tes et beaucoup plus accentuées; et, nous pouvons aussi nous imaginer des zones ou des régions de grande stabilité du climat.

En faisant des sommations on effacera dans ce cas la réelle apparence des choses, pour arriver à un terme moyen de la longueur des périodes, terme qui n'aura en réalité aucune signification, la durée même qu'il représentera devant dépendre de la combinaison des variations prises en considération. Je pense donc qu'il y a un réel avantage à analyser les variations individuellement, une par une, et station par station, et je crois qu'une telle analyse nous menera inévitablement à la connaissance si non à la compréhension de la dynamique des climats.

Bruxelles, le 25 juin 1908.

ZDZISŁAW THULLIE.

O niektórych zagadnieniach elektronowej teoryi metali.

Dla wielu dociekań z dziedziny teoryi elektronowej metali stanowi punkt wyjścia praca J. J. Thomsona, ogłoszona w r. 1900 w „Rapports présentés au Congrès international de physique" (t. III, Paris). W rozprawie tej wyjaśnia autor niektóre zjawiska, zachodzące w metalach, wychodząc z założeń pierwszej ze swych obu elektronowych teoryj metali, ogłoszonych niedawno w dziele: „Corpuscular theory of matter" (London, 1907), t. j. przyjmując wyłączny i bezpośredni udział elektronów wolnych u metali, w zjawiskach, w nich zachodzących. W pracy, poprzednio wymienionej, zwraca uwagę między innemi opracowanie dwóch zagadnień, a mianowicie wyjątkowej u bizmutu zależności stałej diamagnetyzmu od temperatury i najsilniej u tegoż metalu występującej zmiany przewodnictwa elektrycznego w polu magnetycznem poprzecznem; pierwszy problemat, napozór pozbawiony ogólniejszego znaczenia, nie wiele był dotąd omawiany, drugi zaś opracowywano z niejednego punktu widzenia; żaden z nich jednak nie jest dotychczas rozwiązany w sposób jasny i kategorycznie pewny. Okoliczność ta skłoniła mię do obrania za przedmiot niniejszej pracy wniknięcie w szczegóły opracowania tego problematu przez Thomsona, względnie innych uczonych, wychodzących z odmiennych założeń, tudzież ewentualne dojście do pewnych wyników ogólniejszego znaczenia.

I. WPŁYW TEMPERATURY NA DIAMAGNETYZM BIZMUTU.

Żadna z hypotez nie tłómaczy tak wszechstronnie a ściśle własności magnetycznych ciał, jak teorya elektronów, opracowana przez Langevina[1]) w zastosowaniu do zjawisk magnetyzmu. Poprzednie dociekania J. J. Thomsona i W. Voigta doprowadziły wprawdzie do wyniku sprzecznego z teoryą Langevina, lecz po usunięciu pewnych niedokładności[2]) rezultat ostateczny u drugiego przynajmniej z wyżej wymienionych uczonych jest ten sam, co u Langevina, a mianowicie:

Ogólną własnością magnetyzmu ciał jest diamagnetyzm; polaryzacya zaś, zgodna z kierunkiem pola zewnętrznego, powstaje dopiero przez superpozycyę działania tego pola z momentami początkowemi, wynikającemi z budowy asymetrycznej atomu, pozostaje zatem w związku ze strukturą cząsteczkową ciał.

Z teoryi tej wynika niezależność stałej magnetycznej ciał diamagnetycznych od temperatury, a dla ciał paramagnetycznych odwrotna proporcyonalność tej stałej do temperatury bezwzględnej. Wnioski te cieszą się zupełną niemal zgodnością z wynikami doświadczalnemi, otrzymanemi przez Curie'go[3]).

Do ciał, tworzących rażącą sprzeczność z temi wynikami, należy bizmut. Według wspomnianych doświadczeń, jego stała magnetyczna maleje liniowo ze wzrostem temperatury aż do temperatury topienia 267° C., poczem nagle spada do $\frac{1}{25}$ tej wartości dla stanu stałego. O wiele mniejsze wprawdzie, lecz mimo to widoczne, odstępstwa od prawa niezależności stałej diamagnetycznej od temperatury okazuje też antymon, który nadto objawia w nieznacznym stopniu pewien rodzaj pozostałości magnetycznej. U innych zresztą ciał zgodność z teoryą jest zupełnie zadawalająca.

