1917.
XXIV.

SITZUNGSBERICHTE
DER
KÖNIGLICH PREUSSISCHEN
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

10. Mai. Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse.

Vorsitzender Sekretar: Hr. Planck.

Hr. Planck legte eine Mitteilung vor: »Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie.«

Für die von A. Fokker vor einigen Jahren mitgeteilte Verallgemeinerung eines von A. Einstein aufgestellten Satzes der statistischen Dynamik wird ein Beweis abgeleitet und der Satz alsdann so erweitert, daß er auch im Rahmen der Quantentheorie Bedeutung besitzt.

Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie.

Von Max Planck.

Einleitung und Inhaltsübersicht.

In seiner Theorie der Brownschen Bewegung hat Hr. A. Einstein[1] für den stationären Zustand einer großen Zahl gleichbeschaffener Systeme, die kleinen schnellen zufälligen äußeren Störungen unterworfen sind, einen sehr fruchtbaren Satz entwickelt, der später von Hrn. A. Fokker[2] auf den Fall verallgemeinert worden ist, daß die Wirkung einer äußeren Störung wesentlich mit abhängt von dem jeweiligen Zustand des von ihr betroffenen Systems. Allerdings hat Fokker in der angeführten Publikation nur die Fassung des verallgemeinerten Satzes mitgeteilt, nicht aber einen Beweis dafür gegeben, welch letzteren er für eine spätere Gelegenheit baldigst in Aussicht stellte. Seit jener Mitteilung sind einige Jahre verstrichen, ohne daß meines Wissens die angekündigte Beweisführung veröffentlicht wurde. Da nun der erwähnte Satz, namentlich in seiner allgemeinen Fassung, für die statistische Dynamik eine wichtige Bedeutung besitzt — ich selber habe ihn schon zu wiederholten Malen benutzt —, und da anderseits seine Richtigkeit, wie mir briefliche Mitteilungen aus Fachkreisen gezeigt haben, in Zweifel gezogen wird, so scheint es mir von Wert, einen Beweis desselben zu veröffentlichen. Dies ist der erste Zweck der folgenden Arbeit.

Sodann habe ich versucht, den Satz so zu erweitern, daß er auch vom Standpunkt der Quantentheorie aus die nötigen Anhaltspunkte zur Bestimmung des stationären Zustandes liefert. Hier ist allerdings ein Vorbehalt zu machen. Wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß die Quantentheorie nur ganz bestimmte, die sogenannten »statischen« Zustände der Systeme, z. B. bestimmte Rotationsgeschwindigkeiten, bestimmte Amplituden, zuläßt, so ist ein Satz, wie der hier in Rede stehende, überhaupt sinnlos, da dieser ja von kleinen Zustandsänderungen handelt und solche gar nicht eintreten können, wenn der Zu-

[1] A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, S. 37, 1906.

[2] A. Fokker, Ann. d. Phys. 43, S. 812, 1914.

stand schon von vornherein durch eine Quantenzahl festgelegt ist. Dann handelt es sich vielmehr immer nur um endliche Sprünge von einem statischen Zustand in einen anderen. und für solche versagt die in unserem Satz angewendete Betrachtungsweise von vornherein.

Nimmt man aber an, daß nach der Quantentheorie die Vorgänge der Einstrahlung (Absorption) ganz nach den Gesetzen der klassischen Theorie verlaufen, und daß nur die der Ausstrahlung (Emission) gewissen Quantenforderungen genügen, so erweist sich der Einstein-Fokkersche Satz als ungemein nützlich. Diese Voraussetzung ist nun, wie in meinen letzten Arbeiten über diesen Gegenstand, so auch hier gemacht worden. Ich will damit nicht behaupten, daß ich dieselbe für physikalisch zutreffend halte: ja, es gibt eine Reihe von Erscheinungen, welche vielmehr dafür zu sprechen scheinen, daß die Zustände der Systeme sich nur sprungweise ändern können. Aber es ist mir trotz aller Bemühungen noch nicht gelungen, einen entscheidenden Beweis für die Unzulässigkeit stetiger Zustandsänderungen aufzufinden. im Gegenteil haben sich bei näherer Prüfung einige der fraglichen Erscheinungen als vollständig erklärbar durch die klassischen Absorptionsgesetze ergeben. und ich glaube daher an diesen so lange festhalten zu sollen, als sich aus ihnen kein direkter Widerspruch mit der Erfahrung ergibt. und zwar um so mehr, da dies der sicherste Weg sein dürfte. um über die Grenzen der Gültigkeit der klassischen Theorie vollständig ins klare zu kommen.

Wenn somit die Gesetze der Einstrahlung auch von dem hier vertretenen quantentheoretischen Standpunkt aus ihre Gültigkeit behalten, so wird anderseits für die Emission die Aufstellung einer besonderen Hypothese erforderlich, für die ich eine Fassung entwickelt habe (§ 10), die mir für die bisher von mir behandelten Fälle ausreichende Dienste geleistet hat.

Schließlich habe ich den Einstein-Fokkerschen Satz noch erweitert (§ 12 ff.) auf den Fall, daß der Zustand eines jeden der Systeme nicht von einem einzigen. sondern von zwei oder beliebig vielen Parametern abhängt.

§ 1.

Wir denken uns eine große Anzahl N vollkommen gleichbeschaffener, voneinander unabhängiger molekularer Systeme unregelmäßig im Raume verteilt. Jedes einzelne dieser Systeme sei in einer gewissen Bewegung begriffen, deren Energie von einem einzigen Parameter q abhängt, in der Weise, daß die Energie zugleich mit q eindeutig von 0 bis ∞ anwächst. Man denke z. B. an die Geschwindigkeit eines auf einer festen Geraden bewegten Punktes oder an die Drehungsgeschwindigkeit eines um eine feste Achse sich drehenden starren Körpers oder an die Energie eines einfach periodisch schwingenden Oszillators. Dann wird in jedem Augenblick in der ganzen Menge von Systemen eine bestimmte »Verteilungsdichte« $W(q)$ herrschen: d. h. die Anzahl derjenigen Systeme, deren Parameter gerade in diesem Augenblick zwischen q und $q+dq$ liegen, wird dargestellt werden durch einen Ausdruck von der Form

$$N \cdot W(q)dq, \tag{1}$$

wobei:

$$\int_0^\infty W(q)dq = 1. \tag{1a}$$

Man kann $W(q)dq$ auch als die Wahrscheinlichkeit dafür bezeichnen, daß der Parameter eines in dem betreffenden Augenblick beliebig herausgegriffenen Systems zwischen q und $q+dq$ liegt. Wir setzen die Funktion $W(q)$ im folgenden zunächst als stetig und als differentiierbar voraus.

