

### 3. Zur Theorie der Strahlungserscheinungen<sup>1)</sup>; von A. Joffé.

#### Erster Teil.

#### Entropie der Strahlung.

Die Strahlungstheorie, wie sie hauptsächlich durch W. Wien und M. Planck entwickelt worden ist, ist eine Theorie der „schwarzen Strahlung“. Wie wesentlich dies Problem auch ist, so berührt es doch nur eine Seite der Strahlungserscheinungen. Für die in den letzten Jahren so stark ausgedehnte experimentelle Forschung der „eigentlichen Lichtwirkungen“ (Photoelektrizität, Photochemie, Fluoreszenz, Lichtionisation) erwies sich diese Theorie recht unfruchtbar.

A. Einstein ist es gelungen, viele empirische Gesetzmäßigkeiten in den erwähnten Erscheinungen durch die Anwendung und Erweiterung der Energiequantenhypothese theoretisch zu erklären. Eine quantitative Durchführung der Theorie liegt aber noch nicht vor.

Betrachten wir die verschiedenen Lichtwirkungen, so sehen wir zunächst, daß sie nicht ohne weiteres in den Rahmen der thermodynamischen Theorie passen. Man würde nämlich erwarten, daß die Wirksamkeit des Lichtes durch seine schwarze Temperatur (eine Funktion der Schwingungszahl und Energiedichte) bestimmt wird. Statt dessen kann man, abgesehen von dem speziellen Mechanismus, folgenden allgemeinen Zug an den spezifischen Lichtwirkungen feststellen: 1. *Die Wirksamkeit des Lichtes wächst mit der Schwingungszahl  $\nu$  unabhängig von der Energiedichte*; 2. *Die Wirkung hängt für bestimmtes  $\nu$  nur von der Gesamtmenge des absorbierten Lichtes ab.*

---

1) Vorgetragen in der Russischen Physikalischen Gesellschaft am 27. September 1910.

Allerdings hat die Strahlungsquelle immer eine höhere Temperatur als die untersuchte Substanz. Im Spektrum der Strahlungsquelle, wo alle Farben annähernd die gleiche Temperatur besitzen, erweist sich aber meist das violette Ende wirksam; die Absorption der betreffenden Farbe ist dabei eine notwendige Bedingung. Die Grenze zwischen wirksamem und unwirksamem Licht hängt nicht von der Temperatur der Strahlungsquelle ab oder von der schwarzen Temperatur des Strahlenbündels; das wirksame Licht kann, ohne unwirksam zu werden, auf dem Wege mehrfach geschwächt werden. Für die photoelektrischen Erscheinungen und die Lichtionisation gilt dies ausnahmslos; für photochemische Reaktionen scheint es, wenigstens für eine Verschiebung des vollständigen Gleichgewichtes durch Licht, richtig zu sein. Bei der Phosphoreszenz kommt diese Tendenz auf die Stokessche Regel hinaus, die zwar die Mehrzahl der untersuchten Stoffe umfaßt, oft aber sicher nicht erfüllt ist. Im folgenden wird versucht, durch eine etwas andere Formulierung diese Ausnahmen für die Regel unschädlich zu machen.

Auch wenn die allgemeine Tendenz der Lichterscheinungen richtig charakterisiert wurde, könnte sie durch einen speziellen *Mechanismus* erklärt werden. Man würde z. B. an die ultravioletten Eigenschwingungen denken oder eine spezielle Art der innermolekularen Kräfte voraussetzen können.

Man kann aber auch die formulierten Gesetzmäßigkeiten als den Ausdruck einer allgemeinen Eigenschaft der *Strahlung* ansehen. Im folgenden will ich versuchen, die Konsequenzen aus dieser letzteren Annahme zu ziehen, ohne zunächst zu der spezielleren atomistischen Hypothese zu greifen.

#### § 1. Reversible Kreisprozesse mit monochromatischer Strahlung.

Da wir also die Schwingungszahl  $\nu$  (oder eine Funktion von  $\nu$ ) als einen Intensitätsparameter der Strahlungsenergie anzusehen haben, wollen wir die Arbeitsfähigkeit einer gleichmäßig zerstreuten Strahlung in Abhängigkeit von  $\nu$  berechnen. Damit  $\nu$  eine klare Bedeutung bekommt, wollen wir eine annähernd monochromatische zerstreute Strahlung betrachten, die in einen Raum mit weißen Wänden eingeschlossen ist. In Analogie mit dem Carnotschen Kreis-

prozesse führen wir mit der Strahlung einen Kreisprozeß aus, der aus zwei „Isochromen“ und zwei „Adiabaten“ besteht. Die „Isochromen“ führen wir mit Hilfe von zwei Reservoiren aus, die mit Strahlung von den Schwingungszahlen  $\nu_1$  bis  $\nu_1 + \Delta\nu_1$  und  $\nu_2$  bis  $\nu_2 + \Delta\nu_2$  erfüllt sind. Von den Reservoiren setzen wir voraus, daß durch Verbrauch der Strahlungsenergie ihre Energiedichte und Schwingungszahl nur unendlich wenig geändert werden. (Sie müssen in demselben Sinne unendlich groß sein, wie die Wärmereservoire des Carnotschen Kreisprozesses.) Die „Isochrome“ kommt bei dieser Annahme auf eine Adiabate mit einem angehängten unendlichen Volumen hinaus. Geben wir die Möglichkeit einer Membran zu, die nur ein bestimmtes Farbenintervall durchläßt, alle anderen aber reflektiert — und eine solche Annahme scheint vorläufig zu keinen Widersprüchen zu führen — so können wir die Isochromen auch auf eine andere Weise realisieren: Wir benutzen nämlich zwei Körper von solchen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ , daß die Schwingungszahlen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  die nötigen Energiedichten  $u_1$  und  $u_2$  bekommen, und trennen die Körper von der Strahlung durch entsprechende Membranen.<sup>1)</sup>

