



Die „**Sammlung Vieweg**“ hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten**. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Verzeichnis der bisher erschienenen Hefte siehe 3. und 4. Umschlagseite.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig und zwar für:

Physik (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):

Herr Professor **Dr. Karl Scheel**, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;

Kosmische Physik (Astrophysik, Meteorologie und wissenschaftliche Luftfahrt — Aerologie — Geophysik):

Herr Geh. Ober-Reg.-Rat Professor **Dr. med. et phil. R. Fssmann** in Gießen;

Chemie (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):

Herr Professor **Dr. B. Neumann**, Techn. Hochschule, Breslau;

Technik (Elektro-, Maschinen-, Schiffbautechnik, Flugtechnik, Motoren, Brückenbau):

Herr Professor **Dr.-Ing. h. c. Fritz Emde**, Techn. Hochschule, Stuttgart;

Biologie (Allgemeine Biologie der Tiere und Pflanzen, Biophysik, Biochemie, Immunitätsforschung, Pharmakodynamik, Chemotherapie):

Herr Professor **Dr. phil. et med. Carl Oppenheimer**, Berlin-Grünwald.

Anwendungen der Quantenhypothese

in der kinetischen Theorie der
festen Körper und der Gase

In elementarer Darstellung

von

Dr. Siegfried Valentiner

Professor der Physik an der Kgl. Bergakademie Clausthal

Mit 4 Abbildungen



ISBN 978-3-663-00402-8 ISBN 978-3-663-02315-9 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-02315-9

Alle Rechte vorbehalten.

Copyright, 1914, by Friedr. Vieweg & Sohn,
Braunschweig, Germany.

Vorwort.

In einem früheren Bändchen dieser Sammlung wurde über die Entstehung der Quantentheorie berichtet; im vorliegenden sollen einige wichtige Anwendungen derselben auf Gebiete, die dem der Entstehung fern liegen, besprochen werden. Es kann daher das vorliegende Bändchen gewissermaßen als eine Fortsetzung von jenem betrachtet werden, wenn es auch ein abgeschlossenes Ganzes bildet, zu dessen Verständnis nicht das Studium des ersten Bändchens nötig ist. Der Leserkreis, den sich das Bändchen wünscht, ist derselbe wie der, an den sich jenes wandte. Es soll in elementarer Weise die wißbegierigen, naturwissenschaftlich etwas vorgebildeten Laien darüber orientieren, zu welchen Vorstellungen über die Wärmebewegung in festen Körpern und Gasen man durch die Quantentheorie geführt worden ist und wo diese Vorstellungen lückenhaft sind. Möchte es gleichzeitig als Einführung dienen zum Studium der zum Teil überaus reizvollen und anregenden Originalliteratur, oder wenigstens zum Studium umfangreicherer, zusammenfassender Werke über die Quantentheorie und ihre Anwendungen, wie sie in letzter Zeit schon entstanden sind.

Von mathematischen Entwicklungen wurde, wie in jenem früheren Bändchen, im Hinblick auf das Ziel der Darstellung fast ganz abgesehen; nur von den Zeichen der Differential- und Integralrechnung mußte bei der Angabe der nur in diesen Zeichen darstellbaren Resultate ein geringfügiger Gebrauch gemacht werden, gewiß nicht ausgiebiger, als durch die begleitenden Worte dem naturwissenschaftlich interessierten Leser verständlich sein dürfte.

Clausthal, Juli 1914.

S. Valentiner.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
(Das Problem der Wärmestrahlung. — Einführung der Quanten- hypothese. — Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung.)	
1. Kapitel.	
Die Atomwärme fester Körper	12
(Formulierung des Problems. — Theorie von M. Born und Th. v. Kármán. — Theorie von H. Thirring. — T^3 -Gesetz von Debye. — Theorie von Einstein. — Formeln von Nernst und von Nernst und Lindemann. — Bedeutung der Atom- frequenzen in den neueren Theorien.)	
2. Kapitel.	
Zusammenstellung der Formeln für die Atomwärmern und ihrer Gültigkeitsgrenzen	30
(Molekulargewichtsbestimmung kristallisierter Stoffe. — Formeln für U und C_v . — Formeln für die Schwingungszahl ν . — Beispiele.)	
3. Kapitel.	
Zustandsgleichung des festen Körpers	40
(Thermodynamisches Potential. — Freie Energie. — Ausdehnung fester Körper und Abweichungen vom Hookeschen Gesetz. — Behandlung unsymmetrischer Schwingungen. — Thermische Aus- dehnung fester Körper. — Veränderlichkeit der Schwingungszahl ν . — Wärme- und Elektrizitätsleitung.)	
4. Kapitel.	
Die Energiequantenhypothese in der kinetischen Theorie der Gase	53
(Spezifische Wärme in der älteren Gastheorie. — Berechnung der Rotationsenergie nach Nernst. — Theorie von Bjerrum und von Ehrenfest. — Anwendung der Quantentheorie auf die trans- latorische Bewegung. — Berechnung des Elementargebietes g . — Sommerfelds Gastheorie.)	

„Das Wenige verschwindet leicht dem Blick,
Der vorwärts sieht, wieviel noch übrig bleibt.“

(Goethe, Iphigenie I, 1.)

Einleitung.

Da wir uns in diesem Bändchen mit den Anwendungen der Quantenhypothese in der kinetischen Theorie der festen Körper und der Gase zu beschäftigen haben, wird es nötig sein, in diesem einleitenden Abschnitt kurz zu rekapitulieren, was man unter Energiequanten versteht. Zu dem Zweck wollen wir uns — das wird das einfachste sein — das Problem und die Behandlung des Problems ansehen, welches zur Vorstellung der Energiequanten geführt hat¹⁾.