Da die Systeme sich unabhängig voneinander bewegen, so bleibt beim Fehlen äußerer Einwirkungen die Energie und somit auch der Parameter q jedes einzelnen Systemes zeitlich konstant, und die Verteilungsdichte $W(q)$ ändert sich nicht mit der Zeit.

Nun wollen wir uns aber jedes der Systeme gewissen sehr kleinen schnellen unregelmäßigen Störungen (durch Stöße, durch Bestrahlung) ausgesetzt denken, welche die Werte der Parameter verändern, und wollen nach der Veränderung fragen, welche diese Störungen in der Verteilungsdichte hervorrufen, innerhalb eines Zeitintervalls von t bis $t+\tau$, welches so klein ist, daß der Parameter q eines einzelnen Systems sich währenddem nur sehr wenig ändert, aber doch anderseits so groß, daß der Differentialkoeffizient $\frac{dq}{dt}$ währenddem mehrmals sein Vorzeichen wechseln kann.

Eine anschauliche Übersicht über die gleichzeitigen Zustände aller Systeme und ihrer Veränderungen läßt sich gewinnen, wenn man den Zustand jedes einzelnen Systems zu irgendeiner Zeit durch einen Punkt mit der Abszisse q auf einer gemeinsamen festen Koordinatenachse darstellt. Dann ist die Verteilungsdichte $W(q)$ der Systeme in irgendeinem Zustand gleich der Dichtigkeit, mit welcher die Systempunkte auf der Achse angeordnet sind, und die Änderung des Zustandes wird durch die Bewegungen aller dieser Punkte bedingt. Nach den oben gemachten Voraussetzungen sind die betreffenden Bewegungen klein und unregelmäßig, d. h. die in der Zeit τ eintretende Änderung von q, die wir mit r bezeichnen wollen, ist klein gegen q, während anderseits r keineswegs gleich $\frac{dq}{dt}\cdot\tau$, auch nicht annähernd, gesetzt werden darf.

§ 2.

Natürlich ist die »Verschiebung« r des Parameters q für verschiedene Systeme, auch wenn sie zur Zeit t genau denselben Wert von q besitzen, gänzlich verschieden, und zwar wird unter N' solchen Systemen die Anzahl derjenigen, deren Verschiebung zwischen r und $r+dr$ liegt, gleich sein:

$$N'\cdot\phi_q(r)dr, \tag{2}$$

wobei:

$$\int_{-R}^{+R}\phi_q(r)dr = 1. \tag{3}$$

Hier bedeutet R den Betrag der größten Verschiebung, die überhaupt in der Zeit τ vorkommen kann, wobei nach der obigen Voraussetzung:

$$R \ll q. \tag{4}$$

Von der Funktion $\phi_q(r)$ wissen wir nur das eine, daß ihr Wert mit wachsendem $|r|$ sehr schnell abnimmt, während sie sich mit q weniger stark oder überhaupt nicht ändern wird. Wir setzen $\phi_q(r)$ als nach q differentiierbar voraus; über die Art der Abhängigkeit von r enthalten wir uns jeder näheren Voraussetzung.

§ 3.

Zur Lösung der im § 1 gestellten Aufgabe wollen wir nun die Änderung berechnen, welche die Verteilungsdichte $W(q)$ für einen bestimmten Wert von q in der Zeit τ erleidet. Zu diesem Zwecke fassen wir alle Systempunkte ins Auge, welche sich zur Zeit t in einem Abschnitt (q, dq) befinden, der so schmal gewählt ist, daß dq sehr klein ist gegen den mittleren Betrag von $|r|$.

Dann werden nach Ablauf der Zeit τ so gut wie alle diese Punkte den betrachteten Abschnitt verlassen haben.

Dafür sind nach Ablauf derselben Zeit aus benachbarten Abschnitten eine Anzahl Punkte in den betrachteten Abschnitt (q, dq) übergetreten, und diese gilt es jetzt zu berechnen.

Wir wählen zur Betrachtung aus irgendeinen benachbarten Abschnitt (q', dq'), so zwar, daß dq' sehr klein ist gegen dq. In diesem Abschnitt befinden sich zur Zeit t nach (1)

$$N' = N\cdot W(q')dq' \tag{4a}$$

Systempunkte. Von diesen N' Punkten werden nach Ablauf der Zeit τ alle diejenigen sich im Abschnitt (q, dq) befinden, deren Verschiebung r zwischen $q-q'$ und $q+dq-q'$ liegt, also nach (2)

$$N' \cdot \phi_{q'}(q-q') \cdot dq = N \cdot W(q') \cdot dq' \cdot \phi_{q'}(q-q') \cdot dq. \tag{4b}$$

und demzufolge erhält man die Gesamtzahl der aus allen benachbarten Abschnitten in den Abschnitt (q, dq) übergetretenen Punkte, indem man den letzten Ausdruck über q' von $q-R$ bis $q+R$ integriert, also:

$$N dq \cdot \int_{q-R}^{q+R} W(q') \cdot \phi_{q'}(q-q') \cdot dq'. \tag{4c}$$

oder, wenn man statt q' als Integrationsvariable $r = q-q'$ einführt:

$$N dq \cdot \int_{-R}^{+R} W(q-r) \cdot \phi_{q-r}(r) \cdot dr. \tag{5}$$

Dieser Ausdruck gibt die Zahl der Systempunkte, welche sich zur Zeit $t+\tau$ in dem Abschnitt (q, dq) befinden.

