9. Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum; von Max Planck.

(In anderer Form mitgeteilt in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft,-Sitzung vom 19. October und vom 14. December 1900, Verhandlungen 2. p. 202 und p. 237. 1900.)

Einleitung.

Die neueren Spectralmessungen von O. Lummer und E. Pringsheim¹) und noch auffälliger diejenigen von H. Rubens und F. Kurlbaum²), welche zugleich ein früher von H. Beckmann³) erhaltenes Resultat bestätigten, haben gezeigt, dass das zuerst von W. Wien aus molecularkinetischen Betrachtungen und später von mir aus der Theorie der elektromagnetischen Strahlung abgeleitete Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum keine allgemeine Gültigkeit besitzt.

Die Theorie bedarf also in jedem Falle einer Verbesserung, und ich will im Folgenden den Versuch machen, eine solche auf der Grundlage der von mir entwickelten Theorie der elektromagnetischen Strahlung durchzuführen. Dazu wird es vor allem nötig sein, in der Reihe der Schlussfolgerungen, welche zum Wien'schen Energieverteilungsgesetz führten, dasjenige Glied ausfindig zu machen, welches einer Abänderung fähig ist; sodann aber wird es sich darum handeln, dieses Glied aus der Reihe zu entfernen und einen geeigneten Ersatz dafür zu schaffen.

Dass die physikalischen Grundlagen der elektromagnetischen Strahlungstheorie, einschliesslich der Hypothese der "natürlichen Strahlung", auch einer geschärften Kritik gegenüber Stand halten, habe ich in meinem letzten Aufsatz*) über diesen

¹⁾ O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. der Deutsch. Physikal. Gesellsch. 2. p. 163. 1900.

²⁾ H. Rubens und F. Kurlbaum, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 25. October 1900, p. 929.

³⁾ H. Beckmann, Inaug.-Dissertation, Tübingen 1898. Vgl. auch H. Rubens, Wied. Ann. 69. p. 582. 1899.

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

Gegenstand dargelegt; und da auch die Rechnungen meines Wissens keinen Fehler enthalten, so bleibt auch der Satz bestehen, dass das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum vollkommen bestimmt ist, wenn es gelingt, die Entropie S eines bestrahlten, monochromatisch schwingenden Resonators als Function seiner Schwingungsenergie U zu berechnen. Denn dann erhält man aus der Beziehung $dS/dU=1/\vartheta$ die Abhängigkeit der Energie U von der Temperatur ϑ , und da andererseits die Energie U durch eine einfache Beziehung U0 mit der Strahlungsdichte der entsprechenden Schwingungszahl verknüpft ist, auch die Abhängigkeit dieser Strahlungsdichte von der Temperatur. Die normale Energieverteilung ist dann diejenige, bei welcher die Strahlungsdichten aller verschiedenen Schwingungszahlen die nämliche Temperatur besitzen.

Somit reducirt sich das ganze Problem auf die eine Aufgabe, S als Function von U zu bestimmen, und der Lösung dieser Aufgabe ist auch der wesentlichste Teil der folgenden Untersuchung gewidmet. In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand hatte ich S direct durch Definition, ohne weitere Begründung, als einen einfachen Ausdruck von U hingestellt, und mich damit begnügt nachzuweisen, dass diese Form der Entropie allen Anforderungen, welche die Thermodynamik an sie stellt, Genüge leistet. Ich glaubte damals. dass sie auch die einzige ihrer Art sei, und dass somit das Wien'sche Gesetz, welches aus ihr folgt, notwendig allgemeine Gültigkeit besitze. Bei einer späteren näheren Untersuchung²) zeigte sich mir indessen, dass es auch noch andere Ausdrücke geben muss, welche dasselbe leisten, und dass es deshalb jedenfalls noch einer weiteren Bedingung bedarf, um 8 eindeutig berechnen zu können. Eine solche Bedingung glaubte ich gefunden zu haben in dem mir damals unmittelbar plausibel scheinenden Satz, dass bei einer unendlich kleinen irreversibeln Aenderung eines nahezu im thermischen Gleichgewicht befindlichen Systems von N gleichbeschaffenen, im nämlichen stationären Strahlungsfeld befindlichen Resonatoren die damit verbundene Vermehrung ihrer Gesamtentropie $S_N = N S$

¹⁾ Vgl. unten Gleichung (8).

