

LEHRBUCH

Norbert Straumann

Quanten- mechanik

Ein Grundkurs über nichtrelativistische
Quantentheorie

2. Auflage



Springer Spektrum

Springer-Lehrbuch

Norbert Straumann

Quantenmechanik

Ein Grundkurs über
nichtrelativistische Quantentheorie

2., überarbeitete und aktualisierte Auflage



Springer Spektrum

Norbert Straumann
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Theoretische Physik
Universität Zürich
Zürich
Schweiz

ISSN 0937-7433

ISBN 978-3-642-32174-0

DOI 10.1007/978-3-642-32175-7

ISBN 978-3-642-32175-7 (eBook)

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002, 2013

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Lektorat: Vera Spillner, Birgit Münch

Einbandentwurf: deblik, Berlin

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist eine Marke von Springer DE.

Springer DE ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media

www.springer-spektrum.de

*Man kann die Welt mit dem p -Auge und
man kann sie mit dem q -Auge ansehen,
aber wenn man beide Augen zugleich
aufmachen will, wird man irre.
(Pauli an Heisenberg, aus Brief
vom 19. Oktober 1926)*

Markus Fierz gewidmet

Vorwort zur zweiten Auflage

Seit Erscheinen meiner *Quantenmechanik* haben mich verschiedene Stellungnahmen erreicht, insbesondere auch von Kollegen, die das Buch benutzt haben. Positive Reaktionen erhielt ich zudem von Studierenden, die eine mathematisch etwas strengere Behandlung des Stoffes schätzen. So schrieb mir ein Student, „dass das Lesen Ihrer Bücher mir das Vertrauen in die Physik zurück gegeben hat“. Solche Aussagen haben mich natürlich gefreut.

In dieser zweiten Auflage habe ich zahlreiche Versehen korrigiert und an verschiedenen Stellen Verbesserungen und Ergänzungen vorgenommen. Vor allem im historischen Prolog und dem Epilog zu den interessanten Grundlagenfragen bemühte ich mich, die Dinge noch deutlicher herauszustellen. Als gewichtigste Ergänzung sind die Lösungen der nicht immer leichten Übungsaufgaben am Ende des Buches hinzugekommen. Ich hoffe, dass damit Leser, die das Buch im Selbststudium benutzen, ihr Verständnis zusätzlich überprüfen können. Gewisse meiner Skripten, auf die ich in der Erstausgabe hingewiesen habe, sind nun leichter zugänglich geworden. Man findet diese Quellen unter: www.vertigocenter.ch/straumann/norbert

Besonderen Dank für Hinweise auf Versehen schulde ich Ruth Durrer und Günther Rasche. Meiner Frau Maria danke ich herzlich für ihre Mühe, das Buch sorgfältig auf sprachliche Mängel hin durchzusehen.. Auf ihr sicheres Urteil kann ich mich immer verlassen.

Bald nach dem dieses Buch erstmals erschien, wurde vom Springer-Verlag auch meine Vorlesung „Quantenmechanik II“ unter dem Titel „*Relativistische Quantentheorie*“ veröffentlicht. Diese schließt direkt an das vorliegende Buch an, und gibt vor allem eine Einführung in die Quantenfeldtheorie.

Zürich, im August 2012

Norbert Straumann

Vorwort zur ersten Auflage

Dieses Buch enthält den ersten Teil einer zweisemestrigen Vorlesung, welche ich an der Universität Zürich im Laufe der Jahre schon oft gehalten habe. Die Fortsetzung „Quantenmechanik II“ sollte in absehbarer Zukunft ebenfalls erscheinen.

Ich habe lange gezögert meine Quantenmechanik-Vorlesungen herauszugeben. Nachdem mich aber Studenten beider Hochschulen in Zürich und Mitarbeiter immer wieder dazu ermunterten, habe ich schließlich den Text nochmals überarbeitet.

Im Unterschied zu heute gab es zu meiner Studienzeit nur ganz wenige Lehrbücher über Quantenmechanik, jedoch ein paar großartige Texte, die eine starke und nachhaltige Wirkung auf mich ausübten. Dazu gehören vor allem Paulis Handbuchartikel über Wellenmechanik (der auch heute noch das meiste in den Schatten stellt), Weyls faszinierende „Gruppentheorie und Quantenmechanik“ und von Neumanns „Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik“. Neben der Lektüre dieser bedeutenden Werke hatte ich das Privileg, Paulis letzte Kursvorlesung über Wellenmechanik mitzuerleben (mitten im Semester ist Pauli leider viel zu früh verstorben). Bei Res Jost hörte ich u. a. seine geschliffene Vorlesung über relativistische Quantentheorie und bei Van der Waerden einen engagierten Kurs über Gruppentheorie und Quantenmechanik.

Ich hoffe, dass etwas vom Geist meiner Lehrer und den erwähnten Klassikern in mein Lehrbuch eingegangen ist. Dazu gehört auch die Verwendung der adäquaten mathematischen Hilfsmittel aus der Funktionalanalysis und der Gruppentheorie. Ich habe persönlich nichts gegen formales Rechnen, sehe aber nicht ein, weshalb wir Physiker die Errungenschaften der Mathematiker – dort wo sie hilfreich sind – nicht dankbar verwenden sollen. Manches wird damit viel einfacher und klarer und hat nichts mit falscher Gelehrsamkeit zu tun.

Ohne die Hilfe von Carlo Albert, Lukas Grenacher und Marcus Strässle wäre mein Manuskript nie zur Druckreife gelangt. Ihnen möchte ich für ihre Unterstützung herzlich danken.

Zürich, im November 2001

Norbert Straumann

Inhaltsverzeichnis

Vorwort zur zweiten Auflage	VII
Vorwort zur ersten Auflage	IX
1. Einleitung	1
2. Prolog: „Wie es anfang“	5
2.1 Geburt der Quantentheorie	12
2.2 Lichtquanten	16
2.3 Aufgaben	22
3. Materiewellen und Schrödingergleichung	23
3.1 Experimenteller Nachweis der Materiewellen	23
3.2 Dispersionsgesetz für Materiewellen, kräftefreie Schrödingergleichung	24
3.2.1 Der Satz von der Gruppengeschwindigkeit	24
3.2.2 Die Schrödingergleichung im kräftefreien Fall	26
3.2.3 Das Anfangswertproblem der kräftefreien Schrödingergleichung	27
3.3 Schrödingergleichung für ein Teilchen in äußeren Feldern	30
3.4 Der harmonische Oszillator	33
3.5 Das Wasserstoffatom	40
3.6 Aufgaben	45
3.7 Anhang: Kugelfunktionen, die konfluente hypergeometrische Funktion, orthogonale Polynome	50
3.7.1 Krummlinige Koordinaten	50
3.7.2 Kugelfunktionen	53
3.7.3 Die konfluente hypergeometrische Funktion	60
3.7.4 Orthogonale Polynome	77
4. Statistische Deutung der Wellenfunktion, Unschärferelationen und Messprozess	83
4.1 Die statistische Interpretation der Ψ -Funktion	85
4.2 Verallgemeinerung auf Mehrteilchensysteme	86

