

ИСТОРИЯ НАУКИ

УДК 530.145;53(091)

*Д. Ш. Могилевский***ЭЙНШТЕЙН И СВЕТОВЫЕ КВАНТЫ:
ТРУДНАЯ ДОРОГА К ОТКРЫТИЮ**

Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,
Российская Федерация, 190000, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 67а

В основополагающей работе Эйнштейна «Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света» (1905) содержится квантовое объяснение процессов взаимодействия поля излучения с веществом. Эти процессы (фотолюминесценция, фотоэффект и фотоионизация) рассматриваются в её последних трёх параграфах. В предшествующих шести параграфах Эйнштейн сопоставляет термодинамические свойства равновесного теплового излучения со свойствами идеального газа. На основании аналогии между первыми и вторыми он делает вывод о дискретных свойствах электромагнитного излучения. В 2005 г. М. Науенберг заметил «пробел» в этом обосновании. В 2014 г. В. М. Бабич рекомендовал для выяснения математической корректности проверить выполнение условий полного дифференциала для предполагаемого дифференциала энтропии. Оказалось, что для излучения в целом (включая все частоты) это условие выполняется, но для его части в малом спектральном интервале ситуация иная. В предлагаемой статье приводятся подробности проверки теории и обсуждается смысл различия свойств излучения в целом и его свойств в малом спектральном интервале.

Ключевые слова: Эйнштейн, кванты света, энтропия излучения, спектральный интервал, полный дифференциал.

Для цитирования: *Могилевский Д. Ш.* Эйнштейн и световые кванты: трудная дорога к открытию // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. 2018. Т. 5 (63). Вып. 2. С. 138–148. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.207>

*D. S. Mogilevskiy***EINSTEIN AND QUANTA OF LIGHT:
A DIFFICULT ROAD TO DISCOVERY**

Saint Petersburg State University of Aerospace Instrumentation,
67a, Bolshaya Morskaya ul., Saint Petersburg, 190000, Russian Federation

Einstein's fundamental work "On a Heuristic Viewpoint Concerning the Production and Transformation of Light" (1905) contains a quantum explanation of the processes of interaction between

the radiation field and the substance. These processes of “transformation” (i. e., photoluminescence, photoelectric effect and photo-ionisation) are examined in the last three paragraphs. In the preceding six paragraphs Einstein compares thermodynamic properties of the balanced thermal radiation with properties of the ideal gas. Based on the analogy between the first and the second, he makes the conclusion about discrete properties of the electromagnetic radiation. In 2005 M. Nauenberg noticed a “gap” in this explanation. In order to check its mathematical correctness, V. M. Babich (2014) suggested to verify the exact differential condition for the presumed differential of entropy. It was found that this condition is satisfied for the radiation on the whole (including all frequencies). However, it is not valid for the part of the radiation in the small spectral interval. The aim of this article is to explain the details of this verification and to discuss the meaning of the difference in properties of radiation on the whole and in the small spectral interval.

Keywords: Einstein, quanta of light, entropy of radiation, spectral interval, exact differential.

For citation: Mogilevskiy D. S. Einstein and quanta of light: A difficult road to discovery. *Vestnik of Saint Petersburg University. Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 5 (63), iss. 2. P. 138–148. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.207>

В марте 1905 г. в ведущем физическом журнале «Annalen der Physik» была напечатана статья Эйнштейна «Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света». Впоследствии выяснилось, что в ней было изложено описание важнейшего открытия — квантовой природы электромагнитного излучения. Статья содержит девять параграфов. Непосредственно касаются превращения света три последних. Из них только один (восьмой) удостоился самой высокой оценки научного сообщества (нобелевской премии за 1921 г.). Нобелевские эксперты более всего оценили квантовое объяснение фотоэффекта. Спустя полвека с ними согласились издатели академического «Собрания научных трудов» Эйнштейна: «Эта работа послужила началом квантовой теории излучения. В ней сформулирован закон Эйнштейна для фотоэффекта» [1, с. 107]. В изложении Эйнштейна фотолюминесценция и фотоионизация (седьмой и девятый параграфы) совершенно равноправны с фотоэффектом, поскольку одинаково успешно объясняются эвристическим предположением о том, что превращение света происходит не любыми порциями, а неделимыми квантами, энергия которых пропорциональна частоте излучения. Научное сообщество, однако, впечатлилось именно фотоэффектом, а аналогичное объяснение фотолюминесценции и фотоионизации просто приняло к сведению. А первые шесть параграфов, предшествующие превращению света, фактически проигнорировало. 100 лет никто не обращал на них никакого внимания. Но в 2005 году в связи с юбилеем многие перечитали основополагающую статью заново. Один из читателей, американец Майкл Науенберг, вник в её текст более внимательно, чем остальные. И к своему удивлению обнаружил пробел (“gap” по англо-американски) в рассуждениях великого предшественника. Фактически этот пробел оказался даже более существенным, чем посчитал Науенберг. Чтобы понять ситуацию, вспомним историю вопроса.

