

**8. Einige Argumente
für die Annahme einer molekularen Agitation
beim absoluten Nullpunkt;
von A. Einstein und O. Stern.**

Der Ausdruck für die Energie eines Resonators lautet nach der ersten Planckschen Formel:

$$(1) \quad E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

nach der zweiten:

$$(2) \quad E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2}.$$

Der Grenzwert für hohe Temperaturen wird, wenn wir die Entwicklung von $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ mit dem quadratischen Gliede abbrechen, für (1):

$$\lim_{T=\infty} E = kT - \frac{h\nu}{2},$$

für (2):

$$\lim_{T=\infty} E = kT.$$

Die Energie als Funktion der Temperatur, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist, beginnt also nach Formel (1) für $T = 0$ mit Null, dem von der klassischen Theorie geforderten Werte, bleibt aber bei hohen Temperaturen ständig um das Stück $h\nu/2$ kleiner als dieser. Nach Formel (2) hat der Resonator beim absoluten Nullpunkt die Energie $h\nu/2$, im Widerspruch zur klassischen Theorie, erreicht aber bei hohen Temperaturen asymptotisch die von dieser geforderte Energie. Dagegen ist der Differentialquotient der Energie nach der Temperatur, d. h. die spezifische Wärme, in beiden Fällen gleich.

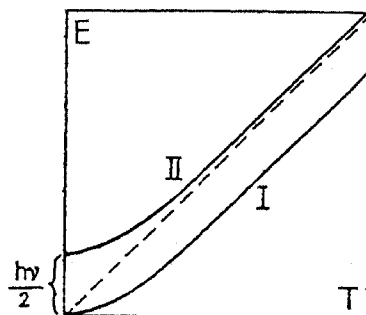


Fig. 1.

Für Gebilde mit unveränderlichem ν sind diese Formeln also gleichwertig, während die Theorie solcher Gebilde, deren ν für verschiedene Zustände verschiedene Werte hat, durch die Annahme einer Nullpunktsenergie wesentlich beeinflußt wird. Der ideale Fall wäre der eines aus monochromatischen Gebilden bestehenden Systems, dessen ν -Wert unabhängig von der Temperatur willkürlich geändert werden kann. Die Abhängigkeit der Energie von der Frequenz bei konstanter Temperatur würde wesentlich von der Existenz einer Nullpunktsenergie abhängen. Leider liegen Erfahrungen über ein derartiges Gebilde nicht vor. Wohl aber kennen wir in den rotierenden Gasmolekülen Gebilde, deren thermische Bewegungen mit denen monochromatischer Gebilde eine weitgehende Ähnlichkeit aufweisen¹⁾, und bei welchen die mittlere Frequenz mit der Temperatur veränderlich ist. An diesen Gebilden ist also die Berechtigung der Annahme einer Nullpunktsenergie in erster Linie zu prüfen. Im folgenden soll zunächst untersucht werden, inwiefern wir aus der Planckschen Formel auf das theoretische Verhalten solcher Gebilde Rückschlüsse ziehen können.

Die spezifische Wärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen.

Es handelt sich um die Frage, wie die Energie der Rotation eines zweiatomigen Moleküls von der Temperatur abhängt. Analog wie bei der Theorie der spezifischen Wärme fester Stoffe sind wir zu der Annahme berechtigt, daß die mittlere kinetische Energie der Rotation davon unabhängig ist, ob das Molekül in Richtung seiner Symmetrieachse ein elektrisches Moment besitzt oder nicht. Im Falle, daß das Molekül ein solches Moment besitzt, darf es das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Gasmolekülen und Strahlung nicht stören. Hieraus kann man schließen, daß das Molekül unter der Einwirkung der Strahlung allein dieselbe kinetische Energie der Rotation annehmen muß, die es durch die Zusammenstöße mit anderen Molekülen erhalten würde. Die Frage ist also, bei welchem

1) Hierauf hat zuerst Nernst aufmerksam gemacht, vgl. Zeitschr. f. Elektroch. 17. p. 270 u. 825. 1911.

