

Quantensprünge

Planck's Strahlungsformel, und ihre statistische Herleitung durch Albert Einstein

Übersicht

Planck erriet sein Gesetz der Energiedichte der Schwarzkörperstrahlung, das historisch am Beginn der Quantentheorie steht, indem er die Entropie der Strahlung analysierte. Einstein fand einen wesentlich einfacheren und klareren Zugang durch die statistische Analyse des Gleichgewichts von Absorption und Emission. Wir beschreiben und diskutieren die Strahlungsformeln von Rayleigh-Jeans, Planck, und Einstein.

Inhalt

1. Energiedichte der Strahlung laut Klassischer Physik	2
1.1. Klassische Elektrodynamik	2
1.2. Klassische Thermodynamik	5
2. Das Planck'sche Strahlungsgesetz	6
3. Einsteins Herleitung der Strahlungsformel	13
3.1. Statistik des Strahlungsgleichgewichts	13
3.2. Energie-Quanten	16
3.3. Quantensprünge	17
3.4. Spontane und stimulierte Absorption	19
4. Einsteins Quanten-Annahme	20
Literatur	22

1. Energiedichte der Strahlung laut Klassischer Physik

Als *Schwarzer Strahler* wird ein materieller Körper bezeichnet, der mit einem elektromagnetischen Strahlungsfeld im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Um die Energiedichte des Schwarzen Strahlers, so wie sie aufgrund der Klassischen Physik am Ende des 19. Jahrhunderts erwartet wurde, zu berechnen, müssen wir Elektrodynamik und Thermodynamik kombinieren. Wir beginnen mit der Elektrodynamik.

1.1. Klassische Elektrodynamik

Wir betrachten einen Ofen mit dem Volumen

$$V = L_x \cdot L_y \cdot L_z . \quad (1)$$

Der Ofen ist erfüllt von einem Elektromagnetischen Feld, das mit den Wänden des Ofens im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Wir verlangen, dass das elektromagnetische Feld periodische Randbedingungen erfüllt:

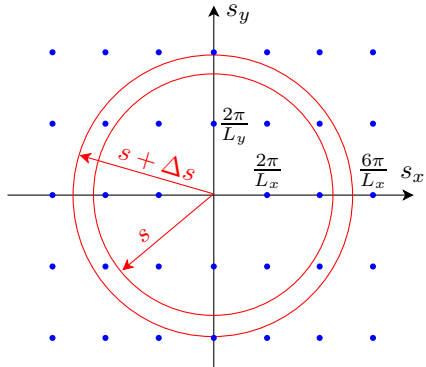


Abb. 1: Der reziproke Raum der Wellenzahlen

$$L_x = n_x \cdot \lambda_x \quad , \quad L_y = n_y \cdot \lambda_y \quad , \quad L_z = n_z \cdot \lambda_z \quad (2)$$

$$\text{mit } n_x = 0, 1, 2, 3, \dots \quad n_y = 0, 1, 2, 3, \dots \quad n_z = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Wir führen die Wellenzahlen

$$\mathbf{s} = \begin{pmatrix} s_x \\ s_y \\ s_z \end{pmatrix} = 2\pi \begin{pmatrix} 1/\lambda_x \\ 1/\lambda_y \\ 1/\lambda_z \end{pmatrix} = 2\pi \begin{pmatrix} n_x/L_x \\ n_y/L_y \\ n_z/L_z \end{pmatrix} \quad (3)$$

ein. Es gibt also eine diskrete, abzählbar unendliche Menge möglicher Wellenzahlen für die Strahlung, die man als Punkte in einem reziproken Raum darstellen kann. Eine zweidimensional vereinfachte Darstellung zeigt Abbildung 1. Der Raum der Wellenzahlen wird als *reziprok* bezeichnet, weil seine Koordinaten die Dimension 1/Länge haben. Der Abstand zwischen zwei benachbarten möglichen Wellenzahlen ist in j-Richtung des Reziproken Raumes gleich $2\pi/L_j$, es gibt also im dreidimensionalen Fall ein

$$\begin{aligned} &\text{Reziprokes Volumen pro möglicher Wellenzahl} = \\ &= \frac{8\pi^3}{L_x L_y L_z} = \frac{8\pi^3}{V} \quad . \end{aligned} \quad (4)$$

Dabei ist V das Volumen des Schwarzen Strahlers.

Wir interessieren uns im Folgenden nicht mehr für die x- y- z-Richtung der Wellen, sondern nur noch für den Betrag der Wellenzahlen

$$s \equiv |\mathbf{s}| = +\sqrt{s_x^2 + s_y^2 + s_z^2} \quad . \quad (5)$$

Wir möchten wissen, wie viele Wellenzahlen im Resonator möglich sind, deren Betrag zwischen s und $s + \Delta s$ liegt. Im zweidimensionalen Fall, der in Abbildung 1 dargestellt ist, müssten wir dazu die Punkte abzählen, die zwischen dem Kreis mit Radius s und dem Kreis mit Radius $s + \Delta s$ liegen. Im dreidimensionalen Fall müssen wir zählen, wie viele mögliche Wellenzahlen im reziproken Raum innerhalb einer Kugelschale um den Nullpunkt mit Innenradius s und Außenradius $s + \Delta s$ liegen.