Днём рождения квантовой физики считается 14 декабря 1900 г. В этот день Макс Планк впервые употребил слово «квант», сообщив коллегам, что «осцилляторы», обменивающиеся энергией с волновым полем, могут иметь не любые значения энергии, а только целые кратные $h\nu$, где ν — частота осциллятора, а h — введённая Планком универсальная постоянная, которую мы теперь называем его именем. К квантовым представлениям привела многолетняя борьба с задачей о тепловом излучении, поставленной впервые Густавом Кирхгофом в 1860 г. С незапамятных времён было известно, что нагретые тела светятся, причём их цвет зависит от степени накала. Но правильно поставить вопрос стало возможно только тогда, когда было понято, что теплота — это движение, а свет — волновое явление. То есть в середине XIX столетия. Первоначальное

положение термодинамики состоит в том, что изолированная система с течением времени приходит в состояние теплового равновесия, после чего переход теплоты от одних её частей к другим прекращается. Это происходит всегда, в том числе когда теплообмен осуществляется только через излучение. В состоянии теплового равновесия любое тело должно излучать ровно столько энергии, сколько оно поглощает. Из этого очевидного факта Кирхгоф сделал очень важный вывод: «излучательная способность» любого тела должна быть пропорциональна его «поглощательной способности», а отношение первой ко второй (излучательная способность абсолютно чёрного тела, которое поглощает всю падающую на него лучистую энергию) есть универсальная функция температуры и частоты излучения. Осталось немного — решить «задачу огромной важности», т. е. установить вид универсальной функции, выражающей важнейший закон природы. Лучшие умы человечества 40 лет искали решение. Надо было понять, как соединить термодинамику с волновой теорией. В итоге победила термодинамика, поэтому наиболее общие закономерности не понадобилось пересматривать. Волновая теория тоже, конечно, не была отвергнута, но её пришлось модифицировать самым радикальным и неожиданным образом.

Задача оказалась очень сложной. Решение в конце концов было найдено, но не сразу, а в несколько этапов. Подробности этой драматической истории изложены во многих изданиях. Можно рекомендовать, в частности, работы [2] или [3]. Выпишем для сведения несколько формул, которые пригодятся для дальнейшего.

Соотношение Максвелла:

$$p = \rho/3. \quad (1)$$

Закон Стефана — Больцмана (1879–1884):

$$\rho = \sigma T^4. \quad (2)$$

Закон смещения Вина (1893):

$$\rho(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right).$$

Закон излучения Вина (1896):

$$\rho(\nu, T) = A\nu^3 e^{-\beta \frac{\nu}{T}}.$$

Формула Рэлея — Джинса (1900):

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT.$$

Формула Планка (1900):

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Обозначения в них стандартные: p — давление; V — объём; U — внутренняя энергия; ρ — плотность энергии; T — абсолютная температура; S — энтропия; ν — частота; σ — постоянная Стефана; k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка; c — скорость света. Буквами A и β обозначены постоянные закона излучения Вина.

Соотношение Максвелла связывает давление света и плотность энергии изотропного электромагнитного излучения. Закон Стефана — Больцмана относится к полной плотности энергии теплового излучения (суммарно по всем частотам), остальные — к плотности энергии в малом спектральном интервале. Соотношение Максвелла, закон Стефана — Больцмана, закон смещения Вина и формула Планка являются точными, а закон излучения Вина и формула Рэлея — Джинса оказались предельными случаями формулы Планка для высоких и низких частот соответственно.