Mittelwerte der Rotationsenergie sich ein träger, starrer Dipol mit Strahlung von bestimmter Temperatur im Gleichgewicht befindet. Wie die Gesetze der Ausstrahlung auch sein mögen, so wird doch wohl daran festzuhalten sein, daß ein rotierender Dipol doppelt so viel Energie pro Zeiteinheit ausstrahlt als ein eindimensionaler Resonator, bei dem die Amplitude des elektrischen und mechanischen Moments gleich dem elektrischen und mechanischen Moment des Dipols ist. Analoges wird auch von dem Mittelwert der absorbierten Energie gelten. Machen wir nun noch die vereinfachende Näherungsannahme, daß bei gegebener Temperatur alle Dipole unseres Gases gleich rasch rotieren, so werden wir zu dem Schluß geführt, daß im Gleichgewicht die kinetische Energie eines Dipols doppelt so groß sein muß, wie die eines eindimensionalen Resonators von gleicher Frequenz. Bei den gemachten Annahmen können wir die Ausdrücke (1) bzw. (2) direkt zur Berechnung der kinetischen Energie eines mit zwei Freiheitsgraden rotierenden Gasmoleküls anwenden, wobei bei jeder Temperatur zwischen E und ν die Gleichung

$$E = \frac{J}{2} (2 \pi \nu)^2$$

besteht (J Trägheitsmoment des Moleküls).

So ergibt sich für die Energie der Rotation pro Mol:

$$(3) \quad E = N_0 \cdot \frac{J}{2} (2 \pi \nu)^2 = N_0 \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1}$$

bzw.

$$(4) \quad E = N_0 \cdot \frac{J}{2} (2 \pi \nu)^2 = N_0 \left(\frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1} + \frac{h \nu}{2} \right).$$

Da nun ν und T durch eine transzendente Gleichung verknüpft sind, ist es nicht möglich, dE/dT als explizite Funktion von T auszudrücken, sondern man erhält, falls man zur Abkürzung $2 \pi^2 J = p$ setzt, als Formel für die spezifische Wärme der Rotation:

$$(5) \quad c_r = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\nu} \cdot \frac{d\nu}{dT} = N_0 2 p \nu \frac{\nu}{T \left(1 + \frac{k T}{p \nu^2 + h \nu} \right)}$$

bzw.

$$(6) \quad c_r = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\nu} \cdot \frac{d\nu}{dT} = N_0 2p\nu \frac{\nu}{T \left(1 + \frac{kT}{p\nu^2 - \frac{h^2}{4p}} \right)},$$

wobei ν und T durch die Gleichung:

$$(5a) \quad T = \frac{h}{k} \frac{\nu}{\ln \left(\frac{h}{p\nu} + 1 \right)}$$

bzw.

$$(6a) \quad T = \frac{h}{k} \frac{\nu}{\ln \left(\frac{h}{p\nu - \frac{h}{2}} + 1 \right)}$$

verbunden sind. In Fig. 2 stellt die Kurve I die auf Grund von (6) und (6a) berechnete spezifische Wärme dar, wobei p

