

La quantification de l'interaction rayonnement-matière

A propos de la loi de distribution de l'énergie
dans le spectre normal

MAX PLANCK

Annalen der Physik 4, 553-563 (1901) (Springer-Verlag)

(remis le 7 janvier 1901)

[traduit par G. Frick]

Communiqué sous une forme différente aux sessions du 19 octobre et du 14 décembre 1900 de la Société Allemande de Physique, Comptes rendus 2. p 202 et p 237 (1900)

Introduction

Les récentes mesures spectrales de O. Lummer et E. Pringsheim¹ et celles, encore plus remarquables, de H. Rubens et F. Kurlbaum² confirmant toutes un résultat précédemment établi par H. Beckmann³ montrent que, ni la loi d'abord établie par W. Wien à partir de considérations de cinétique moléculaire, ni celle établie ensuite par moi-même à partir de la théorie du rayonnement électromagnétique – qui toutes deux concernent la distribution d'énergie dans le spectre normal – n'avaient de validité universelle.

Dans chacun des cas, la théorie nécessite une amélioration : je tenterai dans ce qui suit d'en proposer une en me fondant sur la théorie du rayonnement électromagnétique que j'ai moi-même établie. Il sera alors nécessaire de repérer, dans la suite des raisonnements qui conduisent à la loi de distribution d'énergie de Wien, l'argument à modifier ; cet argument devra alors être abandonné et remplacé de manière appropriée.

J'ai montré, dans mon dernier exposé sur ce sujet⁴, que les bases physiques de la théorie du rayonnement électromagnétique, y compris l'hypothèse du " rayonnement naturel " (du corps noir, NdT), résistent aux critiques les plus dures. Comme à ma

¹ O. Lummer et E. Pringsheim, *Verhandlungen der Deutsch. Physikal. Gesellschaft.* 2. p 163 (1900).

² H. Rubens et F. Kurlbaum, *Sitzungber. d. k. Akad. d. Wissensch.* (Comptes rendus des sessions de l'Académie Royale des Sciences) de Berlin, session du 25 octobre 1900, p 929.

³ H. Beckmann, *Thèse*, Tübingen 1898. Voir aussi H. Rubens, *Wied. Ann.* 69, p 582 (1899).

⁴ M. Planck, *Ann. d. Phys.* 1 p 719 (1900).

connaissance les calculs ne présentent pas d'erreur, il demeure que la loi de distribution d'énergie du spectre normal est entièrement déterminée lorsqu'on peut calculer l'entropie S d'un résonateur rayonnant, oscillant de manière monochromatique, en fonction de son énergie d'oscillation U . On obtient alors à partir de la relation $dS/dU = 1/\theta$ la dépendance de l'énergie U en fonction de la température θ ; comme d'autre part une relation simple⁵ lie l'énergie U et la densité du rayonnement à la fréquence d'oscillation correspondante, il en est de même de la dépendance de la densité du rayonnement en fonction de la température. La distribution en énergie normale est alors celle pour laquelle les différentes densités de rayonnement correspondant aux différentes fréquences d'oscillation possèdent la même température.

Ainsi tout le problème se ramène à trouver S en fonction de U , et l'essentiel de la recherche qui suit est consacré à la solution de cette question. Dans ma première étude sur ce sujet, j'avais, sans autre justification, posé par définition S comme étant une expression simple de U , et m'étais ensuite contenté de prouver que cette forme de l'entropie satisfait toutes les exigences de la thermodynamique. Je pensais alors qu'elle était la seule de sa sorte, et donc que la loi de Wien, qui suivait aussi cette forme, possédait nécessairement une validité universelle. Un examen ultérieur plus approfondi⁶ m'a montré qu'il doit y avoir d'autres expressions satisfaisant cette exigence, et qu'une condition supplémentaire est nécessaire pour calculer S sans ambiguïté. Je croyais avoir trouvé cette condition en affirmant – ce qui, à cette époque, m'apparaissait plausible et évident – la chose suivante : lors de petites et constantes perturbations irréversibles, un système composé de N résonateurs identiques placés dans un même champ stationnaire de rayonnement, se trouvant quasiment en équilibre thermique verra augmenter son entropie totale $S_N = NS$ en fonction de sa seule énergie totale $U_N = NU$ et de ses modifications, sans qu'intervienne l'énergie U des résonateurs individuels. Cette affirmation conduit nécessairement à la loi de distribution d'énergie de Wien. Comme celle-ci n'est pas vérifiée par l'expérience, on est amené à conclure que cette loi ne peut être correcte dans son intégralité, et que la théorie doit s'en écarter⁷.