Соотношение Максвелла вытекает из теории электромагнетизма и к термодинамике непосредственного отношения не имеет. Закон Кирхгофа почти тривиально получается из самого основного принципа термодинамики. В нём к волновой теории относится только то, что излучение имеет определённый спектральный состав и пропорциональность излучательной и поглотительной способностей справедлива для каждого спектрального интервала. Больцмановский вывод закона Стефана использует помимо термодинамики только соотношение Максвелла между давлением света и плотностью лучистой энергии. Закон смещения Вина выводится из анализа адиабатического расширения волнового поля как рабочего тела тепловой машины. При этом используется соотношение Максвелла в качестве уравнения состояния этого своеобразного рабочего тела, а также изменение длины волны при отражении от движущейся стенки. Закон излучения Вина был фактически угадан по аналогии с максвелловским распределением газовых молекул по скоростям (или по энергиям). Рэлей вывел свою формулу логически безукоризненно на основании принципа равномерного распределения энергии по степеням свободы (основной принцип статистической механики), отважно применив его к волновому полю, число степеней свободы которого бесконечно. Естественно, получился бессмысленный бесконечный результат. Самое интересное, однако, то, что бессмысленная бесконечность получилась за счёт неограниченно высоких частот, а для низких частот результат получается конечный, и даже близкий к тому, что показывает эксперимент. Формула Планка выглядит формально интерполяцией между законом излучения Вина и формулой Рэлея — Джинса, но фактически была угадана путём простейшей интерполяции соответствующих этим предельным случаям вариантов зависимости от энергии второй производной по энергии энтропии системы осцилляторов определённой частоты, взаимодействующих с волновым полем.

Для этой самой «системы осцилляторов» (самый простой вариант из всех, связанных с излучением) энтропию нетрудно вычислить через «вероятность» (на самом деле — статистический вес), используя соотношение Больцмана $S = k \ln W$. Схема Больцмана подразумевает вычисление «вероятности» по классическому определению в предположении, что молекулы (или осцилляторы) могут иметь дискретные значения энергии, целые кратные некоей малой величины ϵ . После такого «приближённого» вычисления энтропии следует перейти к пределу при $\epsilon \rightarrow 0$. В классической статистической механике предельный переход даёт полное соответствие фактически наблюдаемым свойствам газов, да и других систем, состоящих из большого числа атомов и молекул. В случае же планковских осцилляторов стандартная схема Больцмана с предельным переходом даёт бессмысленную формулу Рэлея — Джинса. Но формулу Планка из той же схемы тоже получить можно, если на последнем этапе вместо предельного перехода положить ϵ конечной величиной, равной $h\nu$. Из этого Планк и сделал стопроцентно логичный, хотя и парадоксальный вывод: осцилляторы, взаимодействующие с полем излучения, на самом деле могут иметь только дискретные значения энергии, целые кратные $h\nu$. В начале весны 1905 г. в учёную дискуссию вступил никому из ведущих физиков не известный эксперт 3-го класса патентного бюро в Берне. Почти все участники

беспрецедентной дискуссии (за исключением, пожалуй, Рэля) подходили к предмету со стороны термодинамики. Не стал исключением и Эйнштейн. Об этом свидетельствует и то, что задаче о тепловом излучении посвящены шесть из девяти, причём первых по очереди, параграфов основополагающей работы, и то, что все без исключения работы Эйнштейна до 1905 г. относятся к термодинамике и её статистическому истолкованию.

