12. Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption; von A. Einstein.

In einer letztes Jahr erschienenen Arbeit¹) habe ich gezeigt, daß die Maxwellsche Theorie der Elektrizität in Verbindung mit der Elektronentheorie zu Ergebnissen führt, die mit den Erfahrungen über die Strahlung des schwarzen Körpers im Widerspruch sind. Auf einem dort dargelegten Wege wurde ich zu der Ansicht geführt, daß Licht von der Frequenz v lediglich in Quanten von der Energie $(R/N)\beta v$ absorbiert und emittiert werden könne, wobei R die absolute Konstante der auf das Grammolekül angewendeten Gasgleichung, N die Anzahl der wirklichen Moleküle in einem Grammolekül, β den Exponentialkoeffizienten der Wienschen (bez. der Planckschen) Strahlungsformel und v die Frequenz des betreffenden Lichtes bedeutet. Diese Beziehung wurde entwickelt für einen Bereich, der dem Bereich der Gültigkeit der Wienschen Strahlungsformel entspricht.

Damals schien es mir, als ob die Plancksche Theorie der Strahlung²) in gewisser Beziehung ein Gegenstück bildete zu meiner Arbeit. Neue Überlegungen, welche im § 1 dieser Arbeit mitgeteilt sind, zeigten mir aber, daß die theoretische Grundlage, auf welcher die Strahlungstheorie von Hrn. Planck ruht, sich von der Grundlage, die sich aus der Maxwellschen Theorie und Elektronentheorie ergeben würde, unterscheidet, und zwar gerade dadurch, daß die Plancksche Theorie implizite von der eben erwähnten Lichtquantenhypothese Ge-

brauch macht.

In § 2 der vorliegenden Arbeit wird mit Hilfe der Lichtquantenhypothese eine Beziehung zwischen Voltaeffekt und lichtelektrischer Zerstreuung hergeleitet.

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 132. 1905.

²⁾ M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 561. 1901.

§ 1. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Lichtquanten.

In § 1 meiner oben zitierten Arbeit habe ich gezeigt, daß die Molekulartheorie der Wärme zusammen mit der Maxwellschen Theorie der Elektrizität und Elektronentheorie zu der mit der Erfahrung im Widerspruch stehenden Formel für die Strahlung des schwarzen Körpers führt:

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

Hierbei bedeutet ϱ_{ν} die Dichte der Strahlung bei der Temperatur T, deren Frequenz zwischen ν und $\nu+1$ liegt.

Woher kommt es, daß Hr. Planck nicht zu der gleichen Formel, sondern zu dem Ausdruck

(2)
$$\varrho_{\nu} = \frac{\alpha \, \nu^3}{\frac{\beta \, \nu}{T} - 1}$$

gelangt ist?

Hr. Planck hat abgeleitet¹), daß die mittlere Energie \bar{E}_{r} eines Resonators von der Eigenfrequenz v, der sich in einem mit ungeordneter Strahlung erfüllten Raume befindet, durch die Gleichung

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

gegeben ist. Damit war das Problem der Strahlung des schwarzen Körpers reduziert auf die Aufgabe, \bar{E}_{ν} als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Die letztere Aufgabe aber ist gelöst, wenn es gelingt, die Entropie eines aus einer großen Anzahl im dynamischen Gleichgewicht sich befindender, miteinander in Wechselwirkung stehender, gleich beschaffener Resonatoren von der Eigenfrequenz ν zu berechnen.

Die Resonatoren denken wir uns als Ionen, welche um eine Gleichgewichtslage geradlinige Sinusschwingungen auszuführen vermögen. Bei der Berechnung dieser Entropie spielt die Tatsache, daß die Ionen elektrische Ladungen besitzen, keine Rolle; wir haben diese Ionen einfach als Massenpunkte (Atome) aufzufassen, deren Momentanzustand durch ihre momentane Abweichung x von der Gleichgewichtslage und

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

durch ihre Momentangeschwindigkeit $dx/dt = \xi$ vollkommen bestimmt ist.