Also ist nach (1) die gesuchte Änderung, welche die Verteilungsdichte $W(q)$ in der Zeit τ erlitten hat:

$$\frac{\partial W}{\partial t} \cdot \tau = \int_{-R}^{+R} W(q-r) \cdot \phi_{q-r}(r) \cdot dr - W(q). \tag{6}$$

Hier können wir schreiben:

$$W(q-r)\phi_{q-r}(r) = W(q)\phi_q(r) - r\frac{\partial}{\partial q}\{W(q) \cdot \phi_q(r)\} + \frac{r^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial q^2}\{W(q) \cdot \phi_q(r)\}$$

und erhalten durch Einsetzen in (6) mit Berücksichtigung von (3):

$$\frac{\partial W}{\partial t} \cdot \tau = -\frac{\partial}{\partial q}\left(W(q) \cdot \overline{r}\right) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial q^2}\left(W(q) \cdot \overline{r^2}\right). \tag{7}$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist: die mittlere Verschiebung

$$\int_{-R}^{+R} r\phi_q(r) dr = \overline{r} \tag{8}$$

und das mittlere Verschiebungsquadrat

$$\int_{-R}^{+R} r^2 \phi_q(r) dr = \overline{r^2}. \tag{9}$$

Für die Bedeutung der Gleichung (7) ist der Umstand charakteristisch, daß die beiden Glieder auf ihrer rechten Seite von gleicher Größenordnung sein können und auch im allgemeinen sein werden, trotzdem $\bar{r}$ klein ist gegen q. Dies wird dadurch bedingt, daß $\overline{r^2}$ groß ist gegen $(\bar{r})^2$, oder, was dasselbe bedeutet, daß der Mittelwert $\bar{r}$ von kleinerer Größenordnung ist als die Einzelwerte r. Daher sind die positiven Werte von r nahezu ebenso häufig wie die negativen, oder:

$$\phi_q(-r) - \phi_q(r) \ll \phi_q(r). \tag{9a}$$

§ 4.

Für den stationären Zustand der ganzen Systemmenge verschwindet der Ausdruck (7) und es folgt durch Integration:

$$W(q)\cdot\bar{r} - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q}\left(W(q)\cdot\overline{r^2}\right) = \text{const.} \tag{10}$$

Der Wert der Integrationskonstanten ergibt sich, falls $W(q)$ und $\frac{dW(q)}{dq}$ stetig sind, wie das in der klassischen Theorie als selbstverständlich vorausgesetzt wird, unmittelbar aus dem Wert für $q = \infty$, für welchen wegen (1a) $W(q) = 0$ ist, also:

$$W(q)\bar{r} - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q}\left(W(q)\cdot\overline{r^2}\right) = 0. \tag{11}$$

Im Gegensatz zur klassischen Theorie verlangt aber die Quantentheorie auch die Berücksichtigung des Falles, daß die Verteilungsdichte $W(q)$ für gewisse singuläre Werte von q unstetig wird, und dann kann man nicht ohne weiteres schließen, daß die Integrationskonstante in (10) gleich Null ist. Vielmehr gelten dann alle vorstehenden Rechnungen nur innerhalb je eines Gebietes der q, welches zwischen zwei aufeinander folgenden singulären Werten liegt, und beim Übergang aus einem Gebiet in ein anderes wird die Integrationskonstante zugleich mit $W(q)$ einen Sprung erleiden.

Wenn die Integrationskonstante in (10) nicht gleich Null ist, so heißt dies, daß zwar die Anzahl der in einem bestimmten Abschnitt (q, dq) befindlichen Systempunkte sich mit der Zeit nicht ändert, daß aber durch eine bestimmte Stelle q des Abschnitts in der Zeit τ mehr Systempunkte nach der einen Seite als nach der anderen Seite hindurchtreten. Dann zeigt sich also in dem betreffenden Abschnitt als Resultat aller Verschiebungen r außer dem »Diffundieren« auch ein gleichmäßiges »Strömen« aller Systempunkte nach einer bestimmten Seite, und der Wert der Integrationskonstanten entspricht dem Betrag dieser Strömung, wie sich natürlich auch durch eine direkte Berechnung ergibt (§ 5).

Die Aufrechterhaltung des stationären Zustandes in der ganzen Systemmenge erfordert dann, daß die an den singulären Stellen befindlichen Systempunkte gewisse Sprünge ausführen. d. h. plötzliche, gegen q endliche Änderungen ihres Parameters q erleiden, welche der Richtung der Strömung entgegengesetzt sind und deren Einfluß wieder kompensieren. Nur wenn derartige endliche Sprünge ausgeschlossen sind, darf man, wie unmittelbar einleuchtet, die Behauptung aufstellen, daß im stationären Zustand die beschriebene Strömung nicht vorhanden sein kann, woraus dann, entsprechend dem Werte Null der Integrationskonstanten, die Gleichung (11) folgt.

§ 5.

Zur Vervollständigung der vorstehenden Überlegungen berechnen wir jetzt direkt die Anzahl P der Systempunkte, welche in der Zeit τ eine bestimmte Stelle q in der Richtung wachsender q überschreiten, oder genauer gesprochen: die Anzahl derjenigen Systempunkte, deren Parameter zur Zeit t kleiner, zur Zeit $t+\tau$ aber größer als q ist, vermindert um die Zahl derjenigen Systempunkte, deren Parameter zur Zeit t größer, zur Zeit $t+\tau$ aber kleiner ist als q. Dabei kann es natürlich sehr wohl vorkommen, daß ein Systempunkt im Verlaufe der Zeit τ die Stelle q mehrmals in verschiedenen Richtungen überschreitet.

