

Bemerkungen zu

»Zur Quantentheorie der Strahlung« von Albert Einstein

Mit vollständiger Zitierung der
Veröffentlichung in:
Phys. Z. 18 (1917) 121 – 128

Zuerst abgedruckt in den
Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft Zürich (1916), Nr. 18.

Dipl.-Physiker Jochen Ebel

4. Oktober 2010

Inhaltsverzeichnis

Darstellungsform	1
Wiedergaben der Originalarbeit	2
Was sagt uns Einstein heute?	3
Vorbemerkung in Einsteins Paper	4
§ 1.Grundhypothese der Quantentheorie. Kanonische Zustandsverteilung	6
§ 2.Hypothesen über den Energieaustausch durch Strahlung	6
a). Ausstrahlung	6
b). Einstrahlung	7
§ 3.Ableitung des PLANCKschen Strahlungsgesetzes	8
§ 4.Methode zur Berechnung der Bewegung der Moleküle im Strahlungsfelde	10
§ 5.Berechnung von R	12
§ 6.Berechnung von $\overline{\Delta^2}$	15
§ 7.Ergebnis	16
Literatur	17

Darstellungsform

In vielen Bibliotheksbüchern machen leider einige Leser schriftliche Randbemerkungen. Oft ist die Ursache dafür, daß der Autor Zwischenrechnungen in der endgültigen Form seines Papers weggelassen hat, weil nach Meinung des Autors diese Zwischenrechnungen leicht nachzuvollziehen sind und deshalb sein Paper nur unnötig verlängern. Die Randbemerkungen zeigen aber, daß das nicht für alle Interessierten zutrifft. Die Zahl der Leser, die den Text des Papers schriftlich nachvollziehen, ohne Randbemerkungen zu machen, dürfte noch größer sein.

Die vorliegende Fassung ergänzt an einigen Stellen (mit blau) die Arbeit von Einstein aus dem Jahre 1916 [1] bzw. 1917 [3] um Zwischenrechnungen, damit auch Interessenten, die weniger in dem Stoff stehen, Einsteins Arbeit leichter verstehen können. Damit die Zwischenrechnungen im richtigen Zusammenhang erkennbar sind, ist die Arbeit vollständig (in schwarz) zitiert⁰⁾. Um das Verständnis zu erleichtern, sind in der vorliegenden Arbeit die Gleichungen fortlaufend numeriert. Zum Vergleich die Numerierung in Einsteins Arbeit:

Gleichung (1 auf Seite 4):	(1)	Gleichung (18 auf Seite 12):	(14)
Gleichung (2 auf Seite 4):	(2)	Gleichung (19 auf Seite 13):	(14')
Gleichung (3 auf Seite 4):	(3)	Gleichung (20 auf Seite 13):	(15)
Gleichung (4 auf Seite 4):	(4)	Gleichung (21 auf Seite 13):	(16)
Gleichung (5 auf Seite 6):	(5)	Gleichung (22 auf Seite 13):	(17)
Gleichung (6 auf Seite 7):	(A)	Gleichung (23 auf Seite 13):	(18)
Gleichung (7 auf Seite 7):	(B)	Gleichung (24 auf Seite 13):	(19)
Gleichung (8 auf Seite 7):	(B')	Gleichung (25 auf Seite 14):	(20)
Gleichung (9 auf Seite 9):	(6)	Gleichung (26 auf Seite 15):	(21)
Gleichung (10 auf Seite 10):	(7)	Gleichung (27 auf Seite 15):	(22)
Gleichung (11 auf Seite 10):	(8)	Gleichung (28 auf Seite 15):	(22a)
Gleichung (12 auf Seite 10):	(9)	Gleichung (29 auf Seite 16):	(23)
Gleichung (13 auf Seite 11):	(10)	Gleichung (30 auf Seite 16):	(24)
Gleichung (14 auf Seite 11):	(11)	Gleichung (31 auf Seite 16):	(25)
Gleichung (15 auf Seite 12):	(12)		
Gleichung (16 auf Seite 12):	(13)		
Gleichung (17 auf Seite 12):	(13')		

Zur leichteren Lesbarkeit sind auch die Verweise ergänzt durch die Seitenzahlen, wohin verwiesen wird.

Literaturstellen, die nach Einsteins Arbeit erschienen sind, waren natürlich nicht in Einsteins Arbeit.

Seinen Vorbemerkungen (hier auf Seite 4) hat Einstein keine Überschrift gegeben.

Wiedergaben der Originalarbeit

Wegen der großen Bedeutung von Einsteins Arbeit sind seine Arbeiten an vielen Stellen gesammelt und zitiert. Der umfangreichste Katalog ist das Albert-Einstein-Archiv der (<http://www.alberteinstein.info>) der Hebrew University of Jerusalem. Nachdrucke der Arbeiten sind in [11] und [6]. Faksimilies der Arbeit sind zu finden bei http://nausikaa2.rz-berlin.mpg.de/digitalibrary/digilib.jsp?fn=permanent/einstein/cw/082_1916/pageimg/&pn=2&ws=1.5,

0) Wenn Fehler in den Zitaten entdeckt werden oder trotz der Ergänzungen für einen Interessierten bestimmte Passagen von Einstein oder mir unverständlich sind, bitte eine eMail an mich.

[http://www.ecse.rpi.edu/~schubert/More-reprints/1917%20Einstein%20\(Physikalische%20Zeitschrift\)%20Zur%20Quantentheorie%20der%20Strahlung.pdf](http://www.ecse.rpi.edu/~schubert/More-reprints/1917%20Einstein%20(Physikalische%20Zeitschrift)%20Zur%20Quantentheorie%20der%20Strahlung.pdf)
und [http://www.optik.uni-erlangen.de/jvz/teaching-Dateien/SS2007-Dateien/Einstein%20Quantentheorie%20\(1917\).pdf](http://www.optik.uni-erlangen.de/jvz/teaching-Dateien/SS2007-Dateien/Einstein%20Quantentheorie%20(1917).pdf).

Da bei die Qualität der Faksimilies ein Lesen erschwert, wurde diese Nachschrift angefertigt.

Was sagt uns Einstein heute?

Eine Komponente des Treibhauseffektes ist die Wechselwirkung zwischen Gas und Strahlung. Diese wichtige Wechselwirkung hat Einstein schon 1916 untersucht [1] und mir ist nicht bekannt, daß jemand diese Abhandlung widerlegt hat. Dagegen wurden und werden die Erkenntnisse mit großem Erfolg bei der Laser-Entwicklung genutzt. Implizit hat Einstein auch das Korrespondenzprinzip [10] benutzt, daß auch heute noch gültig ist – auch wenn der Begriff im Zusammenhang der Quantenmechanik erst später benutzt wurde.

Anmerkung: In Gleichung (5 auf Seite 6) führt Einstein mit p_n ein statistisches „Gewicht“ ein. Das ergibt sich heute weitgehend als Zahl, wie stark ein bestimmter Zustand entartet ist (Entartete Zustände sind unterschiedliche Zustände, die aber gleiche Energie haben.)

Auch bei der atmosphärischen Wechselwirkung werden Einsteins Erkenntnisse genutzt und die einzelnen Werte der Nutzung sind in Datenbanken gespeichert z. B. [9].

Zunächst beziehen sich die Daten auf isotherme Körper. Bei hohen Gasdichten weicht die Besetzungsverteilung der angeregten Zustände fast nicht von der Verteilung bei isothermen Körpern entsprechend der Temperatur des Gases (Maxwellverteilung) ab – solange im Mittel auf einen Emissionsvorgang sehr viele Zusammenstöße der Gasteilchen erfolgen. Die Energieverteilung des Strahlungsfeldes, die in der Atmosphäre von der isothermen Verteilung abweicht, hat auf die Besetzungsverteilung praktisch keinen Einfluß.