Damit bei thermodynamischem Gleichgewicht die Zustandsverteilung dieser Resonatoren eine eindeutig bestimmte sei, hat man anzunehmen, daß außer den Resonatoren frei bewegliche Moleküle in beliebig kleiner Zahl vorhanden seien, welche dadurch, daß sie mit den Ionen zusammenstoßen, Energie von Resonator zu Resonator übertragen können; die letzteren Moleküle werden wir bei Berechnung der Entropie nicht berücksichtigen.

Wir könnten \bar{E}_r als Funktion der Temperatur aus dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz ermitteln und würden dadurch zu der ungültigen Strahlungsformel (1) gelangen. Zu dem von Hrn. Planck eingeschlagenen Wege wird man in folgender Weise geführt.

Es seien $p_1 ldots p_n$ geeignet gewählte Zustandsvariable 1), welche den Zustand eines physikalischen Systems vollkommen bestimmen (z. B. in unserem Falle die Größen x und ξ sämtlicher Resonatoren). Die Entropie S dieses Systems bei der absoluten Temperatur I ist dargestellt durch die Gleichung 2):

(4)
$$S = \frac{\bar{H}}{T} + \frac{R}{N} \lg \int e^{-\frac{N}{RT}H} dp_1 \dots dp_n,$$

wobei \bar{H} die Energie des Systems bei der Temperatur T, H die Energie als Funktion der $p_1 \ldots p_n$ bedeutet, und das Integral über alle möglichen Wertkombinationen der $p_1 \ldots p_n$ zu erstrecken ist.

Besteht das System aus sehr vielen molekularen Gebilden — und nur in diesem Falle hat die Formel Bedeutung und Gültigkeit, so tragen nur solche Wertkombinationen der $p_1
ldots p_n$ merklich zu dem Werte des in S auftretenden Integrales bei, deren H sehr wenig von H abweicht. Berücksichtigt man dies, so ersieht man leicht, daß bis auf Vernachlässigbares gesetzt werden kann:

$$S = \frac{R}{N} \lg \int_{H} dp_{1} \dots dp_{n},$$

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. 11. p. 170. 1903.

²⁾ l. c. § 6.

³⁾ Folgt aus § 3 und § 4 l. c.

wobei ΔH zwar sehr klein, aber doch so groß gewählt sei, daß $R \lg (\Delta H)/N$ eine vernachlässigbare Größe ist. S ist dann von der Größe von ΔH unabhängig.

Setzt man nun die Variabeln x_{α} und ξ_{α} der Resonatoren an Stelle der $dp_1 \dots dp_n$ in die Gleichung ein und berücksichtigt man, daß für den α^{ten} Resonator die Gleichung

$$\int_{E_{\alpha}}^{E_{\alpha}+dE_{\alpha}} dx_{\alpha} d\xi_{\alpha} = \text{konst. } dE_{\alpha}$$

gilt (da E_{α} eine quadratische, homogene Funktion von x_{α} und ξ_{α} ist), so erhält man für S den Ausdruck:

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

wobei

(5a)
$$W = \int_{H}^{H + \Lambda H} dE_{1} \dots dE_{n}$$

gesetzt ist.

Würde man S nach dieser Formel berechnen, so würde man wieder zu der ungültigen Strahlungsformel (1) gelangen. Zur Planckschen Formel aber gelangt man, indem man voraussetzt, daß die Energie E_{α} eines Resonators nicht jeden beliebigen Wert annehmen kann, sondern nur Werte, welche ganzzahlige Vielfache von ε sind, wobei

$$\varepsilon = \frac{R}{N} \beta \nu$$
.

Setzt man nämlich $\Delta H = \varepsilon$, so ersieht man sofort aus Gleichung (5a), daß nun W bis auf einen belanglosen Faktor gerade in diejenige Größe übergeht, welche Hr. Planck "Anzahl der Komplexionen" genannt hat.

Wir müssen daher folgenden Satz als der Planckschen Theorie der Strahlung zugrunde liegend ansehen:

Die Energie eines Elementarresonators kann nur Werte annehmen, die ganzzahlige Vielfache von $(R/N)\beta v$ sind; die Energie eines Resonators ändert sich durch Absorption und Emission sprungweise, und zwar um ein ganzzahliges Vielfache von $(R/N)\beta v$.

