Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum; von M. Planck.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December 1900.) (Vgl. oben S. 235.)

M. H.! Als ich vor mehreren Wochen die Ehre hatte. Ihre Aufmerksamkeit auf eine neue Formel zu lenken, welche mir geeignet schien, das Gesetz der Verteilung der strahlenden Energie auf alle Gebiete des Normalspectrums auszudrücken¹), gründete sich meine Ansicht von der Brauchbarkeit der Formel, wie ich schon damals ausführte, nicht allein auf die anscheinend gute Uebereinstimmung der wenigen Zahlen, die ich Ihnen damals mitteilen konnte, mit den bisherigen Messungsresultaten²). sondern hauptsächlich auf den einfachen Bau der Formel und insbesondere darauf, dass dieselbe für die Abhängigkeit der Entropie eines bestrahlten monochromatisch schwingenden Resonators von seiner Schwingungsenergie einen sehr einfachen logarithmischen Ausdruck ergiebt, welcher die Möglichkeit einer allgemeinen Deutung jedenfalls eher zu versprechen schien, als jede andere bisher in Vorschlag gebrachte Formel, abgesehen von der WIEN'schen, die aber durch die Thatsachen nicht bestätigt wird.

Entropie bedingt Unordnung, und diese Unordnung glaubte ich erblicken zu müssen in der Unregelmässigkeit, mit der auch im vollkommen stationären Strahlungsfelde die Schwingungen des Resonators ihre Amplitude und ihre Phase wechseln, sofern man Zeitepochen betrachtet, die gross sind gegen die Zeit einer Schwingung, aber klein gegen die Zeit einer Messung. Die constante Energie des stationär schwingenden Resonators

¹⁾ M. PLANCE, Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellsch. 2. p. 202. 1900.

²⁾ Inzwischen haben die Herren H. RUBENS und F. KURLBAUM (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 25. October 1900, p. 929) für sehr lange Wellen eine directe Bestätigung gegeben.

238 Verhandlungen der Deutschen Physikal. Gesellschaft. [Nr. 17.

ist danach nur als ein zeitlicher Mittelwert aufzufassen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, als der augenblickliche Mittelwert der Energien einer grossen Anzahl von gleichbeschaffenen Resonatoren, die sich im nämlichen stationären Strahlungsfelde weit genug entfernt voneinander befinden, um sich nicht gegenseitig direct zu beeinflussen. Da somit die Entropie eines Resonators durch die Art der gleichzeitigen Energieverteilung auf viele Resonatoren bedingt ist, so vermutete ich, dass sich diese Grösse durch Einführung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, deren Bedeutung für den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik Hr. L. BOLTZMANN¹) zuerst aufgedeckt hat, in die elektromagnetische Theorie der Strahlung würde berechnen lassen müssen. Diese Vermutung hat sich bestätigt; es ist mir möglich geworden, einen Ausdruck für die Entropie eines monochromatisch schwingenden Resonators, und somit auch für die Verteilung der Energie im stationären Strahlungszustand, d. h. im Normalspectrum, auf deductivem Wege zu ermitteln, wobei es nur nötig wird, der von mir in die elektromagnetische Theorie eingeführten Hypothese der "natürlichen Strahlung" eine etwas weitergehende Fassung zu geben als bisher. Ausserdem aber haben sich hierbei noch andere Beziehungen ergeben, die mir für weitere Gebiete der Physik und auch der Chemie von erheblicher Tragweite zu sein scheinen.

Indessen liegt mir heute nicht sowohl daran, jene Deduction, welche sich auf die Gesetze der elektromagnetischen Strahlung, der Thermodynamik und der Wahrscheinlichkeitsrechnung stützt, hier systematisch in allen Einzelheiten durchzuführen, als vielmehr daran, Ihnen den eigentlichen Kernpunkt der ganzen Theorie möglichst übersichtlich darzulegen, und dies kann wohl am besten dadurch geschehen, dass ich Ihnen hier ein neues, ganz elementares Verfahren beschreibe, durch welches man, ohne von einer Spectralformel oder auch von irgend einer Theorie etwas zu wissen, mit Hülfe einer einzigen Naturconstanten die Verteilung einer gegebenen Energiemenge auf die einzelnen Farben des Normalspectrums, und dann mittels einer zweiten Naturconstanten auch die Temperatur dieser

¹⁾ L. BOLTZMANN, namentlich Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) 76. p. 373. 1877.