4.3	Grenzübergang zur klassischen Mechanik	89
4.4	Mittelwerte von Funktionen der Koordinaten und Impulse	90
4.5	Kanonische Vertauschungsrelationen und Unschärferelationen	93
4.6	Unschärferelationen und Komplementarität	95
4.6.1	Zustandsänderung bei einer Ortsmessung	96
4.6.2	Ortsmessungen	97
4.6.3	Impulsmessung	99
4.6.4	Das Doppelspaltexperiment	100
4.7	Aufgaben	107
5.	Die formalen Prinzipien der Quantenmechanik	111
5.1	Die kinematische Struktur der QM	111
5.2	Allgemeine Unschärferelation, kompatible Observablen	113
5.3	Idealmessung, Zustandsreduktion	114
5.4	Verallgemeinerung des Zustandsbegriffs	116
5.5	Vereinigung zweier quantenmechanischer Systeme	119
5.6	Automorphismen, Satz von Wigner	120
5.7	Allgemeine Form des dynamischen Gesetzes	123
5.8	Schrödinger-, Heisenberg- und Wechselwirkungsbild	126
5.9	Darstellungen der kanonischen Vertauschungsrelationen	128
5.10	Die spektrale Darstellung einer Observablen	130
5.11	Aufgaben	131
5.12	Anhang: Spektralmaße und Spektralzerlegung eines selbstadjungierten Operators	134
6.	Drehimpuls, Teilchen mit Spin	141
6.1	Rotationsinvarianz und Drehimpuls für spinlose Teilchen	141
6.2	Projektive und unitäre Darstellungen	144
6.3	$SU(2)$ als universelle Überlagerungsgruppe von $SO(3)$	147
6.4	Drehimpuls und Parität	150
6.4.1	Gekoppelte Systeme	151
6.5	Die irreduziblen Darstellungen von $SU(2)$	152
6.5.1	Globale Methode	152
6.5.2	Infinitesimale Methode	156
6.6	Charaktere, Clebsch-Gordan-Reihe für $SU(2)$	158
6.6.1	Clebsch-Gordan-Reihe von $SU(2)$	162
6.7	Teilchen mit Spin, Pauli-Gleichung	163
6.8	Aufgaben	167
7.	Störungstheorie und Anwendungen	173
7.1	Die stationäre Störungsrechnung	173
7.1.1	Verallgemeinerungen	176
7.2	Symmetrien und Aufspaltung der Eigenwerte	177

7.2.1	Anwendung auf die 1. Ordnung der Störungstheorie...	179
7.2.2	Die Kommutante einer vollreduziblen Darstellung	180
7.2.3	Anwendung: Der Zeeman-Effekt	181
7.3	Auswahl- und Intensitäts-Regeln	182
7.3.1	Verallgemeinerung auf beliebige kompakte Gruppen... .	186
7.4	Der Zeeman-Effekt	187
7.4.1	Der anomale Zeeman-Effekt (schwaches Feld)	188
7.4.2	Paschen-Back-Effekt (starkes Feld)	189
7.4.3	Unvollständiger Paschen-Back-Effekt (beliebiges Feld) .	190
7.5	Gruppentheoretische Analyse des Stark-Effektes	192
7.6	Hyperfeinaufspaltung von H-Atomen	194
7.7	Aufgaben	197
7.8	Anhang: Der quantenmechanische kräftefreie Kreisel	204
8.	Mehrelektronensysteme	209
8.1	Das Ausschlussprinzip für Elektronen	209
8.2	Das Spektrum von Helium	212
8.3	Spektren von Mehrelektronenatomen	220
8.4	Das Schalenmodell der Atome (Aufbau-Prinzip, (L, S) -Terme)	229
8.5	Thomas-Fermi-Modell eines Atoms	236
8.5.1	Das freie Elektronengas	236
8.5.2	Die Thomas-Fermi-Näherung	237
8.6	Thomas-Fermi-Näherung für Weiße Zwerge	240
8.7	Hartree-Fock-Näherung für Atome	244
8.8	Aufgaben	249
9.	Streutheorie	253
9.1	Stationäre Behandlung der Streuung an einem Potential	254
9.2	Die Coulomb-Streuung	259
9.3	Zweiteilchenstöße, Austauscheffekte bei identischen Teilchen .	263
9.4	Zeitabhängige Streutheorie	265
9.4.1	Møller-Operatoren und S-Matrix	265
9.4.2	Streuamplitude und Wirkungsquerschnitt	273
9.4.3	Unitarität der S-Matrix und optisches Theorem	276
9.4.4	Die Lippmann-Schwinger-Gleichung	277
9.5	Aufgaben	282
10.	Quantenchemie	283
10.1	Qualitative Betrachtungen	283
10.2	Die Born-Oppenheimer-Methode	285
10.3	Das H_2^+ -Ion	290
10.4	Heitler-London Theorie des H_2 -Moleküls	293
10.5	Sättigungseigenschaften der chemischen Bindung	298
10.6	Aufgaben	300

11. Zeitabhängige Störungstheorie	303
11.1 Dyson-Reihe, Übergangswahrscheinlichkeiten	303
11.2 Anregung eines Atoms durch Stoß mit einem schweren Teilchen	306
11.3 Semiklassische Theorie der Coulomb-Anregung	307
11.4 Zeitunabhängige Störungen, Goldene Regel	315
11.4.1 Übergänge in das kontinuierliche Spektrum	317
11.5 Adiabatisches Einschalten der Störung	320
11.6 Periodische Störungen, Resonanzen	321
11.7 Übergänge in 2. Ordnung	322
11.8 Aufgaben	323
12. Anhang A: Lineare Liesche Gruppen	327
12.1 Die volle lineare Gruppe $GL(n, \mathbb{K})$	327
12.2 Differenzierbare Mannigfaltigkeiten im \mathbb{R}^n	327
12.3 Tangentialraum, Tangentialabbildung	331
12.4 Vektorfelder auf Mannigfaltigkeiten	332
12.5 Lineare Liesche Gruppen	332
12.6 Die Liealgebra einer linearen Lieschen Gruppe	333
12.7 Die Exponential-Darstellung	335
12.8 Homomorphismen von Liegruppen und Liealgebren	337
13. Anhang B: Darstellungen von kompakten Gruppen in Hilberträumen	343
13.1 Allgemeines, Charaktere und deren Orthogonalitätsrelationen	343
13.2 Haarsches Maß für $SU(2)$	347
13.3 Die Gruppenalgebra einer kompakten Gruppe und Vollständigkeit der Charaktere	350
13.4 Ausreduktion einer unitären Darstellung einer kompakten Gruppe in einem Hilbertraum	355
14. Anhang C: Clebsch-Gordan-Koeffizienten von $SU(2)$	359
15. Anhang D: Beweis eines Satzes von Hermann Weyl	363
16. Epilog: Grundlagenprobleme der QM	367
16.1 Historisches	367
16.2 Verborgene Variable	368
16.2.1 Kinematische Struktur der QM	369
16.2.2 Die Kochen-Specker Bedingungen für verborgene Variablen	369
16.3 Der Satz von Kochen und Specker	372
16.3.1 Beweis für drei Spin-1/2-Systeme	372
16.3.2 Kochen-Specker-Theorem für Spin-1	374

16.3.3 Unmöglichkeit einer KS-Einbettung für zwei Spin-1/2 Freiheitsgrade	378
16.3.4 Kontext-abhängige verborgene Variablen	379
16.3.5 Klassisches Modell für Spin-1/2	379
16.4 Einstein-Podolsky-Rosen-Experimente	380
16.5 Bellsche Analyse ohne Bell-Ungleichungen	383
16.6 Das quantenmechanische Messproblem	387
16.6.1 Allgemeine Beschreibung einer Messung	387
16.6.2 Das Objektivierungsproblem	388
16.7 Literatur	392
17. Lösungen der Übungsaufgaben	395
Literaturverzeichnis	439
Sachverzeichnis	443

1. Einleitung

„Anyone who is not shocked
by quantum theory has not
understood it.“

N. Bohr

Die Quantenmechanik (QM) hat gegenüber der klassischen Mechanik und den klassischen Feldtheorien (Elektrodynamik, Allgemeine Relativitätstheorie) eine tief greifende Erweiterung unseres physikalischen Denkens gebracht. Den genannten klassischen Theorien liegt – in einer Formulierung von Einstein – folgende gemeinsame Idealisierung zugrunde: „Es gibt so etwas wie einen realen Zustand eines physikalischen Systems, was unabhängig von jeder Beobachtung oder Messung objektiv existiert und mit den Ausdrucksmitteln der Physik im Prinzip beschrieben werden kann.“ In der QM erweist sich diese Loslösung des Beobachters als eine Idealisierung, welche für atomare und subatomare Phänomene nicht mehr möglich ist. Der Beobachter, bzw. die Wahl der Versuchsanordnung, werden in der QM wesentlich mit in die theoretische Beschreibung eingeschlossen. In den Worten von W. Pauli [42]