Chodziłoby więc o wytłómaczenie tego dziwnego wyjątku, jaki stanowi bizmut, a tą właśnie kwestyą zajmuje się J. J. Thomson we wspomnianych „Rapports". Ponieważ jednak ani sposobu postępowania ani wyniku nie ogłosił, interesującem byłoby dociec, czy w istocie, zgodnie z jego założeniami, elektrony swobodne wyłącznie wywołują polaryzacyę diamagnetyczną (u bizmutu) i czyby się nie okazała, na podstawie założenia wpływu elektronów swobodnych, jaka zależność diamagnetyzmu od temperatury, zależność, występująca najwidoczniej u bizmutu.

[1]) P. Langevin, Magnétisme et théorie des electrons. Ann. ch. et ph. 8 ser. 1905 st.

[2]) Z. Thullie, Zjaw. diam. a teorya elektronów. Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Um. w Krakowie, tom 47, serya A.

[3]) P. Curie. Ann. Chim. Phys. t. V, 1895, p. 289.

Jeżeli zatem przyjmiemy ruch elektronów we wszystkich możliwych kierunkach, którego swoboda może być naruszona jedynie przez zderzenia elektronów z atomami, względnie ich kompleksami—jaki wpływ wywrze na te ruchy pole magnetyczne zewnętrzne?

Niech C będzie początkową prędkością translacyi jednego z n elektronów swobodnych w 1 cm.³, odbywających ruch wyżej opisany. Jeżeli pole magnetyczne ma kierunek osi Z układu spółrzędnych prostokątnych prawoskrętnego, to nie wpłynie ono na zmianę składowej prędkości c_z, przypadającej w kierunku osi z; na przebieg zjawiska wpłyną zatem tylko c_x i c_y, a na elektron będą wywarte siły, określone równaniami różniczkowemi:

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} m\frac{d^2x}{dt^2} &= -\frac{He}{\omega}\frac{dy}{dt}, \\ m\frac{d^2y}{dt^2} &= \frac{He}{\omega}\frac{dx}{dt}, \end{aligned}\right.$$

przyczem H oznacza natężenie pola magnetycznego, e ładunek, m masę elektronu, ω prędkość światła w próżni.

Jeżeli uwzględnimy, że dla danego elektronu:

$$\text{dla } t=0 \quad 1)\ x=0,\ y=0 \quad \text{i } 2)\ \frac{dx}{dt}=c_x,\quad \frac{dy}{dt}=c_y,$$

to otrzymamy dla tych równań następujące rozwiązania:

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} x &= -\frac{c_y . m\omega}{He}+\frac{c . m . \omega}{He}\sin\left(\frac{He}{m\omega}t+\alpha\right), \\ y &= \frac{c_x . m\omega}{He}-\frac{c . m\omega}{He}\cos\left(\frac{He}{m\omega}t+\alpha\right), \end{aligned}\right.$$

gdzie α jest kątem, zawartym między osią x a kierunkiem c, t. j. rzutem prędkości C na płaszczyznę xy.

Podstawmy za $\frac{He}{m\omega}=p$ i wyrugujmy z obu równań (2) czas t, to otrzymamy jako rzut toru elektronu na płaszczyznę xy koło:

$$(3)\qquad \left(x+\frac{c_y}{p}\right)^2+\left(y-\frac{c_x}{p}\right)^2=\frac{c^2}{p^2}.$$

Elektron porusza się zatem po krzywej śrubowej, nawiniętej na walec kołowy o promieniu bardzo dużym $R=\frac{C}{p}$, proporcyonalnym więc wprost do prędkości, a odwrotnie do natężenia pola.

Równanie tej krzywej uległoby dla innych elektronów, dla których dla $t=0\,\substack{x=x_0\\ y=y_0}$, pewnej zmianie, która jednak przeciętnie nie może wpłynąć na całkowity przebieg zjawiska; pomijając zatem różnicę w rozmieszczeniu elektronów w 1 cm.^{3}, otrzymujemy już wyżej oznaczony wpływ pola magnetycznego na ruch elektronu swobodnego.