In großen Höhen, die allerdings kaum Einfluß auf den Treibhauseffekt haben, ist die Gasdichte so gering, daß auf einen Stoß viele Emissionsakte kommen. Dann entspricht auch die Besetzungsverteilung nicht mehr der isothermen Verteilung. Aber auch da ist Einstein weiter behilflich – siehe [4].

Ein Nichtberücksichtigen von Einstein bei der Behandlung des Treibhauseffektes wie in [5] ist einfach unverständlich, besonders, da der Autor nichts Besseres anbieten kann.

In bestimmten Maße ist für die Autoren Gerlich/Tscheuschner das Verschweigen erforderlich, da die Strahlung aus der Atmosphäre in Richtung Erdboden bestritten wird, während aus Einsteins Untersuchung sich eindeutig eine isotrope spontane Abstrahlung ergibt. Bei den in der Atmosphäre herrschenden Temperaturen ist die induzierte Abstrahlung (deren Richtung entsprechend dem einfallendem Strahlungsfeld ist) im Infrarotbereich gegenüber der spontanen Abstrahlung zu vernachlässigen.

In Schlußsatz seiner Arbeit macht Einstein noch einmal deutlich, daß seine Arbeit auf der Wärmetheorie beruht - schon insofern liegt keine Verletzung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik vor (siehe u.a. auch die Verletzung auf Seite 16, Maxwellsche Verteilung (Seite 5) und Gastheorie (Seite 11)).

Noch eine Anmerkung: Nach Gleichung (4 auf der nächsten Seite) schreibt Einstein:

... auf die Voraussetzung von diskreten Energie-Elementen gegründet hatte

Diese Aussage wird oft fälschlich in der Art interpretiert, daß Planck zuerst Quanten postuliert hat und mit diesem Postulat auf die Gleichung (4) gekommen wäre. Es war aber anders: Planck hatte unter verschiedenen Annahmen - ohne eine Begründung dafür zu haben [8]:

Dagegen würde ich es wohl für möglich, wenn auch immer noch für nicht leicht begreiflich und jedenfalls schwer beweisbar ansehen, daß der Ausdruck links nicht allgemein die ihm früher von mir zugeschriebene Bedeutung besitzt, mit anderen Worten: daß die Werte von U_n , dU_n und ΔU_n gar nicht hinreichen, um die fragliche Entropieänderung zu bestimmen, sondern daß dazu auch U selber bekannt sein muß. Im Verfolg dieses Gedankens bin ich schließlich dahin gekommen, ganz willkürlich Ausdrücke für die Entropie zu konstruieren, welche, obwohl komplizierter als der WIENsche Ausdruck, doch allen Anforderungen der thermodynamischen und elektromagnetischen Theorie ebenso vollkommen Genüge zu leisten scheinen wie dieser.

Unter den so aufgestellten Ausdrücken ist mir nun einer besonders aufgefallen, der dem WIENschen an Einfachheit am nächsten kommt und der, da letzterer nicht hinreicht, um alle Beobachtungen darzustellen, wohl verdienen würde, daraufhin näher geprüft zu werden.

Die von Planck aufgestellte Formel stimmte so gut mit den Meßergebnissen überein, daß Planck nach einer Begründung für diese Formel suchte. Innerhalb weniger Monate gelang im dieses indem er auf Grund formaler Ähnlichkeiten die Quantenhypothese formulierte.

Für die Erklärung von Näherungen der Planck-Formel sind noch einige zusätzliche Aussagen gemacht.

Vorbemerkung in Einsteins Paper

Die formale Ähnlichkeit der Kurve der chromatischen Verteilung der Temperaturstrahlung mit MAXWELLSchem Geschwindigkeits-Verteilungsgesetz ist zu frappant, als daß sie lange hätte verborgen bleiben können. In der Tat wurde bereits W. WIEN in der wichtigen theoretischen Arbeit, in welcher er sein Verschiebungsgesetz

$$\rho = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (1)$$

ableitete, durch diese Ähnlichkeit auf eine weitergehende Bestimmung der Strahlungsformel geführt. Er fand hierbei bekanntlich die Formel

$$\rho = \alpha \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (2)$$

welche als Grenzgesetz für große Werte von $\frac{\nu}{T}$ auch heute als richtig anerkannt wird (WIENsche Strahlungsformel). Heute wissen wir, daß keine Betrachtung, welche auf die klassische Mechanik und Elektrodynamik aufgebaut ist, eine brauchbare Strahlungsformel liefern kann, sondern daß die klassische Theorie notwendig auf die RAYLEIGHsche Formel

$$\rho = \frac{k\alpha}{h} \nu^2 T \quad (3)$$

führt. Als dann PLANCK in seiner grundlegenden Untersuchung seine Strahlungsformel

$$\rho = \alpha \nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (4)$$

auf die Voraussetzung von diskreten Energie-Elementen gegründet hatte, aus welcher sich in rascher Folge die Quantentheorie entwickelte, geriet jene WIENsche Überlegung, welche zur Gleichung (2 auf der vorherigen Seite) geführt hatte, naturgemäß wieder in Vergessenheit.

Vor kurzem nun fand ich eine der ursprünglichen WIENschen Betrachtung¹⁾ verwandte, auf die Grundvoraussetzung der Quantentheorie sich stützende Ableitung der PLANCKschen Strahlungsformel, in welcher die Beziehung der MAXWELLSchen Kurve zu der chromatischen Verteilungskurve zur Geltung kommt. Diese Ableitung verdient nicht nur wegen ihrer Einfachheit Beachtung, sondern besonders deshalb, weil sie über den für uns noch so dunklen Vorgang der Emission und Absorption der Strahlung durch die Materie einige Klarheit zu bringen scheint. Indem ich einige vom Standpunkte der Quantentheorie naheliegende Hypothesen über die Strahlungs-Emission und -Absorption von Molekülen zugrunde legte, zeigte ich, daß Moleküle mit im Sinne der Quantentheorie bei Temperaturgleichgewicht verteilten Zuständen, im dynamischen Gleichgewicht mit PLANCKscher Strahlung stehen; es ergab sich auf diesem Wege die PLANCKsche Formel Gleichung (4 auf der vorherigen Seite) in verblüffend einfacher und allgemeiner Weise. Sie ergab sich aus der Bedingung, daß die von der Quantentheorie geforderte Zustandsverteilung der inneren Energie der Moleküle allein durch Absorption und Emission von Strahlung sich einstellen muß.

Wenn die eingeführten Hypothesen über die Wechselwirkung von Strahlung und Materie das Richtige treffen, so müssen sie aber noch mehr liefern als die richtige statistische Verteilung der *inneren* Energie der Moleküle. Bei Absorption und Emission von Strahlung findet nämlich auch eine *Impuls*-Übertragung auf die Moleküle statt; diese führt dazu, daß sich durch die bloße Wechselwirkung von Strahlung und Molekülen eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung der letzteren einstellt. Diese muß offenbar dieselbe sein wie diejenige Geschwindigkeitsverteilung, welche die Moleküle bei alleiniger Wirkung gegenseitiger Zusammenstöße annehmen, d. h., sie muß mit der MAXWELLSchen Verteilung übereinstimmen. Es muß gefordert werden, daß die mittlere kinetische Energie, welche ein Molekül (pro Freiheitsgrad) im PLANCKschen Strahlungsfelde von der Temperatur T annimmt, gleich $\frac{kT}{2}$ sei; dies muß gelten unabhängig von der Natur der betrachteten Moleküle und unabhängig von den von ihnen absorbierten und emittierten Frequenzen. In dieser Abhandlung wollen wir dartun, daß dieser weitgehenden Forderung in der Tat ganz allgemein genügt wird; dadurch erhalten unsere einfachen Hypothesen über die Elementarvorgänge der Emission und Absorption eine neue Stütze.

