16. *Der Wahrscheinlichkeitsbegriff in der Theorie der Strahlung;*
von P. Debye.

Von den drei Wegen, charakterisiert durch die Namen Planck, Jeans, Lorentz, welche bis jetzt benutzt wurden, um zu einer Theorie der Wärmestrahlung zu gelangen, kann bekanntlich keiner als ganz unanfechtbar oder vollständig gelten. Lorentz beschränkt sich von vornherein auf lange Wellen; Jeans erhält dasselbe Gesetz wie Lorentz und beansprucht seine Gültigkeit für alle Wellen, obwohl es nicht mit der Erfahrung stimmt; Plancks Gesetz wird vollauf durch die Erfahrung bestätigt, die Ableitung indessen enthält einen schwachen Punkt insofern, als die beiden Teile, aus denen der Beweis des Strahlungsgesetzes aufgebaut wird, in den Grundannahmen voneinander abweichen. Einmal wird nämlich bekanntlich, unter Benutzung eines vollständig bestimmten Ansatzes für die Energie des Resonators in ihrer Abhängigkeit von seinem Moment und dessen Änderungsgeschwindigkeit, die mittlere Energie desselben in Zusammenhang gebracht mit der mittleren Energiedichte der Strahlung im Äther. Dann wird aber für den zweiten Teil des Beweises die bahnbrechende Annahme der Existenz von Elementarquanten der Energie gemacht, welche indessen in keiner Weise zusammenhängt mit dem im ersten Teil angenommenen Energieausdruck des Resonators, ja diesen geradezu widerspricht. Man könnte nun versuchen, im ersten Teil des Beweises die Übereinstimmung mit der Wirklichkeit zu erreichen, durch eine geeignetere Annahme über die Bewegungsgesetze des Resonators. Es kann indessen fraglich erscheinen, ob die genauere Kenntnis der Resonatoreigenschaften für die Ableitung eines Strahlungsgesetzes wirklich nötig ist und ob man nicht mit der Hypothese der Elementarquanten allein, als einziger bekannten Eigenschaft der Resonatoren, auskommen kann. Diese Ver-

mutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man den Jeansschen Beweis auf die benutzten Hilfsmittel analysiert. Zwar dürfte es ausgeschlossen sein, wie Jeans es macht, ganz ohne Benutzung einer Eigenschaft der ponderabelen Körper zu einer Strahlungstheorie zu gelangen, denn in einem nur mit Äther gefüllten Raume ist jeder beliebige Zustand stationär. Wir müssen unbedingt wenigstens etwas von dem Mechanismus kennen, wodurch es einem ponderabelen Körper (Kohlestäubchen) möglich wird, Strahlung von einer Wellenlänge in solche von anderen Wellenlängen umzuformen. Aber es scheint mir, daß das, was wir hierüber wissen müssen, ganz in der Hypothese der Elementarquanten enthalten ist und nicht darüber hinaus zu gehen braucht. Von diesem Standpunkt aus wollen wir deshalb im folgenden einen Weg versuchen, der unter Zuhilfenahme der Elementarquantenhypothese, für einen beliebigen Strahlungszustand die Wahrscheinlichkeit und damit bekanntlich die Entropie berechnen läßt, aus den Eigenschaften des Zustandes selbst ohne Zuhilfenahme von Resonatoren. Die schwarze Strahlung ist dann definiert als diejenige Strahlung, der unter allen möglichen die größte Wahrscheinlichkeit zukommt.

§ 1. Die Wahrscheinlichkeit eines beliebigen Strahlungszustandes.

Mit Jeans betrachten wir, wie es eben für die Rechnung bequem ist, Strahlung eingeschlossen in einem kubischen Raum von der Seitenlänge l. Zu einer Zeit $t = 0$ können wir das elektromagnetische Feld in die für den betreffenden Raum charakteristischen Elementarbestandteile, die Eigenschwingungen, zerlegen und deren Intensitäten, gemessen durch die Konstanten[1]) e_1, e_2, e_3, h_1, h_2, h_3 berechnen.[2]) Für alle folgenden Zeiten ist dann das Feld eindeutig bestimmt, solange nicht

1) Wir benutzen durchweg die im Planckschen Lehrbuch über Strahlungstheorie benutzten Bezeichnungen und verweisen für die Darstellung der Jeansschen Betrachtungen auf p. 173 u. f. desselben.

