema.

Verovatnoća dW za to da (veličine)* p_ν u slučajno izabranom trenutku vremena leže u beskonačno maloj oblasti $\left(dp_1, dp_2 \dots dp_\mathrm{m}\right)$, data je onda jednačinom[2]

(2) $$dW = C\, e^{-\frac{N}{RT}E}\, dp_1 \dots dp_\mathrm{m}.$$

Pri tome je C funkcija apsolutne temperature (T), N broj molekula u gram-ekvivalentu (molu)**, R konstanta u gasnoj jednačini svedenoj na gram-molekul.

---

[1] A. Einstein, Ann. d. Phys. **17.** p. 132. 1905 i **20.** p. 199. 1905. V. str. 87 ove knjige.

[2] A. Einstein, Ann. d. Phys. **11.** p. 170 i nadalje 1903.

Ako se uvede

$$\int\limits_{dE} dp_1 \, \ldots dp_{\mathrm{m}} = \omega(E)\, dE \,,$$

gde se integral prostire po svim kombinacijama (veličina)* p_ν, koje odgovaraju vrednostima energije između E i $E + dE$, dobija se

$$dW = C\, e^{-\frac{N}{RT}E}\, \omega(E)\, dE \,. \tag{3}$$

Ako se za promenljive P_ν izaberu koordinate težišta i komponente brzina masenih tačaka (atoma, elektrona), i ako se pretpostavi da ubrzanja zavise samo od koordinata ali ne i od brzina, dolazi se do molekularno- kinetičke teorije toplote. Relacija (1) ovde je ispunjena, tako da važi i jednačina (2).

Ako se, posebno, kao sistem veličina p_ν izabere elementarni maseni delić (Massenteilchen)** koji može da izvodi sinusne oscilacije duž jedne prave, i ako se sa x odnosno ξ obeleži trenutno odstojanje od položaja ravnoteže odnosno njegova brzina, dobija se

$$dW = C\, e^{-\frac{N}{RT}E}\, dx\, d\xi \tag{2a}$$

[182] i, pošto je $\int dx\, d\xi = \text{konst.} dE$, treba staviti[1] $\omega = \text{konst.}$:

$$dW = \text{konst.}\, e^{-\frac{N}{RT}E}\, dE \,. \tag{3a}$$

Srednja vrednost energije masenog delića je dakle:

$$\overline{E} = \frac{\int E\, e^{-\frac{N}{RT}E}\, dE}{\int e^{-\frac{N}{RT}E}\, dE} = \frac{RT}{N} \,. \tag{4}$$

Formula (4) očevidno se može primeniti na jon koji osciluje duž prave. Ako se to učini, i uzme u obzir da između njegove srednje energije $\overline{E}$ i gustine zračenja crnog tela ρ_ν za datu frekvenciju prema Planckovom istraživanju[2] mora da važi odnos

$$\overline{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2}\, \rho_\nu \,, \tag{5}$$

eliminacijom $\overline{E}$ iz (4) i (5) dolazi se do Reileighijeve (treba Rayleighijeve)** formule

---

[1] Dok za E treba staviti $E = ax^2 + b\xi^2$.

[2] M. Planck, Ann. d. Phys. **1.** p. 99. 1900.

(6) $$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{L^3}T,$$

koja, kao što je poznato, ima jedino značenje graničnog zakona za velike vrednosti T/ν.

Da bi se došlo do Planckove teorije zračenja crnog tela, može se postupiti na sledeći način[1]. Zadržava se jednačina (5), prihvata se dakle, da je veza između gustine zračenja i $\overline{E}$ tačno određena Maxwellovom teorijom elektriciteta. Ali, obrnuto, napušta se jednačina (4), tj. pretpostavlja se da primena molekularno-kinetičke teorije dovodi do protivrečnosti sa opitom. Nasuprot tome, čvrsto se pridržavamo formula (2) i (3) opšte molekularne teorije toplote. Umesto da u skladu s molekularno-kinetičkom teorijom stavimo

$$\omega = \text{konst.}$$

mi stavljamo $\omega = 0$ za sve vrednosti E koje ne leže izuzetno blizu vrednostima $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$ itd. Jedino
[183] između 0 i $0+\alpha$, ε i $\varepsilon+\alpha$, 2ε i $2\varepsilon+\alpha$ itd (gde je α beskonačno malo u odnosu na ε) neka je ω različito od nule, tako da bude

$$\int_0^\alpha \omega dE = \int_\varepsilon^{\varepsilon+\alpha} \omega dE = \int_{2\varepsilon}^{2\varepsilon+\alpha} \omega dE = \ldots = A.$$

Kao što se iz jednačine (3) vidi, ovo određenje involvira pretpostavku da energija posmatrane elementarne tvorevine poprima jedino takve vrednosti, koje leže beskonačno blizu vrednostima $0, \varepsilon, 2\varepsilon$ itd.

