Die Entwicklung der Strahlungsgesetze seit Kirchhoff

Von Prof. Dr. CLEMENS SCHAEFER, Physikalisches Institut der Universität Köln

Das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz

Die Strahlungsgesetze verdanken ihre Entstehung der Entdeckung der Spektralanalyse durch *Bunsen* und *Kirchhoff*. Namentlich der berühmte Versuch *Kirchhoffs* der Umkehrung der Spektrallinien war für diesen die Veranlassung, die experimentell bewiesene Umkehrung theoretisch zu begründen (1860). Daß ein Zusammenhang zwischen der Emission und dem Absorptionsvermögen eines Körpers statthaben muß, war schon lange bekannt, und eine einfache Anwendung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik ergibt bald, daß der Quotient aus Gesamt-Emissionsvermögen E und Gesamtabsorptionsvermögen A für alle Körper konstant ist, d. h., daß

$$\frac{E_1}{A_1} = \frac{E_2}{A_2} = \quad \frac{E_n}{A_n}$$

ist. Dabei ist A definiert als der Bruchteil der auffallenden Strahlung, der absorbiert wird. Denkt man sich nun einen Körper, der alle auf ihn fallenden Strahlen vollständig absorbiert, so ist für ihn A = 1; er wird der „absolut schwarze Körper" genannt, nach Analogie mit dem Ruß, der für die sichtbare Strahlung schwarz ist. Nennt man das Emissionsvermögen eines absolut schwarzen Körpers s, so ist nach dem Obigen für jeden Körper

$$\frac{E}{A} = s,$$

d. h. der Quotient aus dem Gesamtemissionsvermögen und dem Gesamtabsorptionsvermögen eines beliebigen Körpers ist gleich dem Gesamtemissionsvermögen des absolut schwarzen Körpers. Man kann nun E und s spektral zerlegen; wenn man $E_\lambda d\lambda$ und $s_\lambda\, d\lambda$ die Emissionsvermögen für die Wellenlänge λ im Intervall zwischen λ und λ + dλ bezeichnet, ist also:

$$\frac{\int_0^\infty E_\lambda\, d\lambda}{A} = \int_0^\infty s_\lambda\, d\lambda.$$

Die Leistung *Kirchhoffs* besteht darin, daß er durch einen komplizierten Beweis[1]) zeigen konnte, daß die obige Beziehung nicht nur für die Gesamtstrahlung, sondern für jede einzelne Wellenlänge gilt:

$$\text{(1)} \qquad \frac{E_\lambda}{A_\lambda} = s_\lambda.$$

Dabei hängt die Strahlung s_λ des absolut schwarzen Körpers offenbar nicht mehr von den individuellen Eigenschaften des ihn bildenden Körpers ab, sondern ist universell, d. h. lediglich eine Funktion von Wellenlänge λ (bzw. Frequenz ν) und (absoluter) Temperatur T, während natürlich E_λ und A_λ außerdem noch durch die spezifischen Eigenschaften der betreffenden Strahler bestimmt werden. Es ist also

$$\text{(1a)} \qquad s(\lambda,T) = f(\lambda,T);$$

dabei ist f (λ, T) eine universelle Funktion der angeschriebenen Argumente. Man hat es also in der Emission des absolut schwarzen Körpers gewissermaßen mit der Strahlung „in Reinkultur" zu tun; gelänge es, die Funktion f (λ, T) zu bestimmen, so könnte man einen Einblick in die Natur der Strahlung selbst gewinnen. Allen Beweisen des *Kirchhoff*schen Satzes liegt die Voraussetzung zu Grunde, daß die Strahlung der Wärmebewegung der Körper ihre Entstehung verdankt und daß sie bei Absorption ganz in Körperwärme verwandelt wird („Temperaturstrahlung"). Indem *Kirchhoff* sein Gesetz (1) auf die Umkehrung der Spektrallinien anwendete, machte er die stillschweigende Voraussetzung, daß z. B. die Strahlung verdampfender Metalle in der *Bunsen*-Flamme und im Kohlebogen eine Temperaturstrahlung sei, eine Voraussetzung, die durchaus nicht selbstverständlich ist, sondern in jedem Falle eines experimentellen Nachweises bedarf, wie er z. B. durch Untersuchungen von *H. Kohn* für die *Bunsen*-Flamme erbracht worden ist.

[1]) *E. Pringsheim* u. *Planck* haben später sehr einfache und durchsichtige Beweise angegeben.

Das Stefan-Boltzmannsche Gesetz und das Wiensche Verschiebungsgesetz

Zur Zeit *Kirchhoffs* beschränkte sich das Interesse, das die Physiker an seinem Gesetz nahmen, fast ausschließlich auf seine Anwendung für die Spektralanalyse; es vergingen erst einige Jahrzehnte, ehe man daran ging, die Form der universellen Funktion f (λ, T) festzustellen.

Der erste, der einen Schritt in dieser Richtung tat, war *L. Boltzmann* (1884). Die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers d. h.