Eines der schönsten, auch dem Laien meist bekannten und verständlichen physikalischen Experimente ist die zuerst von Newton angegebene Zerlegung des weißen Sonnenlichtes mittels eines Prismas in ein Spektrum. Lassen wir das Sonnenlicht durch einen engen Spalt in ein im übrigen verdunkeltes Zimmer eintreten und vereinigen wir die Strahlen durch eine Linse zu einem Abbild des Spaltes auf einem weißen Schirm, so erscheint uns dieses „einfarbig“ weiß. Bringen wir zwischen Linse und Schirm an geeigneter Stelle ein Glasprisma, so sehen wir eine unzählbare Menge von Spaltbildern in den verschiedensten Farben nebeneinander, ein Spektrum (mit den Hauptfarben Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Violett). Fangen wir das Spektrum auf einem Fluoreszenzschirm auf, so können wir dasselbe weit über das blaue Ende hinaus verfolgen, da jenseits des Blau Strahlen vorhanden sind, die nicht auf unser Auge wirken, wohl aber den Fluoreszenzschirm zum Leuchten bringen. Auch über das rote Ende hinaus reicht in Wahrheit das Spektrum; wir können diese Strahlen durch ihre Wärmewirkung mittels empfindlicher Thermometer nachweisen.

¹⁾ Ausführlich sind die Grundlagen der Quantentheorie in einem besonderen Bändchen dieser Sammlung behandelt.

Alle diese Strahlenarten, die ultraroten oder Wärmestrahlen, die optisch wahrnehmbaren und die ultravioletten oder chemisch wirksamen Strahlen, unterscheiden sich prinzipiell nicht voneinander; wir haben es bei ihnen allen mit der Ausbreitung einer Wellenbewegung elektromagnetischer Natur zu tun; nur die Wellenlänge und die Intensität (Amplitude) ist für die verschiedenen (elektromagnetischen) Strahlungen verschieden.

Verwenden wir an Stelle des Sonnenlichtes bei unserem Versuch das Licht, welches von einem glühenden Glühlampenfaden ausgesandt wird, so erhalten wir ein Spektrum, das dem der Sonne ähnlich ist. Der Unterschied der Spektren liegt nicht in der Farbenfolge, sondern in der Intensitätsverteilung. Im Sonnenspektrum erscheint uns der gelbe Teil heller als die anderen Teile; im Glühlampenspektrum, besonders, wenn der Faden nicht zu sehr hoher Temperatur erhitzt ist, überwiegt an Helligkeit der rote Teil die anderen Farben. Erhöhen wir die Glühfadentemperatur, so verschiebt sich das Maximum der Intensität an andere und andere Teile des Spektrums (und zwar nach dem violetten Ende zu). Wir sagen: die Energieverteilung über das Spektrum ist in den verschiedenen Fällen verschieden, sie hängt ab von der glühenden Substanz, ihrer Oberflächenbeschaffenheit und ihrer Temperatur.

Es ist das Hauptproblem der Theorie der Wärmestrahlung, die Energieverteilung im Spektrum festzustellen, welches irgend eine Substanz von bekannter Temperatur und bekannter Oberflächenbeschaffenheit aussendet, also mit anderen Worten, festzustellen, wieviel Wärmeenergie wird in jedem einzelnen engen Wellenlängenbereich von dem Körper in den Raum hinausgesandt.

Für einen wichtigen, wenn auch den einfachsten Fall ist das Problem von Planck theoretisch gelöst worden, wie die Übereinstimmung seiner Berechnungen mit den Beobachtungen beweist, nämlich für den Fall des „absolut schwarzen“ Körpers. „Absolut schwarz“ nennen wir einen Körper, der alle Strahlen, die auf ihn fallen, absorbieren kann, nichts hindurchzulassen oder zu reflektieren vermag, und der infolge seiner Temperatur (nicht infolge irgend welcher chemischer oder anderer Einflüsse) Strahlen aussendet.

Mit dieser Planckschen Lösung hat es aber seine eigene Bewandnis. Sie ist nicht in dem Sinne eine Lösung, daß durch

sie ungeklärte Erscheinungen auf völlig Bekanntes zurückgeführt werden. Das hat sich als unmöglich erwiesen. Planck mußte vielmehr von einer Vorstellung ausgehen, die zunächst als unannehmbar erschien und die erst allmählich allgemeinere Aufnahme gefunden hat, als sich herausstellte, daß sie in der Tat mit den Erfahrungstatsachen in Einklang steht. Es ist das die Vorstellung, die man als Quantentheorie bezeichnet und deren wesentlichster Inhalt darin besteht, anzunehmen, daß bei periodischen Vorgängen (vielleicht auch bei den nicht periodischen) Energie nicht in beliebigen Mengen abgegeben werden kann, sondern nur in ganzen Vielfachen eines gewissen kleinen Energiequantums von ganz bestimmter Größe.

Den Weg, der zu dieser eigenartigen Forderung führt, müssen wir kurz skizzieren.