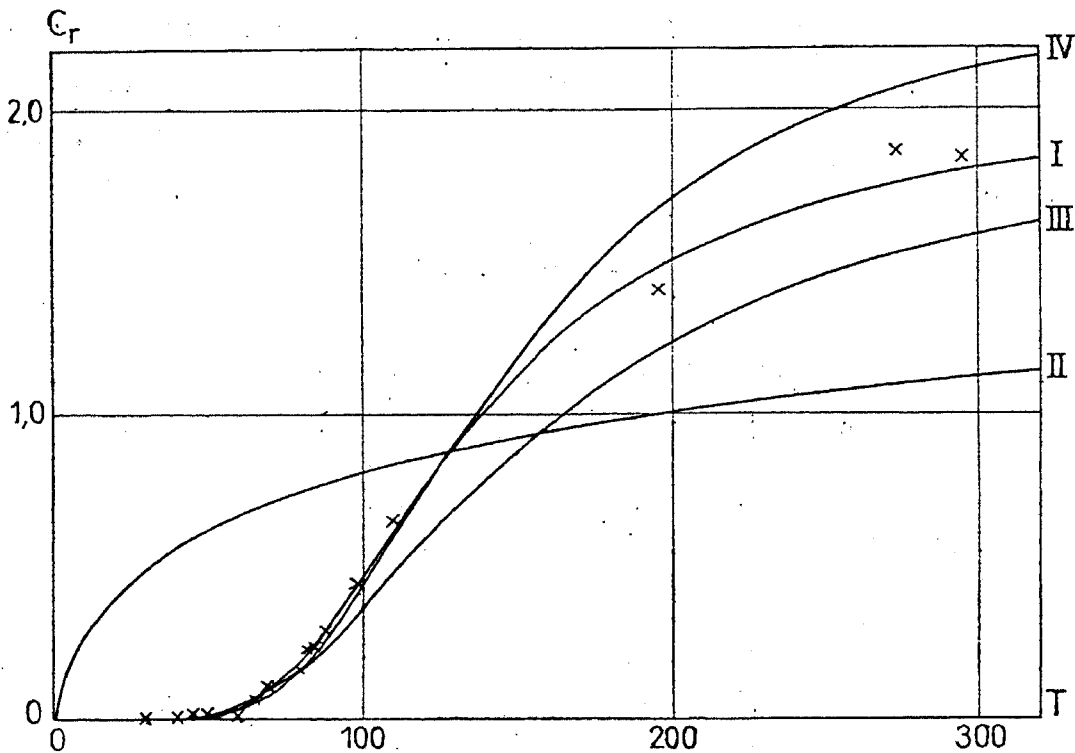


Fig. 2.

den Wert $2,90 \cdot 10^{-40}$ hat;¹⁾ Kurve II ist aus (5) und (5a) mit Hilfe von $p = 2 \cdot 10^{-40}$ berechnet. Die Kreuzchen bezeichnen die von Eucken²⁾ gemessenen Werte. Wie man sieht, zeigt die Kurve II einen Verlauf, der mit den Versuchen in völligem

1) Berechnet man den zu diesem Trägheitsmoment gehörigen Moleküldurchmesser, so ergibt er sich zu $9 \cdot 10^{-9}$, etwa halb so groß, als der gastheoretisch ermittelte Wert.

2) Eucken, Sitzungsber. d. preuß. Akad. p. 141. 1912.

Widerspruch steht, während Kurve I, die auf der Annahme einer Nullpunktsenergie basiert, die Resultate der Messungen in vorzüglicher Weise wiedergibt. Um festzustellen, welchen Wert nach Formel (4) ν für die Grenze $T = 0$ annimmt, schreiben wir (4) in folgender Form:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{h}{p\nu - \frac{h}{2}} - 1 = \frac{p\nu + \frac{h}{2}}{p\nu - \frac{h}{2}}.$$

Dann sieht man, daß für $T = 0$ ν nicht gleich Null werden kann, da die rechte Seite dann gegen -1 konvergieren würde, während auf der linken eine Potenz von e steht. Es muß also für $\lim T = 0$ ν endlich bleiben, und zwar muß die rechte Seite ebenso wie die linke gegen ∞ konvergieren, es muß daher $p\nu_0 - h/2 = 0$ sein, falls wir mit ν_0 den Grenzwert von ν für $T = 0$ bezeichnen. Es ist also $\nu_0 = h/2p$. Im vorliegenden Falle ergibt sich ν_0 zu $11,3 \cdot 10^{12}$. Der Wert von ν ändert sich zunächst auch sehr wenig mit steigender Temperatur; so ist bei 102° abs. $\nu = 11,4 \cdot 10^{12}$, bei 189° $\nu = 12,3 \cdot 10^{12}$, bei 323° $\nu = 14,3 \cdot 10^{12}$. Dies erklärt nun, weshalb Eucken seine Messungen verhältnismäßig noch am besten durch die einfache Einsteinsche Formel mit von der Temperatur unabhängigem ν (Kurve III, Fig. 2) darstellen konnte. Jedoch sieht man, daß auch diese Formel, namentlich bei höheren Temperaturen, versagt, abgesehen davon, daß ohne die Annahme der Nullpunktsenergie die Konstanz von ν völlig unverständlich bleibt. Man sieht also, daß die spezifische Wärme des Wasserstoffs die Existenz einer Nullpunktsenergie wahrscheinlich macht, und es handelt sich nur noch darum, zu prüfen, wie weit der spezielle Wert von $h\nu/2$ als gesichert anzusehen ist. Da nun in der folgenden Untersuchung über das Strahlungsgesetz der Betrag der Nullpunktsenergie zu $h\nu$ angenommen werden muß, haben wir die spezifische Wärme des Wasserstoffs auch für diese Annahme berechnet ($p = 5,60 \cdot 10^{-40}$, Kurve IV, Fig. 2). Es ist ersichtlich, daß die Kurve bei höheren Temperaturen zu steil und zu hoch ist. Andererseits ist zu bemerken, daß bei Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung unter den Molekülen die Kurve jedenfalls etwas flacher ausfallen dürfte. Es ist demnach zwar unwahrschein-