Das Volumen der Kugelschale ist gleich dem von der äußeren Fläche eingeschlossenen Volumen $V_{s+\Delta s} = \frac{4}{3}\pi(s + \Delta s)^3$ minus dem von der inneren Fläche eingeschlossenen Volumen $V_s = \frac{4}{3}\pi s^3$. Die Anzahl der möglichen Wellenzahlen in dieser Schale finden wir dadurch, dass wir das Schalenvolumen teilen durch das Volumen pro Wellenzahl, das wir bereits in Gleichung (4) angegeben haben:

$$\begin{aligned}
 & \text{Anzahl der Wellenzahlen mit Betrag zwischen } s \text{ und } s + \Delta s = \\
 &= \frac{V_{s+\Delta s} - V_s}{8\pi^3/V} = \frac{\frac{4}{3}\pi(s + \Delta s)^3 - \frac{4}{3}\pi s^3}{8\pi^3/V} \\
 &= \frac{V}{6\pi^2} \cdot \left\{ s^3 + 3s^2\Delta s + 3s(\Delta s)^2 + (\Delta s)^3 - s^3 \right\} \\
 &= \frac{V}{6\pi^2} \cdot 3s^2\Delta s \cdot \left\{ 1 + \frac{\Delta s}{s} + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta s}{s} \right)^2 \right\} \\
 &\approx \frac{V}{2\pi^2} \cdot s^2\Delta s \quad \text{für } \frac{\Delta s}{s} \ll 1 \tag{6}
 \end{aligned}$$

Die Schwingungen des Elektromagnetischen Feldes sind transversal. Zu jeder möglichen Wellenzahl gibt es 2 Polarisationsrichtungen des Feldes, die sich je nach Phasenverschiebung zu einer Welle mit ebener, elliptischer, oder zirkularer Polarisation addieren können. Die Anzahl $m(s, \Delta s)$ der möglichen Schwingungsmoden des Elektromagnetischen Feldes im Resonator mit Wellenzahl zwischen s und $s + \Delta s$ ist also doppelt so groß wie die in Gleichung (6) angegebene Anzahl der s -Werte:

$$m(s, \Delta s) = \frac{V}{\pi^2} \cdot s^2\Delta s \tag{7}$$

Schließlich führen wir noch die Frequenz ν ein:

$$\nu = c \cdot \frac{1}{\lambda} = c \cdot \frac{s}{2\pi} \quad \text{mit } c = \text{Lichtgeschwindigkeit} \tag{8}$$

$$\lambda = \text{Wellenlänge}$$

$$\Delta\nu = \frac{c}{2\pi} \cdot \Delta s \tag{9}$$

Damit ergibt sich die Anzahl der möglichen Strahlungsmoden im Frequenzintervall $\Delta\nu$ für einen Ofen mit dem Volumen V zu

$$\begin{aligned} m(\nu, \Delta\nu) &= \frac{V}{\pi^2} \cdot \left(\frac{2\pi\nu}{c}\right)^2 \cdot \frac{2\pi}{c} \cdot \Delta\nu \\ &= V \cdot \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \Delta\nu \end{aligned} \quad (10)$$

1.2. Klassische Thermodynamik

Nach dem Gleichverteilungssatz der Klassischen Thermodynamik hat jeder Freiheitsgrad des elektromagnetischen Feldes bei der Temperatur T die Energie $\frac{1}{2}kT$, wobei $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K die Boltzmann-Konstante ist. Die zuvor berechnete Anzahl $m(\nu, \Delta\nu)$ der Strahlungsmoden des elektromagnetischen Feldes ist nicht mit den thermodynamischen Freiheitsgraden gleichzusetzen. Vielmehr müssen elektrische und magnetische Schwingungen als jeweils einzelne Freiheitsgrade gezählt werden, die Anzahl der Freiheitsgrade ist also $2 \cdot m(\nu, \Delta\nu)$. Demnach ist die Anzahl der Freiheitsgrade pro Volumen und Frequenzintervall $\Delta\nu$ gleich

$$\frac{\text{Freiheitsgrade}}{V \cdot \Delta\nu} = \frac{16\pi\nu^2}{c^3} \quad (11)$$

Die erwartete Energiedichte $\rho(\nu, T)$, also die Energie pro Volumen und pro Frequenzintervall $\Delta\nu$ bei der Temperatur T , ist demnach

$$\rho(\nu, T) = (11) \cdot \frac{1}{2}kT = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot kT \quad (12)$$

Diese Gleichung ist als Rayleigh-Jeans'sches Strahlungsgesetz bekannt. Sie ergibt sich zwingend aus der Kombination von Klassischer Elektrodynamik und Klassischer Statistischer Thermodynamik. Wenn sie falsch ist, dann muss mindestens eine der beiden

Klassischen Theorien grundlegende Fehler enthalten. Gleichung (12) ist tatsächlich falsch, und das gleich in doppelter Hinsicht:

Erstens steigt nach (12) die Energiedichte des elektromagnetischen Feldes bei gegebener Temperatur T mit der Frequenz ν quadratisch an. Für kleine Frequenzen stimmt das sehr gut mit der Beobachtung überein, aber für große Frequenzen divergiert die Gleichung. Dies offensichtlich unsinnige Ergebnis ist als „Ultraviolett-Katastrophe“ bekannt.