Zu diesem Zwecke fassen wir wieder, wie im § 3, einen unendlich kleinen Abschnitt (q', dq') und die zur Zeit t in ihm befindlichen N' Systempunkte ins Auge, wobei N' durch (4a) gegeben ist. Zunächst sei q' kleiner als q. Dann werden von diesen N' Systempunkten nach Ablauf der Zeit τ alle diejenigen jenseits der Stelle q liegen, deren Verschiebung r zwischen $q-q'$ und R liegt: ihre Anzahl ist

$$N'\int_{q-q'}^{R}\phi_{q'}(r)dr = NW(q')dq'\cdot\int_{q-q'}^{R}\phi_{q'}(r)dr.$$

Daraus ergibt sich die Anzahl aller Systempunkte, deren Parameter zur Zeit t kleiner, zur Zeit $t+\tau$ größer ist als q, durch Integration über q' von $q-R$ bis q zu:

$$N\int_{q-R}^{q}W(q')dq'\int_{q-q'}^{R}\phi_{q'}(r)dr = N\int_{q-R}^{q}dq'\int_{q-q'}^{R}W(q')\phi_{q'}(r)dr = P_1, \quad (12)$$

und ebenso die Anzahl aller Systempunkte, deren Parameter zur Zeit t größer, zur Zeit $t+\tau$ kleiner ist als q:

$$N\int_{q}^{q+R}dq'\int_{-R}^{q-q'}W(q')\phi_{q'}(r)dr = P_2. \quad (13)$$

woraus schließlich durch Subtraktion die gesuchte Zahl

$$P = P_1 - P_2 \tag{14}$$

folgt, welche ein Maß abgibt für die einseitige Strömung der Systempunkte an der Stelle q in der Richtung wachsender q.

Die Ausdrücke für P_1 und P_2 lassen sich auf eine bequemere Form bringen. Wenn wir nämlich statt q' die Integrationsvariable $q - q' = \rho$ einführen, so ist nach (12):

$$P_1 = N \int_0^R d\rho \int_\rho^R W(q-\rho)\,\phi_{q-\rho}(r)\,dr$$

oder, da:

$$W(q-\rho)\,\phi_{q-\rho}(r) = W(q)\,\phi_q(r) - \rho\,\frac{\partial}{\partial q}\{W(q)\cdot\phi_q(r)\},$$

$$P_1 = N \int_0^R d\rho \int_\rho^R W(q)\,\phi_q(r)\,dr - N \int_0^R d\rho\,\rho \int_\rho^R \frac{\partial}{\partial q}\{W(q)\cdot\phi_q(r)\}\,dr.$$

Nun formen wir die beiden Integrale nach ρ durch partielle Integration um, das erste nach dem Schema:

$$\int_0^R d\rho \int_\rho^R f(r)\,dr = \left[\rho \int_\rho^R f(r)\,dr\right]_0^R + \int_0^R \rho f(\rho)\,d\rho,$$

das zweite nach einem ähnlichen Schema, und erhalten dadurch, da die dabei auftretenden bestimmten Integrale verschwinden:

$$P_1 = N \int_0^R d\rho\cdot\rho\cdot W(q)\cdot\phi_q(\rho) - N \int_0^R d\rho\cdot\frac{\rho^2}{2}\cdot\frac{\partial}{\partial q}\{W(q)\,\phi_q(\rho)\}\,d\rho.$$

Ebenso aus (13) durch entsprechende Umformung:

$$P_2 = -N \int_{-R}^0 d\rho\cdot\rho\cdot W(q)\cdot\phi_q(\rho) + N \int_{-R}^0 d\rho\cdot\frac{\rho^2}{2}\,\frac{\partial}{\partial q}\{W(q)\,\phi_q(\rho)\}\,d\rho,$$

und endlich nach (14), mit Benutzung von (8) und (9):

$$P = N\,W(q)\,r - \frac{N}{2}\,\frac{\partial}{\partial q}\left(W(q)\,r^2\right), \tag{15}$$

in Übereinstimmung mit dem in § 4 gezogenen Schluß, daß die Integrationskonstante in (10) der Anzahl der Systempunkte entspricht, welche während der Zeit τ im ganzen die Stelle q in der Richtung der wachsenden q überschreiten. Ist diese Zahl gleich Null, so ergibt sich wieder die Gleichung (11).

§ 6.

Ein dritter. rechnungsmäßig noch einfacherer Weg zur Ableitung der Gleichung (11) für den stationären »stromlosen« Zustand ergibt sich aus der Bedingung, daß die Zahl derjenigen Systempunkte, welche zur Zeit t im Abschnitt (q, dq), zur Zeit $t+\tau$ aber im Abschnitt (q', dq') liegen, gleich ist der Zahl derjenigen Systempunkte, welche zur Zeit t im Abschnitt (q', dq'), zur Zeit $t+\tau$ aber im Abschnitt (q, dq) liegen. Diese Bedingung, welche für den stromlosen Zustand offenbar notwendig und hinreichend ist, lautet nach (4b):

$$N W(q)\,dq \cdot \phi_q(q'-q)\,dq' = N W(q')\,dq' \cdot \phi_{q'}(q-q')\,dq$$

oder, wenn man $q' = q + r$ setzt:

$$W(q)\phi_q(r) = W(q+r)\phi_{q+r}(-r) = W(q)\phi_q(-r) + r\frac{\partial}{\partial q}\{W(q)\phi_q(-r)\}.$$

Folglich:

$$W(q)\cdot\{\phi_q(r)-\phi_q(-r)\} = \frac{\partial}{\partial q}\{W(q)\cdot r\cdot\phi_q(-r)\}.$$

Multipliziert man beide Seiten dieser Gleichung mit r und integriert dann über r von $r = 0$ bis $r = R$ bei konstantem q, so ergibt sich mit Rücksicht darauf, daß

$$\int_0^R r\phi_q(-r)\,dr = -\int_{-R}^0 r\phi_q(r)\,dr.$$

und daß nach (9a) bis auf Glieder von kleinerer Größenordnung:

$$\int_0^R r^2\phi_q(-r)\,dr = \frac{1}{2}\int_{-R}^{+R} r^2\phi_q(r)\,dr,$$

die Beziehung:

$$W(q)\cdot\int_{-R}^{R} r\phi_q(r)\,dr = \frac{\partial}{\partial q}\left\{W(q)\cdot\frac{1}{2}\int_{-R}^{+R} r^2\phi_q(r)\,dr\right\},$$

identisch mit der Gleichung (11).

Dies Verfahren führt unter allen wohl am direktesten zum Ziel, seine Anwendbarkeit beschränkt sich aber auf den stromlosen Zustand.

§ 7.