Il faut donc introduire une autre condition pour permettre le calcul de S , et pour cela, il faut analyser plus profondément la signification de la notion d'entropie. Une indication sur la marche à suivre nous est donnée en regardant l'inconsistance des suppositions antérieures. Dans ce qui suit, on explore une voie conduisant à une expression simple de l'entropie et par conséquent à une nouvelle formule pour le rayonnement, laquelle ne semble en contradiction avec aucun des faits expérimentaux observés à ce jour.

1. Calcul de l'entropie d'un résonateur en fonction de son énergie

§1. L'entropie conditionne le désordre, et ce désordre intervient en théorie du rayonnement électromagnétique dans les oscillations monochromatiques d'un résonateur – même lorsqu'il se trouve dans un champ de rayonnement durablement stationnaire – à

⁵ Voir ci-dessous l'équation (8).

⁶ M. Planck, *o.c.* pp 730 et sq.

⁷ On comparera à cela les critiques déjà soulevées par cette affirmation : voir W. Wien (*Rapport au Congrès de Paris 2*, p 40, 1900) et O. Lummer (*id.* 2, p 92, 1900).

travers l'irrégularité des variations continues d'amplitude et de phase, lorsqu'on s'intéresse à des intervalles de temps grands par rapport à la durée d'une oscillation, mais petits par rapport au temps d'une mesure. Si amplitude et phase étaient absolument constants, les oscillations deviendraient parfaitement homogènes, l'entropie ne pourrait exister et l'énergie d'oscillation devrait pouvoir se transformer librement et complètement en travail. L'énergie constante \bar{U} d'un résonateur individuel oscillant de manière stationnaire doit alors être considérée comme une valeur moyenne dans le temps, ou, ce qui revient tout à fait au même, comme la valeur moyenne des énergies d'un grand nombre N d'oscillateurs identiques, se trouvant dans le même champ stationnaire de rayonnement, suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas s'influencer mutuellement. Alors à l'énergie totale

$$U_N = N\bar{U} \quad (1)$$

d'un tel système formé de N résonateurs correspond une certaine entropie totale

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

du même système, où S représente l'entropie moyenne d'un résonateur particulier. Cette entropie S_N représente le désordre avec lequel l'énergie totale U_N se répartit entre les différents résonateurs.

§2. Ecrivons maintenant que l'entropie S_N du système est, à une constante arbitraire additive près, proportionnelle au logarithme de la probabilité W que les N résonateurs aient tous ensemble l'énergie totale U_N , donc :

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

Au fond, cette relation revient, me semble-t-il, à une définition de la probabilité W , car, dans les hypothèses sur lesquelles se fonde la théorie du rayonnement électromagnétique, aucune indication ne nous permet de donner à cette probabilité un sens ou un autre. Il convient d'utiliser cette définition pour sa simplicité, et aussi pour la parenté avec sa définition dans la théorie cinétique des gaz⁸.

§3. Il importe maintenant de trouver la probabilité W que N résonateurs possèdent ensemble l'énergie totale U_N . Pour cela il est nécessaire que U_N ne soit pas une quantité continue, infiniment divisible, mais plutôt une grandeur discrète, composée d'un nombre entier de parties finalement égales. Appelons une telle partie l'élément d'énergie ϵ , partant nous avons :

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

où P représente un nombre entier, grand en général ; nous laisserons pour l'instant la valeur de ϵ indéterminée.

Il est évident maintenant que la distribution des P éléments d'énergie entre les N résonateurs ne peut se faire que d'un nombre fini et déterminé de façons. Nous appellerons chacune de ces répartitions une "complexion", suivant le terme utilisé par Boltzmann pour une notion semblable. Si l'on désigne les résonateurs par les nombres $1, 2, 3, \dots, N$,

⁸ L. Boltzmann, *Sitzungber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien* (Comptes rendus des sessions de l'Académie impériale des Sciences de Vienne), (II) **76**, p. 428 (1877).

et si on les écrit les uns à la suite des autres ; si en dessous de chaque résonateur on inscrit le nombre d'éléments d'énergie qui lui sont attribués lors d'une répartition arbitraire, on obtient pour chaque complexion un symbole de la forme suivante :

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

Ici on a supposé que $N = 10, P = 100$. Le nombre \mathfrak{R} de toutes les complexions possibles est visiblement égal au nombre de toutes les configurations de chiffres possibles que l'on peut obtenir de cette manière pour la rangée inférieure, lorsque N et P sont fixés. Pour être précis, notons que deux complexions sont à considérer comme distinctes si présentant la même configuration de chiffres, ceux-ci sont rangés dans un ordre différent.