Es läßt sich zeigen — wir wollen auf den Beweis nicht eingehen —, daß in einem abgeschlossenen, materiefreien Raum mit Wänden, welche Wärmestrahlung nicht durchlassen und die alle ein und dieselbe absolute Temperatur T haben, die „schwarze“ Strahlung herrscht. Das heißt, jedes Raumelement ist von elektromagnetischer Strahlung verschiedenster Wellenlänge erfüllt von solcher Beschaffenheit (Intensität), wie sie von einem absolut schwarzen Körper ausgeht. Die Gesamtenergie der Strahlung in der Volumeneinheit — man bezeichnet sie als die gesamte räumliche Strahlungsdichte oder Gesamtenergiedichte — sei u , sie ist, wie Boltzmann nachwies, proportional der vierten Potenz der Temperatur T und nach Planck ist ihr Wert

$$u = 1,0823 \cdot \frac{48\pi \cdot h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4,$$

wenn c die Lichtgeschwindigkeit, h und k zwei Konstanten sind, die wir später näher kennen lernen werden. u setzt sich zusammen aus den Energiebeträgen u_λ , die den einzelnen Strahlungsgattungen der verschiedensten Wellenlänge λ zukommen, so daß wir sie als Summe aller dieser Beträge schreiben können, etwa in der Form:

$$u = \sum_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} u_\lambda$$

oder

$$u = \int_0^{\infty} u_\lambda d\lambda.$$

Wir wollen uns nun denken, wir hätten eine Anzahl von Körperchen in dem Raum, die durch die elektromagnetischen Schwingungen selbst in Schwingungen versetzt werden können, sogenannte Oszillatoren; jeder Oszillator mag bestehen „aus zwei mit gleichen Elektrizitätsmengen von entgegengesetztem Vorzeichen geladenen Polen, welche auf einer festen gerade gerichteten Linie, der Achse des Oszillators, gegeneinander beweglich sind“¹⁾. Darauf, daß wir hier ideale Gebilde betrachten, kommt es im folgenden gar nicht an. Wie Planck zeigte, gelten die im folgenden angedeuteten Überlegungen für jede beliebige Art von schwingungsfähigen Körpern. Wir greifen von den sehr zahlreichen Oszillatoren diejenigen heraus, welche infolge ihrer Beschaffenheit mit einer Schwingungszahl ν in der Sekunde schwingen. Sie werden nur mit den elektromagnetischen Wellen in Energieaustausch stehen, deren Wellenlänge λ bei einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit c der Wellen (Lichtgeschwindigkeit) der Schwingungszahl $\nu = c/\lambda$ entspricht. Im Gleichgewichtszustand, in dem im Mittel gleich viel Energie von den Oszillatoren der Schwingungszahl ν von außen aufgenommen als nach außen abgegeben wird, mag diesen Oszillatoren — ihre Anzahl sei N — die Energie E_ν zukommen. Sie wird in irgend einer Weise auf die N Oszillatoren verteilt sein, und wir wollen z. B. annehmen, es mögen N_1 von diesen N Oszillatoren eine Energie besitzen, deren Wert zwischen 0 und ε_ν liegt, N_2 mögen eine Energie zwischen ε_ν und $2\varepsilon_\nu$ besitzen, N_r Oszillatoren eine Energie zwischen $(r - 1)\varepsilon_\nu$ und $r\varepsilon_\nu$, wobei dieses letzte Intervall den größten vorkommenden Energiewert enthalten mag. Welche N_1 der N Oszillatoren eine Energie zwischen 0 und ε_ν besitzen, soll uns gleichgültig sein; entsprechendes soll von den N_2, \dots, N_r Oszillatoren gelten. Aber jede Verteilung der Energie auf die Oszillatoren, bei der gerade N_1 Oszillatoren Energiewerte zwischen 0 und ε_ν haben usw., wollen wir eine für die gegebene Raumverteilung mögliche Komplexion nennen. Je größer die Anzahl der möglichen Komplexionen ist, um so wahrscheinlicher wird es sein, daß diese Raumverteilung trotz Auswechslung der verschiedenen Oszillatoren untereinander auf die Dauer erhalten bleiben wird. Je größer also die Zahl der

¹⁾ Vgl. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. 2. Aufl. Leipzig, Barth, 1913.

Komplexionen, um so größer die Wahrscheinlichkeit der betreffenden Raumverteilung. Planck definiert als Maß der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit des Zustandes unseres Oszillatorensystems die Anzahl der Komplexionen, die der Raumverteilung dieses Zustandes entsprechen. Es läßt sich zeigen, daß dann die Wahrscheinlichkeit für die eben angenommene Raumverteilung den Wert hat:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_r!} \quad (N! = 1, 2, 3, \dots N) \quad \dots \quad (1)$$

Planck definiert nun weiter als Entropie des Systems die Größe:

$$S = k \log W \quad \dots \quad (2)$$

(k eine ganz bestimmte universelle Konstante, dieselbe, die auf S. 3 vorkam, an deren Stelle wir nach Planck auch schreiben können: R/N_0 , wenn R die bekannte Gaskonstante und N_0 die Molekülnzahl im Grammmolekül unter normalen Bedingungen ist) und kann zeigen, daß diese Größe, abgesehen von einer additiven Konstante, genau zusammenfällt mit der aus der Thermodynamik bekannten Entropie. Sie ist mit der Temperatur und der Gesamtenergie des Systems durch die Gleichung verknüpft:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}, \quad \dots \quad (3)$$