Damit das genannte Resultat sich ergebe, bedarf es aber einer gewissen Ergänzung der früher zugrunde gelegten Hypothesen, welche sich lediglich auf den Austausch der *Energie* bezogen. Es entsteht die Frage: Erhält das Molekül einen Stoß, wenn es die Energie absorbiert oder emittiert? Betrachten wir vom Standpunkte der klassischen Elektrodynamik beispielsweise die Ausstrahlung. Wenn ein Körper die Energie ε ausstrahlt, so erhält er den Rückstoß (Impuls) $\frac{\varepsilon}{c}$, wenn die ganze Strahlungsmenge ε nach der gleichen Richtung ausgestrahlt wird. Erfolgt aber die Ausstrahlung durch einen räumlich symmetrischen Vorgang, z. B. Kugelwellen, so kommt überhaupt kein Rückstoß zustande. Diese Alternative spielt auch bei der Quantentheorie der Strahlung eine Rolle. Nimmt ein Molekül beim Übergang von einem quantentheoretisch möglichen Zustand in einen andern die Energie ε in Form von Strahlung auf, oder gibt es hierbei die Energie in Form von Strahlung ab, so kann ein derartiger Elementarprozeß als ein teilweise oder vollständig räumlich gerichteter oder auch als ein symmetrischer (nicht gerichteter) gedacht werden. *Es zeigt sich nun, daß wir nur dann zu einer widerspruchsfreien Theorie gelangen, wenn wir jene Elementarprozesse als*

1) [1] In der vorliegenden Untersuchung sind die der eben zitierten Abhandlung gegebenen Überlegungen wiederholt.

vollständig gerichtete Vorgänge auffassen; hierin liegt das Hauptergebnis der nachfolgenden Betrachtungen.

§ 1. Grundhypothese der Quantentheorie. Kanonische Zustandsverteilung

Nach der Quantentheorie vermag ein Molekül bestimmter Art, abgesehen von seiner Orientierung und Translationsbewegung, nur eine diskrete Reihe von Zuständen $Z_1, Z_2, \dots, Z_n, \dots$ anzunehmen, deren (innere) Energie $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n, \dots$ sei. Gehören Moleküle dieser Art einem Gas von der Temperatur T an, so ist die relative Häufigkeit W_n dieser Zustände Z_n durch die der kanonischen Zustandsverteilung der statistischen Mechanik entsprechende Formel

$$W_n = p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \quad (5)$$

gegeben. In dieser Formel ist $k = \frac{R}{N}$ die bekannte BOLTZMANNsche Konstante, p_n eine für das Molekül und den n -ten Quantenzustand desselben charakteristische, von T unabhängige Zahl, die als das statistische „Gewicht“ dieses Zustandes bezeichnet werden kann. Die Formel Gleichung (5) kann aus dem BOLTZMANNschen Prinzip oder auf rein thermodynamischem Wege abgeleitet werden. Die Gleichung (5) ist der Ausdruck der weitgehendsten Verallgemeinerung des MAXWELLSchen Verteilungsgesetzes der Geschwindigkeiten.

Die letzten prinzipiellen Fortschritte der Quantentheorie beziehen sich auf die theoretische Ermittlung der quantentheoretisch möglichen Zustände Z_n und deren Gewichte p_n . Für die vorliegende prinzipielle Untersuchung ist eine nähere Bestimmung der Quantenzustände nicht erforderlich.

§ 2. Hypothesen über den Energieaustausch durch Strahlung

Es seien Z_n und Z_m zwei im Sinne der Quantentheorie mögliche Zustände des Gasmoleküls, deren Energien ε_n bzw. ε_m die Ungleichung $\varepsilon_m > \varepsilon_n$ erfüllen. Das Molekül möge imstande sein, aus dem Zustande Z_n in den Zustand Z_m überzugehen unter Aufnahme der Strahlungsenergie $\varepsilon_m - \varepsilon_n$; ebenso sei ein Übergang aus dem Zustande Z_m in den Zustand Z_n unter Abgabe dieser Strahlungsenergie möglich. Die hierbei vom Molekül aufgenommene oder abgegebene Strahlung sei von der für die betrachtete Index-Kombination (m, n) charakteristischen Frequenz ν .

Über die Gesetze, welche für diesen Übergang maßgebend sind, führen wir einige Hypothesen ein, welche durch Übertragung der für einen PLANCKschen Resonator nach der klassischen Theorie bekannten Verhältnisse auf die noch unbekanntenen der Quantentheorie gewonnen sind.

a). Ausstrahlung

Ein in Schwingung befindlicher PLANCKscher Resonator strahlt nach HERTZ in bekannter Weise Energie aus, unabhängig davon, ob er durch ein äußeres Feld angeregt wird oder nicht. Dementsprechend möge ein Molekül aus dem Zustande Z_m unter Emission der Strahlungsenergie $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ von der Frequenz μ ohne Anregung durch äußere Ursachen in den Zustand

Z_n übergehen können. Heute genannt: »spontane Emission«. Die Wahrscheinlichkeit dW dafür, daß dies im Zeitelement dt wirklich stattfindet, sei

$$dW = A_m^n dt \quad (6)$$

wobei A_m^n eine für die betrachtete Indexkombination charakteristische Konstante bedeutet.

Das angenommene statistische Gesetz entspricht dem einer radioaktiven Reaktion, der vorausgesetzte Elementarprozeß einer derartigen Reaktion, bei welcher nur γ -Strahlen emittiert werden. Es braucht nicht angenommen zu werden, daß dieser Vorgang keine Zeit beansprucht; diese Zeit muß nur vernachlässigbar sein gegenüber den Zeiten, in denen das Molekül in den Zuständen Z_1 usw. ist.

b). Einstrahlung

Befindet sich ein PLANCKscher Resonator in einem Strahlungsfelde, so ändert sich die Energie des Resonators dadurch, daß das elektromagnetische Feld der Strahlung auf den Resonator Arbeit überträgt; diese Arbeit kann je nach den Phasen des Resonators und des oszillierenden Feldes positiv oder negativ sein. Dementsprechend führen wir die folgende quantentheoretische Hypothese ein. Unter der Wirkung der Strahlungsdichte ρ der Frequenz ν kann ein Molekül vom Zustand Z_n in den Zustand Z_m übergehen, indem das Molekül die Strahlungsenergie $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ aufnimmt, gemäß dem Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$dW = B_n^m \rho dt \quad (7)$$

Ebenso sei ein Übergang $Z_m \rightarrow Z_n$ unter der Einwirkung der Strahlung möglich, wobei die Strahlungsenergie $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ frei wird, gemäß dem Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$dW = B_m^n \rho dt \quad (8)$$

B_n^m und B_m^n sind Konstante. Beide Vorgänge nennen wir „Zustandsänderungen durch Einstrahlung“. Heute genannt »Absorption und stimulierte (oder induzierte) Emission«.