Primenom upravo izloženog određenja za ω, dobija se pomoću (3)

$$\overline{E} = \frac{E e^{-\frac{N}{RT}E}\omega(E)dE}{e^{-\frac{N}{RT}}\omega(E)dE} = \frac{0. + A\varepsilon e^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} + A.2\varepsilon e^{-\frac{N}{RT}2\varepsilon}\ldots}{A + Ae^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} + Ae^{-\frac{N}{RT}2\varepsilon} + \ldots}$$

$$= \frac{\varepsilon}{e^{\frac{N}{RT}\varepsilon} - 1}.$$

Ako se još stavi $\varepsilon = \left(\frac{R}{N}\right)\beta\nu$ (prema kvantnoj hipotezi), dobija se:

(7) $$\overline{E} = \frac{\frac{R}{N}\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

kao i Planckova formula zračenja, pomoću (5):

[1] Up. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung (Predavanja o teoriji toplotnog zračenja). J. Ambr. Barth. 1906. § § 149, 150, 154, 160, 166.

$$\rho_\nu = \frac{8\pi}{L^3} \cdot \frac{R\beta}{N} \frac{\nu^3}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}.$$

Jednačina (7) daje zavisnost energije Planckovog rezonatora od temperature.

Iz prethodnog je jasno kako mora biti modifikovana molekularno-kinetička teorija toplote da bi bila dovedena u sklad sa zakonom raspodele zračenja crnog tela. Dok se dosad smatralo da su molekularna kretanja podvrgnuta istim zakonitostima koje važe za kretanja tela u našem svetu čula (mi tome dodajemo
[184] u biti samo postulat potpune reverzibilnosti), sada smo prinuđeni da pretpostavimo kako je mnogostrukost stanja koja mogu da poprime joni sposobni da osciluju određenom frekvencijom i da posreduju u razmeni energije između materije i zračenja, manja nego kod tela iz našeg iskustva. Morali smo da prihvatimo da je mehanizam prenosa energije takav, da energija elementarne tvorevine može[1] poprimiti samo vrednosti $0, (R/N)\beta\nu, 2(R/N)\beta\nu$ itd.

Mislim dakle, da se ne smemo zadovoljiti ovim rezultatom. Nameće se, naime, pitanje: ako se elementarne tvorevine prihvaćene u teoriji razmene energije između zračenja i materije ne mogu shvatiti u smislu savremene molekularno-kinetičke teorije, zar ne moramo tada da modifikujemo teoriju i za druge tvorevine koje periodično osciluju a koristi ih molekularna teorija toplote? Po mom mišljenju, odgovor ne podleže sumnji. Ako Planckova teorija toplote pogađa suštinu stvari, moramo očekivati da će se i u drugim područjima teorije toplote naći protivrečnosti između savremene molekularno-kinetičke teorije i (eksperimentalnog)* saznanja. One se mogu ukloniti ako se krene predloženim putem, kao što ću pokušati da pokažem u onome što sledi.

Najjednostavnija predstava koju možemo da stvorimo o toplotnom kretanju u čvrstim telima pokazuje da pojedinačni atomi u njima vrše sinusne oscilacije oko (svojih)** ravnotežnih položaja. Ukoliko se uz ovu pretpostavku primeni molekularno-kinetička teorija (jednačina (4)) za specifičnu toplotu supstancije svedenu na gram-ekvivalent (mol)** (tj. molarnu toplotu)** dobija se

$$c = 3Rn,$$

uzimajući u obzir okolnost da se svakom atomu moraju pripisati tri stepena slobode kretanja,

---

[1] Uostalom, jasno je da se ova pretpostavka može proširiti i na tela koja su sposobna da osciluju, a koja se sastoje od proizvoljno mnogo elementarnih tvorevina.