Energiestrahlung zahlenmässig berechnen kann. Es wird Ihnen bei dem anzugebenden Verfahren manches willkürlich und umständlich erscheinen, aber ich lege hier, wie gesagt, nicht Wert auf den Nachweis der Notwendigkeit und der leichten praktischen Ausführbarkeit, sondern nur auf die Klarheit und Eindeutigkeit der gegebenen Vorschriften zur Lösung der Aufgabe.

In einem von spiegelnden Wänden umschlossenen diathermanen Medium mit der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit c befinden sich in gehörigen Abständen voneinander eine grosse Anzahl von linearen monochromatisch schwingenden Resonatoren, und zwar N mit der Schwingungszahl v (pro Secunde), N' mit der Schwingungszahl v', N'' mit der Schwingungszahl v'' etc., wobei alle N grosse Zahlen sind. Das System enthalte eine gegebene Menge Energie: die Totalenergie E_t , in erg, die teils in dem Medium als fortschreitende Strahlung, teils in den Resonatoren als Schwingung derselben auftritt. Die Frage ist, wie sich im stationären Zustand diese Energie auf die Schwingungen der Resonatoren und auf die einzelnen Farben der in dem Medium befindlichen Strahlung verteilt und welche Temperatur dann das ganze System besitzt.

Zur Beantwortung dieser Frage fassen wir zuerst nur die Schwingungen der Resonatoren ins Auge, und erteilen ihnen versuchsweise bestimmte willkürliche Energien, nämlich den N Resonatoren ν etwa die Energie E, den N' Resonatoren ν' die Energie E' etc. Natürlich muss die Summe:

$$E + E' + E'' + \ldots = E_0$$

kleiner sein als E_t . Der Rest $E_t - E_0$ entfällt dann auf die im Medium befindliche Strahlung. Nun ist noch die Verteilung der Energie auf die einzelnen Resonatoren innerhalb jeder Gattung vorzunehmen, zuerst die Verteilung der Energie Eauf die N Resonatoren mit der Schwingungszahl ν . Wenn Eals unbeschränkt teilbare Grösse angesehen wird, ist die Verteilung auf unendlich viele Arten möglich. Wir betrachten aber — und dies ist der wesentlichste Punkt der ganzen Berechnung — E als zusammengesetzt aus einer ganz bestimmten Anzahl endlicher gleicher Teile und bedienen uns dazu der Naturconstanten $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ [erg \times sec]. Diese Constante

240 Verhandlungen der Deutschen Physikal. Gesellschaft. [Nr. 17.

mit der gemeinsamen Schwingungszahl ν der Resonatoren multiplicirt ergiebt das Energieelement ϵ in erg, und durch Division von E durch ϵ erhalten wir die Anzahl P der Energieelemente, welche unter die N Resonatoren zu verteilen sind. Wenn der so berechnete Quotient keine ganze Zahl ist, so nehme man für P eine in der Nähe gelegene ganze Zahl.

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 Hrn. BOLTZMANN für einen ähnlichen Begriff gebrauchten Ausdruck eine "Complexion". Bezeichnet man die Resonatoren mit den Ziffern 1, 2, 3... bis N, schreibt diese der Reihe nach nebeneinander, und setzt unter jeden Resonator die Anzahl der auf ihn entfallenden Energieelemente, so erhält man für jede Complexion ein Symbol von folgender Form:

Hier ist N=10, P=100 angenommen. Die Anzahl 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. Um jedes Missverständnis auszuschliessen, sei noch bemerkt, dass zwei Complexionen als verschieden anzusehen sind, wenn die entsprechenden Ziffernbilder dieselben Ziffern, aber in verschiedener Anordnung, enthalten. Aus der Combinationslehre ergiebt sich die Anzahl aller möglichen Complexionen zu

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

und mit genügender Annäherung

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

Dieselbe Rechnung führen wir bei den Resonatoren der übrigen Gattungen aus, indem wir für jede Resonatorgattung die Anzahl der bei der für sie angenommenen Energie möglichen Complexionen bestimmen. Die Multiplication aller so erhaltenen Zahlen ergiebt dann die Gesamtzahl \Re der bei der verNr. 17.]

suchsweise vorgenommenen Energieverteilung in allen Resonatoren zusammengenommen möglichen Complexionen.

