ANNALEN DER PHYSIK · 4TH SERIES · VOL. 17 · 1905

# Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden *heuristischen Gesichtspunkt*

A. Einstein

Bern, 17 March 1905 · received 18 March 1905

Zwischen den theoretischen Vorstellungen, welche sich die Physiker über die Gase und andere ponderable Körper gebildet haben, und der Maxwellschen Theorie der elektromagnetischen Prozesse im sogenannten leeren Raume besteht ein tiefgreifender formaler Unterschied. Während wir uns nämlich den Zustand eines Körpers durch die Lagen und Geschwindigkeiten einer zwar sehr großen, jedoch endlichen Anzahl von Atomen und Elektronen für vollkommen bestimmt ansehen, bedienen wir uns zur Bestimmung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes kontinuierlicher räumlicher Funktionen, so daß also eine endliche Anzahl von Größen nicht als genügend anzusehen ist zur vollständigen Festlegung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes. Nach der Maxwellschen Theorie ist bei allen rein elektromagnetischen Erscheinungen, also auch beim Licht, die Energie als kontinuierliche Raumfunktion aufzufassen, während die Energie eines ponderabeln Körpers nach der gegenwärtigen Auffassung der Physiker als eine über die Atome und Elektronen erstreckte Summe darzustellen ist. Die Energie eines ponderabeln Körpers kann nicht in beliebig viele, beliebig kleine Teile zerfallen, während sich die Energie eines von einer punktförmigen Lichtquelle ausgesandten Lichtstrahles nach der Maxwellschen Theorie (oder allgemeiner nach jeder Undulationstheorie) des Lichtes auf ein stets wachsendes Volumen sich kontinuierlich verteilt.

Die mit kontinuierlichen Raumfunktionen operierende Undulationstheorie des Lichtes hat sich zur Darstellung der rein optischen Phänomene vortrefflich bewährt und wird wohl nie durch eine andere Theorie ersetzt werden. Es ist jedoch im Auge zu behalten, daß sich die optischen Beobachtungen auf zeitliche Mittelwerte, nicht aber auf Momentanwerte beziehen, und es ist trotz der vollständigen Bestätigung der Theorie der Beugung, Reflexion, Brechung, Dispersion etc. durch das Experiment wohl denkbar, daß die mit kontinuierlichen Raumfunktionen operierende Theorie des Lichtes zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt, wenn man sie auf die Erscheinungen der Lichterzeugung und Lichtverwandlung anwendet.

Es scheint mir nun in der Tat, daß die Beobachtungen über die „schwarze Strahlung“, Photolumineszenz, die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht und andere die Erzeugung bez. Verwandlung des Lichtes betreffende Erscheinungsgruppen besser verständlich erscheinen unter der Annahme, daß die Energie des Lichtes diskontinuierlich im Raume verteilt sei. Nach der hier ins Auge zu fassenden Annahme ist bei Ausbreitung eines von einem Punkte ausgehenden Lichtstrahles die Energie nicht kontinuierlich auf größer und größer werdende Räume verteilt, sondern es besteht dieselbe aus einer endlichen Zahl von in Raumpunkten lokalisierten Energiequanten, welche sich bewegen, ohne sich zu teilen und nur als Ganze absorbiert und erzeugt werden können.

Im folgenden will ich den Gedankengang mitteilen und die Tatsachen anführen, welche mich auf diesen Weg geführt haben, in der Hoffnung, daß der darzulegende Gesichtspunkt sich einigen Forschern bei ihren Untersuchungen als brauchbar erweisen möge.

## § 1. Über eine die Theorie der „schwarzen Strahlung“ betreffende Schwierigkeit.

Wir stellen uns zunächst auf den Standpunkt der Maxwellschen Theorie und Elektronentheorie und betrachten folgenden Fall. In einem von vollkommen reflektierenden Wänden eingeschlossenen Raumes befinde sich eine Anzahl Gasmoleküle und Elektronen, welche freibeweglich sind und aufeinander konservative Kräfte ausüben, wenn sie einander sehr nahe kommen, d. h. miteinander wie Gasmoleküle nach der kinetischen Gastheorie zusammenstoßen können.[1] Eine Anzahl Elektronen sei ferner an voneinander weit entfernte Punkte des Raumes gekettet durch nach diesen Punkten gerichtete, den Elongationen proportionale Kräfte. Auch diese Elektronen sollen mit den freien Molekülen und Elektronen in konservative Wechselwirkung treten, wenn ihnen letztere sehr nahe kommen. Wir nennen die an Raumpunkte geketteten Elektronen „Resonatoren“; sie senden elektromagnetische Wellen bestimmter Periode aus und absorbieren solche.

Nach der gegenwärtigen Ansicht über die Entstehung des Lichtes müßte die Strahlung im betrachteten Raume, welche unter Zugrundelegung der Maxwellschen Theorie für den Fall des dynamischen Gleichgewichtes gefunden wird, mit der „schwarzen Strahlung“ identisch sein — wenigstens wenn Resonatoren aller in Betracht zu ziehenden Frequenzen als vorhanden angesehen werden.