Es fragt sich nun, was für ein Impuls bei diesen betrachteten Zustandsänderungen auf das Molekül übertragen wird. Beginnen wir mit den Vorgängen der Einstrahlung. Leistet ein Strahlenbündel von bestimmter Richtung Arbeit auf einen PLANCKschen Resonator, so wird dem Strahlenbündel die entsprechende Energie entzogen. Dieser Energieübertragung entspricht nach dem Impulssatz auch eine Impulsübertragung vom Strahlenbündel auf den Resonator. Der letztere erleidet also eine Kraftwirkung in der Richtung des Strahles des Strahlenbündels. Ist die übertragene Energie negativ, so ist auch die Kraftwirkung auf den Resonator von entgegengesetzter Richtung. Im Falle der Quantenhypothese bedeutet dies offenbar folgendes. Findet durch Bestrahlung mit einem Strahlenbündel durch Einstrahlung der Vorgang $Z_n \rightarrow Z_m$ statt, so wird auf das Molekül der Impuls $\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c}$ in der Fortpflanzungsrichtung des Bündels übertragen. Bei dem Einstrahlungsvorgang $Z_m \rightarrow Z_n$ hat der übertragene Impuls dieselbe Größe, aber die entgegengesetzte Richtung. Für den Fall, daß das Molekül gleichzeitig mehreren Strahlenbündeln ausgesetzt ist, setzen wir voraus, daß die ganze Energie $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ eines Elementarprozesses einem dieser Strahlenbündel entnommen bzw. zugefügt wird, so daß auch in diesem Falle der Impuls $\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c}$ auf das Molekül übertragen wird.

Bei der Energieabgabe durch Ausstrahlung wird im Falle des PLANCKschen Resonators im ganzen kein Impuls auf den Resonator übertragen, weil nach der klassischen Theorie die Ausstrahlung in einer Kugelwelle erfolgt. Es wurde aber bereits bemerkt, daß wir zu einer

widerspruchsfreien Quantentheorie nur gelangen können, indem wir voraussetzen, daß auch der Prozeß der Ausstrahlung ein gerichteter Prozeß sei. Es wird dann bei jedem Elementarprozeß der Ausstrahlung ($Z_m \rightarrow Z_n$) ein Impuls von der Größe $\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c}$ auf das Molekül übertragen. Ist letzteres isotrop, so müssen wir alle Ausstrahlungsrichtungen als gleich wahrscheinlich annehmen. Ist das Molekül nicht isotrop, so gelangen wir zu derselben Aussage, wenn die Orientierung im Laufe der Zeit nach den Gesetzen des Zufalls wechselt. Eine derartige Voraussetzung muß übrigens auch für die statistischen Gesetze Gleichung (7 auf der vorherigen Seite) und Gleichung (8 auf der vorherigen Seite) der Einstrahlung gemacht werden, da sonst die Konstanten B_n^m und B_m^n von der Richtung abhängen müßten, was wir durch diese Annahme der Isotropie oder Pseudoisotropie (durch zeitliche Mittelwert-Bildung) des Moleküls vermeiden können.

§ 3. Ableitung des PLANCKschen Strahlungsgesetzes

Wir fragen jetzt nach derjenigen wirksamen Strahlungsdichte, welche herrschen muß, damit der Energieaustausch zwischen Strahlung und Molekülen vermöge der statistischen Gesetze Gleichung (6 auf der vorherigen Seite), Gleichung (7 auf der vorherigen Seite) und Gleichung (8 auf der vorherigen Seite) die Zustandsverteilung der Moleküle gemäß Gleichung (5 auf Seite 6) nicht stört. Dafür ist nötig und hinreichend, daß pro Zeiteinheit durchschnittlich ebenso viele Elementarprozesse vom Typus Gleichung (7 auf der vorherigen Seite) stattfinden als von den Typen Gleichung (6 auf der vorherigen Seite) und Gleichung (8 auf der vorherigen Seite) zusammen. Diese Bedingung liefert vermöge Gleichung (5 auf Seite 6), Gleichung (6 auf der vorherigen Seite), Gleichung (7 auf der vorherigen Seite), Gleichung (8 auf der vorherigen Seite) für die der Indexkombination (m, n) entsprechenden Elementarprozesse die Gleichung

$$p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} B_n^m \rho = p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} (B_m^n \rho + A_m^n)$$

Ausgeklammert ergibt sich:

$$\underbrace{p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} B_n^m \rho}_{\text{absorbierten Photonen}} = \underbrace{p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} B_m^n \rho}_{\text{induziert emittierte Photonen}} + \underbrace{p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} A_m^n}_{\text{spontan emittierte Photonen}} \quad (\text{Kom-1})$$

Für die nachfolgende Schlußfolgerung Einsteins ist folgende Umstellungen zweckmäßig:

$$\left(p_n B_n^m e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} - p_m B_m^n e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} \right) \rho = p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} (A_m^n) \quad (\text{Kom-2})$$

Mit

$$\lim_{T \rightarrow \infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = 1 \quad \text{weil der Exponent} = 0 \text{ wird.} \quad (\text{Kom-3})$$

wird

$$\lim_{T \rightarrow \infty} (p_n B_n^m - p_m B_m^n) \rho = p_m A_m^n \quad (\text{Kom-4})$$

Auf der rechten Seite steht ein endlicher Ausdruck. Wenn ρ gegen unendlich geht, ist das nur möglich, wenn der Klammerausdruck zu Null wird.

Soll ferner ρ mit T ins Unendliche wachsen, was wir annehmen wollen, so muß zwischen den Konstanten B_n^m und B_m^n die Beziehung

Heute erweisen sich die statistischen Gewichte p_n, p_m als Kennzeichen der Entartung von quantenmechanischen Zuständen.

$$p_n B_n^m = p_m B_m^n \quad \Rightarrow \quad 1 = \frac{p_m B_m^n}{p_n B_n^m} \quad (9)$$

bestehen. Wir erhalten dann als Bedingung des dynamischen Gleichgewichts aus unserer Gleichung

$$\begin{aligned} (p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} B_n^m - p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} B_m^n) \rho &= p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} A_m^n \\ \left(p_n e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} B_n^m - p_m B_m^n \right) \rho &= p_m A_m^n \\ \left(\frac{p_n}{p_m} B_n^m e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - B_m^n \right) \rho &= A_m^n \quad (\text{Kom-5}) \\ \left(\frac{p_n}{p_m} \frac{B_n^m}{B_m^n} e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1 \right) \rho &= \frac{A_m^n}{B_m^n} \\ \left(1 e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1 \right) \rho &= \frac{A_m^n}{B_m^n} \quad \text{mit Gleichung (9 auf Seite 9)} \end{aligned}$$

Zusatzanmerkung: In Anwendungen der Planck-Formel werden manchmal Näherungen gemacht. Zum Verständnis der Bedeutung von Näherungen wird Gleichung (Kom-2 auf der vorherigen Seite) etwas anders ausgewertet:

$$\begin{aligned} (p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} B_n^m - p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} B_m^n) \rho &= p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} A_m^n \\ \left(p_n e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} B_n^m - p_m B_m^n \right) \rho &= p_m A_m^n \quad (\text{Kom-6}) \\ \left(e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - \frac{p_m B_m^n}{p_n B_n^m} \right) \rho &= \frac{p_m}{p_n B_n^m} A_m^n \end{aligned}$$

Mit Gleichung (9) wird daraus Gleichung (10 auf der nächsten Seite).

Würde keine induzierte Emission existieren, d.h. $B_m^n = 0$, so würde die -1 in Gleichung (10 auf der nächsten Seite) wegfallen.