$$\int_0^\infty s_{\lambda T}\, d\lambda = \int_0^\infty f(\lambda,T)\, d\lambda$$

ist lediglich eine Funktion der Temperatur T. *Boltzmann* ging von einer Bemerkung *Kirchhoffs* aus, wonach in einem vollkommen geschlossenen Hohlraum aus beliebigem Material, dessen Oberfläche sich auf konstanter Temperatur T befindet, sich gerade die dem absolut schwarzen Körper von dieser Temperatur entsprechende Strahlung, für die man kurz „schwarze Strahlung" sagt, ausbildet, vermittels der die Wände des Hohlraums sich gegenseitig Energie zustrahlen. Das Innere des Hohlraumes ist daher ganz mit Strahlungsenergie erfüllt, deren Dichte wir u nennen wollen. Eine einfache Überlegung zeigt, daß zwischen der Intensität der Strahlung $\int_0^\infty s_{\lambda,T}\, d\lambda$ und ihrer Dichte u der Zusammenhang besteht:

$$\int_0^\infty s_{\lambda,T}\, d\lambda = \frac{c}{4\pi} u.$$

Boltzmann kombinierte diese Tatsache mit der aus der *Maxwell*schen Theorie folgenden Aussage, daß jede elektromagnetische Strahlung auf den Körper, auf den sie auffällt, einen Druck, den sogenannten Strahlungsdruck, ausübt. Dieser Strahlungsdruck ist für gerichtete Strahlung gleich der Energiedichte, für ungerichtete, wie sie im Hohlraum herrscht, gleich einem Drittel der Energiedichte, also gleich $^1/_3$ u. Die Gesamtenergie U des Hohlraumes ist uV, wenn V sein Volumen ist. Eine Anwendung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik liefert nun das Resultat, daß die Energiedichte proportional T^4, d. h. die schwarze Gesamtstrahlung

$$\text{(2)} \qquad \int_0^\infty s_{\lambda,T}\, d\lambda = \sigma T^4$$

ist. Das ist ein Gesetz, das von *Stefan* aus Beobachtungen an verschiedenartigem Material als Konjektur ausgesprochen wurde, aber erst von *Boltzmann*, und zwar nur für die Strahlung eines schwarzen Körpers, bewiesen wurde. Der Ableitung *Boltzmanns* lag nur die eine Annahme zu Grunde, daß man den Entropiebegriff auch auf Strahlungsvorgänge anwenden dürfe, eine Annahme, die z. B. kein Geringerer als *Helmholtz* lange Zeit für fraglich hielt. Es bedurfte jedenfalls einer experimentellen Prüfung des *Stefan-Boltzmann*schen Gesetzes (2), um diese Voraussetzung zu rechtfertigen. Noch bevor diese vorlag, ging *W. Wien* (1894) auf dem von *Boltzmann* gewiesenen Wege weiter, indem er gewisse thermodynamische Prozesse mit der Strahlung vornahm, wobei er sich außer der genannten Voraussetzung auch des *Doppler*schen Prinzips bediente, wonach die Wellenlänge einer Strahlung bei Reflexion an einem bewegten Spiegel sich ändert. So gelang ihm der Nachweis, daß die universelle Funktion der (Gl. 1 a) die Form haben muß:

$$\text{(3)} \qquad s_{\lambda,T} = f(\lambda,T) = \lambda^{-5} F(\lambda.T),$$

wo nun F (λ.T) eine neue universelle Funktion des Produktes λT bedeutet. Dieses Gesetz wird als „Verschiebungsgesetz" bezeichnet. Es erlaubt u. a. zwei einfache Aussagen, die experimentell prüfbar sind. Erfahrungsgemäß besitzt die Energiestrahlung $s_{\lambda,T}$ für konstante Temperatur ein Maximum, das bei der

Wellenlänge λ_m liegen möge; die Energie habe bei dieser Wellenlänge den Wert s_m. Dann ergeben sich aus (3) sofort die beiden Folgerungen

$$\lambda_m T = A = \text{const}; \; s_m = BT^5, \tag{4}$$

die der Experimentalphysiker als Verschiebungsgesetze in engerem Sinne bezeichnet.

Das Energieverteilungsgesetz

Wie schon erwähnt, war bis zu dieser Zeit keinerlei experimentelle Prüfung, weder des *Stefan-Boltzmann*schen Gesetzes (2) noch des Verschiebungsgesetzes (4) vorgenommen worden. Diese Aussagen hingen also in der Luft, solange nicht experimentell gezeigt war, daß die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf die Wärmestrahlung erlaubt war. Im übrigen erlaubt die Thermodynamik nicht, weitere Aussagen über die Funktion F (λ.T) zu machen, zu deren genauer Bestimmung daher andere Hilfsmittel herangezogen werden müssen.

Erst von 1893 ab hat zuerst *F. Paschen* experimentelle Untersuchungen angestellt, um die Funktion F (λT) zu bestimmen, – noch ohne einen schwarzen Körper als Strahler zu besitzen. Er untersuchte vielmehr die Strahlung glühender Körper (Platin, Platinmohr, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Ruß, Kohle), indem er sich so immer mehr der schwarzen Strahlung anzunähern hoffte. Die Strahlung von blankem Platin ist natürlich sehr weit von der schwarzen Strahlung entfernt, doch nähern sich ihr die Emissionen der genannten geschwärzten Körper an, – freilich kann man nicht beurteilen, wie weit die Annäherung geht. Immerhin zeigten sich bei allen untersuchten Strahlungen gewisse gemeinsame Züge, die demnach auch der schwarzen Strahlung zukommen würden: Bei festgehaltener Temperatur haben alle Strahlungen ein Maximum bei einer bestimmten Wellenlänge, unterhalb der sie rasch, oberhalb der sie langsam abfallen. Diese Feststellungen *Paschens* waren für *W. Wien* der Anlaß, einen Versuch zu machen, mit Hilfe statistischer Betrachtungen F (λ.T) theoretisch zu bestimmen. Er veröffentlichte 1896 als „Energieverteilungsgesetz“:

$$s_{\lambda,T} = c_1 \lambda^{-5} e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} \tag{5}$$

wo c_1 und c_2 Konstanten bedeuten; dieses Verteilungsgesetz hat in der Folge eine wichtige Rolle gespielt und spielt sie noch heute als „Grenzgesetz“ für kleine Werte von λ.T, obwohl es nicht das allgemeine Strahlungsgesetz ist. (Gl. 5) hat die vorgeschriebene Form (3) und liefert, über λ integriert, das *Stefan-Boltzmann*sche Gesetz, wie es sein muß.