1. Die Unteilbarkeit elementarer Quantenprozesse (Endlichkeit des Wirkungsquantums) aussieht sich in einer Unbestimmtheit der Wechselwirkung von Beobachtungsmittel (Subjekt) mit dem beobachteten System (Objekt), die nicht durch determinierbare Korrekturen eliminierbar ist. Deshalb definiert erst die Versuchsanordnung den physikalischen Zustand eines Systems, in dessen Charakterisierung eine Kenntnis über das System also wesentlich eingeht. Denn jede Beobachtung ist ein Eingriff von unbestimmbarem Umfang in das Beobachtungsmittel wie in das beobachtete System und unterbricht den kausalen Zusammenhang der ihr vorausgehenden mit den ihr nachfolgenden Erscheinungen. Der Gewinn an Kenntnissen durch eine Beobachtung hat naturnotwendig den Verlust anderer Kenntnisse zur Folge. Der Beobachter hat jedoch die freie Wahl, zwei einander ausschließenden Versuchsanordnungen entsprechend, zu bestimmen,

welche einen Kenntnisse gewonnen und welche anderen verloren werden (komplementäre Gegensatzpaare). Deshalb ändert jeder unwiderruffliche Eingriff in die Informationsquellen über ein System durch eine Beobachtung dessen Zustand und schafft im Sinne *Bohrs* ein neues Phänomen, ohne das Ziel der Unterteilung des ursprünglichen Phänomens zu erreichen. Dieses weist somit neue, der klassischen Naturbeschreibung fremde Züge von Unteilbarkeit oder Ganzheit auf.

2. Bei gegebenem Zustand eines Systems (Objektes) lassen sich über die Resultate künftiger Beobachtungen im Allgemeinen nur statistische Voraussagen machen (primäre Wahrscheinlichkeit), während das Resultat der Einzelbeobachtung nicht durch Gesetze bestimmt, also letzte Tatsache ohne Ursache ist. Dies ist notwendig dafür, dass die Quantenmechanik als rationale Verallgemeinerung der klassischen Physik, die Komplementarität als Verallgemeinerung der Kausalität im engeren Sinne aufgefasst werden kann.

Der in diesem Zitat geschilderte Verzicht der QM auf eine eindeutige Objektivierbarkeit der Naturvorgänge hatte zur Folge, dass sogar bedeutende Mitbegründer der QM – vor allem Einstein und Schrödinger – sich mit dieser Theorie nie abfinden konnten, obschon sie die QM als logisch widerspruchsfreie und physikalisch höchst erfolgreiche Theorie anerkennen mussten. Heute gibt es kaum noch (?) ernst zu nehmende Physiker, die zum engeren Wirklichkeitsbegriff der klassischen Physik zurückkehren möchten. Das letzte Wort zur Interpretation der QM ist aber noch nicht gesagt worden. Die Debatte über diese grundsätzlichen Fragen ist in jüngerer Zeit wieder sehr viel intensiver geworden. (Siehe dazu den Epilog am Schluss dieser Vorlesung sowie die dort zitierte Literatur.)

Die nichtrelativistische QM, die wir in dieser Vorlesung kennen lernen werden, ist nach einer komplizierten Vorgeschichte, auf deren Anfänge ich kurz eingehen werde, in den Jahren 1925–26 entstanden. Diese Theorie hat sich seither in mannigfaltigsten Anwendungen auf atomare und subatomare Phänomene vollumfänglich bewährt und kann zum gesicherten Bestand der Physik gezählt werden. In ihr haben wir im Prinzip eine vollständige Theorie der uns umgebenden Materie.

Ungelöste, tief liegende Probleme ergeben sich beim Versuch, die QM mit der Speziellen Relativitätstheorie in widerspruchsfreier Weise zu vereinigen. Darauf werden wir in der Relativistischen Quantentheorie [15] zu sprechen kommen. (Noch völlig ausstehend ist die Verbindung von Quantentheorie und Allgemeiner Relativitätstheorie.)

Die Probleme der QM haben auch befruchtend auf die mathematische Forschung (insbesondere im Bereich der Funktionalanalysis) gewirkt. Dies wiederum hatte zur Folge, dass die QM in einer Form dargestellt werden kann, welche allen Forderungen mathematischer Strenge genügt. Diesem Ideal werden wir in dieser Vorlesung freilich nicht immer nachkommen, um nicht zu viel Zeit mit „unwesentlichen Subtilitäten“ zu verbringen.

Voraussetzungen

- a) *Physik*: Gründliches Verständnis der klassischen Mechanik (siehe z. B. [18]); bescheidene Kenntnisse der Elektrodynamik (siehe z. B. [19]).
- b) *Mathematik*: Wesentliche Teile der Vorlesung „Mathematische Methoden der Physik“ (siehe z. B. [22]).

Bei Bedarf werde ich die jeweiligen Stellen meines Skriptes [22] zitieren; Ergänzungen über Gruppentheorie und Funktionalanalysis sind auf Anhänge verschoben. Für funktionalanalytische Vertiefungen (mit vollständigen Beweisen) verweise ich gelegentlich auf mein Skript „Mathematische Methoden der Quantenmechanik“ (MMQM) [23]. Stattdessen kann der Leser aber auch die Quellen benutzen, die im Literaturverzeichnis unter „Mathematische Hilfsmittel“ aufgeführt sind.

2. Prolog: „Wie es anfang“

„Wer sich mit einer Wissenschaft bekannt machen will, darf nicht nur nach den reifen Früchten greifen – er muss sich darum kümmern, wie und wo sie gewachsen sind.“

J.C. Poggendorff

Zwischen der Planckschen Entdeckung (1900) des Wirkungsquantums und dem endgültigen Durchbruch zur QM in ihrer abschließenden Form (1925–26) verstrich genau das erste Viertel dieses Jahrhunderts. Dies scheint eine lange Zeit zu sein. Aber auch in der Retrospektive hätte kaum viel Zeit gewonnen werden können, denn die Entdeckung der QM war eine ungeheuer schwierige Aufgabe. Die Quantentheorie war eine „neue Physik“ mit neuer Art zu denken. Sie konnte „nicht aus dem hohlen Bauch gezogen werden“, wie sich Einstein ausdrückte.

Es wäre außerordentlich verlockend und instruktiv, den Verlauf der Geschichte, die Motive, Irrwege und Hemmungen der beteiligten Forscher nachzuzeichnen. Für den Studenten wäre dies aber ein sehr mühsamer Weg zur QM. Ich werde in dieser Vorlesung deshalb unhistorisch vorgehen. An den Anfang möchte ich aber doch ein paar historische Bemerkungen stellen, die zeigen sollen „wie es anfang“. Ich will damit an einem zentralen Beispiel verdeutlichen, wie verschlungen und seltsam es in der Forschung meist zugeht. Da ich kein Historiker bin, ist das Folgende mit einem Korn Salz zu nehmen.

Die Geburtsstunde der Quantenphysik fällt, wie gesagt, ins Jahr 1900. Genaue hat Planck die entscheidende Arbeit in der Sitzung der physikalischen Gesellschaft (Berlin) am 14. Dez. 1900 vorgetragen. [Man vergegenwärtige sich: Einstein war damals 21 Jahre alt (Student an der ETH), Pauli war ein paar Monate alt und Heisenberg wurde ziemlich genau ein Jahr später geboren.]