So entspricht auch jeder anderen willkürlich vorgenommenen Energieverteilung E, E', E'', ... eine in der angegebenen Weise zu bestimmende Zahl R von möglichen Complexionen. Unter allen Energieverteilungen nun, welche bei constant gehaltenem $E_0 = E + E' + E'' + \dots$ möglich sind, giebt es eine einzige ganz bestimmte, für welche die Zahl der möglichen Complexionen \Re_0 grösser ist als für jede andere; diese Energieverteilung suchen wir auf, eventuell durch Probiren; denn sie ist gerade diejenige, welche die Resonatoren im stationären Strahlungsfelde annehmen, wenn sie insgesamt die Energie E_{0} besitzen. Dann lassen sich alle Grössen E, E', E'' ... durch die eine Grösse E_0 ausdrücken. Durch Division von E durch N_1 von E' durch N' etc. erhält man dann den stationären Wert der Energie U_r , $U_{r'}$, $U_{r''}$, ... eines einzelnen Resonators einer jeden Gattung, und daraus auch die räumliche Dichtigkeit der dem Spectralbezirk v bis v + dv angehörenden strahlenden Energie im diathermanen Medium:

$$u_{\boldsymbol{\nu}}\,d\,\boldsymbol{\nu}=\frac{8\,\pi\,\boldsymbol{\nu}^2}{c^3}\cdot\,U_{\boldsymbol{\nu}}\,d\,\boldsymbol{\nu}\,,$$

wodurch auch die in dem Medium enthaltene Energie bestimmt ist.

Von allen angeführten Grössen erscheint jetzt nur noch E_0 als willkürlich gewählt. Man sieht aber leicht, wie auch noch E_0 aus der gegebenen totalen Energie E_t zu berechnen ist. Denn wenn der gewählte Wert von E_0 etwa einen zu grossen Wert von E_t ergeben sollte, so ist er entsprechend zu verkleinern, und umgekehrt.

Nachdem so die stationäre Energieverteilung mit Hülfe der einen Constante h ermittelt ist, findet man die entsprechende Temperatur ϑ in Celsiusgraden mittels einer zweiten Naturconstanten $k = 1,346.10^{-16}$ [erg:grad] durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\vartheta} = k \frac{d \log \Re_0}{d E_0}$$

Das Product $k \log \Re_0$ ist die Entropie des Systems der Resonatoren; sie ist die Summe der Entropien aller einzelnen Resonatoren.

242 Verhandlungen der Deutschen Physikal. Geschlschaft. [Nr. 17.

Es würde nun freilich sehr umständlich sein, die angegebenen Rechnungen wirklich auszuführen, obwohl es gewiss nicht ohne Interesse wäre, an einem einfachen Fall einmal den so zu erreichenden Grad von Annäherung an die Wahrheit zu prüfen. Viel directer zeigt eine allgemeinere, genau an der Hand der gegebenen Vorschriften ausgeführte durchaus mühelose Rechnung, dass die auf solche Weise bestimmte normale Energieverteilung im durchstrahlten Medium dargestellt wird durch den Ausdruck:

$$u_{\nu} d\nu = \frac{8\pi h\nu^{s}}{c^{s}} \cdot \frac{d\nu}{\frac{h\nu}{k\sigma} - 1},$$

welcher genau der von mir früher angegebenen Spectralformel entspricht:

$$E_{\lambda} d \lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda \mathcal{D}}} - 1} \cdot d \lambda.$$

Die formalen Abweichungen sind bedingt durch die Unterschiede in der Definition von u_r und E_{λ} . Die obere Formel ist insofern etwas allgemeiner, als sie für ein ganz beliebiges diathermanes Medium mit der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit c gilt. Die mitgeteilten Zahlenwerte von h und k habe ich aus dieser Formel nach den Messungen von F. KURLBAUM¹) und von O. LUMMEB und E. PRINGSHEIM²) berechnet.

Ich wende mich noch mit einigen kurzen Bemerkungen zu der Frage nach der Notwendigkeit der angegebenen Deduction. Dass das für eine Resonatorgattung angenommene Energieeelement ε proportional sein muss der Schwingungszahl ν , lässt sich unmittelbar aus dem höchst wichtigen WIEN'schen sogenannten Verschiebungsgesetz folgern. Die Beziehung zwischen u und U ist eine der Grundgleichungen der elektromagnetischen Strahlungstheorie. Im übrigen basirt die ganze Deduction auf dem einen Satz, dass die Entropie eines Systems von Resonatoren mit gegebener Energie proportional ist dem Logarithmus der Gesamtzahl der bei dieser

¹⁾ F. KURLBAUM, Wied. Ann. 65. p. 759. 1898 $(S_{100} - S_0 = 0,0731 \text{ Watt}: \text{cm}^3)$.