2) Für den durch die Konstanten $e_1' \ldots h_3'$ gemessenen Bestandteil gelten die folgenden Bemerkungen genau so, wie für den durch $e_1 \ldots h_3$ charakterisierten Bestandteil, den wir deshalb allein betrachten wollen.

ein materieller Körper seine ausgleichende Wirkung auszuüben beginnt. Wir erinnern weiterhin daran, daß die sechs Konstanten $e_1 \ldots h_3$ durch vier Gleichungen miteinander verknüpft sind und also nur zwei von den sechs Größen als unabhängige Variabele angesehen werden können. Betrachten wir nun eine von diesen Eigenschwingungen ihrem qualitativen Aussehen nach, charakterisiert durch die drei ganzen Zahlen $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}$, welche bekanntlich die Anzahl Knoten messen, welche man in den drei zueinander senkrechten Kantenrichtungen des Kubus zählen kann, so ist die dieser Eigenschwingung zukommende Energie, wie man leicht ausrechnet, gleich

$$\frac{1}{4}\left(\frac{l}{2}\right)^3 (e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 + h_1^2 + h_2^2 + h_3^2)$$
$$= \frac{1}{2}\left(\frac{l}{2}\right)^3 (e_1^2 + e_2^2 + e_3^2),$$

wobei noch zwischen den drei Größen e_1, e_2, e_3 die Beziehung besteht:

$$\mathfrak{a}\, e_1 + \mathfrak{b}\, e_2 + \mathfrak{c}\, e_3 = 0.$$

Veranschaulicht man sich die letzte Gleichung in einem cartesischen Koordinatensystem, auf dessen Koordinaten die drei Größen e_1, e_2, e_3 aufgetragen werden, durch eine durch den Nullpunkt gehende Ebene, so ist durch einen Punkt dieser Ebene die betreffende Eigenschwingung auch ihrer Intensität nach vollständig bestimmt. Wir können noch in der betreffenden Ebene ein rechtwinkeliges Achsenkreuz mit den Achsen ξ, η anbringen und haben dann den Zustand bestimmt durch die zwei Koordinaten ξ, η des hervorgehobenen Punktes, während seine Energie gemessen wird durch $\xi^2 + \eta^2$, das Quadrat des zu unserem Punkte gehörigen Radiusvektors.

In dieser Weise ist dann die Eigenschwingung in Analogie gebracht mit dem Bewegungszustand eines Planckschen Resonators, dessen Energie ebenfalls gemessen wird durch die Summe der Quadrate zweier voneinander unabhängigen Größen, welche das Moment des Resonators bzw. dessen Änderungsgeschwindigkeit messen.

Ebenso wie bei Planck der Resonator als Ganzes, nicht seine potentielle oder seine kinetische Energie allein bei der Abzählung eine Rolle spielt, wird bei uns die durch die zwei

Größen ξ, η definierte Eigenschwingung als ein Element in Betracht kommen.

Wir kommen jetzt zum Begriff der Wahrscheinlichkeit.

An die Spitze stellen wir die Plancksche Elementarquantenhypothese in der Form: Schwingungsenergie kann von ponderabelen Körpern aufgenommen werden und eventuell in Energie von anderer Schwingungszahl übergeführt werden nur in Form von Quanten von der Größe $h\nu$.

Dann betrachten wir die Anzahl verschiedener Elementarzustände im obigen Sinne, welche in unserem Kubus vorhanden sind zwischen den Schwingungszahlen ν und $\nu + d\nu$. Diese Anzahl beläuft sich auf [1])

$$\frac{8\pi l^3 \nu^2}{c^3} d\nu = N d\nu. \tag{1}$$

Fernerhin verteilen wir die jedem dieser Zustände zukommende Energie in Elementarquanten $h\nu$ und nehmen an, daß $f(\nu)$ solcher Quanten zu einem Zustand mit der Schwingungszahl ν gehören mögen. In unserem Raume ist dann von Schwingungen mit der Schwingungszahl ν bis $\nu + d\nu$ vorhanden an Energie die Menge

$$U_\nu d\nu = \frac{8\pi l^3 h \nu^3}{c^3} f(\nu) d\nu. \tag{2}$$

Analog wie bei Planck wird dann die Wahrscheinlichkeit eines beliebigen durch die Funktion $f(\nu)$ charakterisierten elektromagnetischen Feldes unseres Hohlraumes gemessen werden durch die Anzahl voneinander verschiedener Zuordnungen unserer Quanten zu den Elementarzuständen. Soweit nur die Schwingungszahlen ν bis $\nu + d\nu$ in Betracht kommen, wird diese Anzahl nach einer schon von Planck benutzten Formel [2]) gegeben durch die Zahl [3])

$$w = \frac{(N d\nu + N f d\nu)!}{(N d\nu)!\,(N f d\nu)!}. \tag{3}$$

1) Vgl. M. Planck, l. c. p. 176. Da einer unserer Elementarzustände zwei Freiheitsgrade entspricht, enthält die Formel (1) den Faktor 8π statt 16π wie bei Planck, l. c.