lich, aber nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß die Nullpunktsenergie den Wert $h\nu$ besitzt.¹⁾

Die Ableitung des Strahlungsgesetzes.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie sich auf Grund der Annahme einer Nullpunktsenergie die Plancksche Strahlungsformel in ungezwungener, wenn auch nicht ganz strenger Weise ableiten läßt, und zwar ohne jede Annahme über irgendwelche Diskontinuitäten. Der Weg, den wir hierzu einschlagen, ist im wesentlichen derselbe, den Einstein und Hopf²⁾ in einer vor 2 Jahren erschienenen Abhandlung benutzten. Wir betrachten die fortschreitende Bewegung eines freibeweglichen Resonators, der etwa an einem Gasmolekül festsetzt, unter dem Einflusse eines ungeordneten Strahlungsfeldes. Im thermischen Gleichgewicht muß dann die mittlere kinetische Energie, die das Gasmolekül durch die Strahlung erhält, gleich derjenigen sein, die es durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen bekommen würde. Man erhält so den Zusammenhang zwischen der Dichte der schwarzen Strahlung und der mittleren kinetischen Energie einer Gasmolekel, d. h. der Temperatur. Einstein und Hopf finden auf diese Weise das Rayleigh-Jeanssche Gesetz. Wir wollen nun dieselbe Be-

1) Nimmt man die Entropie rotierender Gebilde gleich der fester Stoffe nach dem Nernstschen Theorem für $T = 0$ zu Null an, so ergibt sich der gesamte von der Rotation der zweiatomigen Moleküle herführende Anteil der Entropie eines Mols zu

$$S_r = \int_0^T \frac{c_r}{T} dT = \int_{\nu_0}^{\nu} \ln \frac{\nu + \nu_0}{\nu - \nu_0} d\nu = \frac{2 p \nu^2}{T} + k \ln \left[\left(\frac{p \nu}{h} \right)^2 - 1 \right].$$

Für hohe Temperaturen wird:

$$S_r = R \ln T + 2R + R \ln \frac{2 \pi^2 J k}{h^2}.$$

Nach Sackur (Nernst-Festschrift p. 414. 1912) ist die Entropiekonstante der Rotation:

$$R + R \ln \frac{16 \pi^3 J k}{h^2},$$

in der Hauptsache, nämlich dem Ausdruck Jk/h^2 , mit dem obigen Ausdruck übereinstimmend. Dasselbe Resultat erhält man übrigens, wenn man für c_r nicht Formel (5), sondern Formel (6) einsetzt.