L'analyse combinatoire nous dit que le nombre de complexions possibles est :

$$\mathfrak{R} = \frac{N.(N+1).(N+2) \dots (N+P-1).(N+P-1)!}{1.2.3 \dots P} = \frac{(N-1)!P!}{N!}$$

D'après la formule de Stirling on a, en première approximation :

$$N! = N^N,$$

et par suite, avec cette approximation :

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

§4. L'hypothèse sur laquelle nous voulons fonder les calculs à venir s'énonce comme suit : la probabilité W pour que les N résonateurs possèdent ensemble l'énergie d'oscillation U_N est proportionnelle au nombre \mathfrak{R} de toutes les complexions possibles lors de la répartition de l'énergie U_N ; en d'autres termes, une complexion donnée quelconque est aussi probable que n'importe quelle autre. En dernier lieu, seule l'expérience peut vérifier si cette hypothèse est vraiment réalisée dans la nature. Si, de fait, l'expérience tranche en sa faveur, la validité de cette hypothèse devrait entraîner de nouvelles conclusions au sujet de la nature spécifique des oscillations des résonateurs, notamment sur le caractère " indifférencié des cellules de l'espace des phases de grandeur au départ comparable " qui apparaissent ici, pour reprendre les termes de J. v. Kries⁹. Poursuivre dans cette voie la réflexion paraît cependant prématuré dans l'état actuel de la question.

§5. Après l'introduction de cette hypothèse, et compte tenu de l'équation (3), l'entropie du système de résonateurs envisagé s'écrit, en choisissant judicieusement la constante additive :

$$\begin{cases} S_N = k \log \mathfrak{R} \\ = k \{ (N+P) \log(N+P) - N \log N - P \log P \} \end{cases} \quad (5)$$

et, en tenant compte de (4) et de (1) :

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

Ainsi, tenant compte de (2), l'entropie S d'un résonateur en fonction de son énergie U s'écrit :

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

⁹ Joh. v. Kries, *Die Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung (Les principes du calcul des probabilités)*, p 36, Freiburg (1886).

2. Introduction de la loi de déplacement de Wien

§6. Immédiatement après la loi de Kirchoff établissant la proportionnalité entre le pouvoir d'émission et le pouvoir d'absorption, la loi de déplacement trouvée par W. Wien — et portant depuis son nom — représente la contribution la plus importante à l'établissement des solides fondements de la théorie du rayonnement de la chaleur : elle inclut comme cas particulier la loi de Stefan-Boltzmann sur la dépendance de la quantité totale de rayonnement émis en fonction de la température. D'après la formulation de M. Thiesen¹⁰ elle s'énonce :

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

où λ est la longueur d'ondes, $E d\lambda$ est la densité spatiale d'énergie émise dans la tranche $\lambda, \lambda + d\lambda$, par le rayonnement " noir " ¹¹ correspondant, θ la température, et $\psi(x)$ une certaine fonction du seul argument x .

§7. Il nous fait maintenant examiner ce que dit la loi de déplacement de Wien sur la dépendance de l'entropie S de notre résonateur en fonction de son énergie U et de sa période propre, et ceci dans le cas général où le résonateur se trouve dans un milieu diathermique ordinaire. A cet effet, nous généraliserons d'abord la forme donnée par Thiesen à la loi du rayonnement dans un milieu diathermique arbitraire à l'aide de la vitesse de propagation de la lumière c . Comme nous observons non le rayonnement dans son ensemble, mais seulement un rayonnement monochromatique, il sera nécessaire, en vue de comparer les différents milieux diathermiques, de substituer la longueur d'onde λ par le nombre d'onde ν .

Désignons par $u d\nu$ la densité spatiale d'énergie du rayonnement correspondant aux fréquences $\nu, \nu + d\nu$: $u d\nu$ remplace $E d\lambda$, c/ν remplace λ et $c d\nu/\nu^2$ remplace $d\lambda$. Il vient alors :

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

Or, la loi bien connue de Kirchoff-Clausius nous dit que l'énergie émise par unité de temps par une surface noire dans un milieu diathermique est, pour une température θ et un nombre d'onde ν donnés, inversement proportionnelle au carré c^2 de la vitesse de propagation de la lumière : la densité spatiale d'énergie est donc inversement proportionnelle à c^3 et nous obtenons :

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

où les constantes de la fonction f sont indépendantes de c .

Au lieu de ceci nous pouvons écrire, si f désigne constamment dans ce qui va suivre une nouvelle fonction d'un seul argument :

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

¹⁰ M. Thiesen, *Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch.* 2. p 66 (1900).