Mit Gleichung (Kom-1 auf der vorherigen Seite) kann man auch das Verhältnis der Menge der »induziert« emittierten Photonen zur Menge der »spontan« emittierten Photonen bestimmen:

$$\frac{\text{induziert}}{\text{spontan}} = \frac{p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} B_m^n \rho}{p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} A_m^n} = \frac{B_m^n}{A_m^n} \rho \quad (\text{Kom-7})$$

Das Verhältnis ist also proportional der Strahlungsdichte ρ . Ist die Strahlungsdichte entsprechend dem Plankschen Gesetz Gleichung (10 auf der nächsten Seite) wird (ist z. B. in der Atmosphäre nur näherungsweise erfüllt, da keine isothermen Verhältnisse herrschen und die Intensität des Strahlungsfeldes selten der lokalen Temperatur entspricht.):

$$\frac{\text{induziert}}{\text{spontan}} = \frac{B_m^n}{A_m^n} \frac{\frac{A_m^n}{B_m^n}}{e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{Kom-8})$$

$$\rho = \frac{\frac{A_m^n}{B_m^n}}{e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1} \quad (10)$$

Es ist dies die Abhängigkeit der Strahlungsdichte von der Temperatur gemäß dem PLANCKSchen Gesetze. Aus dem WIENSchen Verschiebungsgesetze Gleichung (1 auf Seite 4) folgt hieraus sofort, daß

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \alpha \nu^3 \quad (11)$$

und

$$\varepsilon_m - \varepsilon_n = h\nu \quad (12)$$

sein muß, wobei α und h universelle Konstanten sind. Um den numerischen Wert der Konstante α zu ermitteln, müßte man eine exakte Theorie der elektrodynamischen und mechanischen Vorgänge haben; man bleibt hier vorläufig auf die Behandlung des RAYLEIGHschen Grenzfalles hoher Temperaturen angewiesen, für welchen die klassische Theorie in der Grenze gilt.

Gleichung (12) bildet bekanntlich die zweite Hauptregel in BOHRs Theorie der Spektre, von der man nach SOMMERFELDS und EPSTEINS Vervollständigung schon behaupten darf, daß sie zum gesicherten Bestande unserer Wissenschaft gehört. Sie enthält implizite auch das photochemische Äquivalenzgesetz, wie ich gezeigt habe.

§ 4. Methode zur Berechnung der Bewegung der Moleküle im Strahlungsfelde

Wir wenden uns nun zur Untersuchung der Bewegungen, welche unsere Moleküle unter dem Einflüsse der Strahlung ausführen. Wir bedienen uns dabei einer Methode, welche aus der Theorie der BROWNSchen Bewegung wohl bekannt ist und von mir schon mehrfach zur rechnerischen Untersuchung von Bewegungen im Strahlungsraume benutzt wurde. Zur Vereinfachung der Rechnung führen wir die letztere lediglich für den Fall durch, daß Bewegungen nur in einer Richtung, der X -Richtung des Koordinatensystems, vorkommen. Wir begnügen uns ferner damit, den Mittelwert der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung zu berechnen, verzichten also auf den Beweis dafür, daß diese Geschwindigkeiten v nach dem MAXWELLSchen Gesetz verteilt sind. Die Masse M des Moleküls sei hinreichend groß, daß höhere Potenzen von $\frac{v}{c}$ gegen niedrigere vernachlässigt werden; wir können dann auf das Molekül die gewöhnliche Mechanik anwenden. Wir können ferner ohne wirkliche Beschränkung der Allgemeinheit so rechnen, wie wenn die Zustände mit den Indizes m und n die einzigen wären, die das Molekül annehmen kann.

Der Impuls Mv eines Moleküls erfährt in der kurzen Zeit τ zweierlei Änderungen. Trotzdem die Strahlung nach allen Richtungen gleich beschaffen ist, wird das Molekül infolge seiner Bewegung eine von der Strahlung herrührende, der Bewegung entgegenwirkende Kraft erfahren. Diese sei gleich Rv , wobei R eine später zu berechnende Konstante bedeutet. Diese Kraft würde das Molekül zur Ruhe bringen, wenn nicht die Unregelmäßigkeit der Strahlungseinwirkungeri zur Folge hätte, daß in der Zeit τ auf das Molekül ein Impuls Δ wechselnden Vorzeichens und wechselnder Größe übertragen würde; dieser unsystematische Einfluß wird

entgegen dem vorher genannten eine gewisse Bewegung des Moleküls aufrecht erhalten. Am Ende der betrachteten kurzen Zeit τ wird der Impuls des Moleküls den Wert

$$Mv - Rv\tau + \Delta$$

besitzen. Da die Geschwindigkeitsverteilung zeitlich konstant bleiben soll, so muß die angegebene Größe ihrem mittleren absoluten Betrag nach ebenso groß sein wie die Größe Mv , die Mittelwerte der Quadrate beider Größen, erstreckt über eine lange Zeit oder über eine große Zahl Moleküle, müssen also einander gleich sein:

$$\overline{(Mv - Rv\tau + \Delta)^2} = \overline{(Mv)^2}$$

$$\overline{(Mv)^2 + (Rv\tau)^2 + \Delta^2 - 2MRv^2\tau - 2Rv\tau\Delta + 2Mv\Delta} = \overline{(Mv)^2}$$

$$\overline{(Mv)^2 + (Rv\tau)^2 + \Delta^2 - 2MRv^2\tau - 2Rv\tau\Delta + 2Mv\Delta} = \overline{(Mv)^2}$$

$$\overline{(Rv\tau)^2 + \Delta^2 - 2MRv^2\tau - 2Rv\tau\Delta + 2Mv\Delta} = 0$$

$$\overline{R^2v^2\tau^2 + \Delta^2 - 2MRv^2\tau - 2R\tau v\Delta + 2Mv\Delta} = 0$$

Für kleine τ ist der Term mit τ^2 zu vernachlässigen. Damit wird:

$$\overline{\Delta^2 - 2MRv^2\tau - 2R\tau v\Delta + 2Mv\Delta} = 0$$

$$\overline{\Delta^2 - 2MRv^2\tau - 2(R\tau - M)v\Delta} = 0$$

Da wir den systematischen Einfluß von v auf den Impuls des Moleküls besonders in Rechnung gezogen haben, werden wir den Mittelwert $\overline{v\Delta}$ zu vernachlässigen haben. Durch Entwickeln der linken Seite der Gleichung erhält man daher

$$\overline{\Delta^2 - 2MRv^2\tau - 2(R\tau - M)0} = 0$$

$$\overline{\Delta^2 - 2MRv^2\tau} = 0$$

$$\overline{\Delta^2} = 2RM\overline{v^2}\tau \quad \rightarrow \quad \frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2RM\overline{v^2} \quad (13)$$

Der Mittelwert $\overline{v^2}$, welchen die Strahlung von der Temperatur T bei unseren Molekülen durch ihre Wechselwirkung mit ihnen erzeugt, muß ebenso groß sein, wie derjenige Mittelwert $\overline{v^2}$, welcher dem Gasmolekül nach den Gasgesetzen bei der Temperatur T nach der kinetischen Gastheorie zukommt. Denn die Anwesenheit unserer Moleküle würde sonst das thermische Gleichgewicht zwischen Temperaturstrahlung und einem beliebigen Gase derselben Temperatur stören. Es muß also sein

$$\frac{\overline{Mv^2}}{2} = \frac{kT}{2} \quad \rightarrow \quad \overline{Mv^2} = kT \quad (14)$$

Anmerkung: In der Atmosphäre liegen keine isothermen Verhältnisse vor. Deswegen wird meistens die Intensität des Strahlungsfeldes so sein, daß die Besetzungsverteilung entsprechend der lokalen Gastemperatur gestört wird. Die Besetzungsverteilung nach der kinetischen Gastheorie (Gleichung (5) auf Seite 6)) wird durch die Zusammenstöße der Gasmoleküle untereinander erzwungen – wenn diese Verteilung durch ein Strahlungsfeld anderer Intensität gestört wird, liegt keine reine Boltzmann-Verteilung vor. Solange aber der Einfluß der Zusammenstöße auf die Besetzungsverteilung bestimmend ist, ist die Abweichung

von der Boltzmann-Verteilung gering und man spricht vom lokalen thermodynamischen Gleichgewicht – englisch *local thermodynamic equilibrium* (LTE). Wenn die Molekülzusammenstöße seltener werden (geringe Drücke bzw. große Höhen) werden die Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung größer und man kann nicht mehr vom LTE sprechen. Geinigt hat man sich darauf, daß über 60 km Höhe die Abweichungen als so groß betrachtet werden, daß ein LTE nicht mehr vorliegt.