Wir sehen vorläufig von der von den Resonatoren emittierten und absorbierten Strahlung ab und fragen nach der der Wechselwirkung (den Zusammenstößen) von Molekülen und Elektronen entsprechenden Bedingung für das dynamische Gleichgewicht. Die kinetische Gastheorie liefert für letzteres die Bedingung, daß die mittlere lebendige Kraft eines Resonatorelektrons gleich der mittleren kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung eines Gasmoleküles sein muß. Zerlegen wir die Bewegung des Resonatorelektrons in drei aufeinander senkrechte Schwingungsbewegungen, so finden wir für den Mittelwert $\bar{E}$ der Energie einer solchen geradlinigen Schwingungsbewegung

$$\bar{E} = \frac{R}{N} T,$$

wobei $R$ die absolute Gaskonstante, $N$ die Anzahl der „wirklichen Moleküle“ in einem Grammäquivalent und $T$ die absolute Temperatur bedeutet. Die Energie $\bar{E}$ ist nämlich wegen der Gleichheit der zeitlichen Mittelwerte von kinetischer und potentieller Energie des Resonators $^2/_3$mal so groß wie die lebendige Kraft eines freien, einatomigen Gasmoleküles. Würde nun durch irgend eine Ursache — in unserem Falle durch Strahlungsvorgänge — bewirkt, daß die Energie eines Resonators einen größeren oder kleineren zeitlichen Mittelwert als $\bar{E}$ besitzt, so würden die Zusammenstöße mit den freien Elektronen und Molekülen zu einer im Mittel von Null verschiedenen Energieabgabe an das Gas bez. Energieaufnahme von dem Gas führen. Es ist also in dem von uns betrachteten Falle dynamisches Gleichgewicht nur dann möglich, wenn jeder Resonator die mittlere Energie $\bar{E}$ besitzt.

Eine ähnliche Überlegung machen wir jetzt bezüglich der Wechselwirkung der Resonatoren und der im Raume vorhandenen Strahlung. Hr. Planck hat für diesen Fall die Bedingung des dynamischen Gleichgewichtes abgeleitet[2] unter der Voraussetzung, daß die Strahlung als ein denkbar ungeordnetster Prozeß[3] betrachtet werden kann. Er fand:

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2}\,\varrho_\nu.$$

$\bar{E}_\nu$ ist hierbei die mittlere Energie eines Resonators von der Eigenfrequenz $\nu$ (pro Schwingungskomponente), $L$ die Lichtgeschwindigkeit, $\nu$ die Frequenz und $\varrho_\nu\,d\nu$ die Energie pro Volumeinheit desjenigen Teiles der Strahlung, dessen Schwingungszahl zwischen $\nu$ und $\nu + d\nu$ liegt.

Soll die Strahlungsenergie von der Frequenz $\nu$ nicht beständig im Ganzen weder vermindert noch vermehrt werden, so muß gelten:

$$\frac{R}{N} T = \bar{E} = \bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2}\,\varrho_\nu,$$

$$\varrho_\nu = \frac{R}{N}\,\frac{8\pi\nu^2}{L^3}\,T.$$

Diese als Bedingung des dynamischen Gleichgewichtes gefundene Beziehung entbehrt nicht nur der Übereinstimmung mit der Erfahrung, sondern sie besagt auch, daß in unserem Bilde von einer bestimmten Energieverteilung zwischen Äther und Materie nicht die Rede sein kann. Je weiter nämlich der Schwingungszahlenbereich der Resonatoren gewählt wird, desto größer wird die Strahlungsenergie des Raumes, und wir erhalten in der Grenze

$$\int_0^\infty \varrho_\nu\,d\nu = \frac{R}{N}\,\frac{8\pi}{L^3}\,T \int_0^\infty \nu^2\,d\nu = \infty.$$

## § 2. Über die Plancksche Bestimmung der Elementarquanta.

Wir wollen im folgenden zeigen, daß die von Hrn. Planck gegebene Bestimmung der Elementarquanta von der von ihm aufgestellten Theorie der „schwarzen Strahlung“ bis zu einem gewissen Grade unabhängig ist.

Die allen bisherigen Erfahrungen genügende Plancksche Formel[4] für $\varrho_\nu$ lautet

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha\nu^3}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

wobei

$$\alpha = 6{,}10\ .\ 10^{-56},$$
$$\beta = 4{,}866\ .\ 10^{-11}.$$

Für große Werte von $T/\nu$, d. h. für große Wellenlängen und Strahlungsdichten geht diese Formel in der Grenze in folgende über:

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha}{\beta}\,\nu^2\,T.$$

Man erkennt, daß diese Formel mit der in § 1 aus der Maxwellschen und der Elektronentheorie entwickelten übereinstimmt. Durch Gleichsetzung der Koeffizienten beider Formeln erhält man:

$$\frac{R}{N}\,\frac{8\pi}{L^3} = \frac{\alpha}{\beta}$$

oder

$$N = \frac{\beta}{\alpha}\,\frac{8\pi R}{L^3} = 6{,}17\ .\ 10^{23},$$

d. h. ein Atom Wasserstoff wiegt $1/N$ Gramm $= 1{,}62\ .\ 10^{-24}$ g. Dies ist genau der von Hrn. Planck gefundene Wert, welcher mit den auf anderen Wegen gefundenen Werten für diese Größe befriedigend übereinstimmt.