1) Es muß hier noch ein Einwand gegen die Reversibilität der betrachteten Prozesse besprochen werden, den Hr. M. Planck mir brieflich mitteilte: Bei der adiabatischen Kompression einer zerstreuten Strahlung wird sie nicht mehr monochromatisch bleiben, sondern auf das ganze endliche Intervall von  $\nu_1$  bis  $\nu_2$  verbreitet. In der Tat werden bei einer endlichen Kompression mit endlicher Geschwindigkeit solche Strahlen vorkommen, die auf die bewegliche Wand *immer* streifend auffallen und ihre Schwingungszahl gar nicht ändern; andererseits kommen auch solche Strahlen vor, die fortwährend senkrecht auffallen und so die maximale Farbenänderung erfahren; dazwischen kommen alle Zwischenstufen vor. Das Farbenintervall  $\nu_1$  bis  $\nu_1 + \Delta\nu_1$  wird in ein endliches Intervall zersplittet. Tragen wir für die komprimierte Strahlung  $\nu$  als Abszisse und  $U_\nu$  als Ordinate auf, so erhalten wir eine Kurve, die uns angibt, wie oft bestimmte Strahlengänge vorkommen. Nehmen wir die Wände vollkommen weiß an, so wird nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung eine Zersplitterungskurve erhalten, deren Maximum um so schärfer ist, je öfter die bewegliche Wand von der zurückgeworfenen Strahlung wieder getroffen wird. Geben wir zu dem Grenzfall unendlich langsamer Kompression über, so zieht sich die Kurve ganz auf das unendlich enge Gebiet zusammen, das durch das W. Wiensche Verschiebungsgesetz bestimmt wird.

Würden wir einen absolut spiegelnden Raum voraussetzen, so ver-

Die zugeführte Strahlungsenergie  $dL$  setzen wir

$$dL = dU + p dV,$$

$$U = u \cdot V = 3p \cdot V,$$

wo  $U$  die Energie,  $p$  den Druck und  $V$  das von der Strahlung eingenommene Volumen bedeutet.

Für die auf der Isochrome 1—2 zugeführte Energie bekommen wir, indem wir

$$v = v_1 = \text{Const.}, \quad p = p_1 = \text{Const.}$$

setzen:

$$L_1 = 4p_1(V_2 - V_1).$$

Auf der Isochrome 3—4 wird die Energie

$$-L_{II} = 4p_3(V_3 - V_4)$$

abgeführt.

Für die beiden Adiabaten haben wir die Gleichungen:

$$dL = 0, \quad p \cdot V^{1/3} = \text{Const.}, \quad v \cdot V^{1/3} = \text{Const.}$$

Daraus folgt

$$\frac{L_1}{-L_{II}} = \frac{v_1}{v_2},$$

oder

$$\frac{L_1}{v_1} + \frac{L_2}{v_2} = 0.$$

Gehen wir jetzt zu einem beliebigen reversiblen Kreisprozeß über, so können wir ihn durch elementare Zyklen der betrachteten Art ersetzen. Die zugeführten Strahlungsmengen unterscheiden sich von den wirklichen um kleine Größen zweiter Ordnung. Es gilt also für einen beliebigen reversiblen Kreisprozeß:

$$\int_1^1 \frac{dL}{v} = 0.$$

---

schwindet zwar die Zersplitterung nicht, doch werden die verschiedenfarbigen Strahlen ihre Richtung immer behalten und bei der unendlich langsamen Dilatation die genau entgegengesetzte Farbenänderung erfahren und am Ende wieder monochromatisch werden.

Somit wird man wohl den Grenzfall der *unendlich langsamen Kompression* nicht nur für schwarze, sondern auch für *jede beliebig zusammengesetzte Strahlung* (z. B. auch monochromatische) für *vollkommen reversibel* ansehen dürfen.

Setzen wir

$$\frac{dL}{\nu} = dW,$$

$$dL = \nu dW,$$

so ist für die betrachteten Prozesse  $W$  eine Zustandsfunktion der Strahlung, deren Änderung durch

$$W_2 - W_1 = \int_1^2 \frac{dL}{\nu}$$

gebildet, auf einem beliebigen reversiblen Wege gegeben ist.

§ 2. Eine Verallgemeinerung der Funktion  $W$  auf beliebig zusammengesetzte Strahlung.

Um den Zusammenhang der Größe  $W$  mit der Entropie herzustellen, hätten wir einen reversiblen Übergang von Wärme in Strahlung zu betrachten, z. B. die Emission eines schwarzen Körpers. Dabei stoßen wir aber auf die Schwierigkeit, daß  $\nu$  nur für monochromatisches Licht definiert worden ist.

