

WŁADYSŁAW NATANSON.

Zasady Teorii Promieniowania.

(Principes de la Théorie du Rayonnement).

Rozdział pierwszy.

§ 1. Promieniowanie trwałe. Wiemy dotychczas stosunkowo mało o prawach zjawiska emisji, czyli wysyłania promieniowania przez ciała materialne. Ograniczamy się zazwyczaj do szczególnego przypadku, który w dzisiejszym stanie Nauki jest niemal jedyny dostępny ilościowemu badaniu.

Wyobraźmy sobie pewien układ materialny A i przypuśćmy, że ten układ emituje w czasie dt , w postaci promieniowania, pewną ilość energii dL , pobierając jednocześnie ilość ciepła dQ z otoczenia. Oznaczmy przez U energię układu A i, stosując zasadę oznaczoności pracy, załóżmy, że U jest funkcją temperatury T oraz innych zmiennych $q_1, q_2, q_3, \dots$, które wyznaczają stan układu. Mamy

$$(1) \quad dQ - dL = dU(T, q_1, q_2, q_3, \dots).$$

Temperatura T i zmienne $q_1, q_2, q_3, \dots$, wogóle mówiąc, są zależne od czasu:

$$(2) \quad dU = dt \left\{ \frac{dT}{dt} \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{dq_1}{dt} \frac{\partial U}{\partial q_1} + \frac{dq_2}{dt} \frac{\partial U}{\partial q_2} + \dots \right\}$$

W szczególnym przypadku promieniowania stacjonarnego czyli *trwałego* temperatura i pozostałe zmienne niezależne nie zmieniają się z czasem; wówczas $dU = 0$ a zatem:

$$(3) \quad dQ = dL;$$

promieniowanie jest wysyłane wyłącznie na koszt zewnętrznego dopływu cie-

pła z otoczenia. Podobne promieniowanie, które pierwszy G. Kirchhoff¹⁾ rozważał, nazywamy dzisiaj ciepłem albo jeszcze, za R. v. Helmholtzem²⁾, *temperaturowem* promieniowaniem.

Jeżeli, podczas zjawiska emisji, dokonywają się jakiekolwiek zmiany w fizycznym lub chemicznym stanie ciała, które wysyła promieniowanie, wówczas, jak wynika z podanego określenia, promieniowanie nie może być trwałe. Jeżeli zatem (jak w dalszym ciągu) ograniczamy się do przypadku promieniowania trwałego, musimy wówczas wyłączyć z uwagi zjawiska fluorescencji, fosforescencji, chemicznej, mechanicznej czy elektrycznej luminescencji i wogóle wszelkie przykłady t. zw. „jarzenia się”³⁾.

§ 2. Założenia. Wiemy, że całkowite promieniowanie rozpada się zawsze na promieniowania elementarne, które różnią się długością fali, zatem okresem i częstością drgania. Ograniczamy się w tej chwili do roztrząsania jednego z owych elementarnych promieniowań. Przypuśćmy, że rozważamy promieniowanie, którego częstość mieści się w granicach

$$(1) \quad n \quad \text{ i } \quad n + dn;$$

nazywamy je wówczas dla skrócenia n -promieniowaniem. Jeżeli bierzemy na uwagę promieniowanie, którego długość fali jest zawarta pomiędzy

$$(2) \quad \lambda \quad \text{ a } \quad \lambda + d\lambda,$$

mówimy o niem wówczas jako o „ λ -promieniowaniu”. Ograniczywszy promieniowanie do jakiegokolwiek bądź nieskończenie małego widmowego zakresu (jak tego daliśmy w tej chwili przykłady), poczytujemy je za *monochromatyczne*.

We wszystkich rozumowaniach niniejszych będziemy przypuszczali, że promieniowanie, które roztrząsamy, biegnie przez ośrodek doskonale izotropowy. Wyobraźmy sobie na chwilę, że pewien promień biegnie w dodatnim kierunku osi Oz prostokątnego prawoskrętnego układu osi spórzędnych $Oxyz$. Ponieważ wyłączyliśmy z uwagi przypadek aelotropowego ośrodka, przeto możemy powiedzieć, że drgania elektryczne w tym promieniu odbywają się w płaszczyznach, równoległych do płaszczyzny Oxy . Rozkładając je w tych płaszczyznach na drgania, skierowane wzdłuż osi Ox i wzdłuż osi

¹⁾ Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der chemischen Elemente, Berlin 1862. Przedrukowane w „Gesammelte Abhandlungen“, Leipzig 1882, str. 571 i następne.