Untersuchung der schwarzen Strahlung

Obwohl die oben erwähnten Messungen *Paschens* die Pionierarbeiten auf dem Strahlungsgebiete waren, so haftet ihnen doch der Mangel an, daß sie nicht mit einem absolut schwarzen Körper angestellt waren, sondern daß auf dessen Strahlungseigenschaften extrapoliert werden mußte. Deshalb entschlossen sich *W. Wien* und *O. Lummer* (1895) zu einer direkten Untersuchung der schwarzen Strahlung und entwarfen ein Programm für derartige Messungen:

1. Konstruktion absolut schwarzer Körper,
2. Prüfung des *Stefan-Boltzmann*schen Gesetzes (Gesamtstrahlung),
3. Prüfung des *Wien*schen Verschiebungsgesetzes,
4. Prüfung der Energieverteilungsgesetze[2]), z. B. des *Wien*schen.

Die hier vorgeschlagenen Untersuchungen sind dann von *Lummer* mit verschiedenen Mitarbeitern (*E. Pringsheim, F. Kurlbaum*) in den nächsten Jahren ausgeführt worden. Da es in der Natur keine Körper gibt, die nichts reflektieren und alles absorbieren, griffen *Lummer* und *Pringsheim* sowie *Lummer* und *Kurlbaum* auf die Idee *Kirchhoffs* zurück, die Wände eines Hohlraumes auf konstante Temperatur zu bringen. Wenn man in die Wandung dann eine kleine Öffnung bohrt, tritt aus derselben die schwarze Strahlung der betreffenden Temperatur heraus. *Lummer* und *Pringsheim*[3]) untersuchten zunächst die Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers und fanden das *Stefan-Boltzmann*sche Gesetz (2) in aller Strenge bestätigt. Daran schlossen sich Messungen von *Lummer* und *Pringsheim*[4]) über das *Wien*sche Verschiebungsgesetz in den beiden Spezialfällen der (Gl. 4). Auch hier fanden sie vollkommene Bestätigung desselben. Damit konnte die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf die Strahlungserscheinungen als definitiv begründet angesehen werden.

Die Methode, deren sich *Lummer* und *Pringsheim* (ebenso wie früher *Paschen*) bedienten, war die der sogenannten „Isothermen“, d. h. sie hielten die Temperatur des schwarzen Körpers konstant und zerlegten die austretende Strahlung spektral. Sie fanden so auch die Werte für die Energieverteilung auf die verschiedenen Wellenlängen (bei gegebener Temperatur). Es ergab sich nun für kleine Werte des Produktes λT eine gute Übereinstimmung mit dem *Wien*schen Energieverteilungsgesetz (5), dagegen beobachteten sie für große Werte λT ($\lambda T \geq 3000$ μ·grad) kleine, aber systematische Abweichungen. Nun entwickelte sich ein geradezu dramatischer Kampf. Denn einerseits hatte *Paschen* aus seinen Messungen auf eine vollkommene Bestätigung des *Wien*schen Gesetzes (5) schließen zu können geglaubt, und anderseits schien dieses eine neue theoretische Begründung durch Untersuchungen von *Planck* gefunden zu haben, der vom Jahre 1896 ab diesem Problem umfangreiche theoretische Untersuchungen gewidmet hat. Im Gegensatz dazu beharrten *Lummer* und *Pringsheim* darauf, daß die von ihnen konstatierten Abweichungen von der *Wien*schen Formel reell seien, daß diese also nicht stimmen könne. Eine genaue Analyse der Rechnungen von *Wien* und *Planck* ergab, daß bei beiden schwache Punkte vorhanden waren: *Wiens* Deduktion war „kaum mehr als eine Konjektur“ (*Lord Rayleigh*) und *Planck* hatte, streng genommen, die *Wien*sche Formel nicht bewiesen, sondern den Ausdruck für die Entropie der Strahlung erraten, aus dem dann die *Wien*sche Formel folgte. Die von *Lummer* und *Pringsheim* beobachteten Abweichungen für große Werte von λT wurden dann 1900 schlagend durch eine Arbeit von *Rubens* und *Kurlbaum*[5]) bestätigt. Sie benutzten nicht die Isothermen-Methode der früheren Beobachter, sondern die sogenannte Isochromatenmethode, bei der die Strahlung einer Wellenlänge für verschiedene Temperaturen gemessen wird; die großen Wellenlängen erzeugten sie nach der Methode der Reststrahlen und zwar u. a. von Steinsalz (51,2 μ). Damit war endgültig der Beweis der Unrichtigkeit der *Wien*schen Formel erbracht.

Gleichzeitig hatte *Lord Rayleigh*[6]) auf das Strahlungsproblem den aus der statistischen Mechanik folgenden Satz von der Gleichverteilung der Energie angewendet und gelangte gerade für große Werte von λT zu dem Ergebnis:

$$s_{\lambda,T} = c_1 \lambda^{-4} \frac{T}{c_2} \quad (c_1 \text{ und } c_2 \text{ die Konstanten der } Wien\text{schen Gl. (5)}) \tag{6}$$

und gerade dies ist das Resultat der Arbeit von *Rubens* und *Kurlbaum*. In der Folgezeit hat sich immer wieder gezeigt (z. B. *Jeans, Lorentz*), daß bei Anwendung der klassischen Physik immer dieses Ergebnis (6) erhalten wird, im vollen Gegensatze zur Erfahrung. Wäre diese Gleichung allgemein gültig, so müßte z. B. ein Filzhut bei Zimmertemperatur helles Licht ausstrahlen!