Obliczmy teraz prędkość wypadkową elektronu (w płaszczyźnie xy) i wielkość momentu wypadkowego. Utworzywszy odpowiednie wyrażenia, otrzymujemy:

$$\sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2+\left(\frac{dy}{dt}\right)^2}=c,$$

a zatem: pole magnetyczne nie wywołuje—wbrew przewidywaniom Thomsona—żadnej zmiany w prędkości ruchu translacyi elektronu; odpowiednie zaś wyrażenie dla momentu otrzymamy, posługując się wzorem:

$$M_z=\frac{e}{2}\sum\left(x\frac{dy}{dt}-y\frac{dx}{dt}\right),$$

co nas doprowadzi do wyniku:

$$M_z=\frac{e}{2}\frac{c^2}{p}(1-\cos pt)=\frac{ec^2}{p}\sin^2\frac{pt}{2}. \tag{4}$$

Chcąc uzyskać przeciętną wartość tego momentu podczas ruchu wzdłuż drogi swobodnej λ, utwórzmy, uwzględniając $\lambda=cT$:

$$\overline{M}_z=\frac{1}{T}\int_0^T\frac{ec^2}{p}\sin^2\frac{pt}{2}\,dt=\frac{ec^2}{2p}\left(1-\frac{\sin pT}{pT}\right),$$

co dla dostatecznie małych T, by módz zaniedbać wyższe potęgi wielkości pT, daje po rozwinięciu na szereg:

$$\overline{M}_z=\frac{e.\overline{c^2}\,pT^2}{2.3!},$$

przyczem c jest rzutem prędkości C na płaszczyznę (xy); odnosząc to do wszystkich elektronów w 1 cm.^{3}, piszemy $\overline{c^2}$. Łatwo okazać, że $\overline{c^2}=\frac{2}{3}\overline{C^2}$, gdzie $\overline{C^2}$ jest przeciętnym kwadratem prędkości początkowych dla wszystkich elektronów rozważanych, wtedy $\overline{M}_z=\frac{nep\overline{CT}^2}{18}$, a ponieważ $cT=\lambda$, długości drogi swobodnej, więc:

$$\overline{M}_z=\frac{nHe^2}{18m\omega}\overline{\lambda^2}. \tag{5}$$

Z rozważań naszych wynika zatem słaba polaryzacya paramagnetyczna, wynik, przeciwny przewidywaniom J. J. Thomsona, który się spodziewał wytłómaczenia tą drogą diamagnetyzmu bizmutu.

Wniosek, nasuwający się stąd, byłby następujący:

Udział elektronów swobodnych w zachowaniu się ciała wobec pola magnetycznego zewnętrznego jest co najwyżej drugorzędny; pierwszorzędną rolę odgrywają tu elektrony, związane z atomem, które, według Langevina, wywołują, dzięki znacznej indukcyi własnej, moment przeciwny zewnętrznemu (wywartemu przez pole), więc diamagnetyczny wielkości: [1])

$$\overline{M}_z=-N\frac{\overline{a^2}He^2}{4m\omega}$$

(N liczba elektronów, związanych z atomami w 1 cm.^{3}).

A zatem wartość stałej podatności magnetycznej k wyniknie ze superpozycyi obu wpływów:

$$K=-N\frac{\overline{a^2}e^2}{4m\omega}+n\frac{e^2\overline{\lambda^2}}{18m\omega}. \tag{6}$$

Pierwszy wyraz prawej strony równania (6) określa udział zawartych w atomie elektronów w zjawisku diamagnetyzmu,—jest on widocznie niezależny od temperatury; wpływ ten mógłby zatem wystąpić tylko dzięki drugiemu wyrazowi, który mógłby się zmieniać z temperaturą o tyle tylko, o ile zię zmienia λ, rosnąc przytem przy wzrastających λ. Niezależnie od tego, wielkość wpływu zależałaby od wielkości drogi swobodnej, występowałby on zatem najwidoczniej u ciał o wielkiem λ; rozstrzygającem zatem przy ocenieniu wpływu obliczanego byłoby poznanie wartości λ dla najrozmaitszych metali.

[1]) V. Langevin, l. c. p. 89.

