

**9. Die Plancksche Theorie der Strahlung und
die Theorie der spezifischen Wärme;
von A. Einstein.**

In zwei früheren Arbeiten¹⁾ habe ich gezeigt, daß die Interpretation des Energieverteilungsgesetzes der schwarzen Strahlung im Sinne der Boltzmannschen Theorie des zweiten Hauptsatzes uns zu einer neuen Auffassung der Phänomene der Lichtemission und Lichtabsorption führt, die zwar noch keineswegs den Charakter einer vollständigen Theorie besitzt, die aber insofern bemerkenswert ist, als sie das Verständnis einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten erleichtert. In der vorliegenden Arbeit soll nun dargetan werden, daß die Theorie der Strahlung — und zwar speziell die Plancksche Theorie — zu einer Modifikation der molekular-kinetischen Theorie der Wärme führt, durch welche einige Schwierigkeiten beseitigt werden, die bisher der Durchführung jener Theorie im Wege standen. Auch wird sich ein gewisser Zusammenhang zwischen dem thermischen und optischen Verhalten fester Körper ergeben.

Wir wollen zuerst eine Herleitung der mittleren Energie des Planckschen Resonators geben, die dessen Beziehung zur Molekularmechanik klar erkennen läßt.

Wir benutzen hierzu einige Resultate der allgemeinen molekularen Theorie der Wärme.¹⁾ Es sei der Zustand eines Systems im Sinne der molekularen Theorie vollkommen bestimmt durch die (sehr vielen) Variablen $P_1, P_2 \dots P_n$. Der Verlauf der molekularen Prozesse geschehe nach den Gleichungen

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

und es gelte für alle Werte der P_ν die Beziehung

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

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 132. 1905 u. 20. p. 199. 1905.

Es sei ferner ein Teilsystem des Systemes der P , bestimmt durch die Variablen $p_1 \dots p_m$ (welche zu den P , gehören), und es sei angenommen, daß sich die Energie des ganzen Systems mit großer Annäherung aus zwei Teilen zusammengesetzt denken lasse, von denen einer (E) nur von den $p_1 \dots p_m$ abhängt, während der andere von $p_1 \dots p_m$ unabhängig sei. E sei ferner unendlich klein gegen die Gesamtenergie des Systems.

Die Wahrscheinlichkeit dW dafür, daß die p , in einem zufällig herausgegriffenen Zeitpunkt in einem unendlich kleinen Gebiete ($dp_1, dp_2 \dots dp_m$) liegen, ist dann durch die Gleichung gegeben¹⁾

$$(2) \quad dW = C e^{-\frac{N}{RT} E} dp_1 \dots dp_m.$$

Hierbei ist C eine Funktion der absoluten Temperatur (T), N die Anzahl der Moleküle in einem Grammäquivalent, R die Konstante der auf das Grammmolekül bezogenen Gasgleichung.

Setzt man

$$\int_{dE} dp_1 \dots dp_m = \omega(E) dE,$$

wobei das Integral über alle Kombinationen der p , zu erstrecken ist, welchen Energiewerte zwischen E und $E + dE$ entsprechen, so erhält man

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

Setzt man als Variable P , die Schwerpunktskoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten von Massenpunkten (Atomen, Elektronen), und nimmt man an, daß die Beschleunigungen nur von den Koordinaten, nicht aber von den Geschwindigkeiten abhängen, so gelangt man zur molekular-kinetischen Theorie der Wärme. Die Relation (1) ist hier erfüllt, so daß auch Gleichung (2) gilt.

Denkt man sich speziell als System der p , ein elementares Massenteilchen gewählt, welches längs einer Geraden Sinusschwingungen auszuführen vermag, und bezeichnet man mit x bez. ξ momentane Distanz von der Gleichgewichtslage bez. Geschwindigkeit desselben, so erhält man

$$(2a) \quad dW = C e^{-\frac{N}{RT} E} dx d\xi$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 11. p. 170 u. f. 1903.

und, da $\int dx d\xi = \text{konst. } dE$, also $\omega = \text{konst.}$ zu setzen ist¹⁾:

$$(3a) \quad dW = \text{konst. } e^{-\frac{N}{RT} E} dE.$$

Der Mittelwert der Energie des Massenteilchens ist also:

$$(4) \quad \bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT} E} dE}{\int e^{-\frac{N}{RT} E} dE} = \frac{RT}{N}.$$

Formel (4) kann offenbar auch auf ein geradlinig schwingendes Ion angewendet werden. Tut man dies, und berücksichtigt man, daß zwischen dessen mittlerer Energie \bar{E} und der Dichte ρ_ν der schwarzen Strahlung für die betreffende Frequenz nach einer Planckschen Untersuchung²⁾ die Beziehung

$$(5) \quad \bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu$$

gelten muß, so gelangt man durch Elimination von \bar{E} aus (4) und (5) zu der Reileighschen Formel

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

welcher bekanntlich nur die Bedeutung eines Grenzesetzes für große Werte von T/ν zukommt.