Ситуацию можно описать примерно так. Есть «макроскопическая» термодинамика, которая чисто логически выводит проверяемые практикой следствия из двух аксиом — первого и второго начал термодинамики (плюс, конечно, общеизвестные понятия механики и геометрии). И есть её статистическая интерпретация на основе молекулярно-кинетических представлений. Все макроскопические закономерности великолепно расшифровываются статистически при дискретном распределении энергии между большим, но конечным числом молекул. Для поля с бесконечным числом степеней свободы макроскопическая термодинамика так же справедлива, как и для «весомых» атомов-молекул. Естественно, хочется найти статистическую интерпретацию и для поля излучения. А это не получается, например, если действовать в лоб: в этом случае имеет место бессмысленная бесконечность Рэля — Джинса. Испытав вслед за предшественниками несколько вариантов, которые никак с бесконечностью справиться не могли, Эйнштейн решает радикально изменить подход к задаче, его «эвристическая» идея формулируется во введении.

«Я и в самом деле думаю, что опыты, касающиеся „излучения чёрного тела“, фотолуминесценции, возникновения катодных лучей при освещении ультрафиолетовыми лучами и других групп явлений, связанных с возникновением и превращением света, лучше объясняются предположением, что энергия света распределяется по пространству дискретно. Согласно этому сделанному здесь предположению, энергия пучка света, вышедшего из некоторой точки, не распределяется непрерывно во всё возрастающем объёме, а складывается из конечного числа локализованных в пространстве неделимых квантов энергии, поглощаемых или возникающих только целиком» [1, с. 93]. Конечно, такое представление о природе света, вопиюще противоречащее общепринятой на тот момент волновой трактовке, могло появиться только после не менее странной идеи Планка о дискретности возможных значений энергии осцилляторов. Весь остальной текст призван подкрепить смелое предположение максимально весомыми аргументами.

Первый параграф называется «Об одной трудности в теории „чёрного тела“». Следуя за Планком и его предшественниками, Эйнштейн рассматривает модель, в которой тепловое излучение в изолированном объёме находится в динамическом равновесии с осцилляторами-резонаторами в том же объёме. Он воспроизводит выведенное Планком при помощи теории Максвелла соотношение между плотностью энергии излучения и средней энергией осциллятора

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} u.$$

Считая среднюю энергию осциллятора u равной kT , как положено в статистической механике (что эквивалентно равномерному распределению энергии по степеням свободы), Эйнштейн получает в точности бессмысленную формулу Рэля — Джинса. Впоследствии Эйнштейн неоднократно возвращался к этой «трудности» и всегда убеждался, что как ни крути, с какой стороны ни подойди к проклятому вопросу, ничего другого кроме формулы Рэля — Джинса получить не может, если придерживаться электродинамики Максвелла и принципа равномерного распределения. Второй пара-

граф называется «О планковском определении элементарных квантов». Начинается параграф с обещания. «Теперь мы покажем, что определение элементарных квантов, данное Планком, является до известной степени независимым от созданной им теории излучения чёрного тела». Фактически в данном параграфе ничего не говорится о планковском определении элементарных квантов. В нём воспроизводится формула Планка с другими по сравнению с оригиналом обозначениями коэффициентов, констатируется, что она «согласуется со всеми проведёнными до сих пор экспериментами», и далее рассматривается предельный переход в формулу Рэлея — Джинса при низких частотах. Можно предположить, что Эйнштейн упомянул «планковское определение элементарных квантов» не в связи с содержанием параграфа, а потому, что оно подтолкнуло самого Эйнштейна к его смелому «эвристическому» предположению.

Ключевое значение имеет третий параграф — «Об энтропии излучения». В этом параграфе и в трёх следующих проводится аналогия между зависимостью энтропии от объёма для равновесного теплового излучения и для идеального газа (или разбавленного раствора). В итоге в конце шестого параграфа формулируется вывод: монохроматическое излучение малой плотности (в пределах области применимости закона излучения Вина) в смысле теории теплоты ведет себя так, как будто оно состоит из независимых друг от друга квантов энергии величиной $R\beta v/N$ (в 1905 г. Эйнштейн не признаёт ни постоянной Больцмана, ни постоянной Планка, употребляя вместо них газовую постоянную, число Авогадро и постоянную закона Вина). Логика такая: для идеального газа энтропия зависит от объёма логарифмически, что соответствует общепринятой молекулярно-кинетической модели идеального газа. Поскольку «в пределах применимости закона излучения Вина» энтропия равновесного теплового излучения также зависит от объёма логарифмически, мы вправе считать усмотренную аналогию сильным аргументом за то, что излучение тоже имеет дискретную, атомистическую структуру, похожую в этом смысле на модель идеального газа. Увы, аналогия не обошлась без таких натяжек и некорректностей, которые делают её совершенно необидительной.