II. WPŁYW POLA MAGNETYCZNEGO NA PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE METALI.

Choć nie brakło usiłowań, dążących do wyznaczenia długości drogi swobodnej elektronów w danym metalu przynajmniej w pewnem przybliżeniu, wielkość ta nie jest dotąd znana. Pierwszą pracą, w której podano rząd tej wielkości, była omawiana rozprawa Thomsona, zawierająca, między innemi, wyjaśnienie zjawiska zmiany oporu elektrycznego metali w polu magnetycznem poprzecznem. Porównywając rezultat teoretyczny z wynikiem doświadczeń Lenarda i Hovarda nad wpływem pola magnetycznego na przewodnictwo bizmutu, doszedł Thomson do wyznaczenia $u_0 = \frac{1}{2}\frac{e}{m\omega}T$, t. j. średniej prędkości elektronu podczas ruchu przyśpieszonego pod wpływem jednostki siły elektrycznej w czasie ruchu swobodnego T (od jednego zderzenia do następnego), a stąd na podstawie związku zasadniczego $u_0 = \frac{1}{2}\frac{e}{m\omega}\frac{\lambda}{c}$ znajduje dla $c=7.6.10^6$ przy 27° C. $\lambda = 10^{-4}$ dla Bi.

Ponieważ u_0, z powodu wyjątkowo dużej u Bi zmiany oporu, wydawałoby się u tego metalu wyjątkowo dużem, wnioskował Thomson, że i λ będą o wiele mniejsze u pozostałych metali, obliczenie jednak zależało od ścisłych pomiarów doświadczalnych, które też w r. 1902 wykonał Patterson[1]); w istocie wartości λ dla innych metali wypadły, po zestawieniu dat doświadczalnych z powyższą teoryą Thomsona, o wiele mniejsze, bo rzędu 10^{-6}.

Ta pierwsza próba obliczenia λ spotkała się ze strony Drudego[2]) z ostrą krytyką; w wymienionej rozprawie wykazuje Drude sprzeczność tych wyników z wywodami jego teoryi zjawisk optycznych, skombinowanemi z doświadczeniami Hagena i Rubensa, i podaje wyznaczenie długości λ na podstawie obliczenia liczby elektronów, przypadającej na każdy atom danego metalu — według jego tabeli λ ma najmniejszą wartość u Bi, największą zaś u miedzi i to rzędu 10^{-6} cm. (dla Bi jest 10^{-8} cm.).

Nie wdając się w krytykę ani sposobu obliczenia Drudego, ani jego ostatecznych wyników, skorzystajmy z kilku jego uwag, dotyczących podstaw dociekań Thomsona.

Według założeń Thomsona, powstałaby, jak sądzi Drude, oczywiście słusznie, wskutek odchylenia elektronów w polu magnetycznem

---

1) Paterson, Phil. Mag. (6), 3, p. 655, 1902.

2) Drude, Optische Eigenschaften und Elektronentheorie, Ann. der Physik, 1902, t. 14, p. 936—956.

w kierunku osi y (prostopadłej do kierunku prądu i pola magnetycznego) zaniedbana przy wywodach Thomsona siła, spowodowana nagromadzeniem się ładunków, o kierunku przeciwnym przesunięciu elektronów, siła, która, po ustaleniu się równowagi, musi spowodować ustanie prądu w kierunku osi y.

Przekonajmy się zatem, o ile się zmieni ostateczna wartość stosunkowej zmiany przewodnictwa elektrycznego w polu magnetycznem poprzecznem, po wprowadzeniu tej siły w równania ruchu.

Rozważając przebieg zjawiska w czasie ruchu swobodnego elektronu T, t. j. od zderzenia do zderzenia, wychodzimy z następujących równań ruchu dla danego elektronu:

$$(7)\qquad \begin{cases} m\dfrac{d^2x}{dt^2} = \dfrac{Xe}{\omega} - \dfrac{He}{\omega}\dfrac{dy}{dt}, \\ m\dfrac{d^2y}{dt^2} = -\dfrac{Ye}{\omega} + \dfrac{He}{\omega}\dfrac{dx}{dt}, \end{cases}$$

gdzie Y oznacza stałą siłę elektryczną, której wartość wyznaczymy na podstawie warunku:

$$(8)\qquad \frac{1}{T}\int_0^T \overline{\frac{dy}{dt}}\,dt = 0,$$

t. zw. przeciętna wartość średniej prędkości elektronu w czasie od 0 do T w kierunku osi y równa się zeru, czyli po ustaleniu się równowagi prąd w kierunku osi jest $y=0$.