²⁾ Die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase, Berlin 1890.

³⁾ Aug. Witkowski, Zasady Fizyki, tom drugi, wydanie drugie, Warszawa 1908, § 229, str. 641.

Oy , możemy rozważać z osobna każde drganie składowe. Zajmując się drganiem, skierowanym na przykład wzdłuż osi Ox , możemy wyrażać się tak, jak gdybyśmy mieli do czynienia z promieniowaniem liniowo spolaryzowanym.

§ 3. Natężenie promieniowania. W miejscu, przez które nieustannie, we wszystkich kierunkach, przebiega promieniowanie, wyobraźmy sobie nieskończenie mały element powierzchniowy dS , do którego normalną oznaczmy przez N . Uważajmy stożek, którego wierzchołek znajduje się w punkcie O , wybranym dowolnie w elemencie dS ; w przypuszczeniu, że kąt otworu pomyślanego stożka jest nieskończenie mały, oznaczmy ten kąt przez $d\Psi$. Ilość energii, którą w czasie dt przenosi przez dS liniowo spolaryzowane n -promieniowanie, wypełniające stożek $d\Psi$, możemy uważać za proporcjonalną do dt , do dS , do $d\Psi$, oraz do dostawy kąta, powiedzmy θ , który tworzą ze sobą: oś stożka i normalna N do elementu dS . Możemy zatem napisać tę ilość energii w kształcie następującym:

$$(1) \quad dt dS d\Psi dn \cos \theta J_n',$$

gdzie wielkość J_n' , zwana *natężeniem* liniowo spolaryzowanego n -promieniowania, może zależeć od chwili i od miejsca spostrzeżenia, od kierunku w przestrzeni osi stożka $d\Psi$, od wybranego przedziału spektralnego, wreszcie od stanu, właściwości i natury ośrodka, przez który promieniowanie przebiega, oraz ciał, które z tym ośrodkiem pozostają w stosunku fizycznym.

Jeżeli uważany promień jest dowolnie spolaryzowany, dodajemy do siebie natężenia, odpowiadające drganiom składowym w kierunku osi Ox oraz w kierunku osi Oy . Oznaczając teraz przez J_n' oraz J_n'' t. zw. *natężenia główne*, otrzymamy natężenie wypadkowe J z równania

$$(2) \quad J = \int_0^\infty dn (J_n' + J_n'').$$

Jeżeli promieniowanie jest (pozornie) niespolaryzowane czyli zwyczajne lub naturalne, mamy $J_n' = J_n''$; pisząc za każde z tych natężeń J_n' , mamy

$$(3) \quad J = 2 \int_0^\infty dn J_n'.$$

Przypuśćmy, że $d\Psi$ jest utworzony: przez dwie płaszczyzny, poprowadzone przez normalną N do dS i zawierające pomiędzy sobą kąt dwuścienny $d\varphi$; oraz przez dwie powierzchnie stożkowe, zatoczone dokoła N jako osi, powierzchnie, których kąty otworu są θ oraz $\theta + d\theta$. Wówczas

$$(4) \quad d\Psi = d\varphi d\theta \sin \theta.$$

Ilość energii, dana przez poprzedni wzór (1), staje się w tym przypadku równa

$$(5) \quad dt dS dn d\varphi d\theta \sin \theta \cos \theta J_n'.$$

Ilość energii, którą w czasie dt przez dS przenosi liniowo spolaryzowane n -promieniowanie, biegnące od elementu dS w stronę, w którą kieruje się normalna N , wynosi zatem

$$(6) \quad dt dS dn \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} d\varphi d\theta \sin \theta \cos \theta J_n',$$

w szczególnym zaś przypadku promieniowania *jednostajnego*, w którym J_n' nie zależy od φ ani od θ , wynosi

$$(7) \quad \pi dt dS dn J_n'.$$

Iloczyn $\pi J_n'$ nazywamy *zdolnością emisyjną* E_n'

$$(8) \quad E_n' = \pi J_n'$$

elementu powierzchniowego dS , w stronę normalnej N , dla liniowo spolaryzowanego n -promieniowania.