Wir gelangen daher zu dem Schlusse: Je größer die Energiedichte und die Wellenlänge einer Strahlung ist, als um so brauchbarer erweisen sich die von uns benutzten theoretischen Grundlagen; für kleine Wellenlängen und kleine Strahlungsdichten aber versagen dieselben vollständig.

Im folgenden soll die „schwarze Strahlung“ im Anschluß an die Erfahrung ohne Zugrundelegung eines Bildes über die Erzeugung und Ausbreitung der Strahlung betrachtet werden.

## § 3. Über die Entropie der Strahlung.

Die folgende Betrachtung ist in einer berühmten Arbeit des Hrn. W. Wien enthalten und soll hier nur der Vollständigkeit halber Platz finden.

Es liege eine Strahlung vor, welche das Volumen $v$ einnehme. Wir nehmen an, daß die wahrnehmbaren Eigenschaften der vorliegenden Strahlung vollkommen bestimmt seien, wenn die Strahlungsdichte $\varrho(\nu)$ für alle Frequenzen gegeben ist.[5] Da Strahlungen von verschiedenen Frequenzen als ohne Arbeitsleistung und ohne Wärmezufuhr voneinander trennbar anzusehen sind, so ist die Entropie der Strahlung in der Form

$$S = v \int_0^\infty \varphi(\varrho, \nu)\,d\nu$$

darstellbar, wobei $\varphi$ eine Funktion der Variabeln $\varrho$ und $\nu$ bedeutet. Es kann $\varphi$ auf eine Funktion von nur einer Variabeln reduziert werden durch Formulierung der Aussage, daß durch adiabatische Kompression einer Strahlung zwischen spiegelnden Wänden, deren Entropie nicht geändert wird. Wir wollen jedoch hierauf nicht eintreten, sondern sogleich untersuchen, wie die Funktion $\varphi$ aus dem Strahlungsgesetz des schwarzen Körpers ermittelt werden kann.

Bei der „schwarzen Strahlung“ ist $\varrho$ eine solche Funktion von $\nu$, daß die Entropie bei gegebener Energie ein Maximum ist, d. h. daß

$$\delta \int_0^\infty \varphi(\varrho, \nu)\,d\nu = 0,$$

wenn

$$\delta \int_0^\infty \varrho\,d\nu \qquad = 0.$$

Hieraus folgt, daß für jede Wahl des $\delta\varrho$ als Funktion von $\nu$

$$\int_0^\infty \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varrho} - \lambda\right)\delta\varrho\,d\nu = 0,$$

wobei $\lambda$ von $\nu$ unabhängig ist. Bei der schwarzen Strahlung ist also $\partial\varphi/\partial\varrho$ von $\nu$ unabhängig.

Für die Temperaturzunahme einer schwarzen Strahlung vom Volumen $v = 1$ um $dT$ gilt die Gleichung:

$$dS = \int_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{\partial\varphi}{\partial\varrho}\,d\varrho\,d\nu,$$

oder, da $\partial\varphi/\partial\varrho$ von $\nu$ unabhängig ist:

$$dS = \frac{\partial\varphi}{\partial\varrho}\,dE.$$

Da $dE$ gleich der zugeführten Wärme und der Vorgang umkehrbar ist, so gilt auch:

$$dS = \frac{1}{T}\,dE.$$

Durch Vergleich erhält man:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\varrho} = \frac{1}{T}.$$

Dies ist das Gesetz der schwarzen Strahlung. Man kann also aus der Funktion $\varphi$ das Gesetz der schwarzen Strahlung und umgekehrt aus letzterem die Funktion $\varphi$ durch Integration bestimmen mit Rücksicht darauf, daß $\varphi$ für $\varrho = 0$ verschwindet.

## § 4. Grenzgesetz für die Entropie der monochromatischen Strahlung bei geringer Strahlungsdichte.

Aus den bisherigen Beobachtungen über die „schwarze Strahlung“ geht zwar hervor, daß das ursprünglich von Hrn. W. Wien für die „schwarze Strahlung“ aufgestellte Gesetz

$$\varrho = \alpha\nu^3 e^{-\beta\frac{\nu}{T}}$$

nicht genau gültig ist. Dasselbe wurde aber für große Werte von $\nu/T$ sehr vollkommen durch das Experiment bestätigt. Wir legen diese Formel unseren Rechnungen zugrunde, behalten aber im Sinne, daß unsere Resultate nur innerhalb gewisser Grenzen gelten.