Gleichung (13 auf der vorherigen Seite) geht also über in

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2RkT \quad (15)$$

Die Untersuchung wird nun wie folgt weiterzuführen sein. Bei gegebener Strahlung ($\rho(\nu)$) werden $\overline{\Delta^2}$ und R durch unsere Hypothesen über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekülen berechenbar sein. Setzt man die Resultate in Gleichung (15) ein, so muß diese Gleichung identisch erfüllt sein, wenn ρ in Funktion von ν und T ausgedrückt wird vermöge der PLANCKschen Gleichung (4 auf Seite 4).

§ 5. Berechnung von R

Ein Molekül der betrachteten Art sei längs der X -Achse des Koordinatensystems K mit der Geschwindigkeit v gleichförmig bewegt. Wir fragen nach dem im Mittel von der Strahlung auf das Molekül pro Zeiteinheit übertragenen Impuls. Um diesen berechnen zu können, müssen wir die Strahlung von einem Koordinatensystem K' aus beurteilen, welches relativ zum betrachteten Molekül ruht. Denn unsere Hypothesen über Emission und Absorption haben wir nur für ruhende Moleküle formuliert. Die Transformation auf das System K' ist in der Literatur mehrfach durchgeführt, besonders genau in MOSENGEILS Berliner Dissertation [7]. Ich will jedoch die einfachen Überlegungen der Vollständigkeit halber hier wiederholen.

Bezüglich K ist die Strahlung isotrop, d.h. die einem bestimmten infinitesimalen Körperwinkel $d\kappa$ (der volle Raumwinkel der Kugel ist bekanntlich 4π) bezüglich ihrer Strahlrichtung zugeordnete Strahlung vom Frequenzbereich $d\nu$ pro Volumeneinheit ist

$$\rho d\nu \frac{d\kappa}{4\pi} \quad (16)$$

wobei ρ nur von der Frequenz ν , nicht aber von der Richtung abhängig ist. Dieser hervorgehobenen Strahlung entspricht in bezug auf das Koordinatensystem K' eine hervorgehobene Strahlung, welche ebenfalls durch einen Frequenzbereich $d\nu'$ und durch einen gewissen Körperwinkel $d\kappa'$ charakterisiert ist. Die Volumendichte dieser hervorgehobenen Strahlung ist

$$\rho'(\nu', \varphi') d\nu' \frac{d\kappa'}{4\pi} \quad (17)$$

Hierdurch ist ρ' definiert. Es ist von der Richtung abhängig, welche letztere in geläufiger Weise durch den Winkel φ' mit der X' -Achse und dem Winkel ψ' der $Y' - Z'$ -Projektion mit der Y' -Achse definiert sei. Diesen Winkeln entsprechen die Winkel φ und ψ , welche in analoger Weise die Richtung von $d\kappa$ in bezug auf K festlegen.

Zunächst ist klar, daß zwischen Gleichung (16) und Gleichung (17) dasselbe Transformationsgesetz gelten muß wie für die Amplitudenquadrate A^2 und A'^2 einer ebenen Welle von entsprechender Richtung. Deshalb ist in der von uns gewünschten Näherung

$$\frac{\rho'(\nu', \varphi') d\nu' d\kappa'}{\rho(\nu) d\nu d\kappa} = 1 - 2 \frac{v}{c} \cos \varphi \quad (18)$$

oder

$$\rho'(\nu', \varphi') = \rho(\nu) \frac{d\nu}{d\nu'} \frac{d\kappa}{d\kappa'} \left(1 - 2\frac{v}{c} \cos \varphi\right) \quad (19)$$

Die Relativitätstheorie ergibt ferner die mit der gewünschten Näherung gültigen Formeln

$$\nu' = \nu \left(1 - \frac{v}{c} \cos \varphi\right) \quad \text{Doppler-Effekt} \quad (20)$$

$$\cos \varphi' = \cos \varphi - \frac{v}{c} + \frac{v}{c} \cos^2 \varphi = \cos \varphi - \frac{v}{c} (1 - \cos^2 \varphi) = \cos \varphi - \frac{v}{c} \sin^2 \varphi \quad (21)$$

$$\psi' = \psi \quad (22)$$

Aus Gleichung (20) folgt mit entsprechender Näherung

$$\nu = \frac{\nu'}{1 - \frac{v}{c} \cos \varphi'} = \nu' \left(1 + \frac{v}{c} \cos \varphi'\right)$$

Also ist, ebenfalls in der gewünschten Näherung,

$$\rho(\nu) = \rho \left(\nu' + \frac{v}{c} \nu' \cos \varphi'\right)$$

oder

$$\rho(\nu) = \rho(\nu') + \frac{\partial \rho(\nu')}{\partial \nu} \frac{v}{c} \nu' \cos \varphi' \quad (23)$$

Ferner ist gemäß Gleichung (20), Gleichung (21) und Gleichung (22)

$$\frac{d\nu}{d\nu'} = 1 + \frac{v}{c} \cos \varphi'$$

$$\frac{d\kappa}{d\kappa'} = \frac{\sin \varphi d\varphi d\psi}{\sin \varphi' d\varphi' d\psi'} = \frac{d(\cos \varphi)}{d(\cos \varphi')} = 1 - 2 \frac{v}{c} \cos \varphi'$$

Vermöge dieser beiden Relationen und Gleichung (23) geht Gleichung (19) über in

$$\rho'(\nu', \varphi') = \left[\rho(\nu)_{\nu} + \frac{v}{c} \nu' \cos \varphi' \left(\frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right)_{\nu} \right] \left(1 - 3\frac{v}{c} \cos \varphi'\right) \quad (24)$$

Mit Hilfe von Gleichung (24) und unserer Hypothese über die Ausstrahlung und Einstrahlung des Moleküls können wir leicht den pro Zeiteinheit im Mittel auf das Molekül übertragenen Impuls berechnen. Bevor wir dies tun, müssen wir aber noch etwas sagen zur Rechtfertigung des eingeschlagenen Weges. Man kann einwenden, daß die Gleichung (18 auf der vorherigen Seite), Gleichung (20), Gleichung (21) auf die mit der Quantentheorie nicht vereinbare MAXWELLSche Theorie des elektromagnetischen Feldes gegründet seien. Dieser Einwand trifft jedoch mehr die Form als das Wesen der Sache. Denn wie die Theorie der elektromagnetischen Vorgänge sich auch gestalten mag, so wird doch jedenfalls das DOPPLERSche Prinzip und das Gesetz der Aberration erhalten bleiben, damit also auch die Gleichung (20) und Gleichung (21). Ferner geht die Gültigkeit der energetischen Beziehung Gleichung (18 auf der vorherigen Seite) sicher über die der Undulationstheorie hinaus; dies Transformationsgesetz gilt nach der Relativitätstheorie z. B. auch für die Energiedichte einer mit (Quasi-) Lichtgeschwindigkeit bewegten Masse von unendlich kleiner Ruhedichte. Die

Gleichung (24 auf der vorherigen Seite) kann daher für jede Theorie der Strahlung Gültigkeit beanspruchen.