Zweitens hängt (12) linear von der Temperatur T ab. Wenn die Temperatur erhöht wird, sollte nach dieser Gleichung also die Energiedichte für alle Frequenzen gleichmäßig ansteigen. Tatsächlich erscheint aber, wenn man einen Ofen langsam hochheizt, bei niedriger Temperatur zunächst eine tiefrote Farbe, die bei steigender Temperatur über Orange und Gelb schließlich zu Weiß wechselt. Die Energie wird offenbar keineswegs gleichmäßig auf alle Strahlungsmoden verteilt, sondern der Anteil der höherfrequenten Moden an der Resonatorstrahlung ist bei niedriger Temperatur zunächst relativ gering, steigt dann aber mit zunehmender Temperatur deutlich sichtbar an. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Fehler beim Gleichverteilungssatz der klassischen Thermodynamik zu suchen ist.

2. Das Planck'sche Strahlungsgesetz

Oft wird der 19. Oktober 1900 als Geburtstag der Quantentheorie bezeichnet. An diesem Tag stellte Max Planck in einem Vortrag [1] vor der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin eine Gleichung vor, die die Energiedichte des Elektromagnetischen Strahlungsfeldes beschreibt, welches mit Materie bei der Temperatur T

im thermodynamischen Gleichgewicht steht:

$$\rho(\lambda, T) = \frac{f\lambda^{-5}}{e^{g\frac{1}{\lambda T}} - 1} \quad , \quad (13)$$

wobei ρ die Energiedichte der Strahlung mit der Wellenlänge λ ist, T die Temperatur, und f und g zwei experimentell zu bestimmende Naturkonstanten.

Plancks Strahlungsformel lässt sich mit der Rayleigh-Jeans'schen Formel – die die Energiedichte der Strahlung als Funktion der Frequenz ν und der Temperatur darstellt – leichter vergleichen, wenn wir

$$\rho(\nu, T) d\nu \equiv -\rho(\lambda, T) d\lambda \quad (14)$$

definieren, mit der Beziehung

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (15a)$$

$$\frac{d\lambda}{d\nu} = -\frac{c}{\nu^2} \quad . \quad (15b)$$

Es gilt also also

$$\rho(\nu, T) = -\rho(\lambda, T) \cdot \frac{d\lambda}{d\nu} = +\rho(\lambda, T) \cdot \frac{c}{\nu^2} \quad . \quad (16)$$

Einsetzen in Plancks Strahlungsformel ergibt

$$\rho(\nu, T) = \frac{f\nu^3 c^{-4}}{e^{g\frac{\nu}{cT}} - 1} \quad . \quad (17)$$

Mit Definition der neuen Konstanten

$$a \equiv fc^{-4} \quad (18a)$$

$$b \equiv gc^{-1} \quad (18b)$$

wird daraus schließlich

$$\rho(\nu, T) = \frac{a\nu^3}{e^{b\frac{\nu}{T}} - 1} \quad (19)$$

$$\approx \begin{cases} \frac{a}{b}\nu^2 T & \text{für } b\nu \ll T \\ a\nu^3 e^{-b\frac{\nu}{T}} & \text{für } b\nu \gg T \end{cases} . \quad (20)$$

Bei kleinen Frequenzen ergibt Plancks Formel genau wie die Rayleigh-Jeans'sche Formel die Abhängigkeit $\rho \sim \nu^2 T$, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Dagegen wird die Rayleigh-Jeans'sche „Ultraviolett-Katastrophe“ in Plancks Formel durch die Exponentialfunktion verhindert. Tatsächlich war die Formel

$$\rho(\nu, T) = a\nu^3 e^{-b\frac{\nu}{T}} , \quad (21)$$

die Wien bereits in den 80er Jahren des 19. Jahrhunderts rein empirisch hergeleitet hatte, der Ausgangspunkt von Plancks Überlegungen gewesen, während die Rayleigh-Jeans'sche Formel erst 1905 veröffentlicht wurde. Wiens Formel beschreibt die experimentellen Tatsachen für $b\nu \gg T$ sehr gut, liefert aber für kleine Frequenzen weder die quadratische Abhängigkeit von der Frequenz, noch die lineare Abhängigkeit von der Temperatur:

$$\rho(\nu, T) = a\nu^3 e^{-b\frac{\nu}{T}} \approx a\nu^3 \text{ für } b\nu \ll T . \quad (22)$$