wenn dS die Änderung der Entropie bedeutet bei Änderung dE , der Energie des Systems. Es ist kein Zweifel, daß unserem Oszillatorensystem eine bestimmte Entropie und infolge von (3) eine bestimmte Temperatur zukommen muß; denn eine Entropie hat jedes System, zu dessen Bestimmung unter anderem wenigstens von einer Größe Gebrauch gemacht wird, die sich in unkontrollierbarer, also nicht völlig eindeutiger und exakt angebbarer Weise auf eine große Zahl gleichartiger Systemstücke verteilt (wie die Energie auf die Oszillatoren). Der stationäre Zustand des Systems ist dadurch charakterisiert, daß für ihn die Entropie des Systems einen maximalen Wert annimmt. Die Wahrscheinlichkeit des stationären Zustandes ist also nach Gleichung (2) größer als die Wahrscheinlichkeit irgend eines anderen Zustandes. Aus dieser Bedingung gelang es nun, einen Schluß auf die Art der Verteilung der Energie im stationären Zustand über die Oszillatoren zu ziehen und Planck fand, daß die Anzahl N_i der Oszillatoren,

denen eine Energie zwischen $(i-1)\varepsilon_\nu$ und $i\varepsilon_\nu$, im Mittel die Energie $(i-1/2)\varepsilon_\nu$ zukommt, gleich ist:

$$N_i = \alpha \gamma^i \text{ mit } \alpha = \frac{2 N \varepsilon_\nu}{2 E_\nu - N \varepsilon_\nu}$$

$$\gamma = \frac{2 E_\nu - N \varepsilon_\nu}{2 E_\nu + N \varepsilon_\nu}.$$

Die Beziehungen 1, 2, 3 führten dann weiter zu dem Wert der Gesamtenergie unserer N Oszillatoren mit der Schwingungszahl ν , nämlich zu:

$$E_\nu = N \cdot \varepsilon_\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\frac{\varepsilon_\nu}{e^{kT}} - 1} \right) \dots \dots \dots (4)$$

Was die Größe ε_ν anlangt, so läßt sich zeigen, daß ε_ν von der Größe ν abhängen muß, wenn die Theorie mit der Erfahrung in Einklang stehen soll. Ein Gesetz, welches als Wiensches Verschiebungsgesetz bekannt ist und auf den denkbar sichersten Grundlagen ruht (nämlich dem ersten und zweiten Hauptsatz der Wärmelehre und der elektromagnetischen Auffassung des Lichtdruckes), lehrt, daß die Energie E_ν der Strahlung des schwarzen Körpers eine Funktion des Argumentes ν/T sein muß. Diese Forderung ist nur erfüllt, wenn ε_ν proportional ν und der Proportionalitätsfaktor h ebenso wie die Größe k eine universelle Konstante ist, d. h. unabhängig von der speziellen Art und Natur des Oszillators.

Im Hinblick auf die Betrachtungen in den folgenden Kapiteln muß hier sofort auf eine Eigentümlichkeit der Formel (4) hingewiesen werden, die in dem zitierten Bändchen näher behandelt worden ist. Für die Temperatur $T = 0$ besitzen die Oszillatoren noch eine endliche Energie, die man als Nullpunktsenergie bezeichnet und die im Mittel $\frac{\varepsilon_\nu}{2} = \frac{h\nu}{2}$ beträgt. Das Auftreten dieser Energie muß verwunderlich erscheinen und wird im ersten Augenblick befremden. Planck sagt aber mit Recht: „Es scheinen doch gewisse Tatsachen, wie die Unabhängigkeit der mitunter recht bedeutenden Geschwindigkeit sekundärer, durch Röntgenstrahlen erzeugter Kathodenstrahlen oder auch lichtelektrisch ausgelöster Elektronen, von der Temperatur des Metalles und von der Intensität der erregenden Strahlung, ferner auch die

Unabhängigkeit der radioaktiven Energien von der Temperatur darauf hinzudeuten, daß im Inneren der Atome gewisse von der Temperatur unabhängige, mit beträchtlicher Energie ausgestattete Schwingungen stattfinden können, die nur einer passenden, wenn auch kleinen Anregung bedürfen, um sich nach außen bemerklich zu machen“ (l. c., S. 140).

Durch gewisse Annahmen über die Art der Emission und Absorption von Strahlung durch die Oszillatoren konnte Planck weiter aus Gleichung (4) für die Abhängigkeit der Energiedichte der schwarzen Strahlung im Raume von der Schwingungszahl ν und der Temperatur T die Formel ableiten:

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (5)$$

in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn den Konstanten h und k die Werte gegeben werden:

$$h = 6.415 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sec,}$$

$$k = 1.34 \cdot 10^{-16} \frac{\text{g cm}^2}{\text{sec}^2 \text{ grad}}.$$

Das Bedeutsame an der Formel (5) ist, daß die Größe h in Wirklichkeit einen bestimmten endlichen Wert haben muß. Nehmen wir nämlich h kleiner und kleiner an, so geht die Formel allmählich über in:

$$u_{\nu, (h=0)} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \cdot kT \dots \dots \dots (6)$$