Aus dieser Formel ergibt sich zunächst:

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\beta\nu}\lg\frac{\varrho}{\alpha\nu^3}$$

und weiter unter Benutzung der in dem vorigen Paragraphen gefundenen Beziehung:

$$\varphi(\varrho, \nu) = -\frac{\varrho}{\beta\nu}\left\{\lg\frac{\varrho}{\alpha\nu^3} - 1\right\}.$$

Es sei nun eine Strahlung von der Energie $E$ gegeben, deren Frequenz zwischen $\nu$ und $\nu + d\nu$ liegt. Die Strahlung nehme das Volumen $v$ ein. Die Entropie dieser Strahlung ist:

$$S = v\,\varphi(\varrho, \nu)\,d\nu = -\frac{E}{\beta\nu}\left\{\lg\frac{E}{v\,\alpha\nu^3\,d\nu} - 1\right\}.$$

Beschränken wir uns darauf, die Abhängigkeit der Entropie von dem von der Strahlung eingenommenen Volumen zu untersuchen, und bezeichnen wir die Entropie der Strahlung mit $S_0$, falls dieselbe das Volumen $v_0$ besitzt, so erhalten wir:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu}\lg\left(\frac{v}{v_0}\right).$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Entropie einer monochromatischen Strahlung von genügend kleiner Dichte nach dem gleichen Gesetze mit dem Volumen variiert wie die Entropie eines idealen Gases oder die einer verdünnten Lösung. Die soeben gefundene Gleichung soll im folgenden interpretiert werden unter Zugrundelegung des von Hrn. Boltzmann in die Physik eingeführten Prinzips, nach welchem die Entropie eines Systems eine Funktion der Wahrscheinlichkeit seines Zustandes ist.

## § 5. Molekulartheoretische Untersuchung der Abhängigkeit der Entropie von Gasen und verdünnten Lösungen vom Volumen.

Bei Berechnung der Entropie auf molekulartheoretischem Wege wird häufig das Wort „Wahrscheinlichkeit“ in einer Bedeutung angewendet, die sich nicht mit der Definition der Wahrscheinlichkeit deckt, wie sie in der Wahrscheinlichkeitsrechnung gegeben wird. Insbesondere werden die „Fälle gleicher Wahrscheinlichkeit“ häufig hypothetisch festgesetzt in Fällen, wo die angewendeten theoretischen Bilder bestimmt genug sind, um statt jener hypothetischen Festsetzung eine Deduktion zu geben. Ich will in einer besonderen Arbeit zeigen, daß man bei Betrachtungen über thermische Vorgänge mit der sogenannten „statistischen Wahrscheinlichkeit“ vollkommen auskommt und hoffe dadurch eine logische Schwierigkeit zu beseitigen, welche der Durchführung des Boltzmannschen Prinzips noch im Wege steht. Hier aber soll nur dessen allgemeine Formulierung und dessen Anwendung auf ganz spezielle Fälle gegeben werden.

Wenn es einen Sinn hat, von der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes eines Systems zu reden, wenn ferner jede Entropiezunahme als ein Übergang zu einem wahrscheinlicheren Zustande aufgefaßt werden kann, so ist die Entropie $S_1$ eines Systems eine Funktion der Wahrscheinlichkeit $W_1$ seines momentanen Zustandes. Liegen also zwei nicht miteinander in Wechselwirkung stehende Systeme $S_1$ und $S_2$ vor, so kann man setzen:

$$S_1 = \varphi_1(W_1),$$
$$S_2 = \varphi_2(W_2).$$

Betrachtet man diese beiden Systeme als ein einziges System von der Entropie $S$ und der Wahrscheinlichkeit $W$, so ist:

$$S = S_1 + S_2 = \varphi(W)$$

und

$$W = W_1\,.\,W_2\,.$$

Die letztere Beziehung sagt aus, daß die Zustände der beiden Systeme voneinander unabhängige Ereignisse sind.

Aus diesen Gleichungen folgt:

$$\varphi(W_1\,.\,W_2) = \varphi_1(W_1) + \varphi_2(W_2)$$

und hieraus endlich

$$\varphi_1(W_1) = C\lg(W_1) + \text{konst.},$$
$$\varphi_2(W_2) = C\lg(W_2) + \text{konst.},$$
$$\varphi\,(W\,) = C\lg(W\,) + \text{konst.}$$

Die Größe $C$ ist also eine universelle Konstante; sie hat, wie aus der kinetischen Gastheorie folgt, den Wert $R/N$, wobei den Konstanten $R$ und $N$ dieselbe Bedeutung wie oben beizulegen ist. Bedeutet $S_0$ die Entropie bei einem gewissen Anfangszustande eines betrachteten Systems und $W$ die relative Wahrscheinlichkeit eines Zustandes von der Entropie $S$, so erhalten wir also allgemein:

$$S - S_0 = \frac{R}{N}\lg W.$$

Wir behandeln zunächst folgenden Spezialfall. In einem Volumen $v_0$ sei eine Anzahl $(n)$ beweglicher Punkte (z. B. Moleküle) vorhanden, auf welche sich unsere Überlegung beziehen soll. Außer diesen können in dem Raume noch beliebig viele andere bewegliche Punkte irgendwelcher Art vorhanden sein. Über das Gesetz, nach dem sich die betrachteten Punkte in dem Raume bewegen, sei nichts vorausgesetzt, als daß in bezug auf diese Bewegung kein Raumteil (und keine Richtung) von den anderen ausgezeichnet sei. Die Anzahl der betrachteten (ersterwähnten) beweglichen Punkte sei ferner so klein, daß von einer Wirkung der Punkte aufeinander abgesehen werden kann.