Planck war folgendermaßen vorgegangen: Zunächst führte er die Entropie S des Strahlungsfeldes mithilfe des allgemein gültigen thermodynamischen Zusammenhangs

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{d\rho} \quad (23)$$

in Wiens Formel ein:

$$\rho = a\nu^3 e^{-b\nu \frac{dS}{d\rho}} . \quad (24)$$

Logarithmieren und Ableiten nach ρ ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\rho} \ln \rho &= \frac{d}{d\rho} \ln (a\nu^3) - \frac{d}{d\rho} \left(b\nu \frac{dS}{d\rho} \right) \\ \frac{1}{\rho} &= -b\nu \frac{d^2 S}{d\rho^2} \\ \left(\frac{d^2 S}{d\rho^2} \right)^{-1} &= -b\nu \rho \quad . \end{aligned} \quad (25)$$

Nun lieferten aber die jüngsten Experimente für kleine Frequenzen und hohe Temperaturen eindeutig den Zusammenhang

$$\rho(T) \sim T \quad , \quad (26)$$

im Widerspruch zu Wiens Strahlungsformel. Planck modellierte diese experimentelle Tatsache, indem er den Proportionalitätsfaktor r einführte, und wieder $\frac{1}{T} = \frac{dS}{d\rho}$ benutzte:

$$\begin{aligned} \rho &= r \cdot T = r \left(\frac{dS}{d\rho} \right)^{-1} \\ \left(\frac{dS}{d\rho} \right) &= \frac{r}{\rho} \end{aligned} \quad (27)$$

Ableiten nach ρ ergibt

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2 S}{d\rho^2} \right) &= -\frac{r}{\rho^2} \\ \left(\frac{d^2 S}{d\rho^2} \right)^{-1} &= -\frac{\rho^2}{r} \quad . \end{aligned} \quad (28)$$

$\left(\frac{d^2 S}{d\rho^2} \right)^{-1}$ ist also bei kleinen Frequenzen und hohen Temperaturen proportional zu ρ^2 , bei großen Frequenzen und niedrigen Temperaturen aber proportional zur Energiedichte ρ , siehe (25). „Nichts

lag daher näher, als für den allgemeinen Fall die Größe $\left(\frac{d^2 S}{d\rho^2}\right)^{-1}$ gleichzusetzen der Summe eines Gliedes mit der ersten Potenz und eines Gliedes mit der zweiten Potenz der Energie, so dass für kleine Energien das erste, für große Energien das zweite Glied ausschlaggebend wird, und damit war die neue Strahlungsformel gefunden.“ berichtete Planck in seinem Nobelvortrag [2] vom 2. Juni 1920.

Plancks Ansatz war also

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2 S}{d\rho^2}\right)^{-1} &= -b\nu\rho - \frac{\rho^2}{r} \\ \frac{d}{d\rho} \left(\frac{1}{T}\right) &= \frac{d^2 S}{d\rho^2} = \frac{1}{-b\nu\rho - \frac{\rho^2}{r}} \\ &= \frac{d}{d\rho} \left(\frac{1}{b\nu} \ln \left(1 + \frac{br\nu}{\rho} \right) + C \right) \quad , \quad (29) \end{aligned}$$

mit einer Integrationskonstanten C. Von der Korrektheit des letzten Schritts überzeugt man sich dadurch, dass man die Ableitung nach ρ ausführt. Damit gilt

$$\begin{aligned} \frac{b\nu}{T} - b\nu C &= \ln \left(1 + \frac{br\nu}{\rho} \right) \\ e^{\frac{b\nu}{T} - b\nu C} - 1 &= \frac{br\nu}{\rho} \\ \rho(\nu, T) &= \frac{br\nu}{e^{\frac{b\nu}{T} - b\nu C} - 1} \quad (30) \end{aligned}$$

Für große ν und kleine T soll sich wieder die bewährte Wien'sche Formel ergeben, also ist

$$C = 0 \quad \text{und} \quad r = a\nu^2/b \quad . \quad (31)$$

Damit erhielt Planck das Strahlungsgesetz

$$\rho(\nu, T) = \frac{a\nu^3}{e^{b\frac{\nu}{T}} - 1} \quad , \quad (32)$$

das aber – wie er selbst deutlich feststellte – zunächst „lediglich die Bedeutung einer glücklich erratenen Interpolationsformel“ [2] hatte. Seine Formel unterscheidet sich von der Wien’schen (21) nur durch den unscheinbaren zusätzlichen Summand -1 im Nenner. Damit konnte Planck für beliebige Frequenzen perfekte Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Experiment herstellen.

Es war ihm aber zunächst völlig unklar, wie diese kleine Modifikation eigentlich physikalisch begründet werden konnte, und es erforderte noch erhebliche Anstrengungen, „bis sich nach einigen Wochen der angespanntesten Arbeit meines Lebens das Dunkel lichtete“ [2]. Planck erkannte, dass er folgende einfache, aber unerwartete Annahme machen musste: Die Energie der schwingenden Ladungen ist stets ein ganzzahliges Vielfaches eines kleinsten Energie-Quantums.