[185] ili, izraženo u gram-kalorijama,

$$c = 5{,}94n\,,$$

gde je n broj atoma u molekulu. Poznato je da je ovaj odnos ostvaren sa pažnje vrednom približnošću za većinu elemenata i mnoga jedinjenja u čvrstom agregatnom stanju (Doulong-Petitijev zakon (treba Dulong, čitaj Dilon)**, pravilo F. Neumanna i Koppa).

Ako se, međutim, činjenice posmatraju nešto tačnije, sreću se dve teškoće, koje izgleda da ograničavaju primenljivost molekularne teorije.

1. Ima elemenata (ugljenik, bor i silicijum) koji pri uobičajenim temperaturama imaju znatno nižu specifičnu atomsku toplotu (molarnu toplotu)** od 5,94. Dalje, sva čvrsta jedinjenja u kojima se javljaju kiseonik, vodonik ili najmanje jedan od spomenutih elemenata, imaju specifičnu toplotu po gram-molekulu (molarnu toplotu)** manju od 5,94.
2. Gospodin Drude je pokazao[1] da optičke pojave (disperzija) vode ka tome da svakom atomu u jednom jedinjenju treba pripisati više elementarnih masa koje se kreću nezavisno jedna od druge, pošto je sa uspehom sveo infracrvene sopstvene frekvencije na oscilacije atoma (atomskih jona), a ultraljubičaste sopstvene frekvencije na oscilacije elektrona. Odatle proističe druga značajna teškoća za molekularno-kinetičku teoriju toplote: broj pokretljivih masa (Massenpunkte, u originalu)** po molekulu, veći je od broja atoma – tako da bi specifična toplota (molarna toplota)** morala da bude znatno veća od $5{,}94n$.

Posle ovog treba primetiti sledeće. Ako nosioce toplote u čvrstim telima posmatramo kao tvorevine koje osciluju periodično, čija je frekvencija nezavisna od oscilatorne energije, ne možemo očekivati prema Planckovoj teoriji zračenja da će
[186] specifična toplota (molarna toplota)** stalno imati vrednost $5{,}94n$. Naprotiv, moramo da stavimo (7)

$$\overline{E} = \frac{3R}{N}\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}\,.$$

Energija N ovakvih elementarnih tvorevina, merena u gram-kalorijama, ima stoga vrednost

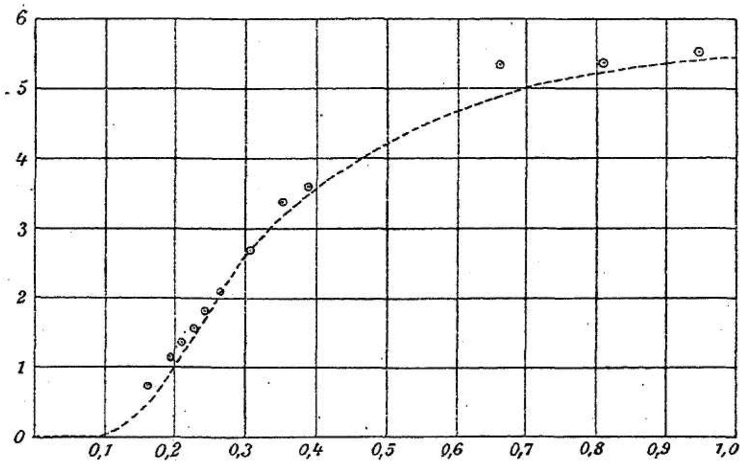
$$5{,}94\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}\,,$$

[1] P. Drude, Ann. d. Phys. **14.** p. 677. 1904.

tako da svaka elementarna oscilatorna tvorevina te vrste dodaje specifičnoj toploti po gram-ekvivalentu (molu)** vrednost

(8)
$$5{,}94\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\cdot\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2}.$$

Dakle, pošto po svim vrstama oscilatornih elementarnih tvorevina koje sumiramo postoje u dotičnom čvrstom telu,



kao izraz za specifičnu toplotu po gram-ekvivalentu[1] dobijamo

(8a)
$$c=5{,}94\sum\frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}}\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}}-1\right)^2}.$$

Na slici[2] je prikazana vrednost izraza (8) u funkciji od $x=(T/\beta\nu)$. Kada je $(T/\beta\nu)>0{,}9$,