Dem betrachteten System, welches z. B. ein ideales Gas oder eine verdünnte Lösung sein kann, kommt eine gewisse Entropie $S_0$ zu. Wir denken uns einen Teil des Volumens $v_0$ von der Größe $v$ und alle $n$ beweglichen Punkte in das Volumen $v$ versetzt, ohne daß an dem System sonst etwas geändert wird. Diesem Zustand kommt offenbar ein anderer Wert der Entropie $(S)$ zu, und wir wollen nun die Entropiedifferenz mit Hilfe des Boltzmannschen Prinzips bestimmen.

Wir fragen: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit des letzterwähnten Zustandes relativ zum ursprünglichen? Oder: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in einem zufällig herausgegriffenen Zeitmoment alle $n$ in einem gegebenen Volumen $v_0$ unabhängig voneinander beweglichen Punkte (zufällig) in dem Volumen $v$ befinden?

Für diese Wahrscheinlichkeit, welche eine „statistische Wahrscheinlichkeit“ ist, erhält man offenbar den Wert:

$$W = \left(\frac{v}{v_0}\right)^n;$$

man erhält hieraus durch Anwendung des Boltzmannschen Prinzipes:

$$S - S_0 = R\left(\frac{n}{N}\right)\lg\left(\frac{v}{v_0}\right).$$

Es ist bemerkenswert, daß man zur Herleitung dieser Gleichung, aus welcher das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz und das gleichlautende Gesetz des osmotischen Druckes leicht thermodynamisch ableiten kann[6]; keine Voraussetzung über das Gesetz zu machen braucht, nachdem sich die Moleküle bewegen.

## § 6. Interpretation des Ausdruckes für die Abhängigkeit der Entropie der monochromatischen Strahlung vom Volumen nach dem Boltzmannschen Prinzip.

Wir haben in § 4 für die Abhängigkeit der Entropie der monochromatischen Strahlung vom Volumen den Ausdruck gefunden:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu}\lg\left(\frac{v}{v_0}\right).$$

Schreibt man diese Formel in der Gestalt:

$$S - S_0 = \frac{R}{N}\lg\left[\left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{N}{R}\frac{E}{\beta\nu}}\right]$$

und vergleicht man sie mit der allgemeinen, das Boltzmannsche Prinzip ausdrückenden Formel

$$S - S_0 = \frac{R}{N}\lg W,$$

so gelangt man zu folgendem Schluß:

Ist monochromatische Strahlung von der Frequenz $\nu$ und der Energie $E$ in das Volumen $v_0$ (durch spiegelnde Wände) eingeschlossen, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment die ganze Strahlungsenergie in dem Teilvolumen $v$ des Volumens $v_0$ befindet:

$$W = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\frac{N}{R}\frac{E}{\beta\nu}}.$$

Hieraus schließen wir weiter:

Monochromatische Strahlung von geringer Dichte (innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Wienschen Strahlungsformel) verhält sich in wärmetheoretischer Beziehung so, wie wenn sie aus voneinander unabhängigen Energiequanten von der Größe $R\beta\nu/N$ bestünde.

Wir wollen noch die mittlere Größe der Energiequanten der „schwarzen Strahlung“ mit der mittleren lebendigen Kraft der Schwerpunktsbewegung eines Moleküls bei der nämlichen Temperatur vergleichen. Letztere ist $\frac{3}{2}(R/N)\,T$, während man für die mittlere Größe des Energiequantums unter Zugrundelegung der Wienschen Formel erhält:

$$\frac{\int_0^\infty \alpha\nu^3 e^{-\frac{\beta\nu}{T}}\,d\nu}{\int_0^\infty \frac{N}{R\beta\nu}\,\alpha\nu^3 e^{-\frac{\beta\nu}{T}}\,d\nu} = 3\,\frac{R}{N}\,T.$$

Wenn sich nun monochromatische Strahlung (von hinreichend kleiner Dichte) bezüglich der Abhängigkeit der Entropie vom Volumen wie ein diskontinuierliches Medium verhält, welches aus Energiequanten von der Größe $R\beta\nu/N$ besteht, so liegt es nahe, zu untersuchen, ob auch die Gesetze der Erzeugung und Verwandlung des Lichtes so beschaffen sind, wie wenn das Licht aus derartigen Energiequanten bestünde. Mit dieser Frage wollen wir uns im folgenden beschäftigen.