²⁾ O. LUMMER U. E. PRINGSHEM, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 2. p. 176. 1900 ($\lambda_m \, \vartheta = 2940 \, \mu \times \text{grad}$).

Energie möglichen Complexionen, und dieser Satz lässt sich seinerseits zerlegen in zwei andere: 1. dass die Entropie des Systems in einem bestimmten Zustand proportional ist dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes, und 2. dass die Wahrscheinlichkeit eines jeden Zustandes proportional ist der Anzahl der ihm entsprechenden Complexionen, oder mit anderen Worten, dass irgend eine bestimmte Complexion ebenso wahrscheinlich ist als irgend eine andere bestimmte Complexion. Der 1. Satz kommt, auf Strahlungsvorgänge angewandt, wohl nur auf eine Definition der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes hinaus, insofern man bei der Energiestrahlung von vornherein gar kein anderes Mittel besitzt, um die Wahrscheinlichkeit zu definiren, als eben die Bestimmung der Entropie. Hier liegt einer der Unterschiede gegenüber den entsprechenden Verhältnissen in der kinetischen Gastheorie. Der 2. Satz bildet den Kernpunkt der ganzen vorliegenden Theorie; sein Beweis kann in letzter Linie nur durch die Erfahrung geliefert werden. Er lässt sich auch als eine nähere Präcisirung der von mir eingeführten Hypothese der natürlichen Strahlung auffassen, die ich bisher nur in der Form ausgesprochen habe, dass die Energie der Strahlung sich vollkommen "unregelmässig" auf die einzelnen in ihr enthaltenen Partialschwingungen verteilt. 1) Ich beabsichtige die hier nur angedeuteten Ueberlegungen nächstens an anderer Stelle ausführlich mit allen Rechnungen mitzuteilen, zugleich mit einem Rückblick auf die bisherige Entwicklung der Theorie.

¹⁾ M. PLANOK, Ann. d. Phys. 1. p. 73. 1900. Wenn Hr. W. WIEN in seinem Pariser Rapport (II, p. 38, 1900) über die theoretischen Gesetze der Strahlung meine Theorie der irreversibeln Strahlungsvorgänge deshalb nicht befriedigend findet, weil sie nicht den Nachweis erbringe, dass die Hypothese der natürlichen Strahlung die einzige ist, welche zur Irreversibilität führt, so verlangt er nach meiner Meinung von dieser Hypothese doch wohl etwas zu viel. Denn wenn man die Hypothese beweisen könnte, so wäre es eben keine Hypothese mehr, und man brauchte eine solche überhaupt gar nicht erst aufzustellen. Dann würde man aber auch nichts wesentlich Neues aus ihr ableiten können. Von demselben Standpunkt aus müsste doch wohl auch die kinetische Gastheorie als unbefriedigend erklärt werden, weil der Nachweis noch nicht erbracht ist, dass die atomistische Hypothese die einzige ist. welche die Irreversibilität erklärt, und ein entsprechender Vorwurf dürfte mehr oder minder alle nur auf inductivem Wege gewonnenen Theorien treffen.

244 Vcrhandlungen der Deutschen Physikal. Gesellschaft. [Nr. 17.

Zum Schluss möchte ich noch auf eine wichtige Consequenz der entwickelten Theorie hinweisen, die zugleich eine weitere Prüfung ihrer Zulässigkeit ermöglicht. Hr. Boltz-MANN¹) hat gezeigt, dass die Entropie eines im Gleichgewicht befindlichen einatomigen Gases gleich ist $\omega R \log \mathfrak{P}_0$, wobei Po die Anzahl der bei der wahrscheinlichsten Geschwindigkeitsverteilung möglichen Complexionen (die "Permutabilität"), R die bekannte Gasconstante (8,31.10⁷ für O = 16), ω das für alle Substanzen gleiche Verhältnis der Masse eines wirklichen Molecüles zur Masse eines g-Molecüles darstellt. Sind nun in dem Gase auch strahlende Resonatoren vorhanden, so ist nach der hier entwickelten Theorie die Entropie des ganzen Systems proportional dem Logarithmus der Zahl aller möglicher Complexionen, Geschwindigkeiten und Strahlung zusammengenommen. Da aber nach der elektromagnetischen Theorie der Strahlung die Geschwindigkeiten der Atome vollkommen unabhängig sind von der Verteilung der strahlenden Energie, so ist die Gesamtzahl der Complexionen einfach gleich dem Producte der auf die Geschwindigkeiten und der auf die Strahlung bezüglichen Zahlen, mithin die Gesamtentropie, wenn f einen Proportionalitätsfactor bedeutet:

$$f \log (\mathfrak{P}_0 \mathfrak{R}_0) = f \log \mathfrak{P}_0 + f \log \mathfrak{R}_0.$$