Dies Ergebnis seiner Untersuchungen berichtete Planck in der Sitzung der DPG am 14. Dezember 1900 [3]. Das „kleinste Energiequantum“ nannte er jetzt $h\nu$, und gab die Energiedichte der Strahlung mit

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3/c^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (33)$$

an. In dieser Gleichung ist $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$ die Boltzmann-Konstante, und $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ist das hier erstmals in die Physik eingeführte Wirkungsquantum, das Planck zunächst als „Hilfsgröße“ bezeichnete (daher der Buchstabe h). Später wurde h zu seinen Ehren Planck’sche Konstante genannt.

Die Energie pro Freiheitsgrad ist

$$\frac{\rho(\nu, T)}{(11)} = \frac{h\nu/2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (34)$$

Im Fall $h\nu/kT \ll 1$ ist demnach im thermodynamischen Gleichgewicht die Energie pro Freiheitsgrad gleich

$$\begin{aligned} \frac{\rho(\nu, T)}{(11)} &= \frac{h\nu/2}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots - 1} \\ &\approx \frac{h\nu/2}{\frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{2}kT \quad \text{falls } \frac{h\nu}{kT} \ll 1. \end{aligned} \quad (35)$$

In diesem Fall ist die Boltzmann'sche Annahme über die Energie pro Freiheitsgrad korrekt, und Planck's Strahlungsformel geht in das Rayleigh-Jeans-Gesetz (12) über. Dagegen ist die Energie pro Freiheitsgrad im Fall $h\nu/kT \gg 1$ gleich

$$\frac{\rho(\nu, T)}{(11)} = \frac{h\nu/2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \approx 0 \quad \text{falls } \frac{h\nu}{kT} \gg 1, \quad (36)$$

und die "Ultraviolett-Katastrophe" des Gesetzes von Rayleigh und Jeans wird vermieden.

Planck betonte, dass (33) „genau der von mir früher angegebenen Spectralformel entspricht“. Abgesehen von der Umbenennung der Konstanten stimmt das zwar formal, aber erst jetzt hatte Planck begriffen, was er da eigentlich tat. Der Vortrag vom 19. Oktober basierte noch auf mehr oder weniger blindem Stochern im Nebel, erst am 14. Dezember war er in der Lage, eine Quantenhypothese klar zu formulieren. Deshalb wäre es vielleicht richtiger, diesen 14. Dezember, aber nicht das Vortragsdatum im Oktober, als den wirklichen Geburtstag der Quantentheorie zu betrachten.

3. Einsteins Herleitung der Strahlungsformel

Wenn schon Planck selbst, ein ausgewiesener Meister der Thermodynamik, mehrere Wochen intensivster Arbeit benötigte, um zu einem physikalischen Verständnis seiner Strahlungsformel zu gelangen, dann wollen wir hier erst garnicht den Versuch machen, seinen verwickelten Gedankengängen, die sich vor allem mit der Entropie der Strahlung beschäftigten, zu folgen.

Stattdessen stellen wir eine Überlegung von Albert Einstein vor, die auf verblüffend gradlinigem Weg zur gleichen Interpretation von (33) führt. Einstein veröffentlichte seinen Artikel [4]¹ im Sommer 1916. Mit sehr einfachen statistische Argumenten brachte er einiges Licht in das Dunkel, das Plancks rätselhafte Strahlungsformel immer noch umgab.

3.1. Statistik des Strahlungsgleichgewichts

Einstein betrachtete ein System materieller Oszillatoren, das mit einem elektromagnetischen Feld im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Das Strahlungsfeld hat die Energiedichte ρ . Die Wahrscheinlichkeit W_{nm} dafür, dass ein Oszillator mit der Energie E_n Strahlung absorbiert, und dadurch anschließend die höhere Energie E_m hat, gab er mit

$$W_{nm} = B_{nm}N_n\rho \quad (37)$$

an. Natürlich muss die Absorptionswahrscheinlichkeit W_{nm} proportional sein zur Anzahl N_n der Oszillatoren, die die Energie E_n haben, und auch proportional zur Energiedichte ρ des Strahlungsfelds. Einstein nahm an, dass die Proportionalitätskonstante B_{nm} nicht von der Temperatur abhängt.

¹ Eine Erweiterung von [4], in der er (um die Erhaltung des Impulses zu gewährleisten), zusätzlich Annahmen über die Richtung der Strahlung machte, erschien noch im gleichen Jahr [5].