Die allgemeine Formel (7) läßt sich auch anwenden in dem Falle, daß der kleinen unregelmäßigen Verschiebung r von wechselndem Vorzeichen eine andere kleine regelmäßige Verschiebung r' von konstantem

Vorzeichen beigesellt ist, welche für alle Systeme mit dem nämlichen q den nämlichen Wert besitzt, so wie sie z. B. durch irgendeine konstante Kraft (Schwerkraft) oder durch irgendeine Art von Dämpfung bewirkt werden kann. Dann hat man in (7) einfach $r+r'$ statt r zu setzen. und erhält, da die Glieder mit $\overline{r'^2} = r'^2$ und mit $\overline{rr'} = r'\bar{r}$ gegen die übrigen verschwinden:

$$\frac{\partial W}{\partial t}\tau = -\frac{\partial}{\partial q}(W(q)\bar{r}) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial q^2}(W(q)\overline{r^2}) - r'\frac{\partial W(q)}{\partial q}, \tag{16}$$

während die Gleichung (11) für den stationären Zustand sich verallgemeinert zu:

$$W(q)\bar{r} + W(q)r' - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q}(W(q)\overline{r^2}) = 0. \tag{17}$$

Für den speziellen Fall, daß r' die in der Zeit τ durch Dämpfung bewirkte Abnahme von q bedeutet, also $r' = -f(q)\tau$, ist dies genau die von Fokker a. a. O. mitgeteilte Gleichung.

§ 8.

Während nach der klassischen Theorie der Parameter q eines Systems sich mit der Zeit durchaus stetig, wenn auch unregelmäßig ändert, wird in der Quantentheorie, wie schon erwähnt, angenommen, daß für bestimmte singuläre Werte des Parameters q die Systeme eine gewisse Anomalie zeigen, welche sich dahin äußert, daß in dem Werte von q ein plötzlicher Sprung eintreten kann. Es macht aber, wie schon aus den Betrachtungen des § 4 hervorgeht, für die Bedingungen des stationären Zustandes einen wesentlichen Unterschied, ob der Betrag dieses Sprunges, den wir mit s bezeichnen wollen, von derselben Größenordnung wie q ist oder ob er, ebenso wie die Verschiebung r in der Zeit τ, klein ist gegen q.

Wir wollen im folgenden, im Anschluß an die in der Einleitung gemachten Ausführungen, uns auf die Voraussetzung beschränken, daß

$$s \ll q. \tag{18}$$

Dann dürfen wir nach der am Schluß des § 4 gezogenen Folgerung im Falle des stationären Zustandes die Gleichung (11) bzw. die Gleichung (17) im allgemeinen als erfüllt annehmen. Der Unterschied der Quantentheorie gegenüber der klassischen Theorie besteht dann nur darin, daß an den singulären Stellen wegen der dort stattfindenden Sprünge s die Verteilungsdichte $W(q)$ Unstetigkeiten erleidet, für welche besondere Grenzbedingungen erfordert werden.

Die weiteren Betrachtungen sollen sich auf den Fall beziehen, daß die Sprünge, welche die Parameter q der einzelnen Systeme an den singulären Stellen ausführen können, durch Emission von Energie in der Form elektromagnetischer Strahlung verursacht werden, und daß diese Sprünge bei allen Systemen mit dem nämlichen q die nämliche Größe s besitzen. Da q mit wachsender Energie wächst, so wird durch den Sprung s der Wert von q verkleinert. Die Größenordnung von s kann mit derjenigen von r, bei passend gewähltem τ, als übereinstimmend angenommen werden, während dann natürlich r von kleinerer Größenordnung ist als $\bar{s} = s$:

$$r \ll s. \tag{19}$$

Die singulären Stellen wollen wir mit

$$q_0 (= 0), q_1, q_2, q_3, \cdots q_n, \cdots$$

bezeichnen und die durch sie auf der q-Achse abgegrenzten aufeinander folgenden Abschnitte, welche wir die »Elementargebiete« nennen, ebenfalls durch die Ordnungszahlen $0, 1, 2, \cdots n, \cdots$ charakterisieren. Dann erstreckt sich das Elementargebiet n von $q = q_n$ bis $q = q_{n+1}$.

Innerhalb eines Elementargebiets findet keine Emission statt, hier ist also $W(q)$ und seine Differentialkoeffizienten stetig. Dagegen zeigt $W(q)$ an der Grenze zweier Elementargebiete eine Unstetigkeit. Bezeichnen wir die Verteilungsdichte im Elementargebiet n mit $W_n(q)$, so ist die Gesamtzahl aller Systempunkte, die sich im Elementargebiet n befinden, nach (1):

$$N \cdot \int_{q_n}^{q_{n+1}} W_n(q)\,dq = N \cdot w_n. \tag{20}$$

Die Größe w_n nennen wir die »Verteilungszahl« der Systempunkte im Elementargebiet n. Die Summe aller Verteilungszahlen ist:

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} w_n = 1. \tag{21}$$

§ 9.

Zur Aufstellung der Grenzbedingungen an der Stelle $q = q_n$ für den stationären Zustand denken wir uns zunächst den Übergang aus dem Elementargebiet $n-1$ in das Elementargebiet n nicht plötzlich, sondern durch eine sehr dünne, aber endliche Übergangsschicht vermittelt, so daß $W(q)$ durchweg als stetig, wenn auch innerhalb der Übergangsschicht als stark veränderlich mit q angesehen werden kann. Dementsprechend nehmen wir die Emission, ganz im Sinne der klassischen Theorie, zunächst nicht plötzlich und nur in dem einen Punkt q_n, sondern mit endlicher Geschwindigkeit innerhalb der ganzen Übergangsschicht erfolgend an und bezeichnen mit r' (negativ) die in der Zeit τ durch Emission bewirkte Abnahme von q.

Dann gilt für jeden Punkt der Übergangsschicht die Fokkersche Gleichung (17), also, mit Berücksichtigung von (19):

$$W(q) \cdot r' - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} (W(q) \cdot \overline{r^2}) = 0.$$

Diese Gleichung integrieren wir über die ganze Übergangsschicht zwischen den beiden Elementargebieten $n-1$ und n und erhalten daraus:

$$\frac{1}{2} \overline{r_n^2} (W_{n-1}(q_n) - W_n(q_n)) = -\int r' W(q) dq. \qquad (22)$$

wo $\overline{r_n^2}$ den Wert von $\overline{r^2}$, der ja stetig von q abhängt, für $q = q_n$ bezeichnet, während W_{n-1} und W_n die Werte der Verteilungsdichte in den Elementargebieten $n-1$ und n an der Grenze $q = q_n$ angeben.