Nun zeigt das Experiment, daß diese Formel nicht richtig sein kann (in besonderen Fällen, nämlich bei hohen Temperaturen T und kleinen Schwingungszahlen ν gilt sie allerdings angenähert). Daraus folgt, daß in keinem Fall h unendlich klein sein darf. Um die Bedeutung des endlichen Wertes von h zu erkennen, wollen wir unsere Betrachtungen noch einmal überblicken. Einem endlichen Wert von h entspricht ein endlicher Wert von $\epsilon = h\nu$, d. h. ein ganz bestimmter endlicher Wert des Elementarenergiequantums, das der Verteilung der Energie auf die Oszillatoren zugrunde gelegt wurde. Dadurch ist aber weiter auch nach Gleichung (1) die Wahrscheinlichkeit des Zustandes eindeutig bestimmt und nach Gleichung (2) hat dann die Entropie ebenfalls einen ganz bestimmten Wert. Da also die Beobachtungen der schwarzen Strahlung das Plancksche Energieverteilungs-

gesetz bestätigen, und ein bestimmtes Energieelement $\varepsilon, = h\nu$ zu berechnen erlauben, müssen wir die Eindeutigkeit des Entropiewertes eines solchen Systems als erwiesen ansehen. Umgekehrt folgt aus der Annahme, daß die Entropie einen ganz bestimmt angebbaren Wert (ohne willkürliche Konstante) besitzt, das Plancksche Strahlungsgesetz und die Hypothese, daß gewisse Energieelemente (aus denen die Gesamtenergie aufgebaut ist) eine besondere Rolle in den Naturvorgängen spielen müssen.

Planck schreibt daher in seinem Lehrbuch: Daß wir der Entropie S eine ganz bestimmte absolute Größe zuschreiben, „das ist ein Schritt von prinzipieller Tragweite, deren Berechtigung sich nur durch Prüfung seiner Konsequenzen erweisen läßt. Er führt mit Notwendigkeit zur »Quantenhypothese« und dadurch einerseits für die strahlende Wärme zu einem bestimmten Energieverteilungsgesetz der schwarzen Strahlung, andererseits für die Körperwärme zum Nernstschen Wärmethorem.“

Welche tiefere Bedeutung diesen Energieelementen bei periodischen Vorgängen zukommt, können wir einstweilen noch nicht erkennen. Es hat den Anschein, daß dem Auftreten dieser Energieatome eine bestimmte Eigenschaft der Materie zugrunde liegt. So könnte man sich vorstellen, daß von einem Atom oder Molekül nur ganze Energiequanten abgegeben werden können; sie können z. B. derart organisiert sein, daß sie nur in den Momenten eine Energieemission beginnen, wenn sie gerade ein ganzes Vielfaches eines Quantums in sich aufgenommen haben, und daß sie nach einmal begonnener Energieemission ihre ganze aufgespeicherte Energie abgeben müssen. Planck hat gezeigt, daß bei dieser Annahme, ohne Verletzung irgend welcher bisher als richtig erkannter Gesetze der Thermodynamik und der Maxwell'schen Elektrodynamik, jenes Energieverteilungsgesetz der schwarzen Strahlung sich ergibt.

Ein sehr wichtiges Resultat hat sich nun sozusagen nebenbei in dieser Theorie der Wärmestrahlung von Planck ergeben, nämlich der Nachweis, daß ein berühmter Satz der statistischen Mechanik falsch sein muß.

In einem Raum befinde sich ein einatomiges Gas von N Molekülen. Die momentane Lage der N Moleküle können wir uns gegeben denken durch je drei Koordinaten x_i, y_i, z_i der Molekülschwerpunkte, indem wir uns auf ein dreiachsiges rechtwinkliges

Koordinatensystem beziehen. Die Bewegungen der N Moleküle würden uns bekannt sein, wenn wir die Koordinaten x_i, y_i, z_i als Funktionen der Zeit t angeben könnten. Das System der N Moleküle ist somit, da jede Koordinate von der anderen unabhängig ist, in seiner Lage bzw. seiner Bewegung durch $3N$ Bestimmungsstücke definiert, es besitzt, wie man auch sagt, $3N$ Bewegungsmöglichkeiten, $3N$ Freiheitsgrade. Infolge der Zusammenstöße der Moleküle wird die kinetische Energie des einzelnen sich oft erheblich ändern. Jener Satz der statistischen Mechanik sagt nun aus, daß im stationären Gleichgewichtszustand der Mittelwert, den die kinetische Energie irgend eines einzelnen Moleküls während einer längeren Zeit aufweist, genau der gleiche ist wie der eines jeden anderen Moleküls, und daß sogar der Teilbetrag dieser Energie, der dem einen der drei Freiheitsgrade zufällt, genau ein Drittel der ganzen Energie des Moleküls ist. Ja, es war bisher der noch viel allgemeinere Satz als richtig anerkannt worden, daß im stationären (statistischen) Gleichgewicht eines beliebigen Systems jedem Freiheitsgrad der gleiche zeitliche Mittelwert der kinetischen Energie zukommt. Hat das System die Temperatur T — sie wird bei einem Gas durch die kinetische Energie des Gases bestimmt —, so ist dieser Mittelwert an kinetischer Energie pro Freiheitsgrad $\frac{1}{2}kT$, wo k die schon in Gleichung (2) vorkommende Konstante bedeutet.

Dieser Satz hatte in der kinetischen Theorie der Gase und ebenso der festen Körper eine große Bedeutung erlangt. Er erlaubte, sofort die spezifische Wärme eines Gases und, wie wir gleich sehen werden, des festen Körpers zu berechnen. Die spezifische Wärme ist die Wärmemenge, die man einer Substanz zuführen muß, um sie um einen Grad zu erwärmen. Offenbar ist nun die Wärmemenge, die zur Temperaturerhöhung um 1° pro Freiheitsgrad nötig ist, nach dem genannten Satz der statistischen Mechanik $k/2$. Einem Gas mit N Molekülen und $3N$ Freiheitsgraden pro 1 g muß also die spezifische Wärme $\frac{3}{2}kN$ zukommen, wofür auch, da $N \cdot m = N_0$ ist, gesetzt werden kann (s. o.): $\frac{3}{2}R/m$, wenn m das Molekulargewicht bedeutet. Bei einem zweiatomigen Gas besitzt nach den bisherigen Anschauungen der Gastheorie jedes Molekül fünf Freiheitsgrade (infolge der möglichen Rotationsbewegungen, s. weiter unten) und die spezifische Wärme aller zweiatomigen Gase würde sich zu $\frac{5}{2}R/m$ ergeben müssen.