Der erste Summand ist die kinetische, der zweite die Strahlungsentropie. Durch Vergleichung mit den vorigen Ausdrücken erhält man hieraus:

oder

$$\omega = \frac{k}{R} = 1,62.10^{-24},$$

 $f = \omega R = k$,

d. h. ein wirkliches Molecül ist das $1,62.10^{-24}$ fache eines g-Molecüles, oder: ein Wasserstoffatom wiegt $1,64.10^{-24}$ g, da H = 1,01, oder: auf ein g-Molecül eines jeden Stoffes gehen $1/\omega = 6,175.10^{23}$ wirkliche Molecüle. Hr. O. E. MEYER²) berechnet diese Zahl auf 640.10²¹, also nahe übereinstimmend.

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

²⁾ O. E. MEYEE, Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. p. 337. 1899.

Nr. 17.], Sitzung vom 14. December 1900.

Die Loschmidt'sche Constante \Re , d. h. die Anzahl Gasmolecüle in 1 ccm bei 0° C. und 1 Atm. Druck ist:

$$\mathfrak{N} = \frac{1013\,200}{R.\,273\,.\,\omega} = 2,76\,.\,10^{19}\,.$$

Hr. DBUDE¹) findet $\Re = 2,1.10^{19}$.

Die BOLTZMANN-DRUDE'sche Constante α , d. h. die mittlere lebendige Kraft eines Atomes bei der absoluten Temperatur 1 ist:

$$\alpha = \frac{3}{2}\omega R = \frac{3}{2}k = 2,02.10^{-16}.$$

Hr. DRUDE²) findet $\alpha = 2,65.10^{-16}$.

Das Elementarquantum der Elektricität e, d. h. die elektrische Ladung eines positiven einwertigen Ions oder Elektrons ist, wenn e die bekannte Ladung eines einwertigen g-Ions bedeutet:

 $e = \varepsilon \omega = 4,69 \cdot 10^{-10}$ elektrostatisch.

Hr. F. RICHARZ³) findet 1,29.10⁻¹⁰, Hr. J. J. THOMSON⁴) neuerdings 6,5.10⁻¹⁰.

Alle diese Beziehungen beanspruchen, wenn die Theorie überhaupt richtig ist, nicht annähernde, sondern absolute Gültigkeit. Daher fällt die Genauigkeit der berechneten Zahlen wesentlich mit derjenigen der relativ unsichersten, der Strahlungsconstanten k, zusammen, und übertrifft somit bei weitem alle bisherigen Bestimmungen dieser Grössen. Ihre Prüfung durch directere Methoden wird eine ebenso wichtige wie notwendige Aufgabe der weiteren Forschung sein.

1) P. DEUDE, Ann. d. Phys. 1. p. 578. 1900.

2) l. c.

3) F. RICHARZ, Wied. Ann. 52. p. 397. 1894.

4) J. J. THOMSON, Phil. Mag. (5) 46. p. 528. 1898.

2 On the Theory of the Energy Distribution Law of the Normal Spectrum[†]

M. PLANCK

GENTLEMEN: when some weeks ago I had the honour to draw your attention to a new formula which seemed to me to be suited to express the law of the distribution of radiation energy over the whole range of the normal spectrum,¹ I mentioned already then that in my opinion the usefulness of this equation was not based only on the apparently close agreement of the few numbers, which I could then communicate, with the available experimental data,[‡] but mainly on the simple structure of the formula and especially on the fact that it gave a very simple logarithmic expression for the dependence of the entropy of an irradiated monochromatic vibrating resonator on its vibrational energy. This formula seemed to promise in any case the possibility of a general interpretation much rather than other equations which have been proposed, apart from Wien's formula which, however, was not confirmed by experiment.

Entropy means disorder, and I thought that one should find this disorder in the irregularity with which even in a completely stationary radiation field the vibrations of the resonator change their amplitude and phase, as long as one considers time intervals long compared to the period of one vibration, but short compared to the duration of a measurement. The constant energy of the

[†] Verh. Dtsch. Phys. Ges. Berlin 2, 237 (1900).