Um zur Planckschen Theorie der schwarzen Strahlung zu gelangen, kann man wie folgt verfahren.³⁾ Man behält Gleichung (5) bei, nimmt also an, daß durch die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität der Zusammenhang zwischen Strahlungsdichte und \bar{E} richtig ermittelt sei. Dagegen verläßt man Gleichung (4), d. h. man nimmt an, daß die Anwendung der molekular-kinetischen Theorie den Widerspruch mit der Erfahrung bedinge. Hingegen halten wir an den Formeln (2) und (3) der allgemeinen molekularen Theorie der Wärme fest. Statt daß wir indessen gemäß der molekular-kinetischen Theorie

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

setzen, setzen wir $\omega = 0$ für alle Werte von E , welche den Werten $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$ etc. nicht außerordentlich nahe liegen. Nur

1) Weil $E = ax^2 + b\xi^2$ zu setzen ist.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 99. 1900,

3) Vgl. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. J. Ambr. Barth. 1906. §§ 149, 150, 154, 160, 166.

zwischen 0 und $0 + \alpha$, ε und $\varepsilon + \alpha$, 2ε und $2\varepsilon + \alpha$ etc. (wobei α unendlich klein sei gegen ε) sei ω von Null verschieden, derart, daß

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

sei. Diese Festsetzung involviert, wie man aus Gleichung (3) sieht, die Annahme, daß die Energie des betrachteten Elementargebildes lediglich solche Werte annehme, die den Werten 0, ε , 2ε etc. unendlich nahe liegen.

Unter Benutzung der eben dargelegten Festsetzung für ω erhält man mit Hilfe von (3):

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT} E} \omega(E) dE}{\int e^{-\frac{N}{RT} E} \omega(E) dE} = \frac{0 + A \varepsilon e^{-\frac{N}{RT} \varepsilon} + A \cdot 2\varepsilon e^{-\frac{N}{RT} 2\varepsilon} \dots}{A + A e^{-\frac{N}{RT} \varepsilon} + A e^{-\frac{N}{RT} 2\varepsilon} + \dots} \\ &= \frac{\varepsilon}{e^{\frac{N}{RT} \varepsilon} - 1}. \end{aligned}$$

Setzt man noch $\varepsilon = (R/N)\beta\nu$ (gemäß der Quantenhypothese), so erhält man hieraus:

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

sowie mit Hilfe von (5) die Plancksche Strahlungsformel:

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

Gleichung (7) gibt die Abhängigkeit der mittleren Energie des Planckschen Resonators von der Temperatur an.

Aus dem Vorhergehenden geht klar hervor, in welchem Sinne die molekular-kinetische Theorie der Wärme modifiziert werden muß, um mit dem Verteilungsgesetz der schwarzen Strahlung in Einklang gebracht zu werden. Während man sich nämlich bisher die molekularen Bewegungen genau denselben Gesetzmäßigkeiten unterworfen dachte, welche für die Bewegungen der Körper unserer Sinnenwelt gelten (wir fügen

wesentlich nur das Postulat vollständiger Umkehrbarkeit hinzu), sind wir nun genötigt, für schwingungsfähige Ionen bestimmter Frequenz, die einen Energieaustausch zwischen Materie und Strahlung vermitteln können, die Annahme zu machen, daß die Mannigfaltigkeit der Zustände, welche sie anzunehmen vermögen, eine geringere sei als bei den Körpern unserer Erfahrung. Wir mußten ja annehmen, daß der Mechanismus der Energieübertragung ein solcher sei, daß die Energie des Elementargebildes ausschließlich die Werte 0 , $(R/N)\beta\nu$, $2(R/N)\beta\nu$ etc. annehmen könne.¹⁾

Ich glaube nun, daß wir uns mit diesem Resultat nicht zufrieden geben dürfen. Es drängt sich nämlich die Frage auf: Wenn sich die in der Theorie des Energieaustausches zwischen Strahlung und Materie anzunehmenden Elementargebilde nicht im Sinne der gegenwärtigen molekular-kinetischen Theorie auffassen lassen, müssen wir dann nicht auch die Theorie modifizieren für die anderen periodisch schwingenden Gebilde, welche die molekulare Theorie der Wärme heranzieht? Die Antwort ist nach meiner Meinung nicht zweifelhaft. Wenn die Plancksche Theorie der Strahlung den Kern der Sache trifft, so müssen wir erwarten, auch auf anderen Gebieten der Wärmetheorie Widersprüche zwischen der gegenwärtigen molekular-kinetischen Theorie und der Erfahrung zu finden, die sich auf dem eingeschlagenen Wege heben lassen. Nach meiner Meinung trifft dies tatsächlich zu, wie ich im folgenden zu zeigen versuche.