Eine naheliegende Verallgemeinerung der Größe  $W$  kann durch Einführung eines Mittelwertes  $\bar{\nu}$  für die zusammengesetzte Strahlung erreicht werden. Die Bildung des Mittelwertes ist vorläufig nur an eine Bedingung geknüpft: Die Gleichung der Adiabate  $\bar{\nu} V^{1/3} = \text{Const.}$  muß ihre Form unverändert beibehalten, dann bleibt das Resultat des § 1 auch für die verallgemeinerte Definition von  $W$

$$dW = \frac{dL}{\bar{\nu}}$$

bestehen.

Für die Definition von  $\bar{\nu}$  können wir z. B. einen der folgenden Ansätze benutzen (ihre physikalische Begründung wird weiter unten gegeben).

$$(1) \quad \bar{\nu} = \frac{\int_0^{\infty} u_{\nu} d\nu}{\int_0^{\infty} \frac{u_{\nu}}{\nu} d\nu},$$

$$(2) \quad \log \bar{\nu} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{u_{\nu}}{\nu} \log \nu \, d\nu}{\int_0^{\infty} \frac{u_{\nu}}{\nu} \, d\nu},$$

$$(3) \quad \bar{\nu} = \frac{\int_0^{\infty} u_{\nu} \nu \, d\nu}{\int_0^{\infty} u_{\nu} \, d\nu}.$$

Daß diese Definitionen in der Tat der gestellten Bedingung genügen, ersieht man, wenn man eine adiabatische Kompression betrachtet und für (1) und (3)  $\bar{\nu}_1/\bar{\nu}_2$ , für die Definition (2)  $\log \nu_1 - \log \nu_2$  bildet. Setzt man für die einzelnen Farben

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{V_2^{1/3}}{V_1^{1/3}}, \quad \frac{u_1}{u_2} = \frac{V_2^{4/3}}{V_1^{4/3}},$$

so folgt es auch für  $\bar{\nu}$ .

Ohne aber eine bestimmte Definition von  $\bar{\nu}$  zu benutzen, und ohne die wirkliche Energieverteilung der schwarzen Strahlung zu kennen, sehen wir, daß für die schwarze Strahlung

$$\bar{\nu} = a T$$

ist, sobald die Definition von  $\bar{\nu}$  so getroffen ist, daß bei adiabatischer Kompression

$$\bar{\nu} V^{1/3} = \text{Const.}$$

ist, denn für die schwarze Strahlung haben wir bekanntlich

$$T^3 V = \text{Const.}$$

Daraus folgt aber auch

$$dW = \frac{dL}{\bar{\nu}} = \frac{dQ}{a T} = \frac{1}{a} dS.$$

Für die schwarze Emission ist die emittierte  $W$ -Größe dem Entropieverlust proportional. Der Zahlenfaktor  $a$  hängt von der Art der Mittelbildung für  $\bar{\nu}$  und der Energieverteilung im Spektrum der schwarzen Strahlung ab.

Wählen wir die Definition (1) und die Plancksche Energieverteilung, so folgt

$$\alpha = 5,8 \cdot 10^{10}.$$

Die Definition (3) gibt

$$\alpha = 6,0 \cdot 10^{10}.$$

### § 3. Das Verhalten der Funktion $W$ bei irreversiblen Prozessen.

Die dargelegte Auffassung von der Bedeutung der Schwingungszahl als eines Intensitätsparameters der Strahlung könnte in Form eines „Stokesschen“ Postulates ausgesprochen werden: „Die Strahlung kann nicht ohne Kompensation von kleinerem  $\bar{\nu}$  zu größerem  $\bar{\nu}$  übergehen.“  $\bar{\nu}$  spielt dabei die Rolle der Temperatur; die Bedeutung der Strahlungsentropie hätte dann die Größe  $W$ . Wenn wir auch nicht das ausnahmslose Wachstum von  $W$  bei irreversiblen Strahlungsvorgängen nachweisen können, so läßt sich das in einigen typischen Fällen leicht übersehen; andererseits scheint kein Fall bekannt zu sein, bei dem  $W$  in einem von Ausstrahlung isolierten System abnehmen würde. Um die Berechtigung dieser Auffassung zu begründen, wollen wir einige irreversiblen Erscheinungen betrachten.

#### 1. Ausbreitung der Strahlung ohne Arbeitsleistung.

Zur Ausrechnung von  $W$  bei diesem irreversiblen Vorgang ersetzen wir ihn durch einen reversiblen, der den gleichen Anfangs- und Endzustand hat. Wir setzen unsere Strahlung in Verbindung mit Strahlungsreservoirien von demselben  $\bar{\nu}$ , aber veränderlicher Energiedichte und zwar so, daß die Gesamtenergie der Strahlung während des ganzen Prozesses konstant bleibt. Wir erhalten dann:

$$W_2 - W_1 = \int_1^2 \frac{dL}{\bar{\nu}} = \frac{1}{\bar{\nu}} \int_1^2 dL = \frac{1}{\bar{\nu}} \int_1^2 p dV = \frac{U}{3\bar{\nu}} \log \frac{V_2}{V_1},$$

also  $W_2 > W_1$ .