 $[\]ddagger$ In the meantime Mr. H. Rubens and Mr. F. Kurlbaum² have given a direct confirmation for very long wave lengths.

stationary vibrating resonator can thus only be considered to be a time average, or, put differently, to be an instantaneous average of the energies of a large number of identical resonators which are in the same stationary radiation field, but far enough from one another not to influence each other. Since the entropy of a resonator is thus determined by the way in which the energy is distributed at one time over many resonators, I suspected that one should evaluate this quantity in the electromagnetic radiation theory by introducing probability considerations, the importance of which for the second law of thermodynamics was first of all discovered by Mr. L. Boltzmann.³ This suspicion has been confirmed; I have been able to derive deductively an expression for the entropy of a monochromatically vibrating resonator and thus for the energy distribution in a stationary radiation state, that is, in the normal spectrum. To do this it was only necessary to extend somewhat the interpretation of the hypothesis of "natural radiation" which is introduced in electromagnetic theory. Apart from this I have obtained other relations which seem to me to be of considerable importance for other branches of physics and also of chemistry.

I do not wish to give today this deduction-which is based on the laws of electromagnetic radiation, thermodynamics and probability calculus-systematically in all details, but rather to explain as clearly as possible the real core of the theory. This can be done most easily by describing to you a new, completely elementary treatment through which one can evaluate-without knowing anything about a spectral formula or about any theorythe distribution of a given amount of energy over the different colours of the normal spectrum using one constant of nature only and after that also the value of the temperature of this energy radiation using a second constant of nature. You will find many points in the treatment to be presented arbitrary and complicated, but as I said a moment ago I do not want to pay attention to a proof of the necessity and the simple, practical details, but to the clarity and uniqueness of the given prescriptions for the solution of the problem.

Let us consider a large number of monochromatically vibrating resonators—N of frequency v (per second), N' of frequency v', N" of frequency v'', ..., with all N large numbers—which are at large distances apart and are enclosed in a diathermic medium with light velocity c and bounded by reflecting walls. Let the system contain a certain amount of energy, the total energy $E_t(erg)$ which is present partly in the medium as travelling radiation and partly in the resonators as vibrational energy. The question is how in a stationary state this energy is distributed over the vibrations of the resonators and over the various colours of the radiation present in the medium, and what will be the temperature of the total system.

To answer this question we first of all consider the vibrations of the resonators and assign to them arbitrarily definite energies, for instance, an energy E to the N resonators v, E' to the N'resonators v', The sum

$$E + E' + E'' + \dots = E_0$$

must, of course, be less than E_t . The remainder $E_t - E_0$ pertains then to the radiation present in the medium. We must now give the distribution of the energy over the separate resonators of each group, first of all the distribution of the energy E over the Nresonators of frequency v. If E is considered to be a continuously divisible quantity, this distribution is possible in infinitely many ways. We consider, however—this is the most essential point of the whole calculation—E to be composed of a very definite number of equal parts and use thereto the constant of nature $h = 6.55 \times 10^{-27}$ erg sec. This constant multiplied by the common frequency v of the resonators gives us the energy element ε in erg, and dividing E by ε we get the number P of energy elements which must be divided over the N resonators. If the ratio is not an integer, we take for P an integer in the neighbourhood.

It is clear that the distribution of P energy elements over N resonators can only take place in a finite, well-defined number of ways. Each of these ways of distribution we call a "complexion", using an expression introduced by Mr. Boltzmann for a similar

quantity. If we denote the resonators by the numbers 1, 2, 3, ..., N, and write these in a row, and if we under each resonator put the number of its energy elements, we get for each complexion a symbol of the following form

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	38	11	0	9	2	20	4	4	5

We have taken here N = 10, P = 100. The number of all possible complexions is clearly equal to the number of all possible sets of numbers which one can obtain for the lower sequence for given N and P. To exclude all misunderstandings, we remark that two complexions must be considered to be different if the corresponding sequences contain the same numbers, but in different order. From the theory of permutations we get for the number of all possible complexions

$$\frac{N(N+1).(N+2)...(N+P-1)}{1.2.3...P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!}$$

or to a sufficient approximation,

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

We perform the same calculation for the resonators of the other groups, by determining for each group of resonators the number of possible complexions for the energy given to the group. The multiplication of all numbers obtained in this way gives us then the total number R of all possible complexions for the arbitrarily assigned energy distribution over all resonators.