2) A. Einstein u. L. Hopf, Ann. d. Phys. 33. p. 1105—1115. 1910.

trachtung unter der Annahme einer Nullpunktsenergie durchführen. Der Einfluß, den die Strahlung ausübt, läßt sich nach Einstein und Hopf in zwei verschiedene Wirkungen zerlegen. Erstens einmal erleidet die geradlinig fortschreitende Bewegung des Resonatormoleküls eine Art Reibung, veranlaßt durch den Strahlungsdruck auf den bewegten Oszillator. Diese Kraft K ist proportional der Geschwindigkeit v , also $K = -Pv$, wenigstens falls v klein gegen die Lichtgeschwindigkeit ist. Der Impuls, den das Resonatormolekül in der kleinen Zeit τ , während deren sich v nicht merklich ändern soll, erhält, ist also $-Pv\tau$. Zweitens erteilt die Strahlung dem Resonatormolekül Impulsschwankungen Δ , die von der Bewegung des Moleküls in erster Annäherung unabhängig und für alle Richtungen gleich sind, so daß nur ihr quadratischer Mittelwert $\overline{\Delta^2}$ während der Zeit τ für die kinetische Energie maßgebend ist. Soll nun diese den von der statistischen Mechanik geforderten Wert $k(T/2)$ besitzen (der Oszillator soll der Einfachheit halber nur in der x -Richtung beweglich sein und nur in der z -Richtung schwingen), so muß nach Einstein und Hopf (l. c. p. 1107) folgende Gleichung gelten:

$$\overline{\Delta^2} = 2kTP\tau.$$

Was nun die Berechnung von P anlangt, so können wir annehmen, daß hierfür nur die von der Strahlung selbst angeregten Schwingungen in Betracht kommen, und daß man diese so berechnen kann, als ob die Nullpunktsenergie nicht vorhanden wäre. Wir können also den von Einstein und Hopf berechneten Wert (l. c. p. 1111):

$$P = \frac{3c\sigma}{10\pi\nu} \left(\varrho - \frac{\nu}{3} \frac{d\varrho}{d\nu} \right)$$

benutzen.

Um nun $\overline{\Delta^2}$ zu berechnen, setzen wir (l. c. p. 1111) den Impuls, welchen der Oszillator während der Zeit τ in der x -Richtung erfährt:

$$J = \int_0^\tau k_x dt = \int_0^\tau \frac{\partial E_x}{\partial x} f dt,$$

wobei f das Moment des Oszillators ist. Wir wollen zunächst nur den Fall betrachten, daß die Energie der durch die Strah-

lung angeregten Schwingung zu vernachlässigen ist gegen die Nullpunktsenergie des Resonators, was bei genügend tiefen Temperaturen sicher erlaubt ist. Bezeichnen wir mit f_0 das maximale Moment des Resonators, so ist:

$$f = f_0 \cos \frac{2\pi n_0 t}{T},$$

wobei T eine große Zeit und $n_0/T = \nu_0$ die Frequenz des Resonators ist. $\partial \mathcal{E}_z / \partial x$ setzen wir als Fouriersche Reihe an:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial x} = \sum C_n \cos \left(2\pi n \frac{t}{T} - \vartheta_n \right).$$

Dann wird:

$$\begin{aligned} J &= \int_0^\tau \sum C_n \cos \left(2\pi n \frac{t}{T} - \vartheta_n \right) f_0 \cos \left(2\pi n_0 \frac{t}{T} \right) dt \\ &= f_0 \sum C_n \frac{T}{2\pi(n_0 - n)} \sin \left(\pi \frac{n_0 - n}{T} \tau \right) \cdot \cos \left(\pi \frac{n_0 - n}{T} \tau - \vartheta_n \right), \end{aligned}$$

da das mit $1/n_0 + n$ behaftete Glied wegfällt, weil $n_0 + n$ eine sehr große Zahl ist. Setzt man nun $n/T = \nu$ und quadriert, so wird:

$$\overline{J^2} = \overline{\Delta^2} = f_0^2 \overline{C_n^2} \frac{T}{8} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \pi(\nu_0 - \nu) \tau}{[\pi(\nu_0 - \nu)]^2} d\nu,$$

oder:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{8} f_0^2 \cdot \overline{C_n^2} T \cdot \tau.$$

Nun ist (l. c. p. 1114):

$$\overline{C_n^2} T = \frac{64}{15} \frac{\pi^3 \nu^2}{c^2} \rho.$$

Also ist:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{8}{15} \frac{\pi^3 \nu^2}{c^2} \rho \tau \cdot f_0^2.$$