Als einen Spezialfall kann man die Zerstreuung eines gerichteten Strahlenbündels ansehen, da ein solches Bündel auf reversiblen adiabatischen Wege in ein kleineres Volumen zusammengedrängt werden kann. In der Ausbreitung einer

Strahlung ohne Arbeitsleistung ist ja auch nur die letzte Phase — die Zerstreuung in dem neuen Volumen irreversibel und mit einer Vergrößerung von  $W$  verknüpft.

## 2. Vermischung verschiedener Farben.

Dieser Vorgang könnte reversibel geleitet werden, wenn die Annahme von der Möglichkeit halbdurchlässiger Membranen richtig wäre. Dann wäre eine Vermischung in demselben Volumen reversibel ohne Arbeitsleistung möglich. Die Rechnung wäre dann der Diffusion idealer Gase vollkommen analog. Eine Annahme, die im zweiten Teil eingeführt wird, würde schon für die Vermischung in demselben Volumen ein Wachstum von  $W$  ergeben. Jedenfalls steigt also  $W$  bei der Vermischung in einem Raume, der alle einzelnen Strahlungen umfaßt.

## 3. Farbenänderung.

Eine irreversible Farbenänderung tritt bei den Vorgängen der Phosphoreszenz und Fluoreszenz ein. Wenn die Energie nicht aus dem innermolekularen Vorrat stammt, sondern aus der einfallenden Strahlung, so darf niemals die Summe der Wärmeentropie und der mit  $\alpha$  multiplizierten  $W$ -Größe abnehmen.

In den meisten Fällen, die der Stokesschen Regel genügen, ist diese Forderung sicher erfüllt: Die erregende Strahlung von großem  $\bar{\nu}$  geht zum Teil in das kleinere  $\bar{\nu}$  des Phosphoreszenzlichtes, zum anderen Teil in noch kleineres  $\bar{\nu} = \alpha T$  der Wärme über. Es kann dabei eventuell auch mechanische Energie zur Aussendung von Elektronen frei verfügbar bleiben.

Die Fälle dynamischen Gleichgewichtes des Phosphoreszenzlichtes und einer ultraroten Einstrahlung sind noch nicht genügend untersucht, um zu quantitativen Schlüssen über  $W$  verwendet zu werden.

Die Ausnahmen von der Stokesschen Regel kann man in zwei Gruppen trennen: 1. Scheinbare, bei denen zwar im Fluoreszenzlicht größere  $\nu$  als die erregenden vorkommen, das mittlere  $\bar{\nu}$  aber kleiner als das  $\bar{\nu}$  des erregenden Lichtes ist. 2. Wesentliche, bei denen auch das  $\bar{\nu}$  des Fluoreszenzlichtes größer ist. Solche Fälle sind aber gerade durch besonders starke Absorption des einfallenden Lichtes ausgezeichnet. Die



quantitativen Verhältnisse liegen hier so, daß die Abnahme von  $W$  beim Übergang zu größeren  $\bar{\nu}$ , durch das Wachstum bei der Absorption durch einen verhältnismäßig kalten Körper mit Sicherheit überkompensiert wird.

#### 4. Verwandlung der strahlenden Energie in elektrische.

Wenn wir annehmen, daß das Licht keine auslösende Rolle bei dem photoelektrischen Effekt spielt, müssen wir fordern: 1. daß ein Teil des Lichtes absorbiert wird, 2. daß die Schwingungszahl  $\bar{\nu}_e$  des erregenden Lichtes größer sei, als des  $\bar{\nu}_a$  der emittierten Wärme- oder Lumineszenzstrahlung und 3. daß die in elektrischer Form aufgespeicherte Energie nicht über einen bestimmten Bruchteil der einfallenden Energie geht, der mit der Schwingungszahl  $\bar{\nu}_e$  in bestimmter Weise wächst. Soweit experimentelles Material vorhanden ist, scheinen diese Forderungen immer erfüllt zu sein.

#### 5. Photochemische Erscheinungen.

In diesem Gebiete sind schon mit Sicherheit Fälle festgestellt worden, bei denen das Licht nicht auslösend wirkt, sondern das vollständige thermodynamische Gleichgewicht verschiebt. Hier müssen folglich die Forderungen 2. und 3. des vorher besprochenen Falles erfüllt sein, was auch durch die hohen Schwingungszahlen des wirksamen Lichtes verbürgt ist. Auch hier reichen die experimentellen Daten nicht aus, eine quantitative Prüfung der Frage durchzuführen. Diesbezügliche Messungen sind jetzt im Gange.

In all diesen Fällen, die die Strahlung recht vielseitig charakterisieren, scheint die Irreversibilität mit einem Wachstum von  $W$  verknüpft zu sein. Eine direkte Ausnahme ist nicht nachweisbar.

#### § 4. Die Funktion $W$ und die Entropie der Strahlung.

Die Funktion  $W$  hat somit folgende Eigenschaften:

1.  $W$  ist eine Zustandsfunktion der Strahlung, deren Änderung für reversible Prozesse durch

$$W_2 - W_1 = \int_1^2 \frac{dL}{\bar{\nu}}$$

gemessen wird.

2.  $W$  bleibt bei adiabatischen reversiblen Prozessen konstant.

3. Für die schwarze Strahlung fällt  $W$  mit der Wärmeentropie  $S$  bis auf einen Zahlenfaktor  $1/a$  zusammen.

4.  $W$  wächst bei den typischen irreversiblen Strahlungserscheinungen.