Die spezifische Wärme des festen Körpers erhalten wir aus folgender Überlegung. Die Gesamtenergie des festen Körpers setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Moleküle des festen Körpers und der gleich großen potentiellen Energie. Denn wir müssen uns vorstellen, daß die Moleküle um ihre Ruhelagen schwingen und durch Kräfte in diese zurückgezogen werden, so daß wir es beim festen Körper mit Energie der Bewegung und Energie der Lage zu tun haben. Auch die spezifische Wärme muß sich also aus zwei Teilen zusammensetzen, aus dem, der zur Erhöhung der kinetischen, und dem, der zur Erhöhung der potentiellen Energie notwendig ist. Enthält also 1 g des festen Körpers N Moleküle, so sind $3N$ Freiheitsgrade vorhanden und als gesamte spezifische Wärme wird $6Nk/2$ anzusetzen sein. Die spezifische Wärme des Grammmoleküls eines einatomigen festen Körpers wird somit betragen $\frac{6}{2}kN \cdot m = 3kN_0 = 3R = 5,955$ cal, wenn N_0 Moleküle vom Molekülgewicht m im Grammmolekül vorhanden sind. Hat man es mit mehratomigen Stoffen zu tun, so wird ein Teil der spezifischen Wärme dazu verbraucht, auch die kinetische und potentielle Energie der Atome im Molekül zu erhöhen, und für diese Körper wird, wenn für jedes weitere Atom im Molekül drei Bestimmungsstücke zur Angabe der kinetischen Energie nötig sind, die auf das Atomgewicht bezogene spezifische Wärme (die Atomwärme) den gleichen Wert (5,955) annehmen. Diese Gesetzmäßigkeit über die spezifische Wärme ist als Dulong-Petitsche Regel bekannt und vielfach angenähert bestätigt worden.

Wie die Ableitung zeigt, baut sich diese ganze Theorie der spezifischen Wärmen auf dem Satz von der gleichmäßigen Energieverteilung auf, und wird hinfällig, wenn dieser Satz als ungültig nachgewiesen ist. Und eben das ist das Nebenresultat der Quantentheorie. In der Wärmestrahlung nämlich führt die konsequente Anwendung dieses Satzes nicht zu jenem Energieverteilungsgesetz (5) von Planck, sondern dem Grenzesetz (6), welches von der Erfahrung nicht bestätigt wird.

Die Quantentheorie, die zu einem brauchbaren Strahlungsgesetz geführt hat, steht somit nicht nur in scharfem Gegensatz zu der bisherigen, allerdings von der Erfahrung nicht bestätigten Strahlungstheorie, sondern auch zu der bisherigen kinetischen Theorie der Materie. Nun ist freilich nicht zu leugnen, daß diese einfache Theorie der spezifischen Wärmen ebenfalls nicht exakt

von den Tatsachen Rechenschaft geben kann, z. B. ist nicht einzusehen, wie mit der Theorie die sicher nachgewiesene Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen erklärt werden kann. Da man indessen an dem Satz der statistischen Mechanik zu zweifeln zunächst keinen stichhaltigen Grund hatte, suchte man sich durch Hilfshypothesen über die Abweichungen hinweg zu helfen. Man war, wenn auch diese Hilfshypothesen nicht recht befriedigten, überzeugt, wenigstens eine Art Grundriß einer richtigen Theorie zu besitzen, und gab sich gern der Hoffnung hin, daß spätere Forschungsarbeit in der Richtung weiterführen werde.

Nun ist man der Grundlagen jener Theorie beraubt und man ist gezwungen, ganz von vorn anfangend, eine neue kinetische Theorie der Materie aufzubauen. Es liegt der Versuch nahe, gerade diejenigen Resultate auch hier sich zunutze zu machen, die auf dem Gebiet der Wärmestrahlung aufgefunden wurden, also die Quantentheorie selbst: die Annahme quantenhafter Energieaufnahme oder -abgabe. 1907 wurde der erste derartige Versuch von Einstein gemacht und ihm sind weitere gefolgt.

Das Bändchen soll den Versuchen, die Quantentheorie auf Betrachtungen in anderen Gebieten zu übertragen, die der Wärmestrahlung und der Elektronenemission fernliegen, gewidmet sein. Man wird sehr leicht erkennen, worauf alle diese Versuche im Grunde hinauslaufen. Es ist das folgende. Man ist bemüht, die vorhandenen Probleme, z. B. das der Energieverteilung auf die einzelnen Moleküle eines Gases, mit dem das Problem der spezifischen Wärme zusammenhängt, so zu drehen und zu fassen, daß es in Analogie zu dem Problem in der Wärmestrahlung gesetzt werden kann. Könnte man z. B. die Molekülbewegungen als periodische Bewegungen auffassen, könnte man also diesen Bewegungen eine bestimmte Schwingungszahl ν (Frequenz) zuschreiben, so ließe sich die Verteilung der Energie über die gleichartigen schwingenden Gebilde vermutlich auch durch Formel (5) darstellen, durch die ja die Abhängigkeit der Energie von der Temperatur, also auch deren Änderung mit der Temperatur oder die spezifische Wärme der Gebilde bekannt wäre. Freilich nur in seltenen Fällen kann eine solche Analogie einigermaßen eindeutig angegeben werden, und so haben sich in den wenigen Jahren seit Schaffung der Quantentheorie schon verschiedene Theorien der spezifischen Wärmen herausgebildet. Man wird sich

nicht ganz des wenig befriedigenden Eindrucks erwehren können, daß zuweilen mit gewisser Willkür bei der Problemstellung und der Problembeantwortung und den Analogieschlüssen verfahren worden ist; andererseits wird man aber nicht leugnen können, daß die Anwendung der Quantentheorie in den weiter unten behandelten Gebieten häufig zu geradezu überraschenden Erfolgen geführt hat.