Diese Voraussetzung involviert aber noch eine zweite, indem sie im Widerspruch steht mit der theoretischen Grundlage, aus der heraus Gleichung (3) entwickelt ist. Wenn die Energie eines Resonators sich nur sprungweise ändern kann, so kann nämlich zur Ermittelung der mittleren Energie eines in einem Strahlungsraum befindlichen Resonators die übliche Theorie der Elektrizität nicht Anwendung finden, da diese keine ausgezeichneten Energiewerte eines Resonators kennt. Es liegt also der Planckschen Theorie die Annahme zugrunde:

Obwohl die Maxwellsche Theorie auf Elementarresonatoren nicht anwendbar ist, so ist doch die mittlere Energie eines in einem Strahlungsraume befindlichen Elementarresonators gleich derjenigen, welche man mittels der Maxwellschen Theorie der Elektrizität berechnet.

Der letztere Satz wäre ohne weiteres plausibel, wenn in allen Teilen des Spektrums, die für die Beobachtung in Betracht kommen, $\varepsilon = (R/N)\beta v$ klein wäre gegen die mittlere Energie \bar{E}_{ν} eines Resonators; dies ist aber durchaus nicht der Fall. Innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Wienschen Strahlungsformel ist nämlich $e^{\beta \nu/T}$ groß gegen 1. Man beweist nun leicht, daß nach der Planckschen Strahlungstheorie $\bar{E}_{\nu}/\varepsilon$ innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Wienschen Strahlungsformel den Wert $e^{-\beta \nu/T}$ hat; \bar{E}_{ν} ist also weit kleiner als ε . Es kommt also überhaupt nur wenigen Resonatoren ein von Null verschiedener Wert der Energie zu.

Die vorstehenden Überlegungen widerlegen nach meiner Meinung durchaus nicht die Plancksche Theorie der Strahlung; sie scheinen mir vielmehr zu zeigen, daß Hr. Planck in seiner Strahlungstheorie ein neues hypothetisches Element — die Lichtquantenhypothese — in die Physik eingeführt hat.

§ 2. Eine zu erwartende quantitative Beziehung zwischen lichtelektrischer Zerstreuung und Voltaeffekt.

Ordnet man die Metalle nach ihrer lichtelektrischen Empfindlichkeit in eine Reihe, so erhält man bekanntlich die Voltasche Spannungsreihe, wobei die Metalle desto lichtempfindlicher sind, je näher sie dem elektropositiven Ende der Spannungsreihe liegen.

Man begreift diese Tatsache bis zu einem gewissen Grade unter alleiniger Zugrundelegung der Annahme, daß die die wirksamen Doppelschichten erzeugenden, hier nicht zu untersuchenden Kräfte nicht an der Berührungsfläche zwischen Metall und Metall, sondern an der Berührungsfläche zwischen Metall und Gas ihren Sitz haben.

Jene Kräfte mögen an der Oberfläche eines an ein Gas angrenzenden Metallstückes M eine elektrische Doppelschicht erzeugen, welcher eine Potentialdifferenz V zwischen Metall und Gas entspreche — positiv gerechnet, wenn das Metall das höhere Potential besitzt.

Es seien V_1 und V_2 die Spannungsdifferenzen zweier Metalle M_1 und M_2 bei elektrostatischem Gleichgewichte, falls die Metalle gegeneinander isoliert sind. Bringt man die beiden Metalle zur Berührung, so wird das elektrische Gleichgewicht gestört und es findet ein vollständiger 1) Spannungsausgleich zwischen den Metallen statt. Dabei werden sich über die vorerwähnten Doppelschichten an den Grenzflächen Metall-Gas einfache Schichten superponieren; diesen entspricht ein elektrostatisches Feld im Luftraume, dessen Linienintegral gleich der Voltadifferenz ist.