5. Eine Abnahme von  $\left(W + \frac{1}{a} S\right)$  für ein isoliertes System kann bei dem gegenwärtigen Stande der experimentellen Forschung nicht behauptet werden (Stokessches Postulat).

Bei dieser Sachlage scheint es zulässig zu sein, die Funktion  $W$  als eine Verallgemeinerung der Entropie auf beliebige Strahlung anzusehen.

Die Aussage von dem Verhalten der Funktion  $W$  fällt nicht mit der Eigenschaft zusammen, die man einem Strahlenbündel zuschreiben würde, wenn man seine Wirksamkeit durch die schwarze Temperatur bestimmt. Für die photoelektrischen und photochemischen Erscheinungen würde man statt  $\bar{\nu}_e > \bar{\nu}_a$  entsprechend  $T_e > T_a$  fordern, was ja auch erfüllt ist, da dies eine notwendige Bedingung für die Energieabsorption ist. Wir erwarten aber mehr, nämlich, daß nur derjenige Teil der Strahlung eines heißen Körpers wirksam sein kann, dessen  $\bar{\nu}$  größer ist, als die mittlere Schwingungszahl der vom untersuchten Körper ausgehenden Strahlung. Die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit der photoelektrischen Elektronen von der Lichtstärke und die ausschließliche Wirksamkeit des kurzwelligen Teiles bei photochemischen Prozessen scheinen für unsere speziellere Forderung zu sprechen.

Ist die Größe  $W$  mit der Entropie identisch, so muß für reversible Emission eines jeden Körpers  $\bar{\nu} = a T$  sein. Daraus würde z. B. folgen, daß die „mittlere Schwingungszahl“  $\bar{\nu}$  im Serienspektrum der absoluten Temperatur proportional steigen muß. Die experimentelle Forschung über Energieverschiebung in einer Serie scheint mit dieser Forderung qualitativ im Einklang zu stehen. Ob der Proportionalitätsfaktor eine universelle Größe ist, läßt sich kaum übersehen.

Als ein wichtiger Einwand gegen die Identität von  $W$  mit der Entropie muß die Tatsache betrachtet werden, daß der Ausdruck für  $W$  bei monochromatischer Strahlung nicht

mit dem Entropieausdruck zusammenfällt, den M. Planck aus seiner Theorie der schwarzen Strahlung berechnet hat. Es muß aber bemerkt werden, daß der Plancksche Ausdruck nicht direkt, sondern erst an seinen Folgen für die Energieverteilung in der schwarzen Strahlung bestätigt wurde. Die Ableitung der Energieverteilung benutzt aber noch andere Hypothesen, z. B. die der reversiblen Vermischung verschiedener Farben — die Bestimmung der Entropie einer Farbmischung, als die Summe der Entropien der Einzelfarben. Eine andere Hypothese, die, wie es scheint, auch zu keinen Widersprüchen führt, wird im zweiten Teil als Grundlage der Definition 1 für  $\bar{\nu}$  angegeben.

Ohne einen *bestimmten* Ansatz für  $\bar{\nu}$  oder einer entsprechenden Hypothese scheint die Frage nach der Energieverteilung nicht eindeutig bestimmt zu sein.

Die dargelegte Theorie liefert dagegen eine Reihe von Beziehungen für die „eigentlichen Lichtwirkungen“. Jeder quantitativ untersuchte Fall des photochemischen Gleichgewichtes, der Photoelektrizität und der Photolumineszenz, der Emission von Serienlinien kann unmittelbar zur Prüfung der Theorie herangezogen werden. Auf diesem direkten Wege kann auch entschieden werden, ob  $W$  die Entropie ist.

## Zweiter Teil.

### Atomistische Struktur der Strahlung.

#### § 1. Strahlungsmenge.

Neben der Funktion  $W$ , die nur durch reversible Prozesse bestimmt wird, führen wir noch eine andere Zustandsgröße der Strahlung:

$$P = \frac{U}{\nu}$$

ein, die folgende Eigenschaften besitzt:

Bei adiabatischer reversibler Ausdehnung einer Strahlung ändert die zugeführte mechanische Energie die Schwingungszahl so, daß immer die Größe  $P$  erhalten bleibt. Aber auch bei einer irreversiblen Zerstreung bleibt  $P$  konstant, da  $U$  und  $\nu$  nicht geändert werden. Dagegen kann  $P$  jedesmal geändert werden, sobald eine Emission oder Absorption der

Strahlung eintritt, insbesondere durch Anwesenheit eines kleinen absorbierenden Körpers, der zwar die Energie nicht wesentlich zu verändern vermag, wohl aber die Schwingungszahl. In dem Ausdruck für die Strahlungsenergie

$$U = \bar{\nu} \cdot P$$

stellt  $\bar{\nu}$  einen Intensitätsfaktor dar; der andere Faktor kann nur durch Strahlungszufuhr vermehrt werden.  $P$  spielt also die Rolle der Wärmekapazität eines idealen Gases oder auch einer Elektrizitätsmenge im Ausdruck für elektrische Energie. Diese Analogiebeziehung soll durch die Benennung von *P-Strahlungsmenge* gekennzeichnet werden.