Entwicklung der Planckschen Strahlungsgleichung

Planck[7]) schlug nunmehr, da in der *Wien*schen Gl. (5) und der *Rayleigh*schen (6) zwei Grenzgesetze für kleine und große Werte von λT vorlagen, eine Kombination der beiden Gleichungen vor:

$$s_{\lambda,T} = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}, \tag{7}$$

eine Formel, die sich nur durch die Hinzuziehung von –1 von der *Wien*schen Gl. (5) unterscheidet; sie hat in der Folge die schärfste Prüfung durch *Rubens* und *Michel* bestanden und darf als die richtige Formel der schwarzen Strahlung betrachtet werden. Für kleine Werte λT geht sie in das *Wien*sche Gesetz (5) über, da dann 1 im Nenner gegen $e^{c_2/\lambda T}$ vernachlässigt werden kann,

[2]) Auch von *W. Michelson* (1889) und *Koeveslighety* (1888) waren Verteilungsgesetze anderer Gestalt aufgestellt worden, die hier weiter nicht berücksichtigt werden.

[3]) *Lummer* u. *Pringsheim*, Verh. dtsch. physik. Ges. *1*, 3, 213 [1899].
[4]) *Lummer* u. *Pringsheim*, ebenda *2*, 163 [1900].
[5]) *H. Rubens* u. *F. Kurlbaum*, ebenda *2*, 181 [1900].
[6]) *Lord Rayleigh*, Sci. Papers *IV*, 483 [1900].
[7]) *M. Planck*, Verh. dtsch. physik. Ges. *2*, 202 [1900].

für große Werte λT dagegen in die *Rayleigh*sche Gl. (6), wie durch Entwicklung der Exponentialfunktion $e^{c_2/\lambda T}$ und Abbrechen hinter dem linearen Gliede folgt.

Die Hauptsache blieb freilich noch zu tun, nämlich die Begründung dieser vorläufig nur erratenen Gleichung. Sie gelang *Planck**) noch im Jahre 1900. Sein Gedankengang sei im Folgenden auseinandergesetzt, ohne daß wir uns eng an die *Planck*sche Beweisführung halten; vielmehr wird im statistischen Teile der Ableitung eine Darstellung gewählt, die den Konflikt zwischen klassischer und Quantentheorie besonders deutlich zum Ausdruck bringt.

Die *Planck*sche Theorie zerfällt in einen elektromagnetischen und in einen statistischen Teil. Zuerst muß ein Modell des schwarzen Körpers zu Grunde gelegt werden. Als solches nahm *Planck* eine Anzahl von elektrischen Resonatoren aller möglichen Frequenzen ν im Innern eines Hohlraumes. Diese Wahl erfolgte unter dem Gesichtspunkte der Einfachheit, da es nach dem *Kirchhoff*schen Satze gleichgültig ist, welcher Art die im Hohlraum enthaltene Materie ist. Diese Resonatoren treten nun auf irgend eine Weise in Energieaustausch – z. B. durch Vermittlung von etwa auch vorhandenen Gasmolekeln – und erreichen so schließlich den stabilen Zustand. Legt man die klassischen Vorstellungen zu Grunde, und beachtet, daß ein Resonator einen Freiheitsgrad hat und seine kinetische Energie im Mittel gleich der potentiellen Energie ist, so ergibt sich für die mittlere Energie $\bar{U}$ des Resonators:

$$\bar{U} = kT, \tag{8}$$

wo k die *Boltzmann*sche Konstante ist. Das ist eine direkte Folge des Äquipartitionstheorems. Damit ist der statistische Teil – klassisch gerechnet – erledigt. Anderseits befindet sich jeder Resonator im Strahlungsfelde der übrigen Resonatoren und gelangt auf diese Weise in seinen stationären Zustand mit der mittleren Energie $\bar{U}$. Indem man also nach den Gesetzen der erzwungenen Schwingungen $\bar{U}$ in Abhängigkeit von der Strahlungsdichte der im Hohlraum existierenden Strahlung bestimmt, erhält man einen zweiten Ausdruck für $\bar{U}$, und durch Gleichsetzen der beiden das Strahlungsgesetz – natürlich unter den Voraussetzungen der klassischen Theorie. Dabei ist folgender Umstand von entscheidender Bedeutung: Man hat es bei der Wärmestrahlung nie mit monochromatischer Strahlung im strengen Sinne zu tun; selbst die feinsten Spektrallinien haben eine endliche Breite $d\nu$ und umfassen immer noch eine ungeheure Anzahl verschiedener Frequenzen. Man kann daher die Strahlung $G(t)$, die auf den Resonator wirkt, immer in Form einer *Fourier*-Reihe darstellen:

$$G(t) = \sum_{a}^{1,\infty} G_a \cos\left(\frac{2\pi a t}{\mathfrak{T}} - \psi_a\right),$$

wobei $\mathfrak{T}$ eine Zeit ist, die groß gegen alle optischen Beobachtungszeiten ist. Um nun mit der Erfahrung in Übereinstimmung zu bleiben, muß man weiter voraussetzen – und das ist die von *Planck* formulierte Hypothese der natürlichen Strahlung –, daß erstens die Phasen ψ_a vollkommen unregelmäßige Funktionen von a, d. h. von der Schwingungszahl $\nu_a = \frac{a}{\mathfrak{T}}$ sind; das gleiche gilt von den Amplituden G_a. Diese Hypothese leistet dasselbe wie die Hypothese der vollkommenen Unordnung in der kinetischen Gastheorie: Ohne sie könnte man weder von Entropie der Strahlung noch von irreversiblen Strahlungsprozessen sprechen. Unter dieser Voraussetzung liefert die Theorie der erzwungenen Schwingungen das Ergebnis, das zum ersten Male von *Planck* erhalten wurde:

$$\bar{U}_\nu = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u_\nu, \tag{9}$$

wenn $u_\nu d\nu$ die im Intervall zwischen ν und $\nu + d\nu$ enthaltene Energiedichte ist. Durch Kombination von (8) und (9) folgt daher das Strahlungsgesetz, das nach der klassischen Theorie Gültigkeit haben sollte:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \tag{10}$$

*) *M. Planck*, Verh. dtsch. physik. Ges. 2, 237 [1900].