## § 7. Über die Stokessche Regel.

Es werde monochromatisches Licht durch Photolumineszenz in Licht anderer Frequenz verwandelt und gemäß dem eben erlangten Resultat angenommen, daß sowohl das erzeugende wie das erzeugte Licht aus Energiequanten von der Größe $(R/N)\,\beta\nu$ bestehe, wobei $\nu$ die betreffende Frequenz bedeutet. Der Verwandlungsprozeß wird dann folgendermaßen zu deuten sein. Jedes erzeugende Energiequant von der Frequenz $\nu_1$ wird absorbiert und gibt — wenigstens bei genügend kleiner Verteilungsdichte der erzeugenden Energiequanten — für sich allein Anlaß zur Entstehung eines Lichtquants von der Frequenz $\nu_2$; eventuell können bei der Absorption des erzeugenden Lichtquants auch gleichzeitig Lichtquanten von den Frequenzen $\nu_3$, $\nu_4$ etc. sowie Energie anderer Art (z. B. Wärme) entstehen. Unter Vermittelung von was für Zwischenprozessen dies Endresultat zustande kommt, ist gleichgültig. Wenn die photolumineszierende Substanz nicht als eine beständige Quelle von Energie anzusehen ist, so kann nach dem Energieprinzip die Energie eines erzeugten Energiequants nicht größer sein als die eines erzeugenden Lichtquants; es muß also die Beziehung gelten:

$$\frac{R}{N}\,\beta\nu_2 \leqq \frac{R}{N}\,\beta\nu_1$$

oder

$$\nu_2 \leqq \nu_1.$$

Dies ist die bekannte Stokessche Regel.

Besonders hervorzuheben ist, daß bei schwacher Belichtung die erzeugte Lichtmenge der erregenden unter sonst gleichen Umständen nach unserer Auffassung der erregenden Lichtstärke proportional sein muß, da jedes erregende Energiequant einen Elementarprozeß von der oben angedeuteten Art verursachen wird, unabhängig von der Wirkung der anderen erregenden Energiequanten. Insbesondere wird es keine untere Grenze für die Intensität des erregenden Lichtes geben, unterhalb welcher das Licht unfähig wäre, lichterregend zu wirken.

Abweichungen von der Stokesschen Regel sind nach der dargelegten Auffassung der Phänomene in folgenden Fällen denkbar:

1. wenn die Anzahl der gleichzeitig in Umwandlung begriffenen Energiequanten pro Volumeneinheit so groß ist, daß ein Energiequant des erzeugten Lichtes seine Energie von mehreren erzeugenden Energiequanten erhalten kann;

2. wenn das erzeugende (oder erzeugte) Licht nicht von derjenigen energetischen Beschaffenheit ist, die einer „schwarzen Strahlung“ aus dem Gültigkeitsbereich des Wienschen Gesetzes zukommt, wenn also z. B. das erregende Licht von einem Körper so hoher Temperatur erzeugt ist, daß für die in Betracht kommende Wellenlänge das Wiensche Gesetz nicht mehr gilt.

Die letztgenannte Möglichkeit verdient besonderes Interesse. Nach der entwickelten Auffassung ist es nämlich nicht ausgeschlossen, daß eine „nicht Wiensche Strahlung“ auch in großer Verdünnung sich in energetischer Beziehung anders verhält als eine „schwarze Strahlung“ aus dem Gültigkeitsbereich des Wienschen Gesetzes.

## § 8. Über die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch Belichtung fester Körper.

Die übliche Auffassung, daß die Energie des Lichtes kontinuierlich über den durchstrahlten Raum verteilt sei, findet bei dem Versuch, die lichtelektrischen Erscheinungen zu erklären, besonders große Schwierigkeiten, welche in einer bahnbrechenden Arbeit von Hrn. Lenard dargelegt sind.[7]

Nach der Auffassung, daß das erregende Licht aus Energiequanten von der Energie $(R/N)\,\beta\nu$ bestehe, läßt sich die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch Licht folgendermaßen auffassen. In die oberflächliche Schicht des Körpers dringen Energiequanten ein, und deren Energie verwandelt sich wenigstens zum Teil in kinetische Energie von Elektronen. Die einfachste Vorstellung ist die, daß ein Lichtquant seine ganze Energie an ein einziges Elektron abgibt; wir wollen annehmen, daß dies vorkomme. Es soll jedoch nicht ausgeschlossen sein, daß Elektronen die Energie von Lichtquanten nur teilweise aufnehmen. Ein im Innern des Körpers mit kinetischer Energie versehenes Elektron wird, wenn es die Oberfläche erreicht hat, einen Teil seiner kinetischen Energie eingebüßt haben. Außerdem wird anzunehmen sein, daß jedes Elektron beim Verlassen des Körpers eine (für den Körper charakteristische) Arbeit $P$ zu leisten hat, wenn es den Körper verläßt. Mit der größten Normalgeschwindigkeit werden die unmittelbar an der Oberfläche normal zu dieser erregten Elektronen den Körper verlassen. Die kinetische Energie solcher Elektronen ist