Zajmowaliśmy się dotychczas promieniowaniem, ograniczonym do zakresu widmowego, który rozciąga się od częstości n do częstości $n + dn$. Jeżeli określimy inaczej zakres uważanego promieniowania, zamykając je na przykład w granicach λ oraz $\lambda + d\lambda$ długości fali, wówczas natężenie tego λ -promieniowania będzie

$$(9) \quad J_\lambda' = \frac{2\pi c}{\lambda^2} J_n',$$

gdzie c jest prędkością rozchodzenia się uważanego promieniowania w ośrodku. Zdolność emisyjna elementu dS w stronę normalnej N , utworzona dla liniowo spolaryzowanego λ -promieniowania, wynosi podobnie

$$(10) \quad E_\lambda' = \pi J_\lambda' = \frac{2\pi c}{\lambda^2} E_n'.$$

§ 4. Gęstość promieniowania¹⁾. Wyobraźmy sobie nieskończenie mały element objętościowy Ω , przez który promieniowanie przebiega nieustannie,

we wszystkich kierunkach. Wybieramy w nim dowolny punkt O , w którym umieszczamy środek powierzchni kulistej, zatoczonej promieniem r o skończonej długości. Uważajmy dowolny element dS powierzchni kulistej. Przez ten element biega promienie we wszystkie strony; pomiędzy innymi biegnie przezeń wiązka promieni, obejmujących element Ω . W tej wiązce wyobraźmy sobie stożek promieni, którego przecięcie poprzeczne, w odległości r od dS , niechaj nazywa się σ . Nieskończenie mały kąt otworu tego stożka wynosi σ/r^2 .

Uważajmy liniowo spolaryzowane n -promieniowanie, biegnące od dS i wpływające do Ω , przez pomieniony stożek o kącie otworu σ/r^2 , w czasie dt . Ilość energii, którą niesie to promieniowanie, jest równa

$$(1) \quad dt dS dn \frac{\sigma}{r^2} J_n';$$

o czym przekonywamy się z formuły (1) § 3-go, zważywszy, że ówczesny kąt θ jest równy zeru w obecnym przypadku.

Przypuścmy, że ograniczenie elementu Ω wycina długość h w tworzących stożka. Potrzeba czasu h/c , ażeby promieniowanie przebyło drogę h ; każda zatem upatrzona ilość promieniowania pozostaje przez okres czasu h/c w obrębie elementu Ω . Uważajmy teraz przedział przestrzenny σh . Przebywa w nim trwale tyle energii, ile jej napływa przez czas przebywania; a zatem trwała zawartość energii w przedziale σh wynosi

$$(2) \quad dS dn \frac{h}{c} \frac{\sigma}{r^2} J_n'.$$

Stąd dalej wnosimy, że zawartość w jednostce objętości czyli t. zw. *gęstość* liniowo spolaryzowanego, biegnącego od dS , n -promieniowania, jest równa

$$(3) \quad \frac{dS}{r^2} \cdot \frac{dn}{c} J_n';$$

całkowita zaś gęstość uważanego n -promieniowania wynosi w punkcie O

$$(4) \quad dn U_n' = \frac{dn}{c} \int \int \frac{dS}{r^2} J_n',$$

gdzie całkowanie rozciąga się do powierzchni kuli. Jeżeli promieniowanie jest jednostajne, J_n' nie zależy od kierunku promienia; wówczas zatem

$$(5) \quad U_n' = \frac{4\pi}{c} J_n'.$$

¹⁾ M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig 1906, §§ 22 i 23.