In der Experimental-Physik operiert man nicht mit den Frequenzen ν, sondern mit den Wellenlängen λ; da

$$u_\nu d\nu = s_\lambda d\lambda \text{ und } d\nu = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

ist, folgt bei Umrechnung:

$$s_{\lambda,T} = \frac{8\pi c}{\lambda^4} kT, \tag{10a}$$

und dieses Resultat ist identisch mit dem *Rayleigh*schen Gesetz (6), also als allgemeine Strahlungsformel völlig unbrauchbar.

Der Fehler liegt im statistischen Teil, d. h. in der Verwendung des Äquipartitionstheorems, und *Planck* hat diesen Teil daher in bewußter Abkehr von der klassischen Theorie umgeändert. Er nahm an, daß die im Vorhergehenden benutzten Resonatoren die Energie nicht stetig aufnehmen, sondern sprungweise, indem sie nur Energiebeträge $o, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \ldots\ldots n\varepsilon$ aufnehmen; die Größe ε wird später noch näher bestimmt. Es entsteht dann das Problem, die Verteilung der Energiebeträge auf die verschiedenen Resonatoren festzustellen. Dies kann im Prinzip in folgender Weise geschehen. Nach den allgemeinen Prinzipien der statistischen Mechanik ist der Bruchteil W_n aller Resonatoren, die die Energie $U_n = n\varepsilon$ besitzen:

$$W_n = C \cdot e^{-U_n/kT}; \tag{11}$$

das ist mit anderen Worten die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Resonator gerade die Energie $U_n = n\varepsilon$ hat. Die Konstante C wird durch die Bedingung bestimmt, daß die Summe aller Wahrscheinlichkeiten $\sum_n^{0,\infty} W_n = 1$ sein muß. Daher kann die Wahrscheinlichkeit auch geschrieben werden:

$$W_n = \frac{e^{-n\varepsilon/kT}}{\sum e^{-n\varepsilon/kT}} \tag{11a}$$

Daraus folgt für die mittlere Energie U eines Resonators:

$$U = \sum n\varepsilon W_n = \frac{\sum_n^{0,\infty} n\varepsilon\, e^{-n\varepsilon/kT}}{\sum_n^{0,\infty} e^{-n\varepsilon/kT}} \tag{12}$$

Die elementare Ausführung der Summation liefert sofort weiter:

$$U = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1} \tag{13}$$

Diese *Planck*sche Formel liefert – in Abänderung des Äquipartitionstheorems der klassischen Physik – die mittlere Energie eines Resonators im thermodynamischen Gleichgewicht. Der zweite Hauptsatz liefert zur näheren Bestimmung von ε die Beziehung:

$$\varepsilon = h\nu,$$

wo h eine neue universelle Konstante ist, die heute *Plancks* Namen trägt; also ist endgültig:

$$\bar{U} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{14}$$

Kombination mit (9) liefert für die Strahlungsdichte u_ν:

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{15}$$

Rechnet man wieder auf Wellenlängen um, so folgt für $s_{\lambda,T}$:

$$s_{\lambda,T} = \frac{8\pi hc\lambda^{-5}}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \tag{16}$$

Der Vergleich mit (7) liefert die früher eingeführten Konstanten c_1 und c_2:

$$c_1 = 8\pi hc;\ c_2 = \frac{hc}{k} \tag{17}$$

Mit den Gl. (15) bzw. (16), die die berühmte *Planck*sche Strahlungs-Gleichung darstellen, ist das gesteckte Ziel erreicht. Für kleine Werte von λT geht sie über in das *Wien*sche Gesetz (5), für große Werte in die *Rayleigh*sche Gleichung (6).

Diese Darstellung, die sich an *W. Pauli* im Lehrbuch der Physik von *Müller-Pouillet* anschließt, offenbart nun deutlich die innere Zwiespältigkeit der *Planck*schen Herleitung. Die Gleichung (9) nämlich ist auf Grund der klassischen Elektrodynamik (in Verbindung mit der Hypothese der natürlichen Strahlung) abgeleitet; d. h. hier wird die Energieaufnahme durch den Resonator als **kontinuierlich** vorausgesetzt. Im statistischen Teile jedoch wird angenommen, daß der Resonator die Energie nur in Quanten von der Größe $h\nu$ aufnehmen und abgeben kann. Diese Bruchstelle ist *Planck* keineswegs entgangen, wie z. B. aus dem Vorwort zur zweiten Auflage seiner Wärmestrahlung hervorgeht, und er hat in der Folge mehrfach versucht, seine Theorie so abzuändern, daß sie in sich geschlossen ist. Aus Gründen der wissenschaftlichen Vorsicht verfuhr *Planck* dabei so konservativ als möglich – und eben deshalb waren diese seine Versuche nicht von Erfolg gekrönt. Sie waren aber, wie er hervorhob, keineswegs nutzlos; denn am Ende war es absolut klar, daß es mit der klassischen Theorie unmöglich war, zum richtigen Strahlungsgesetz zu kommen, anders ausgedrückt, daß es unmöglich ist, die *Planck*sche Konstante h im Rahmen der klassischen Physik zu deuten.