In the same way any other arbitrarily chosen energy distribution E, E', E'', ... will correspond to a definite number R of all possible complexions which is evaluated in the above manner. Among all energy distributions which are possible for a constant $E_0 = E + E' + E'' + ...$ there is one well-defined one for which the number of possible complexions R_0 is larger than for any other distribution. We look for this distribution, if necessary by trial, since this will just be the distribution taken up by the resonators in the stationary radiation field, if they together possess the energy E_0 . The quantities E, E', E'', \dots can then be expressed in terms of E_0 . Dividing E by N, E' by N', \dots we obtain the stationary value of the energy $U_v, U'_{v'}, U''_{v''}$, ... of a single resonator of each group, and thus also the spatial density of the corresponding radiation energy in a diathermic medium in the spectral range v to v + dv,

$$u_{v} dv = \frac{8\pi v^2}{c^3} \cdot U_{v} dv,$$

so that the energy of the medium is also determined.

Of all quantities which occur only E_0 seems now still to be arbitrary. One sees easily, however, how one can finally evaluate E_0 from the total energy E_t , since if the chosen value of E_0 leads, for instance, to too large a value of E_t , we must decrease it, and the other way round.

After the stationary energy distribution is thus determined using a constant h, we can find the corresponding temperature ϑ in degrees absolute† using a second constant of nature $k = 1.346 \times 10^{-6}$ erg degree⁻¹ through the equation

$$\frac{1}{9} = k \frac{d \ln R_0}{dE_0}.$$

The product $k \ln R_0$ is the entropy of the system of resonators; it is the sum of the entropy of all separate resonators.

It would, to be sure, be very complicated to perform explicitly the above-mentioned calculations, although it would not be without some interest to test the truth of the attainable degree of approximation in a simple case. A more general calculation which is performed very simply, using the above prescriptions shows much more directly that the normal energy distribution determined in this way for a medium containing radiation is

† The original states "degrees centigrade" which is clearly a slip [D. t. H.].

given by the expression

$$u_{v}dv=\frac{8\pi v^{3}}{c^{3}}\frac{dv}{e^{hv/kg}-1},$$

which corresponds exactly to the spectral formula which I gave earlier

$$E_{\lambda} d\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/\lambda \vartheta} - 1} d\lambda.$$

The formal differences are due to the differences in the definitions of u_v and E_{λ} . The first equation is somewhat more general inasfar as it is valid for an arbitrary diathermic medium with light velocity c. The numerical values of h and k which I mentioned were calculated from that equation using the measurements by F. Kurlbaum and by O. Lummer and E. Pringsheim.[†]

I shall now make a few short remarks about the question of the necessity of the above given deduction. The fact that the chosen energy element ε for a given group of resonators must be proportional to the frequency v follows immediately from the extremely important Wien displacement law. The relation between u and Uis one of the basic equations of the electromagnetic theory of radiation. Apart from that, the whole deduction is based upon the theorem that the entropy of a system of resonators with given energy is proportional to the logarithm of the total number of possible complexions for the given energy. This theorem can be split into two other theorems: (1) The entropy of the system in a given state is proportional to the logarithm of the probability of that state, and (2) The probability of any state is proportional to the number of corresponding complexions, or, in other words, any definite complexion is equally probable as any other complexion. The first theorem is, as far as radiative phenomena are concerned, just a definition of the probability of the state, insofar as we have for energy radiation no other a priori way to define the probability than the definition of its entropy. We have here a distinction from

† F. Kurlbaum⁴ gives $S_{100} - S_0 = 0.0731$ Watt cm⁻², while O. Lummer and E. Pringsheim⁵ give $\lambda_m \vartheta = 2940 \mu$ degree.

4

OQT

the corresponding situation in the kinetic theory of gases. The second theorem is the core of the whole of the theory presented here: in the last resort its proof can only be given empirically. It can also be understood as a more detailed definition of the hypothesis of natural radiation which I have introduced. This hypothesis I have expressed before⁶ only in the form that the energy of the radiation is completely "randomly" distributed over the various partial vibrations present in the radiation.[†] I plan to communicate elsewhere in detail the considerations, which have only been sketched here, with all calculations and with a survey of the development of the theory up to the present.