Jeżeli promieniowanie jest naturalne, gęstość całkowita wynosi

$$(6) \quad U = 2 \int_0^\infty dn U_n'.$$

Będziemy często pisali, kładąc $U_n = 2 U_n'$

$$(7) \quad U = \int_0^\infty dn U_n.$$

W razie, gdy promieniowanie jest naturalne i jest jednostajne, kładziemy $J_n = 2 J_n'$ i otrzymujemy z (5)

$$(8) \quad U_n = \frac{4\pi}{c} J_n;$$

nadto z (7), z (8) oraz z (3) § 3-go wnioskujemy, że

$$(9) \quad U = \frac{4\pi}{c} J.$$

§ 5. **Zdolność emisyjna.** Wyobraźmy sobie nieskończenie mały element materyalny $d\Omega$, który wysyła promieniowanie. Przypuśćmy, że dzięki naturalnemu n -promieniowaniu, które w obrębie stożka $d\Psi$ wysyła, traci on w czasie dt następującą ilość energii:

$$(1) \quad dt d\Omega d\Psi dn \epsilon_n.$$

Nazywamy ϵ_n *zdolnością emisyjną* elementu, obliczoną dla n -promieniowania, w kierunku stożka $d\Psi$. Zdolność ta zależy, wogóle mówiąc, od kierunku promienia, od chwili, od wybranego spektralnego przedziału, od natury ośrodka, od stanu elementu, z którego promieniowanie wybiega. Jeżeli ϵ_n nie zależy od kierunku promienia, łączna emisja elementu $d\Omega$ we wszystkie strony wynosi, w czasie dt , dla naturalnego n -promieniowania

$$(2) \quad 4\pi dt d\Omega dn \epsilon_n.$$

Wyobraźmy sobie teraz ośrodek jednolity i izotropowy, który jest otoczony osłoną nieprzenikliwą dla ciepła. Przypuśćmy, że ten ośrodek znajduje się w spoczynku i że osiągnął (po upływie niewiadomo jak długiego okresu czasu) stan doskonałej termodynamicznej *równowagi*, stan, w którym temperatura wszystkich elementów ośrodka przybrała wartość niezmienną i jednakową. Zdolność emisyjna ϵ_n elementu nie może być wówczas zależna od

chwili spostrzeżenia, ani od kierunku promienia, ani od wyboru elementu $d\Omega$ czyli od jego miejsca w ośrodku. Gdy zatem wspomniane warunki równowagi są spełnione, zdolność emisyjna danego ośrodka jest określona przez częstość wybraną n i przez temperaturę ośrodka T .

§ 6. **Zdolność absorbcyjna.** Wyobraźmy sobie, jak wyżej, ośrodek jednolity, izotropowy, spoczywający, adiabatycznie otoczony i przypuśćmy, że ten ośrodek osiągnął już stan doskonałej termodynamicznej równowagi. Upatrzmy pewną ilość n -promieniowania, którego pierwotna energia wynosiła E i przypuśćmy, że ono w łonie ośrodka odbyło drogę dz . Według znanego prawa, które Bouguer i Lambert ustanowili w XVIII-em stuleciu, stosunek dE/E , gdzie dE jest zmianą w ilości E , wywołowaną przez absorbcję promieniowania w ośrodku na drodze dz , jest nieskończenie mały rzędu wielkości dz , jest niezależny od odbytej drogi z i niezależny także od wartości E . Mamy zatem

$$(1) \quad dE = -\alpha_n E dz,$$

gdzie α_n oznacza wielkość skończoną, którą (skoro terminologia stałych charakteryzujących absorbcję nie jest ¹⁾ ustalona) będziemy nazywali *zdolnością absorbcyjną* ośrodka. Jeżeli ośrodek i stan, w którym on znajduje się, czynią zadosyć warunkom, wyrażonym na wstępie artykułu, zdolność absorbcyjna może być jedynie zależna: od natury ośrodka, od jego temperatury T oraz od wybranego spektralnego przedziału, określonego przez wartość częstości drgania n .

§ 7. **Prawo równowagi.** Ograniczając się (jak odtąd będziemy to zawsze czynili) do roztrząsania jednolitego, izotropowego, spoczywającego, cieplnie odosobnionego ośrodka, który znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, porównujemy za G. Kirchhoffem absorbcję i emisję elementu ośrodka. Powracając do konstrukcyi, którą posługiwaliśmy się wyżej w § 4-ym, uważamy ²⁾ ilość energii

$$(1) \quad dt dS dn \frac{\sigma}{r^2} J_n',$$

którą w czasie dt przynosi liniowo spolaryzowane n -promieniowanie, pochodzące od dS i wpływające do elementu Ω przez stożek o kącie otworu σ/r^2 . Jak powiedzieliśmy w powołanym artykule, energia ta odbywa drogę h w granicach elementu Ω ; z całkowitej zatem napływającej ilości energii (1) tylko następujący ułamek zostanie pochłonięty w granicach elementu Ω :

¹⁾ Zob. H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie, Band III, Leipzig 1905, §§ 5—7.