Die Wahrscheinlichkeit W_{mn} dafür, dass ein Oszillator mit der Energie E_m Strahlung emittiert und dadurch anschließend die niedrigere Energie E_n hat, wird in der folgenden Gleichung angegeben:

$$W_{mn} = A_{mn}N_m + B_{mn}N_m\rho \quad (38)$$

Natürlich ist die Wahrscheinlichkeit für Emission W_{mn} proportional zur Anzahl N_m von Oszillatoren, die mit der höheren Energie E_m schwingen. Weniger leicht ist einzusehen, warum Einstein annahm dass es sowohl spontane als auch induzierte Emission gibt. Der zweite Summand auf der rechten Seite stellt die induzierte Emission dar, die proportional zur Energiedichte des elektromagnetischen Strahlungsfeldes ist. Der Summand $A_{mn}N_m$ beschreibt die spontane Emission. Den Beweis, dass $B_{mn} \neq 0$ und $A_{mn} \neq 0$ ist, werden wir sogleich nachholen. B_{mn} und A_{mn} sind ebenso wie B_{nm} nicht von der Temperatur abhängig.

Im Gleichgewicht muss gelten:

$$W_{nm} = W_{mn} \quad (39)$$

$$B_{nm}N_n\rho = A_{mn}N_m + B_{mn}N_m\rho \quad (40)$$

$$(B_{nm}\frac{N_n}{N_m} - B_{mn}) \cdot \rho = A_{mn} \quad (41)$$

Einstein nahm an, dass das Verhältnis N_n/N_m der Anzahl von Oszillatoren mit der Energie E_n bzw. E_m der Maxwell-Boltzmann Statistik entspricht:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{e^{-\frac{E_m}{kT}}} = e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} \quad (42)$$

Damit ergibt sich

$$(B_{nm}e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} - B_{mn}) \cdot \rho = A_{mn} \quad (43)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich ablesen, dass $A_{mn} \neq 0$ ist. Wäre nämlich $A_{mn} = 0$, dann müsste wegen $\rho \neq 0$ gelten:

$$B_{nm} e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} - B_{mn} = 0 \quad \text{wenn } A_{mn} = 0 \quad (44)$$

Der erste Summand hängt offensichtlich von der Temperatur ab, also muss auch der zweite von der Temperatur abhängen. Wir haben oben aber ausdrücklich definiert, dass B_{mn} und B_{nm} nicht von der Temperatur abhängen. Also muss $A_{mn} \neq 0$ sein, es muss spontane Emission geben!

Um zu zeigen, dass $B_{nm} = B_{mn}$ gilt, betrachtete Einstein den Grenzfall $T \rightarrow \infty$. Es war experimentell bekannt, dass ρ mit steigender Temperatur monoton ansteigt, für $T \rightarrow \infty$ also auch $\rho \rightarrow \infty$ geht. Deshalb gilt im Grenzfall $T \rightarrow \infty$ wegen $e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} \rightarrow 1$

$$B_{nm} - B_{mn} = \frac{A_{mn}}{\rho} = 0 \quad \text{für } T \rightarrow \infty \quad . \quad (45)$$

Da die Koeffizienten A und B von der Temperatur unabhängig sind, muss dann auch

$$B_{nm} - B_{mn} = 0 \quad \text{für beliebiges } T \quad . \quad (46)$$

gelten. Wenn der Proportionalitätsfaktor B_{nm} der Absorption $\neq 0$ ist, dann muss demnach auch der Proportionalitätsfaktor B_{mn} der stimulierten Emission $\neq 0$ sein, genauer gesagt $B_{nm} = B_{mn}$ sein. Es gibt also auch stimulierte Emission!

Damit ergibt sich aus Gleichung (43)

$$B_{mn} \cdot \left(e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} - 1 \right) \cdot \rho = A_{mn} \quad , \quad (47)$$

und schließlich die Strahlungsformel

$$\rho = \frac{A_{mn}/B_{mn}}{e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} - 1} \quad (48)$$

So weit – und nicht weiter – kam Einstein mit statistischen Überlegungen. Gleichung (48) sieht auf den ersten Blick nicht besonders aufregend aus. Aber aus dem Vergleich mit Plancks Formel

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3/c^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (33)$$

ergaben sich drei Schlussfolgerungen, von denen zwei vor dem Hintergrund der Klassischen Physik als revolutionär bezeichnet werden mussten.

3.2. Energie-Quanten

Der erste wichtige Punkt ist die, aus dem Vergleich von (48) und (33) zwingend folgende, Gleichung

$$E_m - E_n = h\nu \quad (49)$$

$E_m - E_n$ ist ja die Energiemenge, die ein Oszillator absorbiert oder emittiert. Die Aussage, dass diese Energiemenge zur Frequenz ν der Strahlung proportional ist, steht in krassem Widerspruch zur Maxwell'schen Theorie des Elektromagnetismus. Nach der Klassischen Theorie kann ein Oszillator ein Kontinuum beliebig kleiner Energiemengen absorbieren oder emittieren, nach Gleichung (49) aber immer nur die Energiemenge $h\nu$.

Dasgleiche hatte Planck bereits im Dezember 1900 vorgetragen. Neu und bemerkenswert war nur der einfache Weg, auf dem Einstein zu dieser Einsicht gelangt war. Einstein hätte seine Formel (48) genausogut mit Plancks erster Formulierung vom Oktober 1900

$$\rho = \frac{a\nu^3}{e^{b\frac{\nu}{T}} - 1} \quad (19)$$

vergleichen können, bei der Planck noch nichts von Energiequanten

ahnte. Einstein hätte durch diesen Vergleich ebenfalls die Proportionalität

$$E_m - E_n \sim \nu \quad (50)$$

entdeckt.