To conclude I may point to an important consequence of this theory which at the same time makes possible a further test of its reliability. Mr. Boltzmann⁷ has shown that the entropy of a monatomic gas in equilibrium is equal to $\omega R \ln P_0$, where P_0 is the number of possible complexions (the "permutability") corresponding to the most probable velocity distribution, R being the well known gas constant (8.31 \times 10⁷ for O = 16), ω the ratio of the mass of a real molecule to the mass of a mole, which is the same for all substances. If there are any radiating resonators present in the gas, the entropy of the total system must according to the theory developed here be proportional to the logarithm of the number of all possible complexions, including both velocities and radiation. Since according to the electromagnetic theory of the radiation the velocities of the atoms are completely independent of the distribution of the radiation energy, the total number of complexions is simply equal to the product of the number

[†]When Mr. W. Wien in his Paris report about the theoretical radiation laws did not find my theory on the irreversible radiation phenomena satisfactory since it did not give the proof that the hypothesis of natural radiation is the only one which leads to irreversibility, he surely demanded, in my opinion, too much of this hypothesis. If one could prove the hypothesis, it would no longer be a hypothesis, and one did not have to formulate it. However, one could then not derive anything new from it. From the same point of view one should also declare the kinetic theory of gases to be unsatisfactory since nobody has yet proved that the atomistic hypothesis is the only one which explains irreversibility. A similar objection could with more or less justice be raised against all inductively obtained theories. relating to the velocities and the number relating to the radiation. For the total entropy we have thus

$$f\ln(P_0 R_0) = f\ln P_0 + f\ln R_0,$$

where f is a factor of proportionality. Comparing this with the earlier expressions we find

or
$$f = \omega R = k$$
,
 $\omega = \frac{k}{R} = 1.62 \times 10^{-24}$

that is, a real molecule is 1.62×10^{-24} of a mole, or, a hydrogen atom weighs 1.64×10^{-24} g, since H = 1.01, or, in a mole of any substance there are $1/\omega = 6.175 \times 10^{23}$ real molecules. Mr. O. E. Mayer⁸ gives for this number 640×10^{21} which agrees closely.

Loschmidt's number L, that is, the number of gas molecules in 1 cm^3 at 0°C and 1 atm is

$$L = \frac{1\,013\,200}{R\,.\,273\,.\,\omega} = 2.76 \times 10^{19}.$$

Mr. Drude⁹ finds $L = 2 \cdot 1 \times 10^{19}$.

The Boltzmann-Drude constant α , that is, the average kinetic energy of an atom at the absolute temperature 1 is

$$\alpha = \frac{3}{2}\omega R = \frac{3}{2}k = 2.02 \times 10^{-16}.$$

Mr. Drude⁹ finds $\alpha = 2.65 \times 10^{-16}$.

The elementary quantum of electricity e, that is, the electrical charge of a positive monovalent ion or of an electron is, if ε is the known charge of a monovalent mole,

$$e = \varepsilon \omega = 4.69 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$$

Mr. F. Richarz¹⁰ finds 1.29×10^{-10} and Mr. J. J. Thomson¹¹ recently 6.5×10^{-10} .

If the theory is at all correct, all these relations should be not approximately, but absolutely, valid. The accuracy of the calculated numbers is thus essentially the same as that of the relatively

90 THE OLD QUANTUM THEORY

worst known, the radiation constant k, and is thus much better than all determinations up to now. To test it by more direct methods should be both an important and a necessary task for further research.

References

- 1. M. PLANCK, Verh. D. Physik Ges. Berlin 2, 202 (1900) (reprinted as Paper 1 on p. 79 in the present volume).
- 2. H. RUBENS and F. KURLBAUM, S.B. Preuss. Akad. Wiss. p. 929 (1900).
- 3. L. BOLTZMANN, S.B. Akad. Wiss. Wien 76, 373 (1877).
- 4. F. KURLBAUM, Ann. Physik 65, 759 (1898).
- 5. O. LUMMER and E. PRINGSHEIM, Verh. D. Physik Ges. Berlin 2, 176 (1900).
- 6. M. PLANCK, Ann. Physik 1, 73 (1900).
- 7. L. BOLTZMANN, S.B. Akad. Wiss. Wien 76, 428 (1877).
- 8. O. E. MAYER, Die Kinetische Theorie der Gase, 2nd ed., p. 337 (1899).
- 9. P. DRUDE, Ann. Physik 1, 578 (1900).
- 10. F. RICHARZ, Ann. Physik 52, 397 (1894).
- 11. J. J. THOMSON, Phil. Mag. 46, 528 (1898).