Der Ausdruck auf der rechten Seite von (22) hat eine leicht anschauliche Bedeutung. Da nämlich $NW(q)dq$ die Anzahl der in der unendlich dünnen Schicht dq befindlichen Systempunkte darstellt, so erhält man durch Multiplikation dieser Zahl mit r' die Summe aller Verschiebungen, welche diese Systempunkte vermöge ihrer Emission in der Zeit τ erleiden und durch die vorgeschriebene Integration die Summe sämtlicher in der betrachteten Übergangsschicht in der Zeit τ durch Emission bewirkten Verschiebungen.

Machen wir nun den Grenzübergang und ersetzen die innerhalb der Übergangsschicht mit endlicher Geschwindigkeit erfolgenden Verschiebungen r' durch plötzliche Sprünge s_n an der bestimmten Stelle q_n, so stellt die rechte Seite von (22), mit N multipliziert, die Anzahl sämtlicher bei q_n in der Zeit τ erfolgenden Sprünge dar, die wir daher mit $N \cdot \sum s_n$ bezeichnen wollen. Somit erhalten wir:

$$\frac{1}{2} \overline{r_n^2} (W_{n-1}(q_n) - W_n(q_n)) = \sum s_n. \qquad (23)$$

Dies ist die gesuchte Grenzbedingung, welche den Übergang von dem Elementargebiet $n-1$ zum Elementargebiet n vermittelt.

Im stationären Zustand ist $W_{n-1} > W_n$, wie natürlich.

§ 10.

Damit aber die Grenzbedingung (23) zur Berechnung von $W(q)$ nutzbar werden kann, ist noch die Einführung einer besonderen Hypothese über die Größe des Ausdrucks auf der rechten Gleichungsseite erforderlich. Eine solche Hypothese wird nahegelegt durch den allgemeinen, sowohl bei der Wärmestrahlung als auch in der Molekularkinetik bewährten Erfahrungssatz, daß für große Energien, also für hohe Ordnungszahlen n, die Folgerungen der Quantenhypothese übereinstimmen mit denen der klassischen Theorie. Nach dieser Theorie emittieren sämtliche N Systeme fortwährend, und erleiden dadurch in der Zeit τ eine in bekannter Weise zu berechnende, der Größe von τ proportionale Abnahme ihres Parameters q, deren Betrag wir daher, wie oben in § 7 am Schluß, mit $f(q)\cdot\tau$ bezeichnen wollen. Dann ist die Summe der in der Zeit τ durch Emission bewirkten Verschiebungen aller ursprünglich im Elementargebiet n, also zwischen q_n und q_{n+1} befindlichen Systempunkte:

$$N\cdot\tau\cdot\int_{q_n}^{q_{n+1}} W_n(q)\cdot f(q)\cdot dq. \tag{24}$$

Hier kann man für hohe Ordnungszahlen n ohne merklichen Fehler den Wert von $W_n(q)$ und ebenso den von $f(q)$ innerhalb der Integrationsgrenzen als konstant betrachten, weil nach den Gesetzen der Quantenteilung für hohe Ordnungszahlen $q_{n+1}-q_n$ klein ist gegen q_n. Dadurch vereinfacht sich der Ausdruck (24) zu:

$$N\cdot\tau\cdot W_n(q_n)\cdot f(q_n)\cdot(q_{n+1}-q_n) \tag{25}$$

oder auch, da die große Zahl n als stetig veränderlich betrachtet werden kann:

$$N\cdot\tau\cdot W_n(q_n)\cdot f(q_n)\cdot\frac{dq_n}{dn}. \tag{25a}$$

Diese Form besitzt vor (25) den wichtigen Vorzug, daß sie, ebenso wie $W\cdot dq$, allgemein invariant ist in bezug auf die Wahl des Zustandsparameters q.

Soll nun für hohe Ordnungszahlen die Emission nach der klassischen Theorie übereinstimmen mit der Emission nach der Quantentheorie, so muß für hohe Ordnungszahlen die rechte Gleichungsseite von (23) übergehen in den durch N dividierten Ausdruck (25a):

$$\sum s_n = \tau f(q_n)\cdot W_n(q_n)\cdot\frac{dq_n}{dn},$$

woraus nach (23) als Grenzbedingung folgt:

$$\frac{1}{2}r_n^2\left(W_{n-1}(q_n)-W_n(q_n)\right)=\tau f(q_n)W_n(q_n)\frac{dq_n}{dn}. \tag{26}$$

Die Hypothese, die wir einführen, um die Verteilungsdichte aller Systeme im stationären Zustand vollständig zu berechnen, besteht nun darin, daß die Gleichung (26) ganz allgemein, für alle Ordnungszahlen n, als gültig angenommen wird. Dabei ist der Differentialkoeffizient $\frac{dq_n}{dn}$ natürlich so zu verstehen, daß n bei der Ausführung der Differentiation als stetig veränderlich behandelt wird.

§ 11.

Die Bestimmung des stationären Zustandes für eine große Anzahl N von Systemen, die sich in einem gegebenen Strahlungsfelde befinden, vom Standpunkt der Quantenhypothese gestaltet sich demnach folgendermaßen: Zuerst werden aus den Gesetzen der Einwirkung der Strahlung auf ein einzelnes System die Werte von r und $\overline{r^2}$ ganz nach den Gesetzen der klassischen Theorie abgeleitet (Einstrahlung). Dann kann man die Gleichung (11) für das Innere je eines Elementargebietes integrieren, und erhält dadurch W für jedes Elementargebiet als Funktion von q, bis auf eine besondere für das Elementargebiet charakteristische Integrationskonstante. Diese Integrationskonstante ergibt sich aus der Bedingung (26) für die Grenze je zweier Elementargebiete, da die Funktion $f(q)$, die Emission der klassischen Theorie, als bekannt vorauszusetzen ist.