Besitzt nun der Resonator die Nullpunktsenergie $h\nu^1$), so ist:

$$\frac{1}{2} K f_0^2 = h\nu^2) \text{ oder } f_0^2 = \frac{2h\nu}{K} = \frac{3}{8} \frac{h\sigma c^3}{\pi^4 \nu^2} \cdot 2)$$

1) Es hat sich gezeigt, daß bei der hier skizzierten Rechnungsweise die Nullpunktsenergie gleich $h\nu$ gesetzt werden muß, um zur Planckschen Strahlungsformel zu gelangen. Spätere Untersuchungen müssen zeigen, ob die Diskrepanz zwischen dieser Annahme und der bei der Untersuchung über den Wasserstoff zugrunde gelegten Annahme bei strengerer Rechnung verschwindet.

2) M. Planck, Wärmestrahlung 6. Aufl. p. 112 (Gleichung (168)).

Mithin ist:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{5\pi} h c \sigma \rho \tau.$$

Setzt man dies in die Gleichung

$$\overline{\Delta^2} = 2 k T P \tau$$

ein, so gelangt man zum Wienschen Strahlungsgesetz. Wir wollen hier jedoch gleich die Voraussetzung, daß die durch die Strahlung angeregte Schwingung des Resonators zu vernachlässigen sei, aufgeben. Nehmen wir nun an, daß die Energie der dem Resonator von der Strahlung erteilten Schwingungen Impulsschwankungen liefert, die von den der Nullpunktsenergie entsprechenden Schwankungen unabhängig sind, so können wir den quadratischen Mittelwert beider Impulsschwankungen addieren.¹⁾ Wir haben also zu dem oben berechneten Wert für $\overline{\Delta^2}$ noch den von Einstein und Hopf (l. c. p. 1114, Gleichung (15)) hinzuzufügen und erhalten:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{5\pi} h c \sigma \rho \tau + \frac{c^4 \sigma \tau}{40 \pi^2 \nu^3} \rho^2.$$

Andererseits ist:

$$\overline{\Delta^2} = 2 k T P \tau = 2 k T \tau \cdot \frac{3 c \sigma}{10 \pi \nu} \left(\rho - \frac{\nu}{3} \frac{d\rho}{d\nu} \right).$$

Es ergibt sich demnach als Differentialgleichung für ρ :

$$h \rho + \frac{c^3}{8 \pi \nu^3} \rho^2 = 3 k T \left(\rho - \frac{\nu}{3} \frac{d\rho}{d\nu} \right).$$

Die Auflösung dieser Gleichung liefert:

$$\rho = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1},$$

das Plancksche Strahlungsgesetz, und die Energie des Resonators ergibt sich zu:

$$E = \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1} + h \nu.$$

1) Es braucht kaum betont zu werden, daß diese Art des Vorgehens sich nur durch unsere Unkenntnis der tatsächlichen Resonatorgesetze rechtfertigen läßt.

Zusammenfassung.

1. Die Euckensche Resultate über die spezifische Wärme des Wasserstoffs machen die Existenz einer Nullpunktsenergie vom Betrage $h\nu/2$ wahrscheinlich.

2. Die Annahme der Nullpunktsenergie eröffnet einen Weg, die Plancksche Strahlungsformel ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Diskontinuitäten abzuleiten. Es erscheint jedoch zweifelhaft, ob auch die anderen Schwierigkeiten sich ohne die Annahme von Quanten werden bewältigen lassen.

Zürich, Dezember 1912.

(Eingegangen 5. Januar 1913.)

Anmerkung bei der Korrektur:

Hr. Prof. Weiß machte uns darauf aufmerksam, daß auch die Curieschen Messungen über den Paramagnetismus des gasförmigen Sauerstoffs darauf hinweisen, daß dessen Rotationsenergie bei hohen Temperaturen den von der klassischen Theorie geforderten Wert und nicht einen um $h\nu/2$ kleineren besitzt, wie dies ohne die Annahme einer Nullpunktsenergie zu erwarten sein würde. Es läßt sich leicht zeigen, daß in letzterem Falle bei der Genauigkeit der Curieschen Messungen sich Abweichungen vom Curieschen Gesetz hätten zeigen müssen.