Как следовало рассуждать «по-хорошему»? Начать с азов, т. е. с первого и второго начал термодинамики для тепловой машины, главным элементом которой является рабочее тело в цилиндре под поршнем:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV.$$

Второе начало в формулировке Клаузиуса утверждает, что «элемент теплоты» dQ , передаваемый рабочему телу извне, не является полным дифференциалом. Однако существует «интегрирующий множитель» $1/T$, после умножения на который получается полный дифференциал dS некоей «функции состояния», которую Клаузиус назвал «энтропией». «Состояние системы» естественно первоначально определяется переменными (U, V) , причём коэффициенты перед дифференциалами независимых переменных являются частными производными энтропии по этим переменным. Добавив к самым исходным соотношениям уравнения состояния, можно вычислить энтропию любого состояния и изменение её при любом процессе. Нас интересует зависимость энтропии от объёма при постоянной энергии, поэтому для идеального газа берём уравнение Клапейрона (для одного моля) и выражаем из него производную энтропии по V при постоянном U :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} = \frac{R}{V}.$$

Энтропия восстанавливается по своей производной интегрированием по V при постоянной энергии, что соответствует изотермическому процессу, поскольку энергия идеального газа пропорциональна температуре:

$$S = \int \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV = \int \frac{R}{V} dV = R \ln V.$$

Теперь очередь за тепловым излучением. Полная плотность энергии излучения (по всем частотам) описывается законом Стефана — Больцмана (2). Вычислим из этой формулы $1/T$, учитывая ($\rho = U/V$):

$$\frac{U}{V} = \sigma T^4; \left(\frac{U}{\sigma V} \right)^{\frac{1}{4}} = T; \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} = \left(\frac{\sigma V}{U} \right)^{\frac{1}{4}}.$$

Теперь посмотрим на производную энтропии по объёму, учитывая соотношение Максвелла (1):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} = \frac{\rho}{3T} = \frac{U}{3V} \left(\frac{\sigma V}{U} \right)^{\frac{1}{4}} = \frac{1}{3} \sigma^{\frac{1}{4}} \left(\frac{U}{V} \right)^{\frac{3}{4}}.$$

Поскольку известны обе частные производные, энтропия стандартно восстанавливается интегрированием по своему полному дифференциалу

$$S = \frac{4}{3} \sigma^{\frac{1}{4}} V^{\frac{1}{4}} U^{\frac{3}{4}}.$$

Полученную формулу легко проверить путём дифференцирования.

Вернёмся к параграфам работы Эйнштейна. Третий параграф начинается с загадочной ссылки: «Последующее рассмотрение содержится в знаменитой работе В. Вина и приводится здесь только в целях полноты изложения». Но «знаменитая работа» не расшифрована. С большой вероятностью можно предположить, что речь идёт не о работах Вина по закону смещения и закону излучения, а о работе 1894 г. «Температура и энтропия излучения» [4]. На неё ссылается, в частности, Планк в своей очень объёмной статье 1900 г. «О необратимых процессах излучения» [5]. Спустя 100 лет после драматических исканий великих учёных ни эта работа Вина, ни работы Планка, предшествующие гениальному озарению октября—декабря 1900 г., совсем незначительны. Но в 1905 г. именно они дали Эйнштейну исходный материал для его «знаменитой» работы. Увы, вместе с ошибочными суждениями, которые, к счастью, не помешали главному достижению. В упомянутой работе Вина 1894 г. имеется формула для энтропии излучения, фактически эквивалентная выведенной «по-хорошему» из термодинамики и двух уравнений состояния (закона Стефана — Больцмана и соотношения Максвелла). Совершенно очевидно, что она несколько не похожа на логарифмическую зависимость энтропии от объёма в случае идеального газа. Такая «ситуация» настолько не устраивает Эйнштейна, что он даже не упоминает формулу энтропии излучения в целом, суммарно по всем частотам, полученную с применением точной формулы Стефана — Больцмана. Вместо этого он выражает энтропию равновесного излучения интегралом от «спектральной плотности» энтропии по всем частотам от нуля до бесконечности. То есть сводит вопрос к изучению «энтропии части равновесного излучения в малом спектральном интервале». При этом он намечает программу поиска закона распределения энергии излучения по частотам из условия максимума энтропии при данной