2) M. Planck, l. c. p. 152.

3) Es möge gestattet sein, die Art der Wahrscheinlichkeitsbetrachtung durch einen Vergleich mit der in der Gastheorie üblichen zu beleuchten.

In der Gastheorie hat man ein Gebilde, bestehend aus vielen Molekülen, der Bewegungszustand eines Moleküls wird charakterisiert durch

Die gesamte Wahrscheinlichkeit W des durch $f(\nu)$ charakterisierten Zustandes ist also

$$W = \Pi \frac{(N d\nu + N f d\nu)!}{(N d\nu)!\,(N f d\nu)!}; \tag{4}$$

das Zeichen Π bedeutet, daß das Produkt zu bilden ist für alle zu den verschiedenen Abschnitten $d\nu$ gehörigen Teilwahrscheinlichkeiten w.

In bekannter Weise erhalten wir also für die Entropie S den Wert

$$S = k \log W = k \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \log \frac{(N d\nu + N f d\nu)!}{(N d\nu)!\,(N f d\nu)!}, \tag{5}$$

wobei die Konstante k den Wert hat

$$k = 1{,}35 \,.\, 10^{-16} \text{ erg.}$$

Die Größen $N d\nu$ und $N f d\nu$ sind also groß gegen 1 zu betrachten, dementsprechend ersetzen wir die Fakultäten durch ihre Näherung nach der bekannten Formel

$$\log p! = p \log p - p$$

und erhalten dann nach einigen Reduktionen

$$S = k \sum N d\nu \{(1 + f) \log (1 + f) - f \log f\}. \tag{6}$$

---

die Angabe von z. B. p voneinander unabhängigen Größen. Man fragt nach der Anzahl Moleküle, welche sich in einem Raumelement des zu den p Variabelen gehörigen p-dimensionalen Raumes befinden, im wahrscheinlichsten Falle. Der Rechnung muß also eine Definition der Wahrscheinlichkeit vorangestellt werden, welche sich ihrerseits wieder zu stützen hat auf die Erkenntnis derjenigen Anordnungen, welche als gleichwahrscheinlich betrachtet werden müssen. Die Grundlage für diese Erkenntnis bildet der der gewöhnlichen Mechanik entliehene Liouvillesche Satz.

Der Jeanssche Kubus spielt hier dieselbe Rolle wie ein Molekül oben und zwar ein Molekül mit unendlich vielen Freiheitsgraden. Wir haben also einen ersten Unterschied, der aber nicht wesentlich ist, insofern als von mehreren Molekülen nicht die Rede ist. Der zweite wesentliche Unterschied gegen oben liegt in der Anwendung der Elementarquantenhypothese, welche in Analogie zum Liouvilleschen Satz tritt. Ebenso wie nämlich letzterer die Energieübertragung von einem Freiheitsgrad auf den anderen bei den Zusammenstößen mißt, ermöglicht die erstere Hypothese in der Strahlungstheorie den Überblick über den entsprechenden Umsatz von Energie aus einer in eine andere Wellenlänge, sofern dieser durch einen materiellen Körper veranlaßt wird.

Wir ersetzen noch die Summe durch ein Integral und haben schließlich mit Rücksicht auf (1):

$$\frac{S}{k} = \frac{8\pi l^3}{c^3}\int_0^\infty \{(1+f)\log(1+f) - f\log f\}\, v^2\, dv \tag{7}$$

als Ausdruck für die Entropie eines *beliebigen* Strahlungszustandes, der zwischen v und $v + dv$ die Energie

$$U_\nu\, dv = \frac{8\pi l^3 h \nu^3}{c^3} f(v)\, dv \tag{8}$$

besitzt.

Bezeichnen wir noch die auf 1 cm³ bezogene spezifische Entropie bzw. spezifische Energie mit s bzw. u_ν, so können wir statt (7) bzw. (8) noch schreiben:

$$\frac{s}{k} = \frac{8\pi}{c^3}\int_0^\infty \{(1+f)\log(1+f) - f\log f\}\, v^2\, dv\,, \tag{7'}$$

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^2} f. \tag{8'}$$

§ 2. Die Gesetze der schwarzen Strahlung.