Wir bemerken, daß der Kreisprozeß des § 1 mit einer veränderlichen Strahlungsmenge ausgeführt wurde, was natürlich für die Frage der Arbeitsfähigkeit der aus Strahlungsreservoirs entnommener Strahlung belanglos ist.

Führen wir den Kreisprozeß bei  $P = \text{Const.}$  durch, so kommt an die Stelle der „Isochrome“ bei konstantem Druck eine solche bei konstantem  $P$ . Wir haben dann

$$P = \frac{U}{\bar{\nu}} = \frac{3 p \cdot V}{\bar{\nu}} = \text{Const.},$$

$$p \cdot V = \frac{P}{3} \cdot \bar{\nu}$$

als charakteristische Gleichung der Strahlung.

Die „Isochrome“ ist jetzt eine Hyperbel

$$p \cdot V = \text{Const.}$$

Und der ganze Kreisprozeß ist dem Carnotschen vollkommen analog. Das Resultat:

$$\int_1^2 \frac{dL}{\bar{\nu}} = 0$$

wird ersichtlich nicht berührt.

Mit Hilfe von  $P$  können wir eine Hypothese aufstellen, die zur Definition 1 für  $\bar{\nu}$  führt.

Wir bestimmen nämlich für gemischtes Licht

$$P = \frac{U}{\bar{\nu}} = \frac{\int_0^\infty U_\nu d\nu}{\bar{\nu}}$$

und setzen

$$P = \int P_\nu d\nu = \int_0^\infty \frac{U_\nu}{\nu} d\nu,$$

daraus folgt:

$$\bar{\nu} = \frac{\int_0^\infty U_\nu d\nu}{\int_0^\infty \frac{U_\nu}{\nu} d\nu}.$$

Zur Definition 2 gelangen wir, indem wir die Entropie  $W$  für konstantes  $P$  ausdrücken:

$$\begin{aligned} W_\nu &= \int_0^1 \frac{dL}{\nu} = \int_0^1 \left( \frac{dU}{\nu} + p \frac{dV}{\nu} \right) = \int_0^1 \left( P \frac{d\nu}{\nu} + \frac{P}{3} \frac{dV}{V} \right) \\ &= P \log \frac{\nu}{\nu_0} + \frac{P}{3} \log \frac{V}{V_0}. \end{aligned}$$

Wir setzen jetzt die Entropie der Mischung

$$W = \int_0^\infty P_\nu d\nu \cdot \log \frac{\bar{\nu}}{\nu_0} + \frac{1}{3} \int_0^\infty P_\nu d\nu \cdot \log \frac{V}{V_0}$$

gleich der Summe der Entropien der Einzelfarben:

$$W = \int_0^\infty W_\nu d\nu = \int_0^\infty P_\nu \log \frac{\nu}{\nu_0} d\nu + \frac{1}{3} \int_0^\infty P_\nu \log \frac{V}{V_0} d\nu.$$

Durch Gleichsetzen beider Ausdrücke bekommen wir:

$$\log \bar{\nu} = \frac{\int_0^\infty \frac{U_\nu}{\nu} \log \nu d\nu}{\int_0^\infty \frac{U_\nu}{\nu} d\nu}.$$

Die Definition 3 ist als die formell einfachste Mittelwertbildung hinzugefügt.

## § 2. Strahlungsquanten.

Seit dem Erscheinen des Aufsatzes von A. Einstein ist eine Reihe von Tatsachen entdeckt und diskutiert worden, die

ihre *einfachste* Erklärung in der atomistischen Auffassung der Strahlung, oder wenigstens ihrer Emission, finden. Diese Tatsachen sind:

1. Die kinetische Energie der photoelektrischen Elektronen ist unabhängig von der Intensität des Lichtes und zu gleicher Zeit eine kontinuierlich ansteigende Funktion der Schwingungszahl; es ist sogar wahrscheinlich, daß die Abhängigkeit linear ist.

2. Die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen ausgelösten Elektronen erreicht die Geschwindigkeit der primären Kathodenstrahlen.

3. Die Lichtemission der Kanalstrahlen beginnt erst bei einer bestimmten Geschwindigkeit, die mit der Schwingungszahl im richtigen Verhältnis zu wachsen scheint.

4. Die Stokessche Regel bei der Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

5. Die Existenz eines Maximums in der Energieverteilung der schwarzen Strahlung.

6. Der Verlauf der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen.

7. Der Erfolg, den die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf die Strahlungsprobleme unzweifelhaft aufzuweisen hat.

Gibt man aber einmal zu, daß die Strahlung atomistisch gebaut ist, so wird man schon aus Analogiegründen auf die Größe  $P = U/\bar{\nu}$  geführt, die atomisiert werden muß.

Setzen wir

$$P = N \cdot h,$$

so wird dadurch die Strahlungsmenge  $P$  in  $N$  *unzerstörbare* (bei Ausbreitung und Arbeitsleistung), *gleich große Strahlungsquanten* zerteilt, die in jeder Hinsicht den *Elektronen* (bei der Elektrizitätsmenge) und den *Atomen* (bei der Masse) äquivalent sind.

Die Energie  $\varepsilon$ , die ein Strahlungsquantum besitzt, ist für monochromatisches Licht

$$\varepsilon = h\nu,$$

wodurch das Strahlungsquantum  $h$  sich mit dem von M. Planck eingeführten Wirkungsquantum identisch erweist.