полной энергии. Подразумевается, что различным возможным распределениям энергии по частотам при данной полной энергии соответствуют различные значения энтропии, а истинному распределению, которое имеет место в состоянии теплового равновесия, соответствует максимум энтропии. Тот, кто знаком с вариационным исчислением, сразу узнает изопериметрическую задачу. Идея не новая и в принципе здравая. И Вин, и Планк пытались на этом пути определить правильный закон излучения, но не вышло — их достижения были получены другими путями. Эйнштейн (надо отдать должное его интуиции) не пытается реализовать объявленную программу. Вместо этого он в четвёртом параграфе берёт за основу не точные формулы Стефана — Больцмана и Планка, а «не выполняющийся точно» закон излучения Вина, «имея, однако, в виду, что наши результаты будут справедливыми только в известных пределах».

Зачем Эйнштейну «не выполняющийся точно» закон Вина? Для аналогии между чёрным излучением и идеальным газом. В случае идеального газа энтропия зависит от объёма логарифмически. Ни в одном из «точно выполняющихся» законов (Стефана — Больцмана и Планка) ничего похожего не видно. А в законе Вина есть экспоненциальная зависимость, так что $1/T$ выражается через плотность энергии логарифмически. Поскольку $1/T$ есть частная производная энтропии по энергии при постоянном объёме, энтропию можно восстановить по её производной интегрированием по U при постоянном V . Эйнштейн не приводит подробности операции интегрирования по U , сохраняющей логарифмическую зависимость от объёма, а ссылается на выписанную в предыдущем параграфе формулу для «плотности энтропии». Впрочем, ту же формулу легко получить прямо путём интегрирования по U при постоянном объёме в переменных (U, V) . Получилось? «В пределах применимости закона излучения Вина» энтропия излучения зависит от объёма логарифмически — так же, как в идеальном газе. На самом деле это ошибка. Впечатление такое, что манипуляциями с плотностями энтропии и энергии Эйнштейну удалось незаметно обмануть самого себя. «По-хорошему» следовало точно соблюдать правила интегрирования полного дифференциала не с плотностями, а непосредственно с энергией и объёмом. То есть при интегрировании по U учесть постоянную интегрирования, которая, вообще говоря, зависит от V . Соответственно, при учёте всего зависимость энтропии от объёма при постоянной энергии может оказаться совсем непохожей на выписанную Эйнштейном логарифмическую

$$S_1 - S_0 = \frac{U}{\beta v} \ln \frac{V_1}{V_0}.$$

Аналогия не получается. Как уже упоминалось, неувязку обнаружил внимательный взгляд Науенберга [6]. Он увидел, что формула Эйнштейна для энтропии излучения не соответствует соотношению Максвелла между давлением и плотностью энергии излучения (1). Но это не всё. По мнению автора данной статьи, понять, в чём дело, всё-таки удалось, и этим он обязан своему учителю В. М. Бабичу. Василий Михайлович согласился, хотя и без энтузиазма, выслушать вопрос своего ученика по теме, очень далёкой от его интересов. Не интересуясь физическим смыслом обсуждаемых величин и соотношений, он ограничился формально-математической стороной дела и обратил внимание на то, что показалось ему странным с этой точки зрения. Он рекомендовал «на всякий случай» проверить условие полного дифференциала для дифференциальной формы, которая, как предполагалось, выражает дифференциал энтропии в естественных переменных. Результат проверки оказался в высшей степени удивительным. Для излучения «в целом», суммарно по всем частотам, которое описывается законом Стефана — Больцмана, всё в порядке. Но для «части равновесного теплового излучения

в выделенном спектральном интервале» условие полного дифференциала не выполняется! Если взять производную энтропии по U из закона Вина, а производную по V из соотношения Максвелла, и продифференцировать первую по V , а вторую — по U , то результаты не совпадут. Это означает, что дифференциальное выражение для dS с коэффициентами, взятыми из закона излучения Вина и соотношения Максвелла, не является полным дифференциалом, т. е. «энтропия части равновесного излучения в выделенном спектральном интервале» не имеет смысла.