Die zum räumlichen Winkel $d\kappa'$ gehörige Strahlung würde gemäß Gleichung (7 auf Seite 7) pro Sekunde zu

$$B_n^m \rho'(\nu', \varphi') \frac{d\kappa'}{4\pi}$$

Elementarprozessen der Einstrahlung von Typus $Z_n \rightarrow Z_m$ Veranlassung geben, wenn das Molekül nach jedem solchen Elementarprozeß sofort wieder in den Zustand Z_n zurückgebracht würde. In Wirklichkeit ist aber die Zeit des Verweilens im Zustande Z_n pro Sekunde gemäß Gleichung (5 auf Seite 6) gleich

$$\frac{1}{S} p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}$$

wobei zur Abkürzung

$$S = p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} + p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} \quad (25)$$

gesetzt ist. Die Zahl dieser Prozesse pro Sekunde beträgt also in Wahrheit

$$\frac{1}{S} p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} B_n^m \rho'(\nu', \varphi') \frac{d\kappa'}{4\pi}$$

Bei jedem derartigen Elementarprozeß wird in Richtung der positiven X' -Achse der Impuls

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c} \cos \varphi'$$

auf das Atom übertragen. Auf analogem Wege fanden wir, gestützt auf Gleichung (7 auf Seite 7), daß die entsprechende Zahl der Elementarprozesse der Einstrahlung vom Typus $Z_m \rightarrow Z_n$ pro Sekunde

$$\frac{1}{S} p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} B_m^n \rho'(\nu', \varphi') \frac{d\kappa'}{4\pi}$$

ist, und es wird bei jedem solchen Elementarprozeß der Impuls

$$- \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c} \cos \varphi'$$

auf das Molekül übertragen. Der im ganzen pro Zeiteinheit durch Einstrahlung pro Zeiteinheit auf das Molekül übertragene Impuls ist daher mit Rücksicht auf Gleichung (9 auf Seite 9) und Gleichung (12 auf Seite 10)

$$\frac{h\nu'}{cS} p_n B_n^m \left(e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} - e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} \right) \int \rho'(\nu', \varphi') \cos \varphi \frac{d\kappa'}{4\pi}$$

wobei die Integration über alle räumlichen Elementarwinkel zu erstrecken ist. Durch Ausführung der letzteren ergibt sich vermöge Gleichung (24 auf der vorherigen Seite) der Wert

$$- \frac{h\nu'}{c^2 S} \left(\rho - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) p_n B_n^m \left(e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} - e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} \right) v$$

Dabei ist die wirksame Frequenz wieder mit ν (statt ν') bezeichnet.

Dieser Ausdruck stellt aber den ganzen pro Zeiteinheit im Mittel auf ein mit der Geschwindigkeit v bewegtes Molekül übertragenen Impuls dar. Denn es ist klar, daß die ohne

Einwirkung der Strahlung stattfindenden Elementarprozesse der Ausstrahlung, vom System K' aus betrachtet, keine Vorzugsrichtung besitzen, also im Mittel auch keinen Impuls auf das Molekül übertragen können. Wir erhalten daher als Endergebnis unserer Betrachtung:

$$R = \frac{h\nu}{c^2 S} \left(\rho - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) p_n B_n^m e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \quad (26)$$

§ 6. Berechnung von $\overline{\Delta^2}$

Viel einfacher ist es, die Wirkung der Unregelmäßigkeit der Elementarprozesse auf das mechanische Verhalten des Moleküls zu berechnen. Denn man kann dieser Rechnung ein ruhendes Molekül zugrunde legen bei dem Grade der Näherung, mit dem wir uns von Anfang an begnügt haben.

Es verursache irgendein Ereignis, daß auf ein Molekül ein Impuls λ in der X -Richtung übertragen werde. Dieser Impuls sei in verschiedenen Fällen von verschiedenen Vorzeichen und verschiedener Größe. Es gelte jedoch für λ ein solches statistisches Gesetz, daß der Mittelwert λ verschwindet. Seien nun $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ die Impulswerte, welche mehrere voneinander unabhängig wirkende Ursachen auf das Molekül in der X -Richtung übertragen, so daß der im ganzen übertragene Impuls Δ gegeben sei durch

$$\Delta = \sum \lambda_v$$

Dann ist, wenn für die einzelnen λ_v die Mittelwerte $\overline{\lambda_v}$ verschwinden:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{(\sum \lambda_v)^2} = \overline{(\sum \lambda_v)(\sum \lambda_u)} = \overline{\sum \sum \lambda_v \lambda_u} = \overline{\sum \lambda_v^2} \quad (27)$$

Sind die Mittelwerte $\overline{\lambda_v^2}$ der einzelnen Impulse einander gleich ($= \overline{\lambda^2}$), und ist l die gesamte Zahl der die Impulse liefernden Ereignisse, so gilt die Beziehung

$$\overline{\Delta^2} = l \overline{\lambda^2} \quad (28)$$

Nach unseren Hypothesen wird nun bei jedem Prozeß der Einstrahlung und der Ausstrahlung auf das Molekül der Impuls

$$\lambda = \frac{h\nu}{c} \cos \varphi$$

übertragen. Dabei bedeutet φ den Winkel zwischen der X -Achse und einer nach den Gesetzen des Zufalls gewählten Richtung. Daher ergibt sich

Jede Raumrichtung (beschrieben durch die Winkel φ und ψ) ist gleich wahrscheinlich, der volle Raumwinkel ergibt sich also zu (mit der Variablensubstitution $x = \cos \varphi$)

$$\Omega_{\text{voll}} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \varphi d\psi d\varphi = 2\pi \int_0^\pi \sin \varphi d\varphi = 2\pi \int_{-1}^{+1} dx = 2\pi [x]_{-1}^{+1} = 2\pi [1 + 1] = 4\pi$$

Wenn jetzt die Richtungen mit $\cos^2 \varphi$ bewertet werden wird

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{bewertet}} &= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi \sin \varphi d\psi d\varphi = 2\pi \int_0^\pi \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi \\ &= 2\pi \int_{-1}^{+1} x^2 dx = 2\pi \left[\frac{x^3}{3} \right]_{-1}^{+1} = 2\pi \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{3} \right] = 4\pi \frac{1}{3} \end{aligned}$$

$$\overline{\lambda^2} = \frac{\Omega_{\text{bewertet}}}{\Omega_{\text{voll}}} = \frac{1}{3} \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 \quad (29)$$

Da wir annehmen, daß alle stattfindenden Elementarvorgänge als voneinander unabhängige Ereignisse aufzufassen sind, so dürfen wir Gleichung (28 auf der vorherigen Seite) anwenden. l ist dann die Zahl der im ganzen in der Zeit τ stattfindenden Elementarvorgänge. Diese ist doppelt so groß als die Zahl der Einstrahlungsvorgänge $Z_n \rightarrow Z_m$ in der Zeit τ . Es ist also Gleichung (7 auf Seite 7) und Gleichung (25 auf Seite 14)

$$l = 2 \frac{1}{S} p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} dW = 2 \frac{1}{S} p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} B_n^m \rho \tau = \frac{2}{S} p_n B_n^m e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \rho \tau \quad (30)$$

Es ergibt sich aus Gleichung (29), Gleichung (30) und Gleichung (27 auf der vorherigen Seite)

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{2}{3S} \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 p_n B_n^m e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} \rho \quad (31)$$

§ 7. Ergebnis

Um nun zu zeigen, daß die nach unseren Grundhypothesen von der Strahlung auf die Moleküle ausgeübten Impulse das thermodynamische Gleichgewicht niemals stören, brauchen wir nur die in Gleichung (31) und Gleichung (26 auf der vorherigen Seite) für $\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau}$ und R berechneten Werte einzusetzen, nachdem in Gleichung (26 auf der vorherigen Seite) die Größe

$$\left(\rho - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)$$

gemäß Gleichung (4 auf Seite 4) durch $\frac{\rho h\nu}{3kT}$ ersetzt ist. Es zeigt sich dann sofort, daß unsere Fundamental-Gleichung (15 auf Seite 12) identisch erfüllt ist.