$$\frac{R}{N}\,\beta\nu - P.$$

Ist der Körper zum positiven Potential $\Pi$ geladen und von Leitern vom Potential Null umgeben und ist $\Pi$ eben imstande, einen Elektrizitätsverlust des Körpers zu verhindern, so muß sein:

$$\Pi\varepsilon = \frac{R}{N}\,\beta\nu - P,$$

wobei $\varepsilon$ die elektrische Masse des Elektrons bedeutet, oder

$$\Pi E = R\beta\nu - P',$$

wobei $E$ die Ladung eines Grammäquivalentes eines einwertigen Ions und $P'$ das Potential dieser Menge negativer Elektrizität in bezug auf den Körper bedeutet.[8]

Setzt man $E = 9{,}6\ .\ 10^3$, so ist $\Pi\ .\ 10^{-8}$ das Potential in Volts, welches der Körper bei Bestrahlung im Vakuum annimmt.

Um zunächst zu sehen, ob die abgeleitete Beziehung der Größenordnung nach mit der Erfahrung übereinstimmt, setzen wir $P' = 0$, $\nu = 1{,}03\ .\ 10^{15}$ (entsprechend der Grenze des Sonnenspektrums nach dem Ultraviolett hin) und $\beta = 4{,}866\ .\ 10^{-11}$. Wir erhalten $\Pi\ .\ 10^7 = 4{,}3$ Volt, welches Resultat der Größenordnung nach mit den Resultaten von Hrn. Lenard übereinstimmt.[9]

Ist die abgeleitete Formel richtig, so muß $\Pi$, als Funktion der Frequenz des erregenden Lichtes in kartesischen Koordinaten dargestellt, eine Gerade sein, deren Neigung von der Natur der untersuchten Substanz unabhängig ist.

Mit den von Hrn. Lenard beobachteten Eigenschaften der lichtelektrischen Wirkung steht unsere Auffassung, soweit ich sehe, nicht im Widerspruch. Wenn jedes Energiequant des erregenden Lichtes unabhängig von allen übrigen seine Energie an Elektronen abgibt, so wird die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, d. h. die Qualität der erzeugten Kathodenstrahlung von der Intensität des erregenden Lichtes unabhängig sein; andererseits wird die Anzahl der den Körper verlassenden Elektronen der Intensität des erregenden Lichtes unter sonst gleichen Umständen proportional sein.[10]

Über die mutmaßlichen Gültigkeitsgrenzen der erwähnten Gesetzmäßigkeiten wären ähnliche Bemerkungen zu machen wie bezüglich der mutmaßlichen Abweichungen von der Stokesschen Regel.

Im vorstehenden ist angenommen, daß die Energie wenigstens eines Teiles der Energiequanten des erzeugenden Lichtes je an ein einziges Elektron vollständig abgegeben werde. Macht man diese naheliegende Voraussetzung nicht, so erhält man statt obiger Gleichung die folgende:

$$\Pi E + P' \leqq R\beta\nu.$$

Für die Kathodenlumineszenz, welche den inversen Vorgang zu dem eben betrachteten bildet, erhält man durch eine der durchgeführten analoge Betrachtung:

$$\Pi E + P' \geqq R\beta\nu.$$

Bei den von Hrn. Lenard untersuchten Substanzen ist $PE$ stets bedeutend größer als $R\beta\nu$, da die Spannung, welche die Kathodenstrahlen durchlaufen haben müssen, um eben sichtbares Licht erzeugen zu können, in einigen Fällen einige Hundert, in anderen Tausende von Volts beträgt.[11] Es ist also anzunehmen, daß die kinetische Energie eines Elektrons zur Erzeugung vieler Lichtenergiequanten verwendet wird.

## § 9. Über die Ionisierung der Gase durch ultraviolettes Licht.

Wir werden anzunehmen haben, daß bei der Ionisierung eines Gases durch ultraviolettes Licht je ein absorbiertes Lichtenergiequant zur Ionisierung je eines Gasmoleküles verwendet wird. Hieraus folgt zunächst, daß die Ionisierungsarbeit (d. h. die zur Ionisierung theoretisch nötige Arbeit) eines Moleküles nicht größer sein kann als die Energie eines absorbierten wirksamen Lichtenergiequantes. Bezeichnet man mit $J$ die (theoretische) Ionisierungsarbeit pro Grammäquivalent, so muß also sein:

$$R\beta\nu \geqq J.$$

Nach Messungen Lenards ist aber die größte wirksame Wellenlänge für Luft ca. $1{,}9\ .\ 10^{-5}$ cm, also