Durch diese großen Erfolge ist der Quantentheorie eine gewaltige Stütze geschaffen worden. Mit größter Spannung wird man der weiteren Entwicklung entgegensehen, von der man eine Aufklärung der tieferen Bedeutung der Energieelemente erwarten darf.

Erstes Kapitel.

Die Atomwärme fester Körper.

In dem einleitenden Kapitel wurde darauf hingewiesen, daß die bisherige Theorie der spezifischen Wärmen, der zufolge die Atomwärme aller Stoffe etwa 6 cal betragen soll, sich durch das Experiment nicht bestätigen ließ und daß es nahe lag, den Grund der Abweichung in der Art zu suchen, wie man in der Theorie die statistische Mechanik verwendete. Im folgenden soll gezeigt werden, welche Vorstellungen ungefähr an Stelle jener Theorie treten müssen. Einer ihrer hervorstechendsten Züge ist, wie wir sehen werden, der, daß sie viel mehr als die frühere Theorie auf diejenigen Eigentümlichkeiten des festen Körpers Rücksicht nehmen, die mit den elastischen Eigenschaften zusammenhängen.

Formulierung des Problems. Wir wollen zunächst versuchen, uns ein Bild von den Wärmevorgängen in einem festen regulär kristallisierten, dazu einatomigen Körper zu machen. Wir stellen uns vor, die N_0 Atome eines Grammoleküls seien in den Ecken kleiner, den Körper zusammensetzender, gleich großer Würfelchen von der Kantenlänge a angeordnet, also als Gitterpunkte des Raumgitters des regulären Kristalls. Infolge seines Wärmehaltes sind die Atome in lebhafter Bewegung: sie werden sich aber nicht unabhängig voneinander bewegen; infolge der Atomkräfte werden sie um Gleichgewichtslagen (Ruhelagen) herumschwingen und die schwingende Bewegung des einen Atoms wird

sich auf die Nachbaratome übertragen. Es werden sich also Schwingungen durch den ganzen Körper hindurch fortpflanzen. Diese Schwingungsbewegung ist „ungeordnet“ insofern, als Wellenzüge der verschiedensten Frequenzen und Richtungen mit allen möglichen Amplituden vorhanden sein werden, die im einzelnen als unkontrollierbar (siehe Einleitung) angesehen werden müssen. Dieser Schwingungsbewegung, die nicht im einzelnen eindeutig, exakt gegeben ist, kommt also eine bestimmte Entropie und eine bestimmte Wahrscheinlichkeit zu, ebenso wie den N Oszillatoren in der Einleitung, auf die eine bestimmte Energie nach einem im großen ganzen (makroskopisch) bekannten Verteilungsgesetz verteilt werden sollte.

Es mag
$$N(\nu, \vartheta, \gamma) d\nu d\omega$$

die Anzahl der Wellenzüge sein, deren Schwingungszahlen pro Sekunde zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegen, und deren Richtungen in einen Kegel von der sehr kleinen Öffnung $d\omega$ hineinfallen mit einer Kegelachse, die gegen feste Achsen die Winkel ϑ und γ bilde. Jedem Wellenzug kommt eine bestimmte Schwingungsenergie bei der Temperatur T zu; die Gesamtenergie bei der Temperatur T erhalten wir, wenn wir jeden Wellenzug mit dieser Schwingungsenergie multiplizieren und die entstandenen Produkte über alle Schwingungszahlen und alle Richtungen summieren. Die Änderung der Gesamtenergie mit der Temperatur, bezogen auf einen Grad, ist nun gerade die spezifische Wärme des Körpers, die wir kennen lernen wollen bzw. die Atomwärme (Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht oder die auf das Atomgewicht bezogene spezifische Wärme).

Um die Quantentheorie einzuführen, nehmen wir an, die Abhängigkeit der Energie von der Schwingungszahl und der Temperatur sei durch die Plancksche Spektralgleichung ohne die Nullpunktsenergie gegeben ¹⁾, also durch:

$$U_{\nu, T} = h\nu \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \dots \dots \dots (7)$$

¹⁾ Daß wir die Nullpunktsenergie hier unterdrücken, ist inkonsequent. Es scheint indessen die Erfahrung dieses Vorgehen zu rechtfertigen. Man könnte sich eventuell auch vorstellen, daß die Nullpunktsenergie nur für die Strahlungsprobleme eine Rolle spielt. Der Schluß, daß für den Wert der Atomwärme die Nullpunktsenergie nicht in Betracht komme, da die Tempe-

Wir finden somit für die Gesamtenergie:

$$U = \int_{\nu} \int_{\omega} h\nu \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} N(\nu, \vartheta, \gamma) d\nu d\omega \dots \dots (8)$$

Die Integrale sind über alle ν und die ganze Einheitskugel auszudehnen. Es kommt also das Problem der spezifischen Wärmen darauf hinaus, die Funktion $N d\nu d\omega$ zu bestimmen.