Поскольку вопрос принципиальный, проверим подробности (в случае предельного закона Вина; для точной формулы Планка вывод остаётся в силе, но формулы более громоздкие). Рассмотрим предполагаемую энтропию части энергии излучения, приходящейся на спектральный интервал $(\nu, \nu + d\nu)$. Чтобы меньше загромождать формулы, объединим в символических коэффициентах величины, по которым не производится дифференцирование, а также будем подразумевать под ρ и U их части, соответствующие выделенному спектральному интервалу. Частные производные энтропии (по переменным U, V) будем вычислять как $1/T$ и p/T . $1/T$ возьмём из закона излучения Вина, а p — из соотношения Максвелла:

$$\rho(\nu, T) = \frac{U}{V} = Ae^{-\frac{h\nu}{kT}}; \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{B} \ln \frac{A}{U} V; \quad \frac{p}{T} = \frac{1}{3BV} \ln \frac{A}{U} V.$$

Вычислим вторую смешанную производную в различном порядке, дифференцируя $1/T$ по V , а p/T по U . Из первого дифференцирования получится просто $1/(BV)$, а из второго

$$\frac{1}{3BV} \left[\ln \frac{A}{U} V - 1 \right].$$

Каков смысл несовпадения результатов дифференцирования? Это значит, что $1/T$ и p/T не могут быть производными одной функции переменных (U, V) . Или, что то же самое, дифференциальная форма

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

не является полным дифференциалом, если $1/T$ соответствует закону излучения Вина, а p — соотношению Максвелла. Отсюда естественно сделать вывод, что часть равновесного теплового излучения в выделенном интервале частот не имеет ни определённой энтропии, ни температуры, поскольку не находится в состоянии теплового равновесия. В состоянии теплового равновесия находится только черное излучение в целом, имеющее вполне определённое распределение по частотам (распределение Планка). Можно указать на простую аналогию. Вся совокупность газовых молекул, распределённых по Максвеллу при определённой температуре, т. е. в состоянии теплового равновесия, имеет вполне определённую энтропию. Но «часть этих молекул в выделенном интервале скоростей» не имеет энтропии, как и определённой температуры, так как не находится в состоянии теплового равновесия. Вспомним, как объясняется из второго начала термодинамики возрастание энтропии при «естественном» теплообмене. И пусть два тела имеют разные температуры, т. е. оба находятся в состоянии теплового равновесия. У каждого есть своя энтропия. Пусть между ними происходит «естественный» теплообмен без совершения работы. Согласно первому началу, общее количество теплоты сохраняется, а согласно второму, теплота передаётся от горячего тела к холодному. Энтропия горячего тела уменьшается, зато увеличивается энтропия бывшего холодного, причём в большей степени, поскольку при том же числителе в дифференциале

энтропии меньше знаменатель (у холодного тела меньше температура). В результате увеличивается «суммарная» энтропия.

Возвращаясь к тепловому излучению, мы можем понять теперь, почему не стали успешными попытки вывести закон излучения из условия максимума энтропии. Просто энтропия излучения «в целом» неправильно представлялась суммой «энтропий в разных спектральных интервалах», т. е. слагаемых, каждое из которых не имело смысла.