Die einfachste Vorstellung, die man sich über die Wärmebewegung in festen Körpern bilden kann, ist die, daß die einzelnen in denselben enthaltenen Atome Sinusschwingungen um Gleichgewichtslagen ausführen. Unter dieser Voraussetzung erhält man durch Anwendung der molekular-kinetischen Theorie (Gleichung (4)) unter Berücksichtigung des Umstandes, daß jedem Atom drei Bewegungsfreiheiten zuzuschreiben sind,

1) Es ist übrigens klar, daß diese Voraussetzung auch auf schwingungsfähige Körper auszudehnen ist, die aus beliebig vielen Elementargebilden bestehen.

für die auf das Grammäquivalent bezogene spezifische Wärme des Stoffes

$$c = 3 R n$$

oder — in Grammkalorien ausgedrückt —

$$c = 5,94 n,$$

wenn n die Anzahl der Atome im Molekül bedeutet. Es ist bekannt, daß diese Beziehung für die meisten Elemente und für viele Verbindungen im festen Aggregatzustand mit bemerkenswerter Annäherung erfüllt ist (Dulong-Petitsches Gesetz, Regel von F. Neumann und Kopp).

Betrachtet man jedoch die Tatsachen etwas genauer, so begegnet man zwei Schwierigkeiten, die der Anwendbarkeit der Molekulartheorie enge Grenzen zu ziehen scheinen.

1. Es gibt Elemente (Kohlenstoff, Bor und Silizium), welche im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutend kleinere spezifische Atomwärme besitzen als 5,94. Es haben ferner alle festen Verbindungen, in denen Sauerstoff, Wasserstoff oder mindestens eines der eben genannten Elemente vorkommen, eine kleinere spezifische Wärme pro Grammolekül als $n \cdot 5,94$.

2. Hr. Drude hat gezeigt¹⁾, daß die optischen Erscheinungen (Dispersion) dazu führen, jedem Atom einer Verbindung mehrere unabhängig voneinander bewegliche Elementarmassen zuzuschreiben, indem er mit Erfolg die ultraroten Eigenfrequenzen auf Schwingungen der Atome (Atomionen), die ultravioletten Eigenfrequenzen auf Schwingungen von Elektronen zurückführte. Hieraus ergibt sich für die molekular-kinetische Theorie der Wärme eine zweite bedeutende Schwierigkeit, indem die spezifische Wärme — da die Zahl der beweglichen Massenpunkte pro Molekül größer ist als dessen Atomzahl — den Wert $5,94 n$ beträchtlich übersteigen müßte.

Nach dem Obigen ist hierzu folgendes zu bemerken. Wenn wir die Träger der Wärme in festen Körpern als periodisch schwingende Gebilde ansehen, deren Frequenz von ihrer Schwingungsenergie unabhängig ist, dürfen wir nach der Planckschen Theorie der Strahlung nicht erwarten, daß die

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 14. p. 677. 1904.

spezifische Wärme stets den Wert $5,94 n$ besitze. Wir haben vielmehr zu setzen (7)

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

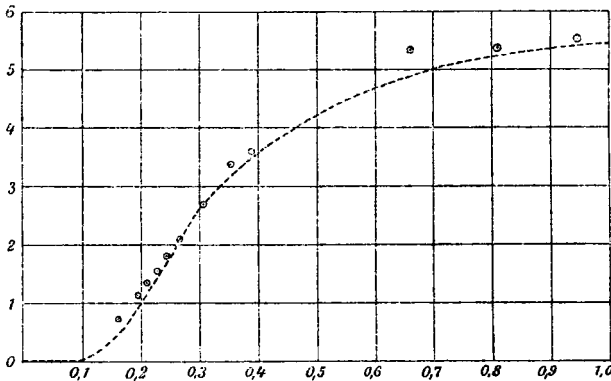
Die Energie von N solchen Elementargebilden, in Grammkalorien gemessen, hat daher den Wert