Wie war es dazu gekommen? Die Geschichte wurde schon oft – aber nicht immer zutreffend – geschildert.^{1, 2}

¹Friedrich Hund: *Geschichte der Quantentheorie*, B.I., 1975.

²Abraham Pais: *„Raffiniert ist der Herrgott . . .“*, Albert Einstein, Eine wissenschaftliche Biographie, Vieweg 1986.

Die Motive, die Planck dazu führten, sich mit Hohlraumstrahlung zu befassen, sind sehr merkwürdig. Diese haben ihre Wurzeln in seiner Auffassung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik, mit welchem er sich seit seiner Dissertation viel beschäftigt hatte. Planck war ein scharfer Gegner der Boltzmannschen statistischen Auffassung der Entropie und damit des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik. Nach Boltzmann ist die Entropie³

$$S = k \cdot \log W \quad (2.1)$$

wobei W die Zahl der Möglichkeiten ist, durch die ein makroskopischer Zustand verwirklicht werden kann; k ist die Boltzmann Konstante. Einstein nannte (2.1) das Boltzmannsche Prinzip und hat auch die Umkehrung von (2.1) [$W = \exp(S/k)$] in unerhört fruchtbarer Weise benutzt (siehe unten).

Planck glaubte an eine absolute Irreversibilität und an eine *deterministische* Interpretation der Entropiezunahme. Für ein rein mechanisches System war dies aber unmöglich, wie sein Assistent E. Zermelo (derselbe Zermelo, nach dem das Auswahlaxiom in der Mengenlehre benannt wird) in einer höchst bemerkenswerten Arbeit zeigte. Zermelo bewies nämlich in für heutige Begriffe sehr moderner Manier, dass fast alle Zustände (Punkte des Phasenraumes) beliebig genau wiederkehren⁴ (\rightarrow Zermeloscher Wiederkehrerwand). Dies beruht wesentlich darauf, dass die Zeitevolution durch eine Gruppe beschrieben wird und deshalb keine Zeitrichtung ausgezeichnet ist. Planck lehnte deshalb auch die „endlichen“ Atome der kinetischen Theorie von Boltzmann ab und stellte sich auf die Seite von Zermelo, der mit jugendlicher Unverschämtheit Boltzmann angriff.⁵

In einer Entgegnung versuchte Boltzmann klar zu machen, dass für seine Auffassung der Entropie der Zermelosche Wiederkehrerwand gegenstandslos war, allerdings ohne Planck zu überzeugen. [Die Frage, wie es möglich ist, dass

³Die Gl. 2.1 findet man nirgends in Boltzmanns Werk. Er spricht aber von der Proportionalität von S und dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit des Zustandes. Die grundlegende Beziehung (2.1) wurde erstmals von Planck aufgeschrieben. Mit Recht steht aber diese Formel auf Boltzmanns Grab in Wien. Auch die Konstante k hat nicht Boltzmann, sondern Planck eingeführt und zwar in seiner berühmten Arbeit vom 14. Dez. 1900.

⁴Genauer hat Zermelo in heutiger Terminologie folgendes gezeigt: Sei (M, μ, Φ_t) ein differenzierbares dynamisches System [M : differenzierbare Mannigfaltigkeit, μ : (reguläres) Borel-Maß mit $\mu(M) < \infty$, Φ_t : 1-parametrische Transformationsgruppe, welche das Maß μ invariant lässt], dann ist *das Maß der Wiederkehrpunkte gleich* $\mu(M)$. Dabei ist $x \in M$ ein Wiederkehrpunkt, falls für alle $T > 0$

$$x \in \overline{\{\Phi_t(x) : t > T\}}.$$

⁵Res Jost: „Boltzmann und Planck: Die Krise des Atomismus um die Jahrhundertwende und ihre Überwindung durch Einstein“, Einstein Symposium Berlin, Lecture Notes in Physics, Vol. 100 (1979); S. 128. Diesen Aufsatz findet man auch in Res Jost: „Das Märchen vom Elfenbeinernen Turm“, *Reden und Aufsätze, Lecture Notes in Physics (1995)*.

eine zeitumkehrinvariante Mechanik trotzdem zu irreversiblen Verhalten von (makroskopischen) mechanischen Systemen führen kann, ist aber auch heute noch nicht in allen Teilen wirklich befriedigend beantwortet.]

Planck hatte nun die merkwürdige Hoffnung, den 2. Hauptsatz als strenge Folge der Elektrodynamik begründen zu können. Es war keineswegs seine Absicht, eine neue Formel für die Hohlraumstrahlung zu finden. [Er glaubte nämlich an die Gültigkeit des Wienschen Gesetzes.] Planck übersah dabei, dass auch die Elektrodynamik keine Zeitrichtung auszeichnet und deshalb waren seine Bemühungen zum vornherein zum Scheitern verurteilt. Seine Fehler wurden ihm von Boltzmann deutlich unter die Nase gerieben, bis er schließlich die Aussichtslosigkeit seines Unterfangens einsah. Alles schien umsonst. Aber dann nahm die Geschichte eine höchst dramatische Wende, und Planck machte eine Entdeckung, welche ein neues Zeitalter der Physik einleiten sollte.

Was war über die schwarze Strahlung vor Plancks Entdeckung bekannt? Bezeichnet $\rho(T, \nu)$ die spektrale Energiedichte der thermodynamischen Gleichgewichtsstrahlung, so wusste man aus der *Elektrodynamik* und der *Thermodynamik*:

(i) $\rho(T, \nu)$ ist unabhängig von den materiellen Eigenschaften der den Hohlraum umgebenden Körper (Kirchhoff).

(ii) Für die Energiedichte $u(T) = \int_0^\infty \rho(T, \nu) d\nu$ gilt das Stephan-Boltzmannsche Gesetz:

$$u(T) = a T^4 \quad (2.2)$$

$a =$ Stephan-Boltzmann Konstante.

(iii) Es gilt das Wiensche Verschiebungsgesetz:⁶ Die Kombination $\rho(T, \nu)/\nu^3$ ist nur eine Funktion von ν/T :

$$\rho(T, \nu)/\nu^3 = F(\nu/T) . \quad (2.3)$$

Unbekannt ist also nur die Funktion $F(x)$.

(iv) Planck hatte in einer früheren Arbeit (1899) einen materiellen Oszillator, als einfachstes mechanisches System, im Strahlungshohlraum betrachtet. Bezeichnet $E(T, \nu)$ die mittlere Energie des Oszillators mit der Frequenz ν im Gleichgewicht, so erhielt Planck (auf sehr komplizierte Weise) die Beziehung

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} E(T, \nu) . \quad (2.4)$$

⁶Res Jost: *Quantenmechanik I*, Ausarbeitung durch W. Schneider und E. Zehnder, Verlag des Vereins der Mathematiker und Physiker an der ETH Zürich, 1969; Abschn. I.3.

[Dieses Resultat kann man einfach bekommen.⁷] Bei der Herleitung von (2.4) geht die Annahme wesentlich ein, dass das Spektrum der Strahlungsmode zu lauter *inkohärenten* Oszillatorschwingungen Anlass gibt. Diese Inkohärenzforderung bezeichnet Planck als „*Hypothese der natürlichen Strahlung*“.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass 1900 Rayleigh die elektromagnetischen Eigenschwingungen eines Hohlraumes analysierte und ebenfalls die Formel (2.4) erhielt, wobei aber $E(T, \nu)$ jetzt die mittlere Energie eines Feldoszillators der Frequenz ν bezeichnet. [Bei Rayleigh war noch ein Faktor 8 falsch, welcher 1905 durch Jeans richtiggestellt wurde.] Die spektrale Anzahl $N(\nu)$ der Oszillatoren im Hohlraum ist, wie eine einfache Abzählung zeigt, gleich $8\pi V\nu^2/c^3$ ($V = \text{Volumen}$). Deshalb gilt $\rho(T, \nu) = (N(\nu)/V)E(T, \nu)$, d. h. (2.4).