Z drugiego równania (7) wynika:

$$(9)\qquad \frac{dy}{dt} = -\frac{Ye}{m\omega}t + \frac{He}{m\omega}x + c_y,$$

zatem:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{H^2e^2}{m^2\omega^2}x = \frac{HYe^2}{m^2\omega^2}t + \frac{Xe}{m\omega} - \frac{He}{m\omega}c_y.$$

Rozwiązaniem ogólnem tego równania jest:

$$(10)\qquad x = \frac{X}{\mu H} - \frac{c_y}{\mu} + \frac{Y}{H}t + c_1\cos\mu t + c_2\sin\mu t. \qquad \mu = \frac{He}{m\omega}$$

Uwzględniając warunki początkowe: dla $t=0$ $\begin{cases} x=0 \\ \dfrac{dx}{dt} = c_x \end{cases}$, otrzymujemy:

$$(11)\qquad x = \left(\frac{x}{\mu H} - \frac{c_y}{\mu}\right)(1-\cos\mu t) + \frac{Y}{H}t + \frac{c_x - \dfrac{Y}{H}}{\mu}\sin\mu t.$$

Kombinując (9) z (8), mamy na wyznaczenie wielkości Y:

$$\frac{1}{T}\left\{-\frac{Y}{2H}\mu T^2+\mu\int_0^T \overline{x}dt+\overline{c_y}\,T\right\}=0, \tag{12}$$

a po wstawieniu $\overline{x}$, zcałkowaniu, rozwinięciu $f.\sin\mu t$ i $\cos\mu t$ na szereg i opuszczeniu wyższych potęg wielkości μT, począwszy od piątej, otrzymamy:

$$Y=H\overline{c_x}+(X-H\overline{c_y})\frac{\mu T}{3}, \tag{13}$$

zatem ostatecznie:

$$\overline{x}=\left(\frac{X}{\mu H}-\frac{H\overline{c_y}}{\mu H}\right)(1-\cos\mu t)+\left(\overline{c_x}+\frac{X-H\overline{c_y}}{H}\frac{\mu T}{3}\right)t-\frac{X-H\overline{c_y}}{H}\frac{T}{3}\sin\mu T, \tag{14}$$

przeto:

$$\overline{\frac{dx}{dt}}=\frac{X}{H}\sin\mu t+\overline{c_x}+\frac{X}{H}\frac{\mu T}{3}(1-\cos\mu t)-\overline{c_y}\sin\mu t-\overline{c_y}\frac{\mu T}{3}(1-\cos\mu t).$$

Przeciętna zmiana średniej prędkości w czasie T będzie:

$$\overline{\overline{\delta v}}=\frac{1}{T}\int_0^T\left(\overline{\frac{dx}{dt}}-\overline{c_x}\right)dt=\frac{X\mu T}{2H}+\frac{X}{H}\frac{\mu^3T^3}{4.3.3!}-\frac{\overline{c_y}\mu T}{2}-\frac{\overline{c_y}\mu^3T^3}{4.3.3!}. \tag{15}$$

Przeciętna wartość prędkości $\overline{c_x}$ i $\overline{c_y}$ wynosi jednak zero, gdyż w przeciwnym razie (wobec (9)) wystąpiłby wzrost wpływu pola na przewodnictwo proporcyonalny do czasu, co się nie zgadza z rzeczywistością; wobec tego odpadają dwa ostatnie wyrazy równania (15), a ponieważ

$$u_0=\frac{e}{m\omega}T=\frac{\mu}{2H}T,$$

zatem:

$$\delta\overline{v}=X\left(u_0+\frac{H^2u_0{}^3}{9}\right), \tag{16}$$

czyli ostatecznie:

$$\frac{\delta u_0}{u_0}=+\frac{H^2u_0{}^2}{9}. \tag{17}$$

Otrzymaliśmy zatem wynik niezgodny z rzeczywistością, mianowicie powiększenie się przewodnictwa czyli zmniejszenie się oporu elektrycznego w polu magnetycznem.

Z powyższego wynika, że teorya Thomsona także, i po wprowadzeniu proponowanej przez Drudego poprawki, nie prowadzi do wyjaśnienia zjawiska zmiany przewodnictwa w polu magnetycznem.

Na zakończenie wywiązuję się z ochotą z obowiązku wyrażenia słów gorącej podzięki Prof. Maryanowi Smoluchowskiemu za chętną pomoc i liczne wskazówki.

Lwów, dnia 7 lipca 1908.