Das Quantenhafte der *Planck*schen Theorie bestand darin, daß er den **Resonatoren** eine besondere Eigenschaft beilegte, nämlich die, daß ihr Energieinhalt nur ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ sein kann, und daß dieser sich immer nur um $h\nu$ ändern kann; dagegen hielt *Planck* an der elektromagnetischen Theorie des Lichtes fest. Im Gegensatz dazu fand *Einstein* den Sinn der Quantentheorie nicht in einer Eigenschaft der Resonatoren; er sah vielmehr in der *Planck*schen Theorie ein Anzeichen dafür, daß die Wellentheorie des Lichtes in einem wesentlichen Punkte zu modifizieren sei: Zwar die Ausbreitung des Lichtes geschehe ganz nach den Gesetzen der letzteren, nicht dagegen die Vorgänge der Emission und Absorption, allgemein gesagt, nicht die Wechselwirkungen mit der Materie.

Ergebnisse der Planckschen Strahlungsgleichung

Eine erste Frucht dieser Überzeugung war die *Einstein*sche **Theorie des lichtelektrischen Effektes** (1905)[9]. Sämtliche Tatsachen desselben werden erklärt durch die *Einstein*sche Gleichung

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + A, \tag{18}$$

zu der er durch folgende Überlegung kam: Das Licht besteht aus „Korpuskeln" der Größe $h\nu$, für die der Name „**Photonen**" sich eingebürgert hat. Fällt ein Photon auf eine Metallfläche, so löst es ein Elektron los, das nach Leistung einer Austrittsarbeit A aus der Oberfläche mit der Geschwindigkeit v austritt; letztere hängt daher nicht von der Intensität der Bestrahlung, d. h. der Anzahl der Photonen ab, sondern nur von der Frequenz ν. Die Anzahl der Photonen bestimmt lediglich die Anzahl der freigemachten Elektronen, d. h. die Stärke des lichtelektrischen Stromes. Da auch hier ein vollkommenes Versagen der Wellentheorie des Lichtes vorliegt, anderseits die *Einstein*sche Gleichung (18) sich in allen Einzelheiten bewährt hat – sie erklärt z. B. auch den 1923 entdeckten *Compton*-Effekt – war dies für *Einstein* ein starker Impuls auf diesem Wege weiter zu gehen. 1909 untersuchte er[10] die Intensitätsschwankungen der schwarzen Strahlung, die im Innern eines Hohlraumes auftreten. Daß solche Schwankungen auftreten müssen, folgt schon aus der Wellentheorie; sie sind einfach ein anderer Ausdruck für die Tatsache, daß sehr schnell veränderliche Interferenzerscheinungen zu Stande kommen; aber es fragt sich eben, ob die Schwankungen gerade so beschaffen sind, wie sie von der Wellentheorie verlangt werden. Besteht anderseits das Licht aus einer Art Korpuskeln, so sind auch von diesem Standpunkte Schwankungserscheinungen zu erwarten, genau wie sie in der kinetischen Theorie der Materie, z. B. als Dichteschwankungen, auftreten. *Plancks* Strahlungsgesetz enthält nun nach *Einsteins* Auffassung etwas, das über die Undulationstheorie hinausgeht, allgemein gesagt, eine Aussage über die Natur des Lichtes (nicht der Resonatoren!); folglich kann die Untersuchung der Schwankungen einen Hinweis auf die **Struktur des Lichtes** geben.

[9]) *A. Einstein*, Ann. Physik *17*, 133 [1905].
[10]) *A. Einstein*, Physik. Z. *10*, 185; *10*, 817 [1909].

Wir betrachten also die Energie eines monochromatischen Strahlenbündels der spektralen Breite $d\nu$ in einem Hohlraum vom Volumen V; ihr Mittelwert sei $\overline{U}$, der augenblickliche Wert U, so daß

$$\varepsilon = U - \overline{U}$$

die Schwankung von U darstellt. Der Mittelwert der Schwankung $\overline{\varepsilon} = 0$, dagegen ist $\overline{\varepsilon^2}$ das sogenannte mittlere Schwankungsquadrat, $\neq 0$. Dieses ist zu berechnen. Durch Quadrieren der letzten Gleichung und Mittelwertsbildung folgt:

$$\overline{\varepsilon^2} = \overline{U^2} + (\overline{U})^2 - 2\,\overline{U}\,\overline{U},$$

d. h.

$$\overline{\varepsilon^2} = \overline{U^2} - (\overline{U})^2 \tag{19}$$

Es müssen also $\overline{U^2}$ und $\overline{U}$ bestimmt werden; dies geschieht auf die übliche Weise durch die Gleichung:

$$\left\{\begin{aligned} \overline{U} &= \frac{\int U e^{-U/kT}\,d\tau}{\int e^{-U/kT}\,d\tau}, \\ \overline{U^2} &= \frac{\int U^2 e^{-U/kT}\,d\tau}{\int e^{-U/kT}\,d\tau} \end{aligned}\right. \tag{20}$$

Differentiation der ersten Gleichung (20) nach T liefert nach elementaren Rechnungen:

$$\frac{d\overline{U}}{dT} = \frac{1}{kT^2}\left[\overline{U^2} - (\overline{U})^2\right],$$

oder nach (19) für das gesuchte mittlere Schwankungsquadrat:

$$\overline{\varepsilon^2} = kT^2\frac{d\overline{U}}{dT}. \tag{21}$$

Für $\overline{U}$ kennen wir aber nun den Wert nach dem *Planck*schen Strahlungsgesetz $\overline{U} = Vu(\nu)d\nu$, d. h.

$$\overline{U} = \frac{V d\nu\, 8\pi h\nu^3}{c^3(e^{h\nu/kT}-1)}$$

Die weitere Ausrechnung liefert durch Einsetzen in (21) das Endresultat:

$$\frac{\overline{\varepsilon^2}}{[u(\nu)d\nu]^2} = V\left[\frac{h\nu}{u(\nu)d\nu} + \frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu}\right]. \tag{22}$$