²⁾ M. Planck, Vorlesungen, §§ 25 i 26.

$$(2) \quad dt dS dn \frac{\sigma}{r^2} J_n' h \alpha_n.$$

Tworzymy teraz wszelkie podobne ilości, które otrzymujemy dla wszelkich możliwych stożków powyższego typu, przecinających się z elementem Ω . Całkowita energia liniowo spolaryzowanego n -promieniowania, absorbowana przez element Ω w czasie dt , wypada równa

$$(3) \quad 4\pi dt dn \Omega J_n' \alpha_n.$$

W przypuszczeniu promieniowania naturalnego, ostateczna czyli wypadkowa ilość energii wszelkich częstotliwości, absorbowanej w czasie dt przez element Ω , wynosi

$$(4) \quad 4\pi dt \Omega \int_0^\infty dn J_n \alpha_n$$

Powiadamy skądinąd, że, według założeń powyższego art. 5-go, energia naturalnego promieniowania wszelkich częstotliwości, wysyłana przez element Ω w czasie dt , jest dana przez

$$(5) \quad 4\pi dt \Omega \int_0^\infty dn \varepsilon_n.$$

Otrzymujemy zatem następujące równanie jako warunek równowagi

$$(6) \quad \int_0^\infty dn (J_n \alpha_n - \varepsilon_n) = 0.$$

Możemy rozłożyć to równanie spektralnie, jeżeli uczynimy pewne nowe założenia. Wiemy, że w procesach absorbcji i emisji materya okazuje zdolność przekształcania promieniowań pewnych określonych częstotliwości na promieniowania innych częstotliwości. Lecz przekształcanie się takie nie dokonywa się nigdy w próżni, w otoczeniu ścian doskonale odbijających i spoczywających, nie dokonywa się zatem nigdy bez współdziału materyi. Kierując się tą wiadomością, przypuszczamy, że przekształcanie się promieniowań jednych częstotliwości na promieniowania innych częstotliwości nie odbywa się nigdy samoistnie w próżni, t. j. nie dokonywa się, nawet w łonie ciał materialnych, w niezajętych przez atomy zakresach przestrzennych; że po za koleją transformacji, na których emisja i absorbcja promieniowania przez ostatnie cząstki materyi polega, ono jest wogóle niemożliwe.

Wyobraźmy sobie, że w powyższym równaniu (6) mielibyśmy $J_n \alpha_n > \varepsilon_n$ dla pewnych n -częstotliwości, że natomiast dla innych częstotliwości zachodzi nierów-

ność przeciwna, tak iż równanie (6) jest ostatecznie spełnione. Gdyby tak było, nierówność $J_n \alpha_n > \varepsilon_n$ musiałaby spełniać się, dla n -częstotliwości, we wszystkich elementach ośrodka, jak to wynika z twierdzeń artykułów 5-go i 6-go. Absorbcyja uważanego n -promieniowania przeważałaby wówczas wszędzie nad jego emisją. Ponieważ dopływ energii bezpośredni, od promieniowań innych częstotliwości, jest niemożliwy według przyjętego przed chwilą założenia, przeto natężenie J_n uważanego n -promieniowania nie mogłoby w tym przypadku być niezależne od czasu i równowaga promieniowania nie byłaby możliwa.

Dochodzimy zatem do wniosku, że: w ośrodku jednolitym izotropowym, spoczywającym, cieplnie odosobnionym, który znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, spełnione jest, dla każdej częstotliwości n , równanie

$$(7) \quad J_n = \frac{\varepsilon_n}{\alpha_n},$$

w którym obiedwie strony zależą jedynie od temperatury, od wybranego spektralnego przedziału oraz od natury ośrodka.