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

so daß jedes derartige schwingende Elementargebilde zur spezifischen Wärme pro Grammäquivalent den Wert

$$(8) \quad 5,94 \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \cdot \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^3}.$$

beiträgt. Wir bekommen also, indem wir über alle Gattungen von schwingenden Elementargebilden summieren, welche in dem



betreffenden festen Stoffe vorkommen, für die spezifische Wärme pro Grammäquivalent den Ausdruck¹⁾

$$(8a) \quad c = 5,94 \sum \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^3}.$$

Die vorstehende Figur²⁾ zeigt den Wert des Ausdruckes (8) in Funktion von $x = (T/\beta\nu)$. Wenn $(T/\beta\nu) > 0,9$, unterscheidet

- 1) Die Betrachtung läßt sich leicht auf anisotrope Körper ausdehnen.
- 2) Vgl. deren gestrichelte Kurve.

sich der Beitrag des Gebildes zur molekularen spezifischen Wärme nicht beträchtlich vom Werte 5,94, der auch aus der bisher akzeptierten molekular-kinetischen Theorie sich ergibt; je kleiner ν ist, bei um so tieferen Temperaturen wird dies bereits der Fall sein. Wenn dagegen $(T/\beta\nu) < 0,1$, so trägt das betreffende Elementargebilde nicht merklich zur spezifischen Wärme bei. Dazwischen findet ein anfänglich rascheres, dann langsameres Wachsen des Ausdruckes (8) statt.

Aus dem Gesagten folgt zunächst, daß die zur Erklärung der ultravioletten Eigenfrequenzen anzunehmenden schwingungsfähige Elektronen bei gewöhnlicher Temperatur ($T = 300$) zur spezifischen Wärme nicht merklich beitragen können; denn die Ungleichung $(T/\beta\nu) < 0,1$ geht für $T = 300$ über in die Ungleichung $\lambda < 4,8 \mu$. Wenn dagegen ein Elementargebilde die Bedingung $\lambda > 48 \mu$ erfüllt, so muß es nach dem Obigen bei gewöhnlicher Temperatur zur spezifischen Wärme pro Grammäquivalent nahezu den Beitrag 5,94 liefern.

Da für die ultraroten Eigenfrequenzen im allgemeinen $\lambda > 4,8 \mu$ ist, so müssen nach unserer Auffassung jene Eigenschwingungen einen Beitrag zur spezifischen Wärme liefern, und zwar einen um so bedeutenderen, je größer das betreffende λ ist. Nach Drudes Untersuchungen sind es die ponderablen Atome (Atomionen) selbst, welchen diese Eigenfrequenzen zuzuschreiben sind. Es liegt also am nächsten, als Träger der Wärme in festen Körpern (Isolatoren) ausschließlich die positiven Atomionen zu betrachten.

Wenn die ultraroten Eigenschwingungsfrequenzen ν eines festen Körpers bekannt sind, so wäre also nach dem Gesagten dessen spezifische Wärme sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur durch Gleichung (8a) vollkommen bestimmt. Deutliche Abweichungen von der Beziehung $c = 5,94 n$ wären bei gewöhnlicher Temperatur zu erwarten, wenn der betreffende Stoff eine optische ultrarote Eigenfrequenz aufweist, für welche $\lambda < 48 \mu$; bei genügend tiefen Temperaturen sollen die spezifischen Wärmen aller festen Körper mit sinkender Temperatur bedeutend abnehmen. Ferner muß das Dulong-Petitsche Gesetz sowie das allgemeinere Gesetz $c = 5,94 n$ für alle Körper bei genügend hohen Temperaturen gelten, falls sich bei letzteren keine neuen Bewegungsfreiheiten (Elektronionen) bemerkbar machen.

Die beiden oben genannten Schwierigkeiten werden durch die neue Auffassung beseitigt, und ich halte es für wahrscheinlich, daß letztere sich im Prinzip bewähren wird. Daran, daß sie den Tatsachen exakt entspreche, ist natürlich nicht zu denken. Die festen Körper erfahren beim Erwärmen Änderungen der molekularen Anordnung (z. B. Volumänderungen), die mit Änderungen des Energieinhaltes verbunden sind; alle festen Körper, die elektrisch leiten, enthalten frei bewegliche Elementarmassen, die zur spezifischen Wärme einen Beitrag liefern; die ungeordneten Wärmeschwingungen sind vielleicht von etwas anderer Frequenz als die Eigenschwingungen der nämlichen Elementargebilde bei optischen Prozessen. Endlich aber ist die Annahme, daß die in Betracht kommenden Elementargebilde eine von der Energie (Temperatur) unabhängige Schwingungsfrequenz besitzen, ohne Zweifel unzulässig.