Von Energiequanten kann aber ebensowenig die Rede sein, wie von elektrischen oder thermischen Energiequanten, obgleich die Energie jedes Elektrons (bzw. jedes Moleküls) bei gegebenem Potential (bzw. Geschwindigkeit) eine ganz bestimmte und unteilbare ist.

Die dargelegte Auffassung stellt aber eine wesentliche Verallgemeinerung der Größe  $h$  dar, indem sie auf jeden elektromagnetischen Impuls anwendbar ist und nicht nur auf monochromatische Wellenzüge. Stellt man sich den Emissionsvorgang atomistisch vor, so wird man ihn als einen beliebig unregelmäßigen Impuls annehmen müssen, bei welchem die Fourierzerlegung keine physikalische Bedeutung haben kann. Es wäre natürlich absurd, für jedes Glied dieser Zerlegung ein besonderes Energiequantum zu fordern. Man wird im Gegenteil erwarten, daß jedem Impuls auch ein Strahlungsquantum entspricht, das dann durch eine bestimmte Zahl  $\nu$  charakterisiert werden muß. Und da erweist sich die Definition von  $\bar{\nu}$  als ganz natürlich.

Diese Verknüpfung der Form des Impulses (die durch eine Mittelwertbildung über die Glieder der Fourierreihe ausgedrückt wird) mit seiner Energie  $\varepsilon = h \bar{\nu}$ , führt auch zu einer neuen Auffassung von  $\bar{\nu}$ , als *derjenigen Energie, die ein Strahlungsquantum besitzt*:

$$\bar{\nu} = \frac{\varepsilon}{h}.$$

### § 3. Analogie mit einem Gase und Anwendung auf die schwarze Strahlung.

Die Analogie der Strahlung mit einem idealen Gase, die schon durch die charakteristische Gleichung ausgedrückt ist, geht noch tiefer durch die neue Auffassung von  $\bar{\nu}$ . Die Analogieelemente sind folgende:

Strahlung	Gas
$W = \frac{1}{a} \times$ Entropie $S$ ,	
$P$ „ Masse $M$ ,	
$h$ „ Masse eines Moleküls $\mu$ ,	
$\bar{\nu} = a \times$ Absolute Temperatur $T$ .	

Was die Analogie zur kinetischen Energie des einzelnen Moleküls betrifft, so ist es wohl das einfachste, die Glieder der Fourierzerlegung den einzelnen Energiegebieten der Moleküle äquivalent zu setzen. Wir setzen so die Strahlung aus monochromatischen Strahlungsquanten  $h$  von der Energie  $h \cdot \nu$  zusammen; an die Stelle von  $\frac{1}{2} \nu^2$  tritt hier die Schwingungszahl.

Geht man aber in der atomistischen Auffassung der Strahlung soweit die Strahlungsquanten  $h$  nicht nur bei Emission und Absorption für unteilbar, bei Arbeitsleistung und Ausbreitung für unzerstörbar zu halten, sondern schreibt man jedem auch eine selbständige Existenz zu, so müssen wir *jedes Strahlungsquantum* als einen unregelmäßigen Impuls auffassen, der durch  $\bar{\nu}$  bestimmt wird. Den Gliedern der Fourierzerlegung werden wir dann keine physikalische Bedeutung beilegen, und diese Zerlegung im Gegensatz zu der Zerlegung in individuelle Strahlungsquanten als eine bloße mathematische Operation auffassen.

Es wäre sogar nicht ausgeschlossen, daß die Definition von  $\bar{\nu}$  nur für die einzelnen Quanten einen physikalischen Sinn besitzt, während die Beschreibung der Gesamtstrahlung durch ein mittleres  $\bar{\nu}$  sich als physikalisch wertlos erweist.

Die Anzahl der Strahlungsquanten bei einem Druck von einer Atmosphäre und einer mittleren Schwingungszahl  $\bar{\nu}$ , die einer Temperatur von  $273^\circ$  absolut entspricht, ist gleich der Loschmidschen Zahl für ein ideales Gas.

Gewisse wesentliche Vorteile bietet die hier skizzierte Analogie für die Frage nach der wahrscheinlichsten Energieverteilung.

Betrachten wir die Verteilung der Energie auf verschiedene Energiegebiete eines Gases, so finden wir bei gegebener Temperatur um so größere Geschwindigkeiten am stärksten vertreten, je kleiner die Masse ist. Im Grenzfall unendlich kleiner Moleküle geht die ganze Energie auf unendlich hohe Geschwindigkeiten über. Die Existenz eines Maximums in der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ist also notwendig an die Endlichkeit der Atome geknüpft. Aus dem Geschwindigkeitsspektrum des Gases könnten wir auf seine atomistische



Struktur und aus der Lage des Maximums (oder des Mittelwertes) auf das Molekulargewicht schließen.

Ebenso werden wir durch die angegebene Analogie von der Existenz eines Maximums auf die Atomisierung der Strahlung und aus dem Mittelwert  $\bar{\nu}$  (Definition 1) auf das von Planck bestimmte Wirkungsquantum  $h$  geführt. Eine Paradoxie ist bei dieser Analogiebildung nicht zu erwarten, da die Verhältnisse bei einem idealen Gase ganz klar liegen. Auf diesem Wege ist vielleicht auch das Paradoxon zu erklären, das H. A. Lorentz zwischen der Hamiltonschen Form der elektromagnetischen Gleichungen und der Ungültigkeit der Rayleigh-Jeansschen Energieverteilung erblickt.