Nun kommt alles auf die Berechnung von $E(T, \nu)$ an. Für Planck wäre es mehr als natürlich gewesen, für $E(T, \nu)$ den Aequipartitionswert $E(T, \nu) = kT$ der klassischen statistischen Mechanik zu benutzen. Das hat er aber nicht getan, wohl aber Rayleigh (1900) und dieser erhielt so (mit der Korrektur von Jeans 1905) das sog. *Rayleigh-Jeans-Gesetz*:

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT. \quad (2.5)$$

Dieses Gesetz ist tatsächlich eine unausweichliche Folge der klassischen Physik; es führt aber auf eine Katastrophe

$$u(T) = \int_0^\infty \rho(T, \nu) d\nu = \infty \quad : \text{Ultraviolett Katastrophe.}$$

Planck scheint die Arbeit von Rayleigh nicht gekannt zu haben oder hat ihr keine Bedeutung beigemessen.

Schon 1896 hatte W. Wien ein Gesetz angegeben, welches die damaligen Messungen von Paschen, Rubens und Wien gut wiedergab. In unserer heutigen Terminologie lautet dieses

$$E(T, \nu) = h\nu e^{-h\nu/kT} \quad (h : \text{Planck-Konstante}). \quad (2.6)$$

Dazu ist folgendes anzumerken. Nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz hat $E(T, \nu)$ die Form $E(T, \nu) = \nu F(\nu/T)$, oder $E(T, \nu) = kTG(\nu/kT)$. Hierin ist G dimensionslos, aber das Argument von G ist dimensionsbehaftet. Im klassischen Fall ergibt sich daraus kein Problem, da $G = 1$ ist. Falls aber G nichttrivial ist, muss eine *neue Naturkonstante* (h) existieren, so dass $h\nu/kT$ dimensionslos wird. Die Plancksche Konstante kündigt sich hier historisch erstmals auf sehr harmlose Weise an.⁸

⁷Siehe z. B. A. Sommerfeld, Bd. V, S. 139.

⁸In seinem Aufsatz⁵⁾ sagt Res Jost dazu: „Wenn in der fünften Mitteilung Planck schließlich im Abschnitt über „Thermodynamische Folgerungen“ sein eigentliches

Planck glaubte ursprünglich (1899), Argumente innerhalb der klassischen Physik (!) gefunden zu haben, welche genau zu diesem Gesetz führten. Wir lesen bei ihm:

„Ich glaube hieraus schließen zu müssen, dass (...) das Wiensche Energieverteilungsgesetz eine nothwendige Folge der Anwendung des Princips der Vermehrung der Entropie auf die elektromagnetische Strahlungstheorie ist und dass daher die Grenzen der Gültigkeit dieses Gesetzes, falls solche überhaupt existieren, mit denen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zusammenfallen.“

Bei seiner Argumentation hat er die Formel (2.6) wie folgt umgeschrieben: Für einen Oszillator gilt nach dem 2. Hauptsatz für die Entropie

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} . \quad (2.7)$$

Also mit (2.6)

$$\frac{dS}{dE} = -\frac{k}{h\nu} \ln\left(\frac{E}{h\nu}\right) \quad (2.8)$$

und damit

$$\frac{d^2S}{dE^2} = -\frac{k}{h\nu} \frac{1}{E} . \quad (2.9)$$

Im Jahre 1900 fanden nun Rubens und Kurlbaum in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt⁹ deutliche Abweichungen vom Wienschen Gesetz

Gebiet der Meisterschaft betritt, dann lichten sich die Wolken: er erkennt als erster klar, dass das Wiensche Strahlungsgesetz zwei neue *universelle Konstanten* (er nennt sie *a* und *b*) enthält, die zusammen mit der Lichtgeschwindigkeit *c* und der Gravitationskonstanten *f* natürliche Einheiten der Zeit, der Länge, der Masse und der Temperatur ergeben. Er schließt triumphierend-rätselhaft mit der Periode:

„Diese Größen behalten ihre natürliche Bedeutung so lange bei, als die Gesetze der Gravitation, der Lichtfortpflanzung im Vakuum und die beiden Hauptsätze der Wärmetheorie in Gültigkeit bleiben; sie müssen also, von den verschiedensten Intelligenzen nach den verschiedensten Methoden gemessen, sich immer wieder als die nämlichen ergeben.“

Hier ist das Neuland in Sicht, das Planck ein Jahr später, dank seiner Standhaftigkeit betreten sollte.“

⁹Entscheidend für die Entdeckung des Planckschen Gesetzes war ein experimenteller Durchbruch im fernen Infrarot. Zwei hervorragende Gruppen arbeiteten unabhängig voneinander an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt – dem wohl am besten ausgerüsteten Physikalaboratorium seiner Zeit – über Strahlung schwarzer Körper. Otto Lummer und Ernst Pringsheim führten Messungen im bisher unerforschten Wellenlängenbereich $\lambda = 12 - 18 \mu\text{m}$ (und $T = 300 - 1650 \text{ K}$) durch. Sie stellten ihre Ergebnisse im Februar 1900 vor und zeigten, dass in diesem Wellenlängenbereich das Wiensche Gesetz versagte. Heinrich Rubens und Ferdinand Kurlbaum drangen noch tiefer ins Infrarot vor ($\lambda = 30 - 60 \mu\text{m}$ bei $T = 200 - 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) und kamen zum gleichen Schluss. Ihre Arbeit ist ein Klassiker der Physikgeschichte. (Mehr dazu findet man im Buch von A. Pais³), S. 371.

bei kleinen Frequenzen (s. Abb. 2.1). Planck, dem diese Ergebnisse mitgeteilt wurden,¹⁰ musste also nach einem anderen Ausdruck für die Entropie des materiellen Oszillators suchen.

In einer ersten Arbeit versuchte er gegenüber (2.9) folgende ad hoc Verallgemeinerung (beachte, dass er immer mit der Entropie operiert):

$$\frac{d^2S}{dE^2} = -\frac{\alpha}{E(\beta + E)}. \quad (2.10)$$

Dies gibt mit (2.7) (und spezieller Wahl der Integrationskonstante)

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{\alpha}{\beta} \ln\left(\frac{\beta + E}{E}\right) \quad (2.11)$$

oder

$$E = \frac{\beta}{e^{\beta/\alpha T} - 1}. \quad (2.12)$$

Mit (2.4) erhält man daraus

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \frac{\beta}{e^{\beta/\alpha T} - 1}. \quad (2.13)$$

Dies hat nur die Form des Wienschen Verschiebungsgesetzes (2.3), wenn β proportional zu ν ist und α von ν unabhängig ist. Dieses Gesetz (2 Konstanten) gab die neuen Messungen sehr gut wieder. Planck stand nun natürlich vor der Aufgabe, seinen ad hoc Ansatz (2.10) zu begründen. Mit diesem hatte er $(d^2S/dE^2)^{-1}$ zwischen $\propto -E$ und $\propto -E^2$ interpoliert. Beachte, dass man für den klassischen Ausdruck $E = kT$ mit (2.7) $dS/dE = k/E$, d. h. $d^2S/dE^2 = -k/E^2$ erhält. Planck interpolierte also in einfacher Weise zwischen dem Wienschen und dem Rayleighschen Gesetz, ohne allerdings das letztgenannte zu beachten.