§ 8. Uogólnienie. Wyobraźmy sobie układ, złożony z dwóch ciał jednolitych i izotropowych; przypuśćmy, że ten układ znajduje się w spoczynku, że jest cieplnie odosobniony od świata zewnętrznego i że osiągnął już stan doskonałej termodynamicznej równowagi. Bez względu na naturę powierzchni, która oddziela od siebie ciała układu, obowiązuje wówczas warunek równowagi następujący:

$$(1) \quad c_n^{(1)2} J_n^{(1)} = c_n^{(2)2} J_n^{(2)},$$

w którym $c_n^{(1)}$, $c_n^{(2)}$ są prędkości rozchodzenia się n -promieniowania, $J_n^{(1)}$ oraz $J_n^{(2)}$ natężenia tego promieniowania w pierwszym i w drugim ciele układu. Stąd, w związku z twierdzeniami trzech poprzedzających artykułów, wynika, że agregat $c_n^2 J_n$, w przypadku, do którego ograniczyliśmy się, jest funkcją *uniwersalną* częstotliwości n i temperatury T , niezależną od natury ośrodka, przez który promieniowanie przebiega:

$$(2) \quad c_n^2 J_n = F(n, T).$$

Jeżeli jednym z ciał uważanego układu jest próżnia, prędkość c przestaje zależeć od częstotliwości i przybiera wartość fundamentalną:

$$(3) \quad c_0 = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm sek}^{-1}.$$

Twierdzenie poprzednie pozostaje ważne. Pomyślimy dziedzinę próżną, zamkniętą przez otoczenie materialne spoczywające, adiabatycznie odosobnia-

jące, którego temperatura jest stała i wszędzie jednakowa: T . Dla jednostajnego, zgoła nieuporządkowanego, doskonale zrównoważonego promieniowania, które wypełnia tę dziedzinę, otrzymujemy

$$(4) \quad J_n = \frac{1}{c_0^2} F(n, T);$$

zatem, według § 3-go:

$$(5) \quad E_n = \frac{\pi}{c_0^2} F(n, T)$$

oraz, według § 4-go:

$$(6) \quad U_n = \frac{4\pi}{c_0^3} F(n, T).$$

Twierdzenia, które przytoczyliśmy w trzech poprzedzających i w niniejszym artykule, wyrażają treść rozległego uogólnienia, zwanego po prostu *prawem Kirchhoffa*. Wypowiedział je istotnie ten genialny myśliciel w powołanej już poprzednio, słynnej rozprawie¹⁾. Niektóre z pomiędzy tych twierdzeń były już znane, przed badaniami Kirchhoffa, Ångströmowi, Sir G. G. Stokesowi²⁾, zwłaszcza zaś Balfour-Stewartowi³⁾. Clausius⁴⁾ wygłosił następnie niektóre wnioski, które mieszczą się w prawie Kirchhoffa; wnioski te sprawdził prof. M. Smoluchowski⁵⁾.

Poświęcono wiele uwagi pogłębieniu i dalszemu uzasadnieniu, albo też uproszczeniu dróg rozumowania, któremi posługiwał się Kirchhoff; możemy tu tylko dorywczo wymienić⁶⁾ niektóre z pomiędzy tych prac.

¹⁾ Untersuchungen über das Sonnenspektrum, Berlin 1862; Gesammelte Abhandlungen, Leipzig 1882, p. 571.

²⁾ Por. Mathematical and Physical Papers, Vol. 4, Cambridge 1904 oraz przedmowę Lorda Rayleigh do tomu 5-go, Cambridge 1905.

³⁾ Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXII. 1858.

⁴⁾ Poggendorff's Annalen, Bd. 121. 1864. Die Mechanische Wärmetheorie, Braunschweig 1876, Bd. 1. Abschn. XII.

⁵⁾ Comptes Rendus, 27 Juillet 1896; Journal de Physique (3) Vol. 5. p. 488. 1896.

⁶⁾ H. von Helmholtz, Vorlesungen über Theorie der Wärme, hrsgbn von F. Richarz, Leipzig 1903, p. 147.

E. Pringsheim, Verh. d. d. phys. Gesellschaft, Bd. 3, p. 81, 1901.

P. Drude, Lehrbuch der Optik, Leipzig 1900. Abschn. III. Kap. II.

Wł. Gorczyński, Prace mat.-fizyczne, Warszawa 1905, tom XVI, p. 113.