So entspricht jedem beliebig gegebenen Strahlungsfelde eine ganz bestimmte stationäre Verteilungsdichte $W(q)$ der darin befindlichen Systeme, und man kann sich die Frage stellen, wie beschaffen das Strahlungsfeld sein muß, damit die entsprechende Verteilungsdichte $W(q)$ übereinstimmt mit derjenigen, die man, ganz ohne Rücksicht auf die Strahlung, auf thermodynamisch-statistischem Wege, aus der Bedingung des Maximums der Wahrscheinlichkeit, bei gegebener Gesamtenergie der Systeme findet. Daß sich dann für das Strahlungsfeld die Energieverteilung der schwarzen Strahlung ergibt, habe ich bereits für geradlinige Oszillatoren[1] und für rotierende elektrische Dipole mit festen Achsen[2] gezeigt. Den entsprechenden Nachweis für den Fall freier Drehungsachsen denke ich demnächst zu veröffentlichen.

§ 12.

Jetzt möge der Bewegungszustand eines jeden der N gleichbeschaffenen Systeme von zwei unabhängigen positiven Parametern q und u (z. B. Energie und Rotationsmoment) abhängig angenommen werden. Dann ist auch die Verteilungsdichte von diesen beiden Variablen abhängig, in der Art, daß die Anzahl der Systeme, deren Pa-

[1] Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1915, S. 512.

[2] Elster-Geitel-Festschrift. 1915, S. 313.

rameter bzw. in den Gebieten (q, dq) und (u, du) liegen, dargestellt wird durch

$$N \cdot W(q, u) \cdot dq du, \tag{27}$$

wobei

$$\int_0^\infty \int_0^\infty W(q, u) dq du = 1. \tag{28}$$

Die kleinen und unregelmäßigen Veränderungen, welche durch äußere Störungen in den Werten von q und u hervorgerufen werden, seien bzw. mit r und v bezeichnet. Dieselben lassen sich für alle N Systeme unmittelbar versinnlichen durch die Verschiebungen von N Punkten mit den geradlinigen Koordinaten q und u in einer gemeinsamen Ebene. Wir fragen nach der Änderung, welche die Verteilungsdichte W an einer bestimmten Stelle (q, u) im Verlauf der Zeit τ erleidet, und nach den Bedingungen des stationären Zustandes.

Von N' Systemen, welche zur Zeit t genau die nämlichen Werte von q und u besitzen, möge die Anzahl derjenigen, deren Verschiebungen in der Zeit τ bzw. zwischen r und $r+dr$, v und $v+dv$ liegen, gleich sein:

$$N' \cdot \phi_{qu}(r, v) dr dv, \tag{29}$$

wobei

$$\int_{-R}^{+R} \int_{-V}^{+V} \phi_{qu}(r, v) dr dv = 1. \tag{30}$$

Hier bedeuten R und V die Beträge der größten Verschiebungen, die überhaupt in der Zeit τ vorkommen können, wobei nach der Voraussetzung

$$R \ll q, \qquad V \ll u \tag{31}$$

Von der Funktion ϕ wissen wir nur, daß ihr Wert mit wachsendem $|r|$ und $|v|$ schnell abnimmt, während wir sie als nach q und u differentiierbar voraussetzen.

§ 13.

Nun fassen wir alle Systempunkte ins Auge, welche sich zur Zeit t in dem Gebiet (dq, du) befinden, welches so klein gewählt ist, daß dq und du sehr klein sind gegen $|r|$ und $|v|$. Dann werden nach Ablauf der Zeit τ wesentlich alle diese Punkte das betrachtete Gebiet verlassen haben. Dagegen sind nach der Zeit τ aus der Nachbarschaft eine Anzahl Punkte in das Gebiet (dq, du) übergetreten, und diese wollen wir jetzt berechnen. Zu dem Zweck verfahren wir genau in der Weise, wie es in § 3 für einen einzigen Parameter geschildert wurde, und erhalten so für die gesuchte Zahl der Systempunkte, welche sich zur Zeit $t+\tau$ in dem Gebiet (dq, du) befinden, ganz analog der Gleichung (4c):

$$N dq du \int_{q-R}^{q+R} \int_{u-V}^{u+V} W(q', u') \phi_{q'u'}(q-q', u-u') dq' du'$$

oder, wenn man statt q' und u' als Integrationsvariable $r = q - q'$ und $v = u - u'$ einführt:

$$N dq du \int_{-R}^{+R} \int_{-V}^{+V} W(q-r, u-v) \phi_{q-r, u-v}(r, v) dr dv .$$

Entwickelt man den Ausdruck hinter dem Integralzeichen ebenso wie in § 3 nach Potenzen von r und v und integriert Glied für Glied, so erhält man schließlich, ganz entsprechend dem dortigen Resultat, für die Änderung der Verteilungsdichte in der Zeit τ:

$$\frac{\partial W}{\partial t}\tau = -\frac{\partial}{\partial q}(W\bar{r}) - \frac{\partial}{\partial u}(W\bar{v}) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial q^2}(W\overline{r^2}) + \frac{\partial^2}{\partial q \partial u}(W\overline{rv}) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial u^2}(W\overline{v^2}), \quad (32)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\int_{-R}^{+R} \int_{-V}^{+V} r \phi_{qu}(r, v) dr dv = \bar{r},$$

und entsprechend für die anderen Größen.

§ 14.

Bezeichnet man als stationären Zustand einen solchen, bei welchem die lokale Verteilungsdichte der Systeme sich nirgends mit der Zeit ändert, so ist für das Bestehen des stationären Zustandes notwendig und hinreichend, daß in (32) die rechte Gleichungsseite verschwindet. Aber ein solcher Zustand läßt im allgemeinen noch einseitige Strömungen zu, nämlich Bewegungen zyklischer Art, bei denen die Systempunkte in geschlossenen Bahnen zirkulieren, so daß in jedes Gebiet ebensoviel Systempunkte von einer Seite eintreten, wie nach einer anderen Seite aus ihm austreten. Der Betrag dieser Strömung läßt sich durch eine der in § 5 angestellten ähnliche Betrachtung ermitteln. Beim thermodynamisch-statistischen Gleichgewicht scheinen aber derartige Strömungen nicht vorzukommen.