Immerhin ist es interessant, unsere Konsequenzen mit der Erfahrung zu vergleichen. Da es sich nur um rohe Annäherung handelt, nehmen wir gemäß der F. Neumann-Kopp'schen Regel an, daß jedes Element, auch wenn dasselbe abnorm kleine spezifische Wärme besitzt, in allen seinen festen Verbindungen den gleichen Beitrag zur molekularen spezifischen Wärme liefere. Die in nachstehender Tabelle angegebenen Zahlen sind dem Lehrbuche der Chemie von Roscoe entnommen. Wir bemerken, daß alle Elemente von abnorm kleiner Atomwärme kleines Atomgewicht besitzen; dies ist nach unserer

Element	Spezifische Atomwärme	$\lambda_{\text{ber.}}$
S und 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

Auffassung zu erwarten, da *ceteris paribus* kleinen Atomgewichten große Schwingungsfrequenzen entsprechen. In der letzten Spalte der Tabelle sind die Werte von λ in Mikron angegeben, wie sie sich aus diesen Zahlen unter der Annahme,

daß letztere für $T = 300$ gelten, mit Hilfe der dargestellten Beziehung zwischen x und c ergeben.

Wir entnehmen ferner den Tabellen von Landolt und Börnstein einige Angaben über ultrarote Eigenschwingungen (metallische Reflexion, Reststrahlen) einiger durchsichtiger fester Körper; die beobachteten λ sind in nachstehender Tabelle unter „ $\lambda_{\text{beob.}}$ “ angegeben; die Zahlen unter „ $\lambda_{\text{ber.}}$ “ sind obiger Tabelle entnommen, soweit sie sich auf Atome von abnorm kleiner spezifischer Wärme beziehen; für die übrigen soll $\lambda > 48 \mu$ sein.

Körper	$\lambda_{\text{beob.}}$	$\lambda_{\text{ber.}}$
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

In der Tabelle enthalten NaCl und KCl nur Atome von normaler spezifischer Wärme; in der Tat sind die Wellenlängen ihrer ultraroten Eigenschwingungen größer als 48μ . Die übrigen Stoffe enthalten lauter Atome mit abnorm kleiner spezifischer Wärme (ausgenommen Ca); in der Tat liegen die Eigenfrequenzen dieser Stoffe zwischen $4,8 \mu$ und 48μ . Im allgemeinen sind die aus den spezifischen Wärmen theoretisch ermittelten λ erheblich größer als die beobachteten. Diese Abweichungen können vielleicht in einer starken Veränderlichkeit der Frequenz des Elementargebildes mit der Energie desselben ihre Erklärung finden. Wie dem auch sein mag, jedenfalls ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten λ hinsichtlich der Reihenfolge, sowie hinsichtlich der Größenordnung sehr bemerkenswert.

Wir wollen nun die Theorie noch auf den Diamanten anwenden. Die ultrarote Eigenfrequenz desselben ist nicht bekannt, läßt sich jedoch unter Zugrundelegung der dargelegten Theorie berechnen, wenn für einen Wert von T die molekulare spezifische Wärme c bekannt ist; das zu c gehörige x läßt sich aus der Kurve unmittelbar entnehmen, und man bestimmt hieraus λ nach der Beziehung $(TL/\beta\lambda) = x$.

Ich benutze die Beobachtungsergebnisse von H. F. Weber, die ich den Tabellen von Landolt und Börnstein entnahm (vgl. nachstehende Tabelle). Für $T = 331,3$ ist $c = 1,838$; hieraus folgt nach der angegebenen Methode $\lambda = 11,0 \mu$. Unter Zugrundelegung dieses Wertes sind die in der dritten Spalte der Tabelle nach der Formel $x = (TL/\beta\lambda)$ berechnet ($\beta = 4,86 \cdot 10^{-11}$).

T	c	x
222,4	0,762	0,1679
262,4	1,146	0,1980
288,7	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	0,6638
1079,7	5,387	0,8147
1253,0	5,507	0,9493

Die Punkte, deren Abszissen diese Werte von x , deren Ordinaten die in der Tabelle angegebenen, aus Beobachtungen Webers ermittelten Werte von c sind, sollen auf der oben dargestellten x, c -Kurve liegen. Wir haben diese Punkte — mit Ringen bezeichnet — in die obige Figur eingetragen; sie liegen tatsächlich nahezu auf der Kurve. Wir haben also anzunehmen, daß die elementaren Träger der Wärme beim Diamanten nahezu monochromatische Gebilde sind.

Es ist also nach der Theorie zu erwarten, daß der Diamant bei $\lambda = 11 \mu$ ein Absorptionsmaximum aufweist.

Bern, November 1906.

(Eingegangen 9. November 1906.)