Die Analogie mit einem Gase geht aber nicht so weit, daß man die schwarze Strahlung als eine einfache Umschreibung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung erhält. Das Schwarzwerden der Strahlung kann nur durch Absorption und Emission bewirkt werden; dabei ist aber die Anzahl der Strahlungsquanten variabel. Außerdem ist durch die Temperatur schon der Druck der schwarzen Strahlung gegeben. Die schwarze Strahlung ist einem gesättigten Gase analog, das bis an die Grenzkurve, die hier mit einer Adiabate zusammenfällt, dem Gasgesetz folgt. Der warme Körper spielt für die Strahlung die Rolle eines kondensierten Systems. Zur Bestimmung der Energieverteilung muß man durch eine besondere physikalische Hypothese das Verhalten von  $P$  festlegen. Der allgemeine Typus des Gauss'schen Fehlergesetzes bleibt erhalten, speziell können durch passende Annahmen auch die Formeln von W. Wien, Rayleigh und M. Planck erhalten werden (letztere wenn wir eine Assoziation der Quanten zu Doppelquanten usw. annehmen). Doch scheint die schwarze Strahlung keinen direkten Weg zu den einfachen physikalischen Hypothesen zu bilden. Dieses ist vielmehr von den eingangs erwähnten Licktwirkungen zu erwarten.

#### Zusammenfassung.

1. Die Erfahrungstatsachen auf den Gebieten der Photoelektrizität, Photochemie, Lichtionisation, Fluoreszenz und Phosphoreszenz ließen sich durch die Eigenschaften der Strahlung erklären, wenn man die Wirksamkeit des Lichtes nicht durch

die schwarze Temperatur, sondern direkt durch die Schwingungszahl mißt.

2. Die Ausrechnung eines reversiblen Kreisprozesses mit monochromatischer Strahlung zeigt in der Tat, daß die Arbeitsfähigkeit der Strahlung durch die Schwingungszahl  $\nu$  bestimmt wird. Der Ausdruck für die einem System zugeführte Strahlungsenergie läßt sich in der Form darstellen

$$dL = \nu dW,$$

wo  $\nu$  als Intensitätsfaktor auftritt,  $W$  als eine neue Zustandsfunktion der Strahlung.

3. Die Größen  $\nu$  und  $W$  werden für gemischte Strahlung verallgemeinert durch Einführung eines Mittelwertes  $\bar{\nu}$ , für welchen drei verschiedene Definitionen angegeben wurden. Sobald die Mittelwertbildung an eine allgemeine Forderung geknüpft wird, läßt sich aus dem Verschiebungsgesetze zeigen, daß für *schwarze* Strahlung die verallgemeinerte Größe  $W$  mit der Entropie bis auf einen Zahlenfaktor identisch ist.

4. Das Verhalten der Funktion  $W$  bei irreversiblen Strahlungsvorgängen rechtfertigt die Annahme, daß  $W$  auch für nicht schwarze Strahlung der Entropie nicht nur analog, sondern mit derselben identisch ist. Die experimentellen Ergebnisse reichen nicht aus, diese Annahme zu beweisen, widerlegen sie aber auch nicht. Es bleibt die Möglichkeit offen, zu behaupten, daß *die Entropieänderung jeder Strahlung, durch*

$$W_2 - W_1 = \int_1^2 \frac{dL}{\bar{\nu}}$$

*gebildet, auf einem beliebigen reversiblen Wege gemessen wird.*

5. Als *Strahlungsmenge* wurde eine Größe

$$P = \frac{U}{\bar{\nu}}$$

eingeführt, die bei Abwesenheit einer Emission oder Absorption erhalten bleibt.

Durch Teilung der Strahlungsmenge in gleiche Elemente werden die *Strahlungsquanten*  $h$  erhalten, deren Anzahl durch Arbeitsleistung und Zerstreuung der Strahlung nicht geändert werden kann.

6. Es wird auf eine Reihe von Erscheinungsgebieten hingewiesen, die für die Endlichkeit und Gleichheit der Strahlungsquanten sprechen, wenigstens bei Emission und Absorption.

Die Energie eines Strahlungsquantums ist der Zahl  $\bar{\nu}$  proportional. Dies führt zu einer neuen Auffassung von  $\bar{\nu}$ , als der Energie eines Strahlungsquantums.

7. Es wurde die weitgehende Analogie skizziert, die zwischen einer Strahlung und einem idealen Gase besteht und zur Diskussion über das Problem der wahrscheinlichsten Energieverteilung herangezogen.

8. Die Entscheidung über die Zulässigkeit der einzelnen Annahmen wird nicht von der Form der Energieverteilung erwartet, sondern von den quantitativen Schlüssen, die diese Annahmen für photochemische, photoelektrische und Lumineszenzerscheinungen liefern. Erst eine genauere Untersuchung dieser Erscheinungen wird über die Universalität der hier benutzten Gesetzmäßigkeiten Aufschluß geben können.

St. Petersburg, Physik. Laborat. des Polytechnikums.

(Eingegangen 24. Juli 1911.)

---