²⁾ M. Planck, l. c. p. 730 ff.

nur abhängt von ihrer Gesamtenergie $U_N=N\,U$ und deren Aenderungen, nicht aber von der Energie U der einzelnen Resonatoren. Dieser Satz führt wiederum mit Notwendigkeit zum Wien'schen Energieverteilungsgesetz. Da nun aber letzteres durch die Erfahrung nicht bestätigt wird, so ist man zu dem Schlusse gezwungen, dass auch jener Satz in seiner Allgemeinheit nicht richtig sein kann und daher aus der Theorie zu entfernen ist. 1)

Es muss also nun eine andere Bedingung eingeführt werden, welche die Berechnung von S gestattet, und um dies zu bewerkstelligen, ist ein näheres Eingehen auf die Bedeutung des Entropiebegriffes notwendig. Für die Richtung des dabei einzuschlagenden Gedankenganges giebt der Hinblick auf die Unhaltbarkeit der früher gemachten Voraussetzung einen Fingerzeig. Im Folgenden wird nun ein Weg beschrieben, auf dem sich ein neuer einfacher Ausdruck der Entropie und damit auch eine neue Strahlungsformel ergiebt, welche mit keiner der bisher festgestellten Thatsachen in Widerspruch zu stehen scheint.

I. Berechnung der Entropie eines Resonators als Function seiner Energie.

§ 1. Entropie bedingt Unordnung, und diese Unordnung beruht nach der elektromagnetischen Strahlungstheorie bei den monochromatischen Schwingungen eines Resonators, auch wenn er sich in einem dauernd stationären Strahlungsfelde befindet, in der Unregelmässigkeit, mit der er beständig seine Amplitude und seine Phase wechselt, sofern man Zeitepochen betrachtet, welche gross sind gegen die Zeit einer Schwingung, aber klein gegen die Zeit einer Messung. Wäre Amplitude und Phase absolut constant, also die Schwingungen vollkommen homogen, so könnte keine Entropie existiren und die Schwingungsenergie müsste vollkommen frei in Arbeit verwandelbar sein. Die constante Energie U eines einzelnen stationär schwingenden Resonators ist danach nur als ein zeitlicher Mittelwert aufzufassen, oder, was ganz auf dasselbe hinauskommt, als der gleichzeitige Mittelwert der Energien einer grossen Anzahl N

¹⁾ Man vergleiche hierzu die Kritiken, die dieser Satz bereits gefunden hat: von W. Wien (Rapport für den Pariser Congress 2. p. 40. 1900) und von O. Lummer (l. c. 2. p. 92. 1900).

von gleichbeschaffenen Resonatoren, die sich in dem nämlichen stationären Strahlungsfelde befinden, weit genug voneinander entfernt, um sich nicht gegenseitig direct zu beeinflussen. In diesem Sinne wollen wir künftig von der mittleren Energie U eines einzelnen Resonators sprechen. Dann entspricht der gesamten Energie

 $(1) U_N = N U$

eines solchen Systems von N Resonatoren eine gewisse Gesamtentropie

 $S_{N} = NS$

desselben Systems, wobei S die mittlere Entropie eines einzelnen Resonators darstellt, und diese Entropie S_N beruht auf der Unordnung, mit der sich die gesamte Energie U_N auf die einzelnen Resonatoren verteilt.

§ 2. Wir setzen nun die Entropie S_N des Systems, bis auf eine willkürlich bleibende additive Constante, proportional dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit W dafür, dass die N Resonatoren insgesamt die Energie U_N besitzen, also:

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

Diese Festsetzung kommt nach meiner Meinung im Grunde auf eine Definition der genannten Wahrscheinlichkeit W hinaus; denn wir besitzen in den Voraussetzungen, welche der elektromagnetischen Theorie der Strahlung zu Grunde liegen, gar keinen Anhaltspunkt, um von einer solchen Wahrscheinlichkeit in einem bestimmten Sinne zu reden. Für die Zweckmässigkeit der so getroffenen Festsetzung lässt sich von vornherein ihre Einfachheit und ihre nahe Verwandtschaft mit einem Satze der kinetischen Gastheorie¹) anführen.

 \S 3. Es kommt nun darauf an, die Wahrscheinlichkeit W dafür zu finden, dass die N Resonatoren insgesamt die Schwingungsenergie U_N besitzen. Hierzu ist es notwendig, U_N nicht als eine stetige, unbeschränkt teilbare, sondern als eine discrete, aus einer ganzen Zahl von endlichen gleichen Teilen zusammengesetzte Grösse aufzufassen. Nennen wir einen solchen Teil ein Energieelement ε , so ist mithin zu setzen:

$$(4) U_N = P \cdot \varepsilon,$$

¹⁾ L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) 76. p. 428, 1877.

wobei P eine ganze, im allgemeinen grosse Zahl bedeutet, während wir den Wert von ε noch dahingestellt sein lassen.