Die nunmehr beendeten Überlegungen liefern eine starke Stütze für die in § 2 auf Seite 6 angegebenen Hypothesen über die Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung durch Prozesse der Absorption und Emission, bzw. durch Einstrahlung und Ausstrahlung. Zu diesen Hypothesen wurde ich durch das Bestreben geführt, in möglichst einfacher Weise ein quantentheoretisches Verhalten der Moleküle zu postulieren, das dem eines PLANCKschen Resonators der klassischen Theorie analog sei. Es ergab sich zwanglos aus der allgemeinen Quantenannahme für die Materie die zweite BOHRsche Regel (Gleichung (12 auf Seite 10)), sowie die PLANCKsche Strahlungsformel.

Am wichtigsten erscheint mir aber das Ergebnis bezüglich der bei Einstrahlung und Ausstrahlung auf das Molekül übertragenen Impulse. Wenn eine unserer Annahmen über letztere abgeändert würde, so würde eine Verletzung der Gleichung (15 auf Seite 12) die Folge sein; es erscheint kaum möglich, anders als auf Grund unserer Annahmen mit dieser durch die Wärmetheorie geforderten Beziehung im Einklang zu bleiben. Wir können daher folgendes als ziemlich sicher erwiesen betrachten.

Bewirkt ein Strahlenbündel, daß ein von ihm getroffenes Molekül die Energiemenge $h\nu$ in Form von Strahlung durch einen Elementarprozeß aufnimmt oder abgibt (Einstrahlung), so wird stets der Impuls $\frac{h\nu}{c}$ auf das Molekül übertragen, und zwar bei Energieaufnahme in der Fortpflanzungsrichtung des Bündels, bei Energieabgabe in der entgegengesetzten Richtung.

Befindet sich das Molekül unter der Wirkung mehrerer gerichteter Strahlenbündel, so ist immer nur eines derselben an einem Elementarvorgang der Einstrahlung beteiligt; dieses Bündel allein bestimmt dann die Richtung des auf das Molekül übertragenen Impulses.

Erleidet das Molekül ohne äußere Anregung einen Energieverlust von der Größe $h\nu$, indem es diese Energie in Form von Strahlung abgibt (Ausstrahlung), so ist auch dieser Prozeß ein *gerichteter*. Ausstrahlung in Kugelwellen gibt es nicht. Das Molekül erleidet in einer beim jetzigen Stande der Theorie nur durch den „Zufall“ bestimmten Richtung bei dem Elementarprozeß der Ausstrahlung einen Rückstoß von der Größe $\frac{h\nu}{c}$.

Diese durch die Gleichung (15 auf Seite 12) geforderten Eigenschaften der Elementarprozesse lassen die Aufstellung einer eigentlich quantenhaften Theorie der Strahlung fast unvermeidlich erscheinen. Die Schwäche der Theorie liegt einerseits darin, daß sie uns dem Anschluß an die Undulationstheorie nicht näher bringt, andererseits darin, daß sie Zeit und Richtung der Elementarprozesse dem „Zufall“ überläßt; trotzdem lege ich das volle Vertrauen in die Zuverlässigkeit des eingeschlagenen Weges.

Noch eine allgemeine Bemerkung soll hier Platz finden. Fast alle Theorien der Temperaturstrahlung beruhen auf der Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Molekülen. Aber im allgemeinen begnügt man sich mit der Betrachtung des *Energie*-Austausches, ohne den *Impuls*-Austausch zu berücksichtigen. Man fühlt sich dazu leicht berechtigt, weil die Kleinheit der durch die Strahlung übertragenen Impulse es mit sich bringt, daß letztere gegenüber anderen bewegungserzeugenden Ursachen in der Wirklichkeit fast stets zurücktreten. Aber für die *theoretische* Betrachtung sind jene kleinen Wirkungen neben den ins Auge fallenden der *Energie*-Übertragung durch Strahlung als durchaus gleichwertig anzusehen, indem Energie und Impulse aufs engste miteinander verknüpft sind; es kann deshalb eine Theorie erst dann als berechtigt angesehen werden, wenn gezeigt ist, daß die nach ihr von der Strahlung auf die Materie übertragenen Impulse zu solchen Bewegungen führen, wie sie die Wärmetheorie verlangt.

(Eingegangen 3. März 1917.)

Literatur

- [1] A. EINSTEIN: Strahlungs-Emission und -Absorption nach der Quantentheorie. In: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin* 18? 13/14 (1916), S. 318 – 323
- [2] EBEL, Jochen: *kommentierte Übersetzung von [5]*. Internet. <http://www.ing-buero-ebel.de/Treib/Hauptseite.pdf>. Version: 2007
- [3] EINSTEIN, A.: Zur Quantentheorie der Strahlung. In: *Physik.Zeitschr.* 18 (1917), S. 121 – 128
- [4] GAMACHE, Robert R. ; ROTHMAN, Laurence S.: EXTENSION OF THE HITRAN DATABASE TO NON-LTE APPLICATIONS. In: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 48 (1992), Nr. 5/6, S. 519 – 525
- [5] GERLICH, Gerhard ; TSCHUSCHNER, Ralf D.: *Falsification Of The Atmospheric CO2 Greenhouse Effects Within The Frame Of Physics*. Internet. http://www.arxiv.org/PS_cache/arxiv/pdf/0707/0707.1161v2.pdf. Version: 2007
- [6] *Kapitel* Zur Quantentheorie der Strahlung. In: HAAR, D.ter: *Quantentheorie - Einführung und Originaltexte*. Akademie-Verlag, 1970 (WTB Texte), S. 209 – 228

- [7] K. VON MOSENGEIL: Theorie der stationären Strahlung in einem gleichförmig bewegten Hohlraum. In: *Ann. Phys.* 22 (1907), S. 867 – 906
- [8] PLANCK, M.: Über eine Verbesserung der Wienschen Spektralgleichung. In: *Verh. Dtsch. phys. Ges.* 2 (1900), Nr. 5/6, S. 519 – 525
- [9] ROTHMAN, L. S. u. a.: The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 60 (1998), S. 665 – 710. – <http://cfa-www.harvard.edu/hitran/Download/HITRAN96.pdf>
- [10] *Das Korrespondenzprinzip*. Wikipedia. [http://de.wikipedia.org/wiki/Korrespondenzprinzip#Relativit.C3.A4tstheorie.2C_Quantenphysik_und_Quantengravitation](http://de.wikipedia.org/wiki/Korrespondenzprinzip#Relativit%C3%A4tstheorie.2C_Quantenphysik_und_Quantengravitation). Version: 2008
- [11] *Kapitel Zur Quantentheorie der Strahlung*. In: . . . : *Collected Papers of Albert Einstein - Volume 6*. Princeton : Princeton University Press, 2006