[187] doprinos tvorevine molekularnoj specifičnoj toploti (molarnoj toploti)** beznačajno se razlikuje od vrednosti 5,94, koja se dobija i iz dosada prihvaćene molekularno-kinetičke teorije; što je ν manje biće to tačno pri sve nižim temperaturama. Ako je, naprotiv, $(T/\beta\nu)<0{,}1$, dotična elementarna tvorevina ne doprinosi primetno specifičnoj toploti. Između (ove dve krajnosti)** raste izraz (8)

[1] Razmatranja se lako mogu proširiti na anizotropna tela
[2] Up. isprekidanu krivu

u početku brže, a onda sporije. (Korektno ponašanje specifične toplote u okolini apsolutne nule dobio je P. Debye, Ann. d. Phys., **39,** 789 (1912))**

Iz rečenog pre svega proizlazi da pri uobičajenim temperaturama ($T = 300$) elektroni sposobni da osciluju, koje je (čije prisustvo je)* trebalo pretpostaviti radi objašnjenja sopstvenih frekvencija u ultraljubičastoj oblasti, ne mogu primetno da doprinesu; jer nejednačina $(T/\beta\nu) < 0{,}1$ pri $T = 300$ prelazi u nejednačinu $\lambda < 4{,}8\,\mu$. Ako, naprotiv, jedna elementarna tvorevina zadovoljava uslov $\lambda > 48\,\mu$, ona, prema gore rečenom, daje specifičnoj toploti po gram-ekvivalentu doprinos jednak 5,94.

Pošto je za infracrvene sopstvene frekvencije uopšte $\lambda > 4{,}8\,\mu$, moraju prema našem shvatanju te sopstvene oscilacije dati doprinos specifičnoj toploti, i to utoliko značajniji, što je veće dotično λ. Prema Drudeovim istraživanjima, ove sopstvene frekvencije treba pripisati ponderabilnim atomima (atomskim jonima). Izgleda najverovatnije da kao nosioce toplote u čvrstim telima (izolatorima) treba tražiti isključivo pozitivne atomske jone.

Ako su poznate infracrvene sopstvene frekvencije ν čvrstog tela, bila bi, prema rečenom, preko jednačine (8a) poznata njegova specifična toplota i njena zavisnost od temperature. Jasna odstupanja od odnosa $c = 5{,}94\,n$ trebalo bi očekivati pri uobičajenim temperaturama, ako dotična supstancija ima optičku infracrvenu sopstvenu frekvenciju za $\lambda < 48\,\mu$; na dovoljno niskim temperaturama, trebalo bi da specifična toplota svih čvrstih tela značajno opada. Dalje, mora da važi Doulong-Petitijev zakon (Dulong)** kao i opštiji zakon $c = 5{,}94\,n$ za sva tela pri dovoljno visokim temperaturama, pošto se kod ovih (temperatura)** ne pojavljuju novi stepeni slobode (elektronjoni).

[188] Prema novom shvatanju, uklonjene su obe gore navedene teškoće novim shvatanjem, i ja smatram da će se ono u principu održati. O tome, da ono (pomenuto novo shvatanje)* egzaktno odgovara činjenicama, ne treba naravno ni razmišljati. Pri zagrevanju, u čvrstim telima menja se molekularni raspored (npr. promene zapremine), koje su povezane s promenama sadržaja energije; sva čvrsta tela, koja električno provode, sadrže slobodno pokretljive elementarne mase, koje uopšte doprinose specifičnoj toploti; neuređene toplotne oscilacije su možda nešto različite frekvencije od sopstvenih oscilacija pri optičkim procesima. Konačno, pretpostavka da elementarne tvorevine koje dolaze u obzir (tj. koje mogu dati doprinos specifičnoj toploti)** imaju frekvenciju oscilacija koja ne zavisi od energije (temperature) bez sumnje je nedopustiva.

Pa ipak, zanimljivo je uporediti naše zaključke (Konsequenzen)** sa (eksperimentalnim)** saznanjem. Pošto se radi o grubom približenju, mi prihvatamo prema F. Neumann-Koppovom pravilu, da svaki element, čak i kad poseduje abnormalno malu specifičnu toplotu, daje isti doprinos molekularnoj specifičnoj toploti u svim svojim čvrstim jedinjenjima. Brojevi navedeni u donjoj tablici preuzeti su iz udžbenika hemije od Roskoea. Primećujemo da svi elementi sa abnormalno malom atomskom toplotom imaju malu atomsku težinu (atomsku masu)**. Zato, prema našem

Element	Spec. atomska toplota	$\lambda_{ber.}$
S i P	5,4	42
Fl	5	33
O	4	21
Si	3,8	20
B	2,7	15
H	2,3	13
C	1,8	12

shvatanju, treba očekivati da ceteris paribus (pod inače jednakim okolnostima)** malim atomskim težinama (masama)** odgovaraju velike frekvencije oscilacija. U poslednjoj koloni tablice navedene su vrednosti λ u mikronima (tj. mikrometrima)**, dobijene računom iz veze između x i c, pod pretpostavkom da tablica važi za $T = 300$.