3.3. Quantensprünge

Die zweite wichtige Schlussfolgerung aus dem Vergleich von Planck's Strahlungsformel (33) und Einsteins Formel (48) besteht in der Erkenntnis, dass die Emission oder Absorption eines Energiequants kein Vorgang ist, der kontinuierlich abläuft und endliche Zeit erfordert. Das sieht man am einfachsten, wenn man sich versuchsweise einmal das Gegenteil vorstellt.

Man nimmt also an, dass ein Oszillator anfangs die Energie E_n hat, dann in einer endlichen Zeit τ die Strahlungsenergie $h\nu$ absorbiert, und nach beendeter Absorption die Energie E_m hat. Welche Energie wird dieser Oszillator zur Zeit $\tau/2$ haben? Auf jeden Fall muss nach der Voraussetzung unserer Überlegung für die Energie $E_{\tau/2}$ gelten: $E_n < E_{\tau/2}$, denn der Absorptionsvorgang geht ja schon einige Zeit vor sich, und $E_m > E_{\tau/2}$, denn der Vorgang ist ja noch nicht abgeschlossen. Alle Überlegungen, die wir oben für den Übergang von der Oszillatorenergie E_n zur Energie E_m gemacht haben, können wir jetzt in genau gleicher Weise für den Übergang von E_n zur Energie $E_{\tau/2}$ durchführen:

Wir berechnen die Wahrscheinlichkeiten

$$W_{n\tau/2} = B_{n\tau/2} N_n \rho \quad (51)$$

und

$$W_{\tau/2n} = A_{\tau/2n} N_{\tau/2} + B_{\tau/2n} N_{\tau/2} \rho \quad , \quad (52)$$

setzen sie gleich,

$$(B_{n\tau/2} \frac{N_n}{N_{\tau/2}} - B_{\tau/2n}) \cdot \rho = A_{\tau/2n} \quad , \quad (53)$$

nehmen die Maxwell-Boltzmann-Verteilung an,

$$\frac{N_n}{N_{\tau/2}} = e^{\frac{E_{\tau/2} - E_n}{kT}} \quad , \quad (54)$$

finden

$$B_{\tau/2n} \cdot (e^{\frac{E_{\tau/2} - E_n}{kT}} - 1) \cdot \rho = A_{\tau/2n} \quad , \quad (55)$$

und schließlich die Strahlungsformel

$$\rho = \frac{A_{\tau/2n} / B_{\tau/2n}}{e^{\frac{E_{\tau/2} - E_n}{kT}} - 1} \quad . \quad (56)$$

Der Vergleich mit Plancks Strahlungsformel (33) ergibt

$$E_{\tau/2} - E_n = h\nu \quad , \quad (57)$$

und daraus folgt durch Vergleich mit (49) schließlich

$$E_{\tau/2} = E_m \quad . \quad (58)$$

Entgegen unserer versuchsweisen Annahme, dass die Absorption eines Energiequants die Zeit τ erfordert, hat der Oszillator also bereits zur Zeit $\tau/2$ das gesamte Energiequant $h\nu$ absorbiert und schwingt jetzt mit der Energie E_m . Natürlich können wir die gleiche Argumentation für beliebig kleine Zeiten τ/N mit beliebig großem N wiederholen. Eine konsistente Darstellung ist offenbar nur möglich wenn wir annehmen, dass Absorption und Emission von Energiequanten unendlich schnelle Vorgänge sind.

Für diese eigenartigen Vorgänge hat sich die Bezeichnung *Quantensprünge* eingebürgert. Man muss nachdrücklich betonen, dass es nicht an der Unvollkommenheit der verfügbaren Messgeräte liegt, wenn Quantensprünge nicht zeitaufgelöst beobachtet werden können. Sondern Quantensprünge gehen (wenn Einsteins statistische Überlegungen richtig sind) tatsächlich und in aller Strenge instantan vor sich. Sie erfordern auch nicht den geringsten Zeitraum. Dies widerspricht grundlegenden Annahmen der Klassischen Physik. „Natura non facit saltus“² war eine seit Jahrhunderten etablierte und bewährte Überzeugung der Naturwissenschaftler. Viele Physiker hatten wohl gehofft, dass sich Plancks Energiequanten am Ende doch irgendwie harmonisch in das Gedankengebäude der Klassischen Physik einbauen lassen würden. Aber Einsteins Quantensprünge rüttelten nun radikal an tragenden Pfeilern der überkommenen Naturwissenschaft, und die gewaltige Sprengkraft von Plancks Entdeckung aus dem Jahr 1900 war jetzt nicht mehr zu übersehen. Wenn die kontinuierliche Beschreibung der Naturvorgänge in Raum und Zeit aufgegeben werden musste, dann war nahezu das gesamte Gebäude in Frage gestellt, das die Physik seit den Tagen Galileis errichtet hatte.