В заключение стоит оценить значение допущенной Эйнштейном существенной некорректности. Ориентируясь на последовательность изложения, можно предположить, что исходным пунктом послужила для Эйнштейна изложенная во введении квантовая гипотеза, возникшая из аналогии с планковской гипотезой о дискретности возможных значений энергии «осцилляторов». Далее смелую гипотезу следовало проверить. Прежде всего Эйнштейн естественно взялся за термодинамику излучения, поскольку на тот момент был всего более компетентен именно в проблемах термодинамики и её статистической интерпретации. Сознывая сложность проблемы, он выбрал простейший вариант — аналогию с идеальным газом и всего более подходящий для такой аналогии, хотя и заведомо неточный закон Вина. Следуя за предшественниками, Эйнштейн не проверил выполнение условий полного дифференциала для «части энергии равновесного теплового излучения в выделенном спектральном интервале» и удовлетворился правдоподобной хотя бы «в пределах применимости закона Вина» аналогией. Впрочем, и после основополагающей работы Эйнштейна более 100 лет никто не подумал, что возможно невыполнение условий полного дифференциала (пока на такую возможность не указал В. М. Бабич). Подкрепив тем самым уверенность в правильности квантовой гипотезы, Эйнштейн применил её к нетепловым процессам «превращения света» — фотолюминесценции, фотоэффекту и фотоионизации. Квантовое объяснение этих явлений и стало великим открытием, которое довольно быстро было признано научным сообществом. Не лучше ли было Эйнштейну сразу дать этим процессам квантовое объяснение, не связываясь с тепловым излучением? Вероятно, это было бы красивее, как представляется нам спустя 100 лет после драматических исканий, проведённых гением. Но для Эйнштейна именно на том этапе его деятельности естественным представлялся вариант рассуждений, который реализовался фактически. В таком случае допущенные им натяжки и некорректности имели положительное значение для науки, ибо помогли великому учёному не отвергнуть смелую гениальную идею, а применить её к широкому кругу явлений.

Ради исторической справедливости стоит упомянуть также существенное замечание Вина, которое ныне никто не вспоминает, хотя на него не зря неоднократно ссылается Эйнштейн. В той самой работе 1894 г. о температуре и энтропии излучения, о которой шла речь ранее, Вин указывает на связь с задачей о тепловом излучении именно тех явлений, квантовое объяснение которых дал Эйнштейн в 1905 г. Правда, тогда, за 11 лет до работы Эйнштейна и за 6 лет до начала квантовой эры, Вин не додумался до квантового объяснения этих явлений, а пытался обосновать их закономерности с позиций принципа возрастания энтропии в «естественных» процессах.

Литература

1. *Эйнштейн А.* Собрание научных трудов: в 4 т. М.: Наука, 1966. Т. 3. 632 с.
2. *Шенф Х.-Г.* От Кирхгофа до Планка, М.: Мир, 1981. 190 с.
3. *Могилевский Д. Ш.* Предыстория квантовой физики и её первые шаги. СПб.: Изд-во ГУАП, 2012. 36 с.
4. *Wien W.* Temperatur und Entropie der Strahlung // *Annalen der Physik.* 1894. Bd. 52. S. 132.

5. Планк М. Избранные труды. М.: Наука, 1975. 788 с.
6. Nauenberg M. Gap in Einstein's early argument for existence of photons // *Physics Today*. 2005. Vol. 58, N 10. P. 17.

References

1. Einstein A. *Sobranie nauchnykh trudov: v 4 t. T. 3. [Collection of scientific works, in 4 volumes. Vol. 3]*. Moscow, Nauka Publ., 1966. 632 p. (In Russian)
2. Shoenf H.-G. *Ot Kirkhgofa do Planka [Von Kirkhoff bis Planck]*. Moscow, Mir Publ., 1981. 190 p. (In Russian)
3. Mogilevskiy D. Sh. *Predystoriia kvantovoi fiziki i ee pervye shagi [Background of quantum physics and its first steps]*. Saint Petersburg, GUAP Publ., 2012. 36 p. (In Russian)
4. Wien W. Temperatur und Entropie der Strahlung. *Annalen der Physik*, 1894, vol. 52, pp. 132.
5. Planck M. *Izbrannye trudy [Selected works]*. Moscow, Nauka Publ., 1975. 788 p. (In Russian)
6. Nauenberg M. Gap in Einstein's early argument for existence of photons. *Physics Today*, 2005, vol. 58, no 10, pp. 17.

Статья поступила в редакцию 17 февраля 2018 г.

Контактная информация

Могилевский Давид Шулимович — канд. физ.-мат. наук, доц.; e-mail: mogida@rambler.ru

David S. Mogilevskiy — PhD, Associate Professor; e-mail: mogida@rambler.ru