Bringen wir in unseren Hohlraum eine beliebige Strahlung und lassen diese dann mit einem Kohlestäubchen in Berührung kommen, so wird sich nach einiger Zeit durch Übergang von Energie aus einer in andere Schwingungszahlen ein Zustand ausgebildet haben, der dadurch ausgezeichnet ist, daß die Wahrscheinlichkeit, also auch die Entropie, den mit der gegebenen Energiemenge verträglichen größten Wert angenommen hat. Die Strahlung ist schwarz geworden. Um das Gesetz der schwarzen Strahlung zu finden, genügt es also, diejenige Funktion $f(v)$ zu suchen, welche die spezifische Entropie (7') bei gegebener spezifischer Gesamtenergie

$$u = \int u_\nu\, dv = \frac{8\pi h}{c^3}\int v^3 f\, dv \tag{9}$$

zu einem Maximum macht. Durch Variieren von (7') und (9) nach f findet man in üblicher Weise für diese Funktion die Bedingung

$$\log(1+f) - \log f = a h v\,, \tag{10}$$

wobei a eine vorläufig unbestimmt bleibende Konstante bedeutet, oder ausgerechnet

$$f = \frac{1}{e^{ah\nu} - 1}. \tag{11}$$

Die Konstante a könnte man unter Benutzung von (9) durch die spezifische Gesamtenergie ausdrücken, einfacher aber ist es noch, die Temperatur T der Strahlung als neue Variabele einzuführen. Nach den Grundgesetzen der Wärmetheorie gilt nämlich:

$$\frac{ds}{du} = \frac{1}{T}, \tag{12}$$

oder auch mit Rücksicht darauf, daß s sowohl wie u als Funktion von a geschrieben werden können, wenn man den in (11) gefundenen Wert für f in (7') und (9) einträgt:

$$\frac{1}{T} = \frac{\frac{ds}{da}}{\frac{du}{da}}. \tag{12'}$$

Nun ist nach (11):

$$f' = \frac{df}{da} = -h\nu \frac{e^{ah\nu}}{(e^{ah\nu} - 1)^2} = -h\nu f(1 + f), \tag{13}$$

so daß wir aus (7') erhalten

$$\frac{1}{k}\frac{ds}{da} = \frac{8\pi}{c^3}\int_0^\infty \{\log(1 + f) - \log f\} f' \nu^2 d\nu$$

$$= -\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty f(1 + f)\log\frac{1 + f}{f}\nu^3 d\nu,$$

wofür wir auch mit Rücksicht auf (10) schreiben können

$$\frac{1}{k}\frac{ds}{da} = -\frac{8\pi h^2}{c^3} a \int_0^\infty f(1 + f)\nu^4 d\nu. \tag{14}$$

Andererseits ergibt die Differentiation von (9) mit Rücksicht auf (13):

$$\frac{du}{da} = -\frac{8\pi h^2}{c^3}\int_0^\infty f(1 + f)\nu^4 d\nu, \tag{15}$$

so daß wir nach (12') aus (14) und (15) einfach erhalten

$$a = \frac{1}{kT}. \tag{16}$$

Unter Einführung der Temperatur T erhalten wir also für die schwarze Strahlung nach (19)

$$u = \int_0^\infty u_\nu \, d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 \, d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{17}$$

d. h.

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{18}$$

mit anderen Worten wir haben das schon von Planck angegebene Gesetz wiedergefunden.

Bedenkt man, daß hiernach für die schwarze Strahlung

$$f = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{c^3 u_\nu}{8\pi h \nu^3}$$

angenommen werden muß, so sieht man, daß auch der aus (7') folgende Wert von s_ν mit dem Planckschen übereinstimmt.

Was nun schließlich die Frage betrifft, ob man die Existenz der Elementarquanten als Eigenschaft des Äthers oder, was man bis auf weiteres wohl bevorzugen sollte, als Eigenschaft der Materie ansehen soll, darüber geben die obigen Überlegungen keinen Aufschluß; sie lassen sich auf Grund jeder dieser beiden Annahmen verstehen und durchführen. Allerdings würde im ersteren Falle die Berechnung der Anzahl der auf einen Bereich $d\nu$ entfallenden Eigenschwingungen nicht mehr ohne weiteres verbürgt werden können. Vor allem aber hoffen wir gezeigt zu haben, daß für die Ableitung des Strahlungsgesetzes kein über die Quantenhypothese hinausgehendes Eingehen auf die Resonatoreigenschaften erforderlich ist.

(Eingegangen 12. Oktober 1910.)