An dieser Stelle greife ich etwas vor. In der später zu besprechenden Arbeit über die Lichtquantenhypothese von Einstein (1905) beginnt dieser damit, indem er klar auseinandersetzt, dass die klassische Physik notwendig das Rayleigh-Jeans-Gesetz impliziert, welches seinerseits zu einer Ultraviolett-Katastrophe führt. (Einstein hat dies selbständig eingesehen, denn er zitiert

¹⁰Es gibt Dokument, nach denen Rubens und seine Frau die Plancks am 7. Oktober (einem Sonntag) besucht haben. Im Laufe der Konversation an jenem Nachmittag soll Rubens gegenüber Planck bemerkt haben, dass $\rho(\nu, T)$ für kleine ν proportional zu T gefunden wurde. Nachdem die Besucher weggegangen waren, machte sich Planck an die Arbeit und fand am gleichen Abend seine „Interpolationsformel“. An demselben Abend teilte er Rubens sein Resultat auf einer Postkarte mit.

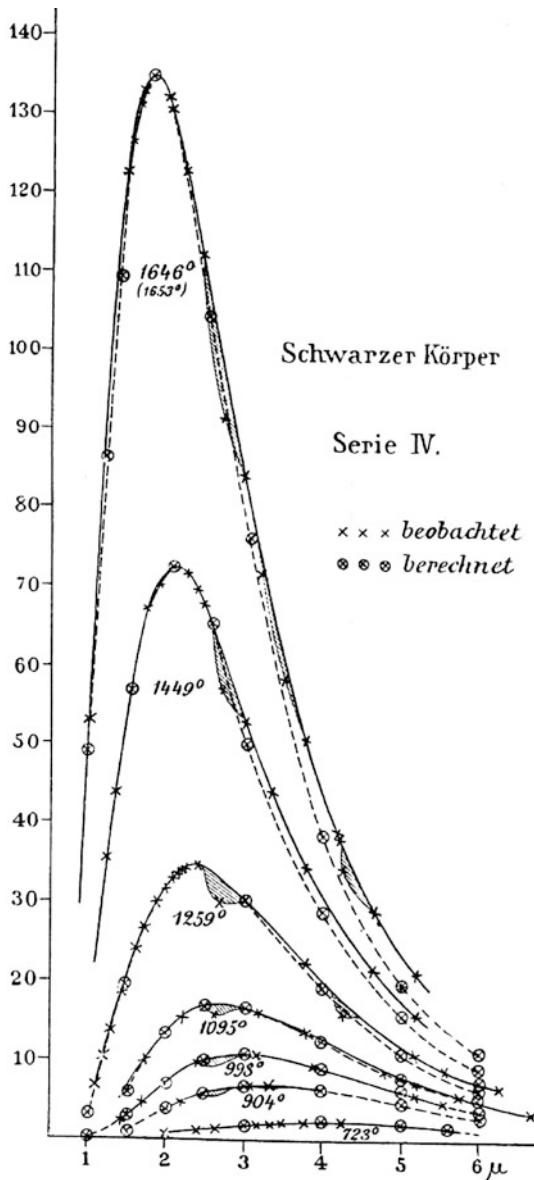


Abb. 2.1. Messungen des Strahlungsspektrums bei verschiedenen Temperaturen von H. Rubens und F. Kurlbaum (Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., 1900, S. 929), die Planck zu seiner Strahlungsformel führten. Die Daten zeigen merkliche Abweichungen vom Wienschen Gesetz bei langen Wellenlängen und höheren Temperaturen

nur zwei Arbeiten von Planck, sowie drei experimentelle Arbeiten von Lenard und Stark.) Er nimmt sodann die Plancksche Formel (2.13) als richtige empirische Formel zum Ausgangspunkt seiner Untersuchungen und schreibt sie

so

$$\rho(T, \nu) = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\beta \nu/T} - 1}, \quad (2.14)$$

wobei

$$\begin{aligned} \alpha &= 6.10 \times 10^{-56}, \\ \beta &= 4.866 \times 10^{-11}. \end{aligned}$$

Dann sagt er: Für große Werte von T/ν , d. h. für große Wellenlängen und Strahlungsdichten geht diese Formel in der Grenze in folgende über:

$$\rho(T, \nu) = \frac{\alpha}{\beta} \nu^2 T. \quad (2.15)$$

Dies vergleicht er mit dem Rayleigh-Jeansschen Gesetz und folgert

$$k \frac{8\pi}{c^3} = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (2.16)$$

Mit $k = R/N_A$ (R : Gaskonstante, N_A : Avogadro-Zahl) erhält er, wie schon Planck, die erste Präzisionsbestimmung der Avogadro-Loschmidtschen Zahl:

$$N_A = 6.17 \times 10^{23}.$$

Einstein betont aber mit Recht, „dass die von Hr. Planck gegebene Bestimmung der Elementarquanta von der von ihm aufgestellten Theorie der ‚schwarzen Strahlung‘ bis zu einem gewissen Grade unabhängig ist.“ Tatsächlich wusste Einstein, im Gegensatz zu Planck, bei seiner Bestimmung der Loschmidtschen Zahl aus ersten Prinzipien was er tat. Nach unserem Wissen ist sein Vorgehen das erste Beispiel eines „Korrespondenz-Arguments“, das in der Folge – insbesondere in den Händen von Niels Bohr – eine wichtige Rolle spielen sollte.

Setzen wir in (2.14) noch $\beta = h/k$ und benutzen (2.16) (d. h. $\alpha = \frac{8\pi}{c^3} h$), so folgt in heutiger Schreibweise

$$\boxed{\rho(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}}. \quad (2.17)$$

2.1 Geburt der Quantentheorie

Planck hatte seine neue Strahlungsformel in der Sitzung vom 19. Okt. (1900) vorgetragen. Bis zum 14. Dez. arbeitete er eine theoretische Erklärung seiner „Interpolationsformel“ aus, welche ein neues Kapitel in der Geschichte der Physik eröffnen sollte.

Planck blieb schließlich nichts anderes mehr übrig, als auf die so lange bekämpften Boltzmannschen Ideen zurückzugreifen. Der 2. Abschnitt seines

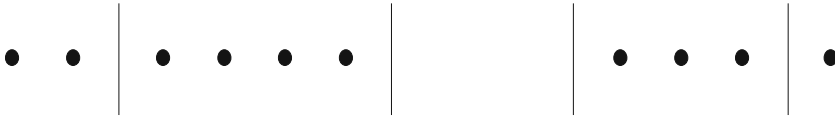


Abb. 2.2. Zur Herleitung von (2.18)

Vortrages beginnt ganz im Sinne Boltzmanns: „Entropie bedingt Unordnung (...)“. Ausgangspunkt war das Boltzmannsche Prinzip (2.1). Zur Bestimmung von W ging Planck folgendermaßen vor. Er betrachtete ein Ensemble von N Oszillatoren einer gegebenen Frequenz. Planck wählte für die mittlere Energie E_N der N Oszillatoren ein ganzzahliges Vielfaches P einer Energie Δ ($E_N = P\Delta$) und fragt nach der Anzahl der Möglichkeiten W , die P gleichen Teile Δ über die N Oszillatoren zu verteilen. Es ist

$$W = \frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)! P!}. \quad (2.18)$$

Begründung: W ist die Anzahl der Möglichkeiten $N - 1$ Striche (welche die Resonatoren voneinander trennen) und P Punkte nebeneinander (siehe Abb. 2.2) anzuordnen. [W =Zahl der Partitionen (P_1, \dots, P_N) mit $\sum_{i=1}^N P_i = P$.] Nun gibt es $(N - 1 + P)!$ Permutationen dieser $N - 1 + P$ Elemente; durch die $(N - 1)!$ Permutationen der Striche und die $P!$ Permutationen der Punkte entsteht aber keine neue Partition.