Nun ist einleuchtend, dass die Verteilung der P Energieelemente auf die N Resonatoren nur auf eine endliche ganz
bestimmte Anzahl von Arten erfolgen kann. Jede solche Art
der Verteilung nennen wir nach einem von L. Boltzmann für
einen ähnlichen Begriff gebrauchten Ausdruck eine "Complexion".
Bezeichnet man die Resonatoren mit den Ziffern 1, 2, 3 . . . N,
schreibt diese der Reihe nach nebeneinander und setzt unter
jeden Resonator die Anzahl der bei irgend einer willkürlich
vorgenommenen Verteilung auf ihn entfallenden Energieelemente, so erhält man für jede Complexion ein Symbol von
folgender Form:

Hier ist N=10, P=100 angenommen. Die Anzahl \Re aller möglichen Complexionen ist offenbar gleich der Anzahl aller möglichen Ziffernbilder, die man auf diese Weise, bei bestimmtem N und P, für die untere Reihe erhalten kann. Der Deutlichkeit halber sei noch bemerkt, dass zwei Complexionen als verschieden anzusehen sind, wenn die entsprechenden Ziffernbilder dieselben Ziffern, aber in verschiedener Anordnung, enthalten.

$$\Re = \frac{N \cdot (N+1) \cdot (N+2) \cdot \dots \cdot (N+P-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! \cdot P!}.$$

Nun ist nach dem Stirling'schen Satze in erster Annäherung:

$$N! = N^N$$
,

folglich in entsprechender Annäherung

$$\Re = \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N \cdot P^P}.$$

 \S 4. Die Hypothese, welche wir jetzt der weiteren Rechnung zu Grunde legen wollen, lautet folgendermaassen: Die Wahrscheinlichkeit W dafür, dass die N Resonatoren insgesamt die Schwingungsenergie U_N besitzen, ist proportional der An-

zahl \Re aller bei der Verteilung der Energie U_N auf die N Resonatoren möglichen Complexionen; oder mit anderen Worten: irgend eine bestimmte Complexion ist ebenso wahrscheinlich, wie irgend eine andere bestimmte Complexion. Ob diese Hypothese in der Natur wirklich zutrifft, kann in letzter Linie nur durch die Erfahrung geprüft werden. Dafür wird es aber umgekehrt möglich sein, falls die Erfahrung einmal zu ihren Gunsten entschieden haben sollte, aus der Gültigkeit dieser Hypothese weitere Schlüsse zu ziehen auf die speciellere Natur der Resonatorschwingungen, nämlich auf den Charakter der dabei auftretenden "indifferenten und ihrer Grösse nach vergleichbaren ursprünglichen Spielräume", in der Ausdrucksweise von J. v. Kries. Dei dem jetzigen Stande der Frage dürfte allerdings ein weiteres Beschreiten dieses Gedankenganges noch verfrüht erscheinen.

§ 5. Nach der eingeführten Hypothese in Verbindung mit Gleichung (3) ist die Entropie des betrachteten Systems von Resonatoren bei passender Bestimmung der additiven Constanten:

(5)
$$\begin{cases} S_N = k \log \Re \\ = k \{(N+P) \log (N+P) - N \log N - P \log P\} \end{cases}$$
 und mit Berücksichtigung von (4) und (1):

$$S_{N} = k N \left\{ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) \log \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{\dot{U}}{\varepsilon} \log \frac{U}{\varepsilon} \right\}.$$

Also nach (2) die Entropie S eines Resonators als Function seiner Energie U:

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

II. Einführung des Wien'schen Verschiebungsgesetzes.

§ 6. Nächst dem Kirchhoff'schen Satz von der Proportionalität des Emissions- und des Absorptionsvermögens bildet das von W. Wien²) entdeckte und nach ihm benannte

Joh. v. Kries, Die Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung
 p. 36. Freiburg 1886.