¹¹ On pourrait parler de manière peut-être plus adaptée d'un rayonnement " blanc ", en généralisant convenablement ce que l'on entend habituellement par lumière parfaitement blanche.

où nous retrouvons le résultat bien connu que l'énergie rayonnante contenue dans le cube d'une longueur d'ondes à température et à nombre d'onde donnés : $u\lambda^3$ est la même pour tous les milieux diathermiques.

§8. Pour passer maintenant de la densité spatiale de rayonnement u à l'énergie U d'un résonateur stationnaire synchrone avec le champ de rayonnement où il se trouve, doté du nombre d'onde ν , nous utiliserons la formule (34) de mon exposé 12 sur les processus rayonnants irréversibles :

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

(\mathfrak{R} est l'intensité d'un rayonnement monochromatique, polarisé linéairement) ; ce qui, joint à l'équation bien connue :

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

donne la relation :

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

De là et de (7) il résulte :

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

où c n'apparaît plus explicitement. Au lieu de cela nous pouvons aussi écrire :

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

§9. Introduisons finalement l'entropie S du résonateur en posant :

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

Il en ressort que :

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

et en intégrant :

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

c'est-à-dire que l'entropie d'un résonateur oscillant dans un milieu diathermique ne dépend que de la seule variable U/ν , et ne contient en plus que des constantes universelles. C'est à ma connaissance la forme la plus simple de la loi de déplacement de Wien.

§10. Si nous appliquons la loi de déplacement de Wien sous sa dernière forme à l'expression (6) de l'entropie S , nous nous rendons compte que l'élément d'énergie ϵ doit être proportionnel au nombre d'oscillations ν , et que donc :

$$\epsilon = h\nu$$

¹² M. Planck, *Ann. d. Phys.* 1, p 99 (1900).

Ainsi :

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

où h et k sont des constantes universelles.

En substituant dans (9) on obtient :

$$\frac{1}{\theta} = \frac{k}{h\nu} \log \left(1 + \frac{h\nu}{U} \right),$$

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\theta}} - 1} \quad (11)$$

et, à partir de (8), on obtient la loi de distribution d'énergie recherchée :

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

Où encore, si l'on substitue au nombre d'onde ν la longueur d'onde λ à l'aide de la relation indiquée au §7, on a :

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

Quant aux expressions pour l'intensité et pour l'entropie d'un rayonnement se propageant dans un milieu diathermique, et à la loi d'augmentation de l'entropie totale lors de processus de rayonnement non stationnaires, je les développerai dans un autre article.

3. Valeurs numériques

§11. Les valeurs des deux constantes naturelles h et k peuvent se déterminer de façon assez précise à l'aide des mesures disponibles. F. Kurlbaum¹³ a trouvé que, si l'on désigne par S_t l'énergie totale rayonnée dans l'air par 1 cm² d'un corps noir porté à la température t deg C pendant 1 sec, on obtient :

$$S_{100} - S_0 = 0,0731 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2} = 7,31 \cdot 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}.$$

De là on obtient la densité spatiale de l'énergie totale du rayonnement dans l'air à la température absolue 1 :

$$\frac{4 \times 7,31 \cdot 10^5}{3 \times 10^{10} \times (373^4 - 273^4)} = 7,061 \cdot 10^{-15} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \cdot \text{degré}^4}.$$

D'autre part, selon (12), la densité spatiale de l'énergie totale rayonnée est, pour $\theta = 1$:

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

¹³ F. Kurlbaum, *Wied. Ann.* 65, p 759 (1898).

et, par intégrations successives :

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

Si l'on pose ceci = $7,061 \cdot 10^{-15}$, on obtient, avec $c = 3 \cdot 10^{10}$:

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

§12. O. Lummer et E. Pringsheim¹⁴ ont déterminé que le produit $\lambda_m \theta$, où λ_m est la longueur d'onde du maximum de la distribution en E dans l'air à la température θ , vaut 2940μ .degré. Ou encore, en unités absolues :

$$\lambda_m \theta = 0,294 \text{ cm.degré.}$$

D'autre part, il ressort de (13), lorsqu'on égale à zéro la dérivée de E par rapport à λ , où $\lambda = \lambda_m$, que :

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

et cette équation transcendante donne :

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

Il s'en suit que :

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

De là et de (14) on trouve les valeurs des constantes naturelles :

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg.sec.} \quad (15)$$

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{degré}}. \quad (16)$$

ce sont les mêmes valeurs que celles indiquées dans ma communication antérieure.

¹⁴ O. Lummer et E. Pringsheim, *Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellschaft.* 2, p 176 (1900).