Da N und P große Zahlen sind, können wir die 1 in Zähler und Nenner vernachlässigen und die Stirlingsche Formel verwenden,

$$\ln N! \simeq N(\ln N - 1).$$

Nach dem Boltzmannschen Prinzip ist die Entropie der N Oszillatoren

$$\begin{aligned} S_N &= k \ln W \simeq k[\ln(N + P)! - \ln N! - \ln P!] \\ &\simeq k[(N + P) \ln(N + P) - N \ln N - P \ln P]. \end{aligned}$$

Pro Oszillator gibt dies ($S = S_N/N$, $NE = P\Delta \implies \frac{P}{N} = \frac{E}{\Delta}$)

$$\begin{aligned} S &= k \left\{ \left(1 + \frac{E}{\Delta}\right) \ln \left(N \left(1 + \frac{E}{\Delta}\right)\right) - \ln N - \frac{E}{\Delta} \ln \left(N \frac{E}{\Delta}\right) \right\} \\ &= k \left\{ \left(1 + \frac{E}{\Delta}\right) \ln \left(1 + \frac{E}{\Delta}\right) - \frac{E}{\Delta} \ln \frac{E}{\Delta} \right\}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Daraus finden wir

$$\frac{d^2 S}{dE^2} = -\frac{k}{E(\Delta + E)}. \quad (2.20)$$

Dies stimmt – oh Wunder – mit der Interpolationsformel (2.10) überein, wenn dort $\alpha = k$, $\Delta = \beta$ gesetzt werden. Wie schon im Anschluss an (2.10)

erklärt wurde, erhalten wir nur Übereinstimmung mit dem Wienschen Verschiebungsgesetz, wenn Δ proportional zu ν ist:

$$\boxed{\Delta = h\nu .} \quad (2.21)$$

Damit wird aus (2.12) und (2.13)

$$E = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (2.22)$$

und mit (2.4)

$$\rho(T, \nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} . \quad (2.23)$$

Planck unterstreicht, dass h endlich sein muss, um Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Klassisch müsste h gegen 0 gehen, woraus sich aus (2.23) das Rayleigh-Jeans-Gesetz ergeben würde.

An dieser Herleitung ist folgendes hervorzuheben:

Die Plancksche Abzählung (2.2) weicht von derjenigen ab, die man im Sinne Boltzmanns zu erwarten hätte, wenn man Energiequanten verteilt. Nach Boltzmann wäre nämlich ein Fall durch die Angabe definiert, in welchem Kasten das erste Quant, in welchem Kasten das zweite Quant, etc. liegt. Diese Abzählung würde auf die Wiensche Formel führen. Die Plancksche Fallzählung entspricht dem, was man heute *Bose-Einstein-Statistik* nennt! Seine Art zu zählen kann durch keine klassische Vorstellung begründet werden.

Planck bestimmte durch Vergleich von (2.18) mit dem Experiment die Zahlen h und k und erhielt so nebenbei den damals genauesten Wert der Loschmidtschen Zahl. [Wie Einstein denselben Wert 1905 fand, habe ich schon besprochen.]

Die empirische Gültigkeit von Plancks Strahlungsformel wurde rasch akzeptiert, doch ging man auf die theoretische Begründung zunächst nicht ein. Erst 1905 reagierte Rayleigh und fragte, wie Planck etwas anderes als das „Rayleigh-Jeans-Gesetz“ bekommen konnte. Jeans warf Planck vor, unrichtige Statistik zu machen, er müsse doch h gegen Null gehen lassen.

Planck schrieb 1943: . . . „Durch mehrere Jahre hindurch machte ich immer wieder Versuche, das Wirkungsquant irgendwie in das System der klassischen Physik einzubauen.“

Rückblickend wollen wir Folgendes festhalten:

- 1) Plancks Durchbruch geschah erst, nachdem experimentell *klassische* Abweichungen im Quantengebiet (wo das Wiensche Gesetz zuständig ist) gefunden wurden.
- 2) Hätte Planck den Gleichverteilungssatz der klassischen Statistischen Mechanik benutzt, so wäre er möglicherweise nie auf seine Strahlungsformel gekommen. Wie konnte er diesen grundlegenden Satz, der seit etwa 30 Jahren

bekannt war, ignorieren? Dies muss mit seiner negativen Einstellung zur Statistischen Mechanik von Boltzmann zusammenhängen.

3) Hätte Planck im Sinne Boltzmanns gezählt, wäre das Wiensche Gesetz herausgekommen. Seinen statistischen Schritt bezeichnete Planck¹¹ 1931 als einen „Akt der Verzweigung . . . , dass ich unter allen Umständen, koste es, was es wolle, ein positives Resultat herbeiführen müsste.“

Zur Planckschen Herleitung meinte A. Pais¹² treffend:

„Daher bestand die einzige Rechtfertigung für die beiden Verzweigungsschritte darin, dass sie ihm das gewünschte Resultat lieferten. Seine Beweisführung war verrückt, doch hatte diese Verrücktheit jene göttliche Qualität, die nur die grössten Persönlichkeiten in Zeiten des Übergangs der Wissenschaft geben können. Dadurch wurde Planck, der von Natur aus konservativ eingestellt war, in die Rolle eines Revolutionärs wider Willen gedrängt. Tief im Denken und den Vorurteilen des 19. Jahrhunderts verwurzelt, vollführte er den ersten gedanklichen Bruch, der die Physik des 20. Jahrhunderts so völlig anders erscheinen lässt als jene der vorhergegangenen Zeit. Obwohl es seit dem Dezember 1900 andere wichtige Neuheiten in der Physik gegeben hat, hat die Welt einen Kopf wie Planck nie mehr hervorgebracht.“

Sehr interessant sind auch Einsteins Bemerkungen in seinen autobiographischen Notizen.¹³ Zur Planckschen Formel schreibt er u. a.:

„Planck fand tatsächlich eine Begründung, deren Unvollkommenheiten zunächst verborgen blieben, welch letzterer Umstand ein wahres Glück war für die Entwicklung der Physik.“

Dazu zitieren wir noch Einsteins Kritik im Anschluss an den Vortrag von Planck im November 1911, anlässlich des berühmten ersten Solvay Kongresses. Er eröffnet die ausgedehnte interessante Diskussion mit folgenden Worten:

„An der Art und Weise, wie Herr Planck Boltzmanns Gleichung anwendet, ist für mich befremdend, dass eine Zustandswahrscheinlichkeit W eingeführt wird, ohne dass diese GröÙe physikalisch definiert wird. Geht man so vor, so hat Boltzmanns Gleichung zunächst gar keinen physikalischen Inhalt. Auch der Umstand, dass W der Anzahl der zu einem Zustand gehörigen Komplexionen gleichgesetzt wird, ändert daran nichts; denn es wird nicht angegeben, was die Aussage,

¹¹A. Hermann, *Frühgeschichte der Quantentheorie 1899–1913*. S. 32. Mosbach, Baden 1969.

¹²A. Pais²⁾, S. 376.

¹³A. Einstein: „Autobiographisches“, in: Paul Schilpp (Hrsg.), *Albert Einstein als Philosoph und Naturforscher*. Vieweg, Braunschweig 1979.

dass irgend zwei Komplexionen gleich wahrscheinlich seien, bedeuten soll. Wenn es auch gelingt, die Komplexionen so zu definieren, dass die aus der Boltzmannschen Gleichung abgeleitete Entropie der gewöhnlichen Definition entspricht, scheint es mir bei der Art, wie Planck sich dieses Prinzips Boltzmanns bedient, nicht möglich zu sein, über die Zulässigkeit irgend einer Elementartheorie auf Grund der empirisch bekannten thermodynamischen Eigenschaften eines Systems Schlüsse zu ziehen.“

Für eine Darstellung der Planck'schen Entdeckung nach hundert Jahren sei schließlich noch auf ¹⁴ verwiesen.