Zur Aufstellung der Bedingungen des »stromlosen« Zustandes ist es am einfachsten, den Satz zu benutzen, daß je zwei Gebiete sich stets gleichviel Systempunkte gegenseitig zusenden, oder, genauer gesprochen, daß die Zahl derjenigen Systempunkte, welche zur Zeit t im Gebiet (dq, du), zur Zeit $t+\tau$ aber im Gebiet (dq', du') liegen, gleich ist der Zahl derjenigen Systempunkte, welche zur Zeit t im Gebiet (dq', du'), zur Zeit $t+\tau$ aber im Gebiet (dq, du) liegen. Die mathematische Formulierung dieser Bedingung ergibt sich ganz analog dem im § 6 eingeschlagenen Verfahren als die folgende:

$$W(q, u) \cdot \phi_{qu}(q'-q, u'-u) = W(q', u') \cdot \phi_{q'u'}(q-q', u-u')$$

oder, wenn gesetzt wird:

$$q' = q+r, \qquad u' = u+v,$$

$$\begin{aligned} W(q, u) \cdot \phi_{qu}(r, v) &= W(q+r, u+v) \cdot \phi_{q+r, u+v}(-r, -v) \\ &= W(q, u) \cdot \phi_{qu}(-r, -v) + r\frac{\partial}{\partial q}\{W(q, u) \cdot \phi_{qu}(-r, -v)\} \\ &\quad + v\frac{\partial}{\partial u}\{W(q, u) \cdot \phi_{qu}(-r, -v)\}. \end{aligned}$$

Daraus, wenn wir von jetzt an zur Abkürzung die Indizes q und u überall fortlassen:

$$W\{\phi(r, v) - \phi(-r, -v)\} = \frac{\partial}{\partial q}\{r \cdot W \cdot \phi(-r, -v)\} + \frac{\partial}{\partial u}\{v \cdot W \cdot \phi(-r, -v)\}.$$

Multipliziert man beide Seiten dieser Gleichung mit r und integriert dann über r von 0 bis R, über v von 0 bis V bei konstantem q und u, so ergibt sich mit Rücksicht darauf, daß

$$\int_0^R \int_0^V r \cdot \phi(-r, -v)\, dr\, dv = -\int_{-R}^0 \int_{-V}^0 r \cdot \phi(r, v)\, dr\, dv,$$

und daß auf der rechten Seite ohne merklichen Fehler

$$\phi(-r, -v) = \phi(r, v)$$

gesetzt werden kann:

$$W\bar{r} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q}(W\overline{r^2}) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u}(W\overline{rv}). \qquad (33)$$

Ganz ebenso erhält man:

$$W\bar{v} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q}(W\overline{rv}) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial u}(W\overline{v^2}).$$

Diese beiden Gleichungen geben die notwendige und hinreichende Bedingung für den stromlosen Zustand. Sind sie erfüllt, so ist notwendig auch der Ausdruck (32) gleich Null, was man in der Tat sogleich erkennt, wenn man die erste Gleichung nach q, die zweite nach u differentiiert und dann die Gleichungen addiert.

§ 15.

Die im vorstehenden entwickelten Sätze lassen sich leicht auf den Fall beliebig vieler unabhängiger Parameter $q_1, q_2, \ldots$ ausdehnen. es wird daher genügen. hier einfach die Resultate auszusprechen, mit gleichzeitiger Angabe derjenigen auf einen einzigen Parameter q bezüglichen Sätze. deren Verallgemeinerungen sie darstellen.

Die in der Zeit τ eintretende Änderung der Verteilungsdichte $W(q_1, q_2 \ldots)$ bestimmt sich aus der Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial W}{\partial t}\tau = & -\frac{\partial}{\partial q_1}(W\overline{r_1}) - \frac{\partial}{\partial q_2}(W\overline{r_2}) - \frac{\partial}{\partial q_3}(W\overline{r_3}) - \cdots \\ & + \frac{\partial^2}{\partial q_1 \partial q_2}(W\overline{r_1 r_2}) + \frac{\partial^2}{\partial q_1 \partial q_3}(W\overline{r_1 r_3}) + \frac{\partial^2}{\partial q_2 \partial q_3}(W\overline{r_2 r_3}) + \cdots \\ & + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial q_1^2}(W\overline{r_1^2}) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial q_2^2}(W\overline{r_2^2}) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial q_3^2}(W\overline{r_3^2}) + \cdots\end{aligned}\right\} \quad (34)$$

als Verallgemeinerung der Gleichung (7).

Für einen stationären Zustand verschwindet der Ausdruck (34). Soll aber der Zustand nicht nur stationär, sondern auch »stromlos« sein, so sind folgende Bedingungen notwendig und hinreichend:

$$\left.\begin{aligned} W\overline{r_1} &= \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q_1}(W\overline{r_1^2}) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q_2}(W\overline{r_1 r_2}) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q_3}(W\overline{r_1 r_3}) + \cdots \\ W\overline{r_2} &= \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q_1}(W\overline{r_1 r_2}) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q_2}(W\overline{r_2^2}) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q_3}(W\overline{r_2 r_3}) + \cdots \\ & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\end{aligned}\right\} \quad (35)$$

als Verallgemeinerung der Gleichung (11). Ihre Erfüllung bewirkt natürlich auch das Verschwinden des Ausdrucks (34).

Wenn den unregelmäßigen Verschiebungen $r_1, r_2, r_3, \ldots$ von wechselnden Vorzeichen andere regelmäßige Verschiebungen $r_1', r_2', r_3' \ldots$ von konstanten Vorzeichen beigesellt sind (vgl. § 7), so treten in den Formeln (35) für den stationären stromlosen Zustand nur noch die Glieder $Wr_1', Wr_2', Wr_3', \ldots$ auf den linken Gleichungsseiten hinzu. als Verallgemeinerungen von (17): die rechten Seiten bleiben ganz unverändert.

Die Verwertung dieser allgemeinen Formeln für die Bedürfnisse der Quantentheorie zur Aufstellung der Bedingungen an den Grenzen je zweier Elementargebiete möge hier noch unterbleiben.

Ausgegeben am 24. Mai.