²⁾ W. Wien, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 9. Febr. 1893. p. 55.

sogenannte Verschiebungsgesetz, welches das Stefan-Boltzmann'sche Gesetz der Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von
der Temperatur als specielle Anwendung mit umfasst, in dem
fest begründeten Fundament der Theorie der Wärmestrahlung
den wertvollsten Bestandteil. Es lautet in der ihm von
M. Thiesen¹) gegebenen Fassung:

$$E.d\lambda = \vartheta^5 \psi(\lambda \vartheta).d\lambda$$
,

wo λ die Wellenlänge, $E d\lambda$ die räumliche Dichte der dem Spectralbezirk λ bis $\lambda + d\lambda$ angehörenden "schwarzen" Strahlung²), ϑ die Temperatur, und $\psi(x)$ eine gewisse Function des einzigen Arguments x bezeichnet.

§ 7. Wir wollen nun untersuchen, was das Wien'sche Verschiebungsgesetz über die Abhängigkeit der Entropie $\mathcal S$ unseres Resonators von seiner Energie $\mathcal U$ und seiner Eigenperiode aussagt, und zwar gleich in dem allgemeinen Falle, dass der Resonator sich in einem beliebigen diathermanen Medium befindet. Zu diesem Zwecke verallgemeinern wir zunächst die Thiesen'sche Form des Gesetzes auf die Strahlung in einem beliebigen diathermanen Medium mit der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit c. Da wir nicht die Gesamtstrahlung, sondern monochromatische Strahlung zu betrachten haben, so wird es beim Vergleich verschiedener diathermaner Medien nötig, statt der Wellenlänge λ die Schwingungszahl ν einzuführen.

Bezeichnen wir also die räumliche Dichte der dem Spectralbezirk v bis v+dv angehörenden strahlenden Energie mit u dv, so ist zu schreiben: u dv statt $Ed\lambda$, c/v statt λ , und cdv/v^2 statt $d\lambda$. Dadurch ergiebt sich:

$$\mathfrak{u} = \vartheta^{.5} \cdot \frac{e}{v^2} \cdot \psi \left(\frac{e \, \vartheta}{v} \right).$$

Nun ist nach dem bekannten Kirchhoff-Clausius'schen Gesetz die von einer schwarzen Fläche pro Zeiteinheit in ein diathermanes Medium emittirte Energie von bestimmter Temperatur ϑ und bestimmter Schwingungszahl ν umgekehrt pro-

¹⁾ M. Thiesen, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 2, p. 66. 1900.

²⁾ Man könnte vielleicht noch passender von einer "weissen" Strahlung sprechen, in sachgemässer Verallgemeinerung dessen, was man schon jetzt unter vollkommen weissem Licht versteht.

portional dem Quadrate c^2 der Fortpflanzungsgeschwindigkeit; also ist die räumliche Energiedichte u umgekehrt proportional c^3 , und wir erhalten:

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

wobei die Constanten der Function f von c unabhängig sind.

Statt dessen können wir auch schreiben, wenn f jedesmal, auch im Folgenden, eine neue Function eines einzigen Arguments bezeichnet:

$$\mathfrak{n} = \frac{v^3}{c^3} f\left(\frac{\vartheta}{v}\right)$$

und ersehen unter anderem daraus, wie bekannt, dass die in dem Cubus einer Wellenlänge enthaltene strahlende Energie von bestimmter Temperatur und Schwingungszahl: u λ^3 für alle diathermanen Medien dieselbe ist.

§ 8. Um nun von der räumlichen Strahlungsdichte u zur Energie U eines in dem Strahlungsfelde befindlichen, stationär mitschwingenden Resonators mit der nämlichen Schwingungszahl ν überzugehen, benutzen wir die in Gleichung (34) meiner Abhandlung über irreversible Strahlungsvorgänge 1) ausgedrückte Beziehung:

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

(R ist die Intensität eines monochromatischen, geradlinig polarisirten Strahles), welche zusammen mit der bekannten Gleichung:

$$\mathfrak{u} = \frac{8^{3}\pi \, \Re}{3}$$

die Beziehung liefert:

$$\mathfrak{u} = \frac{8\pi v^2}{c^3} U.$$

Hieraus und aus (7) folgt:

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

wo nun c überhaupt nicht mehr vorkommt. Statt dessen können wir auch schreiben:

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

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

 \S 9. Endlich führen wir auch noch die Entropie S des Resonators ein, indem wir setzen:

(9)
$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{d}{d} \frac{S}{U}.$$

Dann ergiebt sich:

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

und integrirt:

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

d. h. die Entropie des in einem beliebigen diathermanen Medium schwingenden Resonators ist von der einzigen Variabeln U/ν abhängig und enthält ausserdem nur universelle Constante. Dies ist die einfachste mir bekannte Fassung des Wien'schen Verschiebungsgesetzes.