2.2 Lichtquanten

Der nächste wichtige Beitrag zur Quantentheorie stammt von Einstein aus seinem unglaublich fruchtbaren Jahr 1905:

A. Einstein: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, Ann. Phys. **17**, 132 (1905).
[Für diese Arbeit erhielt Einstein den Nobelpreis.]

Unter der heutigen Physikergeneration ist die Meinung weit und unausrottbar verbreitet, dass sich diese Arbeit von Einstein in 1. Linie mit einer Erklärung des photoelektrischen Effektes befasst hätte. In Wirklichkeit waren damals die Messungen dieses Effektes viel zu ungenau, um darauf die Photonenhypothese zu begründen. Ich will den wesentlichen Inhalt von Einsteins Arbeit kurz besprechen.

Wie schon früher erwähnt, schließt Einstein zunächst, dass für große Wellenlängen und hohe Temperaturen die klassische Begründung gelten muss. Für kleine Werte von T/ν ($\frac{h\nu}{kT} \gg 1$) hingegen versagt die klassische Theorie. In diesem Bereich ist die Wiensche Strahlungsformel zuständig. Diese enthält also „neue Physik“. Einstein geht nun daran zu analysieren, was diese Strahlungsformel über das Licht aussagt.

Dazu berechnet er zunächst die Entropie ΔS der Strahlung in einem kleinen Frequenzintervall ($\nu, \nu + \Delta\nu$). Diese kann man so erhalten (Einstein wiederholt hier eine Überlegung von Wien): Für die mittlere Energie $E(T, \nu)$ des Oszillators gilt im Wienschen Fall die Gl. 2.6:

$$E(T, \nu) = h\nu e^{-h\nu/kT} \quad (2.24)$$

woraus die Gl. 2.8 folgt,

$$\frac{dS}{dE} = -\frac{k}{h\nu} \ln \frac{E}{h\nu} . \quad (2.25)$$

¹⁴D. Giulini und N. Straumann: „... ich dachte mir nicht viel dabei ...“, Planck's ungerader Weg zur Strahlungsformel. Physikalische Blätter **56**, 37 (2000).

Folglich ist

$$S(E) = -k \frac{E}{h\nu} \left(\ln \frac{E}{h\nu} - 1 \right). \quad (2.26)$$

Bezeichnet $\sigma(\nu, T)$ die spektrale Entropiedichte der Strahlung, so ist $\Delta S = \sigma V \Delta\nu$ und zwischen σ und der spektralen Energiedichte ρ besteht ebenfalls die thermodynamische Beziehung (2.7),

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \rho} = \frac{1}{T}. \quad (2.27)$$

Zwischen ΔS und $S(E)$ vermittelt deshalb derselbe Faktor $V 8\pi\nu^2 \Delta\nu / c^3$ wie nach der Planck'schen Beziehung (2.4) zwischen der Gesamtenergie $\Delta E = \rho(T, \nu) V \Delta\nu$ im betrachteten Frequenzintervall und $E(T, \nu)$. Es ist also

$$\Delta S = -\frac{k \Delta E}{h\nu} \left(\ln \frac{E}{h\nu} - 1 \right). \quad (2.28)$$

Benutzen wir hier nochmals (2.4), so folgt

$$\Delta S = -k \frac{\Delta E}{h\nu} \left[\ln \frac{\Delta E}{V \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \Delta\nu} - 1 \right]. \quad (2.29)$$

Wir vergleichen die Entropie ΔS mit der Entropie ΔS_0 für die gleiche Menge an Strahlungsenergie ΔE im gleichen Frequenzintervall, jedoch im Volumen V_0 , und finden

$$\Delta S - \Delta S_0 = k \frac{\Delta E}{h\nu} \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = k \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\Delta E / h\nu}. \quad (2.30)$$

Nun verwendet Einstein das Boltzmannsche Prinzip (2.1) und erhält für die relative Wahrscheinlichkeit W der zwei betrachteten Situationen

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\Delta E / h\nu}. \quad (2.31)$$

Dieses Resultat vergleicht er mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit für ein ideales Gas (N : Teilchenzahl)

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^N \quad (2.32)$$

und der zugehörigen Entropiedifferenz

$$S(V, T) - S(V_0, T) = Nk \ln \frac{V}{V_0}. \quad (2.33)$$

Geradezu handgreiflich treten in (2.31) (im Vergleich zu (2.32)) die Energiequanten $h\nu$ als Teilchen (Lichtquanten) auf. Einstein beschließt diese Betrachtung mit den berühmten Worten:

„Monochromatische Strahlung von geringer Dichte (innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Wienschen Strahlungsformel) verhält sich in wärmetheoretischer Beziehung so, wie wenn sie aus voneinander unabhängigen Energiequanten von der Größe $h\nu$ bestünde.“

Diese Einsicht ist eine Frucht der statistischen Mechanik, welche Einstein tief verstand, hatte er diese doch zuvor weitgehend selbständig entwickelt.¹⁵

Für Einstein liegt es nun nahe, „zu untersuchen, ob auch die Gesetze der Erzeugung und Verwandlung des Lichtes so beschaffen sind, wie wenn das Licht aus derartigen Energiequanten bestünde“. Dies führt ihn zur Untersuchung der Stokeschen Regel und des photoelektrischen Effektes.¹⁶

Man kann die skizzierte Argumentation Einsteins nicht genügend hoch einschätzen. Es ist geradezu unheimlich, wie vorurteilsfrei er die neue Strahlungsformel analysiert und die sich ergebenden Schlüsse ernst nimmt. Es war ein unerhörter Mut erforderlich, um nach den überwältigenden Erfolgen der Wellentheorie des Lichtes den korpuskularen Aspekt überhaupt ernst zu nehmen.

Die Einsteinschen Überlegungen hat lange Zeit niemand ernst genommen. Auch Planck selbst hielt die Einsteinschen Folgerungen für allzu kühn und radikal. Die Lichtquanten sind nur langsam ins Bewusstsein der Quantentheoretiker eingedrungen. Die eigentliche Anerkennung fand das Lichtquant erst 1923, als man es geradezu handgreiflich im Comptoneffekt beobachten konnte. Damit liess sich schließlich auch Niels Bohr, der letzte engagierte Gegner der Quantennatur des Lichtes, überzeugen. Gleichzeitig prophezeite dieser, dass eine noch viel tiefer gehende Revolution bevorstand.

Ich weise noch auf zwei subtile Punkte in Einsteins Arbeit hin. In der oben zitierten Schlüsselstelle werden die Energiequanten als *voneinander unabhängig* angesehen. Nun wissen wir seit 1925 – dank Bose und Einstein – dass das Photonengas der Bose-Statistik gehorcht und deshalb die Energiequanten i.a. nicht unabhängig sind und somit die Analogie mit einem Gas nicht bei allen Frequenzen stimmt. In seiner Ableitung nimmt Einstein ferner stillschweigend an, dass die Zahl der Energiequanten *erhalten* ist. Tatsächlich ist aber die Photonenzahl nicht erhalten. Dazu bemerkt A. Pais in seinem Buch treffend:¹⁷

¹⁵A. Einstein, *Annalen der Physik* **II**, 170 (1903). Für Einsteins Beiträge zur statistischen Mechanik siehe auch Kap. 4 in A. Pais²⁾ und die *Collected Papers*, Vol. 2.

¹⁶Zur komplizierten Geschichte des Photoeffektes siehe Abschn. 19e in A. Pais²⁾. Die Experimente dazu waren erst Ende 1915 gut genug um Einsteins Formel ($E_{\max} = h\nu - P$) zu bestätigen. Dazu trugen vor allem die jahrelangen Versuche von Millikan bei, der seine schönen Ergebnisse 1916 in einer langen Arbeit zusammenfasste und durch Anpassung an Einsteins Formel für die Plancksche Konstante den Wert $h = 6.57 \times 10^{-27}$ erg s erhielt.

¹⁷Ref. 2), S. 383.