Die Lösung des so gestellten Problems bietet, wenn nicht vereinfachende Annahmen gemacht werden, wie es Debye ¹⁾ getan hat, große Schwierigkeiten. Aber in einer etwas veränderten Fassung zeigt es sich der allgemeineren Behandlung leichter zugänglich. Auf sie kommt man, wie Born und v. Kármán ²⁾ gezeigt haben, wenn man an Stelle der Schwingungszahl der Wellenzüge die Wellenlänge der Betrachtung zugrunde legt. Während der erste Weg sich unmittelbar an das Wärmestrahlungsproblem anschließt, besitzt der zweite größere Anschaulichkeit, da er näher auf die Raumgittervorstellung eingeht.

Theorie von M. Born und Th. v. Kármán. Die Wellenlänge λ und die Schwingungszahl ν des Wellenzuges sind durch die Beziehung $\nu \cdot \lambda = c$ miteinander verknüpft, wenn c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeutet. c , also auch λ hängt im Kristall von der Richtung, in der der Wellenzug verläuft, und im allgemeinen von der Schwingungszahl ν ab. Sie wird durch die elastischen Konstanten des Körpers bestimmt. Die Gleichung, die die Abhängigkeit von der Richtung und von ν angibt, nennt man die Dispersionsgleichung.

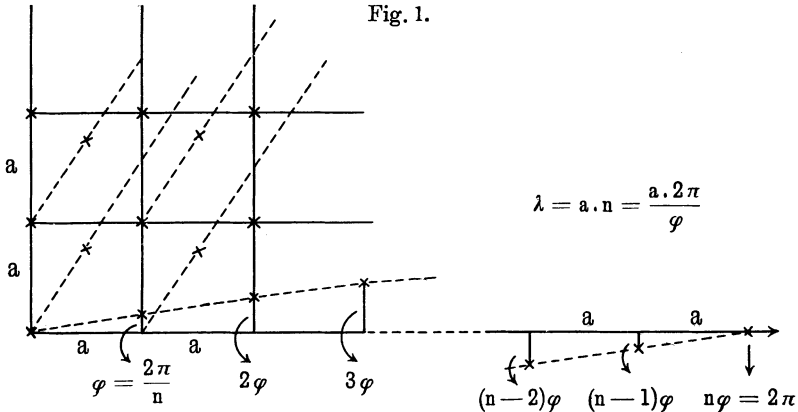
Die Wellenlänge in irgend einer Richtung im Kristall können wir nun zurückführen auf die drei zu derselben Schwingungszahl ν gehörenden Wellenlängen in den drei zu den Raumgitterachsen parallelen Richtungen, die wir mit λ_x , λ_y , λ_z bezeichnen wollen. Es sind die Projektionen der Wellenlängen auf diese Richtungen. Ihnen entsprechen die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten c_x , c_y , c_z .

ratur nicht darin vorkomme, ist falsch; denn die Schwingungszahl ν der Atome des festen Körpers hängt wesentlich von der Temperatur ab. Daß man sie nicht berücksichtigt hat, ist auf den rein äußerlichen Grund zurückzuführen, daß die Nullpunktenergie in einer früheren Planckschen Theorie, die schon zum Ausgangspunkt der Theorie der Atomwärme wurde, noch nicht vorkam.

¹⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789 (1912).

²⁾ M. Born und Th. v. Kármán, Phys. ZS. **13**, 297 (1912).

Die Größe der $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ ist bestimmt durch die Phasendifferenzen, die bei der Schwingungszahl ν infolge der elastischen Eigenschaften des Körpers zwei benachbarte Atome zeigen. Ist nämlich die zu λ_x gehörende Phasendifferenz der in der x -Richtung benachbart



Beziehung zwischen Wellenlänge und Phasendifferenz benachbarter Gitterpunkte.

liegenden Atome φ (vgl. die Fig. 1), so muß, da a der Abstand der Punkte sein sollte, zwischen φ und λ_x die Beziehung gelten: $\frac{\varphi}{2\pi} = \frac{a}{\lambda_x}$; in der Tat wird, wenn $\lambda = a$ ist, $\varphi = 2\pi$ sein müssen. Eine entsprechende Beziehung gilt für die Phasendifferenz in den beiden anderen Richtungen, es ist:

$$\psi = \frac{2\pi a}{\lambda_y}, \quad \chi = \frac{2\pi a}{\lambda_z}.$$

Die Phasendifferenzen können nur variieren zwischen den Werten 0 und 2π , und wir werden der Reihe nach alle möglichen Wellenzüge im Kristall erhalten, wenn wir die φ, ψ, χ alle Werte zwischen 0 und 2π durchlaufen lassen. Die Gesamtenergie U des Systems wird sich also auch ergeben, wenn wir für alle Werte von φ, ψ, χ zwischen 0 und 2π die Wellenzüge, die in das Elementargebiet φ bis $\varphi + d\varphi, \psi$ bis $\psi + d\psi, \chi$ bis $\chi + d\chi$ fallen, mit der ihnen zukommenden Energie multiplizieren und alle Produkte summieren, d. h. wenn wir bilden:

$$U = \iiint U_{v,T}(\varphi, \psi, \chi) N(\varphi, \psi, \chi) d\varphi d\psi d\chi \dots \quad (9)$$