§ 10. Wenden wir das Wien'sche Verschiebungsgesetz in der letzten Fassung auf den Ausdruck (6) der Entropie S an, so erkennen wir, dass das Energieelement ε proportional der Schwingungszahl ν sein muss, also:

$$\varepsilon = h \cdot v$$

und somit:

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

Hierbei sind h und k universelle Constante.

Durch Substitution in (9) erhält man:

(11)
$$\frac{1}{\mathcal{G}} = \frac{k}{h\nu} \log\left(1 + \frac{h\nu}{U}\right),$$

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\vartheta}} - 1}$$

und aus (8) folgt dann das gesuchte Energieverteilungsgesetz:

(12)
$$\mathfrak{u} = \frac{8\pi h v^3}{e^3} \cdot \frac{1}{\frac{hv}{k\vartheta}}$$

oder auch, wenn man mit den in § 7 angegebenen Substitutionen statt der Schwingungszahl ν wieder die Wellenlänge λ einführt:

(13)
$$E = \frac{8 \pi c h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\frac{ch}{k \lambda \vartheta} - 1}.$$

Die Ausdrücke für die Intensität und für die Entropie der im diathermanen Medium fortschreitenden Strahlung, sowie den Satz der Vermehrung der gesamten Entropie bei nichtstationären Strahlungsvorgängen denke ich an anderer Stelle abzuleiten.

III. Zahlenwerte.

§ 11. Die Werte der beiden Naturconstanten h und k lassen sich mit Hülfe der vorliegenden Messungen ziemlich genau berechnen. F. Kurlbaum¹) hat gefunden, dass, wenn man mit S_t die gesamte Energie bezeichnet, die von 1 qcm eines auf t^0 C. befindlichen schwarzen Körpers in 1 sec in die Luft gestrahlt wird:

$$S_{100} - S_0 = 0.0731 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2} = 7.31 \cdot 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{sec}}$$

Daraus ergiebt sich die räumliche Dichte der gesamten Strahlungsenergie in der Luft bei der absoluten Temperatur 1:

$$\frac{4 \cdot 7.31 \cdot 10^{5}}{3 \cdot 10^{10} \cdot (373^{4} - 273^{4})} = 7.061 \cdot 10^{-15} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^{3} \, \text{grad}^{4}}.$$

Andererseits ist nach (12) die räumliche Dichte der gesamten strahlenden Energie für $\vartheta=1$:

$$u = \int_{0}^{\infty} u \, dv = \frac{8\pi h}{c^3} \int_{0}^{\infty} \frac{v^3 \, dv}{e^{\frac{hv}{k}} - 1}$$
$$= \frac{8\pi h}{c^3} \int_{0}^{\infty} v^3 \left(e^{-\frac{hv}{k}} + e^{-\frac{2hv}{k}} + e^{-\frac{3hv}{k}} + \dots \right) dv$$

und durch gliedweise Integration:

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

Setzt man dies = 7,061.10⁻¹⁵, so ergiebt sich, da $c = 3.10^{10}$, $\frac{k^4}{h^3} = 1,1682.10^{15}$.

¹⁾ F. Kurlbaum, Wied. Ann. 65. p. 759. 1898.

§ 12. O. Lummer und E. Pringsheim¹) haben das Product $\lambda_m \vartheta$, wo λ_m die Wellenlänge des Maximums von E in Luft bei der Temperatur ϑ bedeutet, zu $2940\,\mu$. grad bestimmt. Also in absolutem Maass:

$$\lambda_m \vartheta = 0,294 \text{ cm.grad.}$$

Andererseits folgt aus (13), wenn man den Differentialquotienten von E nach λ gleich Null setzt, wodurch $\lambda = \lambda_m$ wird:

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

und aus dieser transcendenten Gleichung:

$$\lambda_m \vartheta = \frac{c h}{4,9651 \cdot k}.$$

Folglich:

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

Hieraus und aus (14) ergeben sich die Werte der Naturconstanten:

(15)
$$h = 6.55 \cdot 10^{-27} \,\mathrm{erg \cdot sec}$$

(16)
$$k = 1,346.10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$$
.

Das sind dieselben Zahlen, welche ich in meiner früheren Mitteilung angegeben habe.

(Eingegangen 7. Januar 1901.)

¹⁾ O. Lummer und E. Pringsheim, Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellsch. 2. p. 176. 1900.