Schreiben wir gleich den Wert hinzu, den man für $h = 0$, d. h. bei Gültigkeit der klassischen Wellentheorie des Lichtes erhalten würde:

$$\frac{\overline{\varepsilon^2}_{Kl}}{[u(\nu)d\nu]^2} = V\frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu} \tag{22a}$$

Das mittlere Schwankungsquadrat setzt sich also in der Tat aus zwei Gliedern zusammen, von denen das erste, wie das Auftreten der Größe h zeigt, dem **korpuskularen** Charakter des Lichtes, das zweite dagegen dem **wellenhaften** Rechnung trägt. Das erste Glied ist leicht zu deuten, denn sein Kehrwert $\frac{u(\nu)d\nu}{h\nu}$ ist offenbar die Anzahl der Photonen in der Volumeinheit. Dieses Glied würde man allein erhalten, wenn man annähme, daß das Licht aus vollkommen unabhängigen Quanten der Größe $h\nu$ bestünde. Der reziproke Wert des zweiten Gliedes $\frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3}$ ist, wie hier nicht weiter ausgeführt werden soll, gleich der Zahl der Freiheitsgrade der Strahlung vom reinen Wellenstandpunkte, d. h. gleich der Zahl der Eigenfrequenzen pro Volumeinheit zwischen ν und $\nu + d\nu$. Der allgemeine Schluß, den man daraus zu ziehen hat, ist der, daß weder eine rein korpuskulare noch eine rein undulatorische Theorie des Lichtes das Richtige trifft, sondern eine eigenartige Kombination beider Gesichtspunkte. Von Interesse ist noch die Tatsache, daß man das rein korpuskulare Glied in (22) allein erhält, wenn man das *Wien*sche Gesetz (5) statt des *Planck*schen für $u(\nu)$ zu Grunde legt; wäre also die Strahlung rein korpuskular, so müßte dieses Gesetz (5) allgemein gelten. Auf die Frage, wie der korpuskulare und der undulatorische Charakter in der modernen Auffassung vereinigt werden, gehen wir an dieser Stelle nicht ein.

Den Abschluß des *Einstein*schen Gedankenkreises bildet seine 1917 veröffentlichte streng quantenhafte Ableitung des *Planck*schen Strahlungsgesetzes[11]. Man denke sich einen Hohlraum,

[11]) *A. Einstein*, Physik. Z. *18*, 121 [1917].

in dem Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht enthalten ist. Die Materie des Hohlraumes bestehe aus N Resonatoren aller Frequenzen — wie bei *Planck*; man setzt voraus, daß diese nur diskreter Energiezustände $U_1, U_2 \ldots\ldots U_n$ fähig seien. Die Zahl der N_n der Resonatoren, die im augenblicklichen Zustande U_n sind, setzt *Einstein*, wie schon in Gleichung (11) — belanglose Konstanten, die sich im Endergebnis fortheben, lassen wir der Einfachheit halber weg — gleich $e^{-U_n/kT}$. Es wird nun die Tatsache benutzt, daß ein isolierter Resonator nur von einem Zustand höherer Energie $U_{n'}$ spontan in einen solchen niedrigerer Energie U_n übergehen kann; die Zahl dieser Übergänge sei gleich

$$A_{n'n}\, e^{-U_{n'}/kT},$$

d. h. proportional der Zahl $N_{n'}$ der Resonatoren im Zustande $U_{n'}$; $A_{n'n}$ wird die „Übergangswahrscheinlichkeit" für den spontanen Übergang $n' \longrightarrow n$ genannt. Da aber der Resonator sich im Strahlungsfelde $u(\nu)$ befindet, so können solche Übergänge auch durch $u(\nu)$ erzwungen werden (das ist das Quantenanalogon zur klassischen Theorie der erzwungenen Schwingungen, wenn die Phasen so gewählt sind, daß der Resonator im Zustande $U_{n'}$ Energie verliert); diese Anzahl sei:

$$B_{n'n}\, e^{-U_{n'}/kT} \cdot u(\nu)$$

d. h. wieder proportional der Zahl $N_{n'}$ und der „erzwingenden" Strahlungsdichte. $B_{n'n}$ heißt die „Übergangswahrscheinlichkeit" für diesen erzwungenen Übergang. Die Gesamtzahl der direkten Prozesse ist also

$$A_{n'n}\, e^{-U_{n'}/kT} + B_{n'n}\, e^{-U_{n'}/kT}\, u(\nu). \tag{23}$$

Außerdem gibt es noch inverse Übergänge $n \longrightarrow n'$, die aber nicht spontan vor sich gehen können, sondern wieder durch $u(\nu)$ erzwungen werden:

$$B_{nn'}\, e^{-U_n/kT}\, u(\nu), \tag{24}$$

mit der „Übergangswahrscheinlichkeit" $B_{nn'}$ für den Übergang $n \longrightarrow n'$. Diese Übergänge entsprechen den erzwungenen Schwingungen der klassischen Theorie, wenn die Phasen so beschaffen sind, daß der Resonator Energie gewinnt.