$$R\beta\nu = 6{,}4\ .\ 10^{12}\ \text{Erg} \geqq J.$$

Eine obere Grenze für die Ionisierungsarbeit gewinnt man auch aus den Ionisierungsspannungen in verdünnten Gasen. Nach J. Stark[12] ist die kleinste gemessene Ionisierungsspannung (an Platinanoden) für Luft ca. 10 Volt.[13] Es ergibt sich also für $J$ die obere Grenze $9{,}6\ .\ 10^{12}$, welche nahezu gleich der eben gefundenen ist. Es ergibt sich noch eine andere Konsequenz, deren Prüfung durch das Experiment mir von großer Wichtigkeit zu sein scheint. Wenn jedes absorbierte Lichtenergiequant ein Molekül ionisiert, so muß zwischen der absorbierten Lichtmenge $L$ und der Anzahl $j$ der durch dieselbe ionisierten Grammoleküle die Beziehung bestehen:

$$j = \frac{L}{R\beta\nu}.$$

Diese Beziehung muß, wenn unsere Auffassung der Wirklichkeit entspricht, für jedes Gas gelten, welches (bei der betreffenden Frequenz) keine merkliche nicht von Ionisation begleitete Absorption aufweist.

Bern, den 17. März 1905.

(Eingegangen 18. März 1905.)

1 Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der Voraussetzung, daß die mittleren kinetischen Energien von Gasmolekülen und Elektronen bei Temperaturgleichgewicht einander gleich seien. Mit Hilfe letzterer Voraussetzung hat Hr. Drude bekanntlich das Verhältnis von thermischem und elektrischem Leitungsvermögen der Metalle auf theoretischem Wege abgeleitet.

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

3 Diese Voraussetzung läßt sich folgendermaßen formulieren. Wir entwickeln die $Z$-Komponente der elektrischen Kraft $(Z)$ in einem beliebigen Punkte des betreffenden Raumes zwischen den Zeitgrenzen $t = 0$ und $t = T$ (wobei $T$ eine relativ zu allen in Betracht zu ziehenden Schwingungsdauern sehr große Zeit bedeute) in eine Fouriersche Reihe

$$Z = \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} A_\nu \sin\left(2\pi\nu\frac{t}{T} + \alpha_\nu\right),$$

wobei $A_\nu \geqq 0$ und $0 \leqq \alpha_\nu \leqq 2\pi$. Denkt man sich in demselben Raumpunkte eine solche Entwickelung beliebig oft bei zufällig gewählten Anfangspunkten der Zeit ausgeführt, so wird man für die Größen $A_\nu$ und $\alpha_\nu$ verschiedene Wertsysteme erhalten. Es existieren dann für die Häufigkeit der verschiedenen Wertekombinationen der Größen $A_\nu$ und $\alpha_\nu$ (statistische) Wahrscheinlichkeiten $dW$ von der Form:

$$dW = f(A_1\,A_2\,\ldots\,\alpha_1\,\alpha_2\,\ldots)\,d\,A_1\,d\,A_2\,\ldots\,d\,\alpha_1\,d\,\alpha_2\,\ldots$$

Die Strahlung ist dann eine denkbar ungeordnetste, wenn

$$f(A_1, A_2 \ldots \alpha_1, \alpha_2 \ldots) = F_1(A_1)\,F_2(A_2)\ldots f_1(\alpha_1)\,.\,f_2(\alpha_2)\ldots,$$

d. h. wenn die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Wertes einer der Größen $A$ bez. $\alpha$ von den Werten, welche die anderen Größen $A$ bez. $x$ besitzen, unabhängig ist. Mit je größerer Annäherung die Bedingung erfüllt ist, daß die einzelnen Paare von Größen $A_\nu$ und $\alpha_\nu$ von Emissions- und Absorptionsprozessen *besonderer* Resonatorengruppen abhängen, mit desto größerer Annäherung wird also in dem von uns betrachteten Falle die Strahlung als eine „denkbar ungeordnetste“ anzusehen sein.

4 M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 561. 1901.

5 Diese Annahme ist eine willkürliche. Man wird naturgemäß an dieser einfachsten Annahme so lange festhalten, als nicht das Experiment dazu zwingt, sie zu verlassen.

6 Ist $E$ die Energie des Systems, so erhält man:

$$-d(E - TS) = p\,dv = T\,dS = R\,\frac{n}{N}\,\frac{dv}{v};$$

also

$$p\,v = R\,\frac{n}{N}\,T.$$

7 P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 169 u. 170. 1902.

8 Nimmt man an, daß das einzelne Elektron durch das Licht aus einem neutralen Molekül unter Aufwand einer gewissen Arbeit losgelöst werden muß, so hat man an der abgeleiteten Beziehung nichts zu ändern; nur ist dann $P'$ als Summe von zwei Summanden aufzufassen.

9 P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 165 u. 184. Taf. I, Fig. 2. 1902.

10 P. Lenard, l. c. p. 150 und p. 166—168.

11 P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 469. 1903.

12 J. Stark, Die Elektrizität in Gasen p. 57. Leipzig 1902.

13 Im Gasinnern ist die Ionisierungsspannung für negative Ionen allerdings fünfmal größer.

Annalen der Physik, 4th series, vol. 17, pp. 132-148. Leipzig: Johann Ambrosius Barth, 1905.

Public domain in France and in the United States.

doi:10.1002/andp.19053220607