Nennt man V_{l_1} bez. V_{l_2} die elektrischen Potentiale in Punkten des Gasraumes, welche den einander berührenden Metallen unmittelbar benachbart sind, und V' das Potential im Innern der Metalle, so ist

$$V' - V_{l_1} = V_1,$$

 $V' - V_{l_2} = V_2,$

also

$$V_{l_2} - V_{l_1} = V_1 - V_2$$
.

Die elektrostatisch meßbare Voltadifferenz ist also numerisch gleich der Differenz der Potentiale, welche die Metalle im Gase annehmen, falls sie voneinander isoliert sind.

Ionisiert man das Gas, so findet im Gasraum eine durch die daselbst vorhandenen elektrischen Kräfte hervorgerufene Wanderung der Ionen statt, welcher Wanderung in den Metallen ein Strom entspricht, der an der Berührungsstelle der Metalle

¹⁾ Von der Wirkung der thermoelektrischen Kräfte sehen wir ab.

vom Metall mit größerem \mathcal{V} (schwächer elektropositiv) nach dem Metall mit kleinerem \mathcal{V} (stärker elektropositiv) gerichtet ist.

Es befinde sich nun ein Metall M isoliert in einem Gase. Seine der Doppelschicht entsprechende Potentialdissernz gegen das Gas sei V. Um die Einheit negativer Elektrizität aus dem Metall in das Gas zu befördern, muß eine dem Potential V numerisch gleiche Arbeit geleistet werden. Je größer V, d. h. je weniger elektropositiv das Metall ist, desto mehr Energie ist also für die lichtelektrische Zerstreuung nötig, desto weniger lichtelektrisch empfindlich wird also das Metall sein.

Soweit übersieht man die Tatsachen, ohne über die Natur der lichtelektrischen Zerstreuung Annahmen zu machen. Die Lichtquantenhypothese liefert aber außerdem eine quantitative Beziehung zwischen Voltaeffekt und lichtelektrischer Zerstreuung. Es wird nämlich einem negativen Elementarquantum (Ladung &) mindestens die Energie $V\varepsilon$ zugeführt werden müssen, um es aus dem Metall in das Gas zu bewegen. Es wird also eine Lichtart nur dann negative Elektrizität aus dem Metall entfernen können, wenn das "Lichtquant" der betreffenden Lichtart mindestens den Wert $V\varepsilon$ besitzt. Wir erhalten also:

$$V \epsilon \leq \frac{R}{N} \beta \nu$$
,

oder

$$V \leq \frac{R}{A} \beta \nu$$
,

wobei A die Ladung eines Grammoleküls eines einwertigen Ions ist.

Nehmen wir nun an, daß ein Teil der absorbierenden Elektronen das Metall zu verlassen befähigt ist, sobald die Energie der Lichtquanten $V\varepsilon$ übertrifft¹) — welche Annahme sehr plausibel ist —, so erhalten wir

$$V = \frac{R}{A} \beta v,$$

wobei v die kleinste lichtelektrisch wirksame Frequenz bedeutet.

Sind also v_1 und v_2 die kleinsten Lichtfrequenzen, welche auf die Metalle M_1 und M_2 wirken, so soll für die Voltasche

¹⁾ Von der thermischen Energie der Elektronen ist dabei abgesehen.

206 A. Einstein. Theorie der Lichterzeugung u. Lichtabsorption.

Spannungsdifferenz V_{12} der beiden Metalle die Gleichung gelten:

$$-V_{12} = V_1 - V_2 = \frac{R}{A} \beta(v_1 - v_2),$$

oder, wenn V_{12} in Volt gemessen wird:

$$V_{12} = 4.2 \cdot 10^{-15} (v_2 - v_1)$$
.

In dieser Formel ist folgender, im großen ganzen jedenfalls gültige Satz enthalten: Je stärker elektropositiv ein Metall ist, desto kleiner ist die unterste wirksame Lichtfrequenz für das betreffende Metall. Es wäre von hohem Interesse zu wissen, ob die Formel auch in quantitativer Beziehung als Ausdruck der Tatsachen zu betrachten ist.

Bern, März 1906.

(Eingegangen 13. März 1906.)