Im Gleichgewicht muß die Anzahl der direkten Übergänge (23) gleich der der inversen (24) sein, d. h. die Gleichung bestehen:

$$A_{n'n}\, e^{-U_{n'}/kT} + B_{n'n}\, e^{-U_{n'}/kT}\, u(\nu) = B_{nn'}\, e^{-U_n/kT} \cdot u(\nu),$$

woraus sich für $u(\nu)$ die Gleichung ergibt

$$u(\nu) = \frac{A_{n'n}/B_{n'n}}{\frac{B_{nn'}}{B_{n'n}}\, e^{\frac{U_{n'}-U_n}{kT}} - 1}, \tag{25}$$

womit schon die Form des *Planck*schen Strahlungsgesetzes erzielt ist. Zur Bestimmung der Größen $A_{n'n}$, $B_{n'n}$, $B_{nn'}$ appelliert man an die Erfahrung. Nach dieser muß $u(\nu)$ für unendlich hohe Temperatur T selbst unendlich werden; das liefert:

$$B_{n'n} = B_{nn'}$$

Ferner gilt für große Werte von T/ν das *Rayleigh*sche Gesetz in der Form (10); (25) liefert daher die weitere Beziehung:

$$\frac{A_{n'n}}{B_{n'n}} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}(U_{n'}-U_n) \cdot$$

Damit wird (25) schließlich:

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\, \frac{U_{n'}-U_n}{e^{\frac{U_{n'}-U_n}{kT}} - 1},$$

und dies wird mit dem *Planck*schen Gesetz völlig identisch, wenn wir für jede Energieänderung setzen

$$U_{n'} - U_n = h\nu;$$

denn damit wird die letzte Gleichung

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

(gleichzeitig folgt $\frac{A_{n'n}}{B_{n'n}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$)

Diese Ableitung ist in sich konsequent quantenhaft: Sie benutzt die Hypothese der Photonen, die schon durch Photo- und *Compton*-Effekt gestützt ist, ferner die Annahme, daß ein Resonator — allgemeiner: jedes atomare System — nur in diskreten Energiezuständen zu existieren vermag, und endlich die auf *Bohr* zurückgehende Ausstrahlungsbedingung.

Damit ist ein endgültiger Abschnitt in der Entwicklung der Strahlungsgesetze erreicht.

[Eingeg. am 24. Januar 1949. [A 187]

Von der Thermodynamik zur Quantentheorie

Von Prof. Dr. G. KORTÜM, Physikal.-chemisches Institut, Universität Tübingen

Max Plancks im Jahre 1879 erschienene Dissertation trägt den Titel: *„Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie"*. Sie entstand während seiner Studienjahre an der Berliner Universität unter dem starken Eindruck, die die thermodynamischen Schriften von *Rudolf Clausius* auf ihn machten. Daß gerade die abstrakten und damals keineswegs allgemein anerkannten oder auch nur verstandenen Gedankengänge der Thermodynamik oder — wie man damals sagte — der mechanischen Wärmetheorie auf ihn eine so starke Wirkung ausübten, ist durchaus nicht als Zufall zu betrachten, sondern hängt mit *Plancks* Vorliebe für grundsätzliche Fragen zusammen. Bei allen seinen Arbeiten kam es ihm stets mehr auf das umfassende Prinzip und die daraus entwickelte allgemeine Denkmethode an als auf Einzelergebnisse, die für ihn nur insofern von Wert waren, als sie sich einem allgemeinen Prinzip unterordnen ließen. Er selbst drückt dies so aus[1]):

„Solange es eine Naturbetrachtung gibt, hat ihr als letztes höchstes Ziel die Zusammenfassung der bunten Mannigfaltigkeit der physikalischen Erscheinungen in ein einheitliches System, womöglich in eine einzige Formel vorgeschwebt".

Aus diesem Grund besaßen die damals in ihrer allgemeinen Bedeutung noch keineswegs völlig erkannten beiden Grundprinzipien der Thermodynamik von der Erhaltung der Energie und der Vermehrung der Entropie für ihn eine besondere Anziehungskraft. *Planck* stellte den **Entropiebegriff** in den Mittelpunkt aller seiner thermodynamischen Überlegungen und schuf dadurch eine Denkmethode, die in ihrer Anwendung auf die verschiedenartigsten Probleme und Gebiete der Physik und Chemie zu dem umfassenden und geschlossenen Bild der klassischen Thermodynamik führte, das wir heute kennen und das in seinem „Lehrbuch der Thermodynamik" zusammengefaßt vorliegt.

Die konsequente Anwendung des Entropiebegriffs auf die Thermodynamik der Wärmestrahlung ist es schließlich auch gewesen, die zur Entdeckung des *Planck*schen Strahlungsgesetzes und damit zur Quantentheorie geführt hat. So ist die Entropie gewissermaßen der Leitfaden, der sich durch das gesamte Lebenswerk *Max Plancks* hindurchzieht. Es soll die Aufgabe dieses Aufsatzes sein, diesem Faden zu folgen und insbesondere zu zeigen, wie außerordentlich viel die klassische Thermodynamik dem Manne verdankt, der es stets bewußt als höchste Aufgabe des Naturforschers empfand, die Einheit des physikalischen Weltbildes zu fördern:

Es ist für die rationelle Entwicklung jeder Naturerkenntnis von hohem Interesse, die Gesamtheit der Gesetzmäßigkeiten, welche in einer bis jetzt durch die verschiedenartigsten Tatsachen bewährten Hypothese enthalten sind, möglichst vollständig kennen zu lernen, ehe man sich zur Fixierung von neuen, weitergehenden Hypothesen entschließt.

Dieser Satz bildet das Leitmotiv zu einer Reihe von Abhandlungen über den Entropiesatz, die über die bis dahin gezogenen Folgerungen weit hinausgingen und zur Erkenntnis der grundlegenden Bedeutung des Entropiebegriffs für **alle** in der Natur vorkommende Prozesse führten.

Das Entropie-Prinzip

Während die Aussage des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, daß die Energie eines abgeschlossenen Systems konstant

[1]) Vortrag an der Univers. Leiden: „Die Einheit des physikalischen Weltbildes". S. Hirzel, Leipzig 1908.