3.4. Spontane und stimulierte Absorption

Vergleichsweise unspektakulär – aber dennoch interessant – ist die dritte Schlussfolgerung, die sich aus dem Vergleich von Plancks und Einsteins Strahlungsformeln ergibt:

$$\frac{A_{mn}}{B_{mn}} = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \nu^3 \quad (59)$$

Die Koeffizienten für spontane und induzierte Emission sind frequenzabhängig. Ihr Verhältnis ist proportional zu ν^3 .

² Die Natur macht keine Sprünge.

4. Einsteins Quanten-Annahme

Wenn wir abschließend noch einmal die drei Strahlungsformeln

$$\text{Rayleigh-Jeans:} \quad \rho = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot kT \quad (12)$$

$$\text{Planck:} \quad \rho = \frac{8\pi h\nu^3/c^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (33)$$

$$\text{Einstein:} \quad \rho = \frac{A_{mn}/B_{mn}}{e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} - 1} \quad (48)$$

vergleichen, dann fällt auf, dass ρ im Gesetz von Rayleigh und Jeans linear von der Temperatur abhängt, in Einsteins und Plancks Formeln aber exponentiell. Im Grenzfall $h \rightarrow 0$ geht Plancks Gesetz wegen

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT} \quad \text{für } h\nu \ll kT \quad (60)$$

in das Rayleigh-Jeans'sche Gesetz über.

Planck gelangte also zur korrekten, durch Experimente bestätigten exponentiellen Temperaturabhängigkeit durch die Annahme des endlich großen Wirkungsquantums h . Wie ist es möglich, dass Einstein ebenfalls die richtige Temperaturabhängigkeit gefunden hat, obwohl in seiner Darstellung kein Wirkungsquantum vorkommt, und alle seine Überlegungen scheinbar im Rahmen der Klassischen Physik bleiben? Wir hatten betont, dass das Rayleigh-Jeans'sche Gesetz zwingend aus der Klassischen Physik folgt. Ist Einstein an irgendeiner Stelle seiner Herleitung doch von der Klassischen Physik abgewichen?

Das ist er. Im Grenzfall $(E_m - E_n)/kT \ll 1$ findet er die gleiche Temperaturabhängigkeit wie Rayleigh und Jeans. Und genau diesen Fall hätte er zufolge der Klassischen Physik als einzigen betrachten dürfen. Denn nach klassischer Vorstellung muss die Absorption

einer endlichen Energiemenge $E_m - E_n$ aus dem Strahlungsfeld als die kontinuierliche Hintereinanderschaltung unendlich vieler Absorptionsvorgänge betrachtet werden, bei denen jeweils eine unendlich kleine Energiemenge absorbiert wird.

Die Quantensprünge, die wir oben als Schlussfolgerung aus der Kombination von Einsteins und Plancks Formeln dargestellt haben, stecken implizit bereits darin, dass Einstein beispielsweise die Wahrscheinlichkeit $W_{nm} = B_{nm}N_n\rho$ für die Absorption einer endlichen Energiemenge berechnet, indem er diese Absorption als gesamthaften, integralen Vorgang beschreibt. Hätte er stattdessen die Wahrscheinlichkeit dafür berechnet, dass die Absorption der Energiemenge $E_m - E_n$ als Summe unendlich vieler unendlich kleiner Absorptionen stattfindet, dann hätte er eine Strahlungsformel der Rayleigh-Jeans'schen, aber nicht der Planck'schen Art erhalten. Und dann hätte die zeitaufgelöste Analyse der Absorption im Abschnitt 3.3 nicht $E_{\tau/2} = E_m$ sondern $E_{\tau/2} \approx E_n + (E_m - E_n)/2$ ergeben.

Genau wie Planck hat also auch Einstein – wenn auch nur implizit und dadurch leicht zu übersehen – eine Quantenannahme an den Anfang seiner Überlegungen gestellt, und nur dadurch die korrekte Struktur des Strahlungsgesetzes gefunden. Die Quantentheorie kann auf keine Weise aus der Klassischen Physik hergeleitet werden, sie konnte nur durch geniales Raten gefunden werden.

Literatur

- [1] Max Planck : *Ueber eine Verbesserung der Wien'schen Spectralgleichung*, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **2**, 202-204 (1900),
vorgetragen am 19. Okt. 1900
- [2] Max Planck : *Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie*, Nobelvortrag, 2. Juni 1920
(Verlag J. A. Barth, Leipzig (1920))
English translation: http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1918/planck-lecture.html
- [3] Max Planck : *Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum*
Verh. Deutsch. Phys. Ges. **2**, 237-245 (1900),
vorgetragen am 14. Dez. 1900
- [4] A. Einstein : *Strahlungs-Emission und -Absorption nach der Quantentheorie*, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **18**, 318-323 (1916)
- [5] Albert Einstein. *Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft Zürich*, **18** , 47-62 (1916)
Nachdruck: *Physikalische Zeitschrift* **18** , 121-8 (1917)