[189] Iz Landoltovih i Börnsteinovih tablica uzimamo pojedine podatke o infracrvenim sopstvenim oscilacijama (metalna refleksija, zaostali zraci (Reststrahlen)**) za pojedina prozračna čvrsta tela; posmatrane (vrednosti)** λ date su u sledećoj tablici, označene sa „$\lambda_{beob.}$“; brojevi pod „$\lambda_{ber.}$“ uzeti su iz gornje tabele ukoliko se odnose na atome sa abnormalno malim specifičnim toplotama; za ostale će biti $\lambda > 48\,\mu$.

Telo	$\lambda_{beob.}$	$\lambda_{ber.}$
CaFl	24; 31,6	33; >48
NaCl	51,2	>48
KCl	61,2	>48
$CaCO_3$	6,7; 11,4; 29,4	12; 21; >48
SiO_2	8,5; 9,0; 20,7	20; 21

(Umesto telo treba da stoji jedinjenje; umesto CaFl treba da stoji CaF)**

U tablici, NaCl i KCl sadrže samo atome normalne specifične toplote; u stvarnosti su talasne dužine njihovih infracrvenih sopstvenih oscilacija veće od 48 μ (μm)**. Ostale supstancije sadrže same atome abnormalno malih specifičnih toplotâ (izuzev Ca); u stvarnosti, sopstvene frekvencije ovih supstancija leže između 4,8 μ i 48 μ. Vrednosti λ teorijski određene iz specifičnih toplotâ uopšte su znatno veće od posmatranih. Možda se ova odstupanja mogu objasniti jakom zavisnošću frekvencije elementarne tvorevine od energije. Bilo kako bilo, u svakom slučaju pažnje je vredna saglasnost posmatranih i izračunatih λ u pogledu rasporeda u nizu, kao i po redu veličine.

Primenićemo teoriju i na dijamant. Njegova infracrvena sopstvena frekvencija nije poznata, ali se može izračunati na osnovu izložene teorije, kada je za jednu vrednost T poznata molekularna specifična toplota (molarna toplota)** c; c koje odgovara x može se očitati neposredno sa krive, i time se određuje λ prema vezi $(TL/\beta\lambda) = x$.

[190] Koristim rezultate posmatranja H. F. Webera, koje sam uzeo iz Landoltovih i Börnsteinovih tablica (up. donju tablicu). Za $T = 331{,}3$ je $c = 1{,}838$; iz toga se po navedenom metodu dobija $\lambda = 11{,}0\,\mu$. Uzevši za osnovu ovu vrednost, izračunate su po formuli $x = (TL/\beta)$ vrednosti u trećoj koloni tablice ($\beta = 4{,}86 \cdot 10^{-11}$).

T	c	x
222,4	0,762	0,1679
262,4	1,146	0,1980
283,7	1,354	0,2141
306,4	1,582	0,2312
331,3	1,838	0,2500
358,5	2,118	0,2705
413,0	2,661	0,3117
479,2	3,280	0,3615
520,0	3,631	0,3924
879,7	5,290	-9,6638
1079,7	5,387	0,8147
1258,0	5,507	0,9493

(Umesto -9,6638 možda treba da stoji 0,6638 ?)**

Tačke čije apscise imaju ove vrednosti x a ordinate su im vrednosti c, određene iz Weberovih posmatranja, trebalo bi da leže na gore predstavljenoj krivoj x,c. Ove tačke – prikazane kružićima – uneli smo u gornju sliku; one odista leže skoro na krivoj. Moramo, dakle, pretpostaviti da su elementarni nosioci toplote kod dijamanta približno monohromatske tvorevine.

Prema teoriji, isto treba očekivati da dijamant kod $\lambda = 11\,\mu$ ispoljava (bar)* jedan maksimum apsorpcije.

B e r n, novembar 1906.
(prispelo 9. novembra 1906.)