M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig 1906, Abschn. I.

W. Wien, Encyklopädie d. Math. Wissenschaften, Bd. V 3, Heft 2, p. 282. Leipzig 1909.

§ 9. **Wniosek.** Wyobraźmy sobie dziedzinę próżną Ω , ograniczoną przez otoczenie materialne M zamknięte, spoczywające, cieplnie odosobniające, które utrzymujemy w temperaturze T , wszędzie jednakowej i z czasem niezmienniej. Poprzednie twierdzenia będą się stosowały, gdy układ i zawarte w nim promieniowanie osiągną stan zupełnej równowagi termodynamicznej.

Przypuśćmy, że granicząca z próżnią powierzchnia materialnego otoczenia M odbija doskonale promieniowania wszelkich możliwych częstotliwości. Wyobraźmy sobie, że do próżni Ω , przed zamknięciem otoczenia M , wpłynęło promieniowanie dowolnego pochodzenia i dowolnego spektralnego składu. Po zamknięciu otoczenia M , promieniowanie to znajduje się w warunkach (ograniczenia i spoczynku, adiabaticznego odosobnienia, jednostajności i niezmienności temperatury), które są konieczne, lecz nie są dostateczne do osiągnięcia stanu zupełnej równowagi. Ponieważ ściany otoczenia M mają własności powierzchni doskonale odbijających, promieniowanie, zamknięte w dziedzinie Ω , nie znajduje się w stosunku wymiany z żadnym innym promieniowaniem, pochodzącym od jakichkolwiek bądź obcych ciał materialnych; nie może zatem wzbogacać się emisją takich ciał, ani dzięki ich absorbcji nie może ubożeć. Jest to promieniowanie odosobnione, odcięte od działania materii. Według założenia, zawartego w pierwszym twierdzeniu Kirchhoffa (por. § 7), żadne z pomiędzy n -promieniowań częściowych, którejkolwiek częstotliwości, wchodzących w skład uważanego promieniowania, nie może w tych warunkach przekształcać się w promieniowania innych częstotliwości; wymiana energii pomiędzy temi składowymi promieniowaniami jest niemożliwa. A zatem spektralny skład promieniowania, zamkniętego w Ω , pozostanie na zawsze niezmienny, taki mianowicie, jaki istniał przypadkowo pierwotnie.

Umówmy się, że każdemu składowemu n -promieniowaniu, wchodzącemu w skład uważanego całkowitego promieniowania, będziemy przypisywali temperaturę, która w przypadku osiągniętej równowagi odpowiadałaby, według praw (4) i (6) Art. 8-go, przypadkowemu natężeniu lub przypadkowej gęstości tego n -promieniowania. Możemy wówczas powiedzieć, że dziedzina Ω , w pomienionych warunkach, jest wypełniona przez rozmaite n -promieniowania, o temperaturach rozmaitych, wysokich i niskich; możemy powiedzieć, że te n -promieniowania, które przestrzennie są ze sobą w zupełności zmieszane, które przenikają się i krzyżują nawzajem, nie dążą pomimo to wcale do zrównoważenia się, do wyrównania swych temperatur. Taki wniosek wypływa z założenia, zawartego w prawie Kirchhoffa; a jakkolwiek założenie samo przez się mogło wydawać się oczywiste i niezbędne, wniosek jednakże wiedzy wgłąb pojmowania Natury, ukazując obraz próżni, o własnościach pozytywnych, przeciwnych możliwościom i zdolnościom materii.

§ 10. **Promieniowanie czarne.** Przypuśćmy teraz, że w poprzedniej, dotychczas próżnej dziedzinie Ω umieściliśmy ciało materialne, którego po-

wierzchnia odbija niedoskonale; a zatem ciało (powiedzmy O), które tylko po części odbija promieniowanie, po części je pochłania, albo przepuszcza, załamuje, rozprasza i t. d. Albo też przypuśćmy (co na to samo wypada), że część powierzchni otoczenia M , lub cała ta powierzchnia, nie posiada własności doskonałego odbijania, które przypisywaliśmy jej poprzednio. Jeżeli inne warunki fizyczne zagadnienia są spełnione (o których mówiliśmy w artykule poprzednim), ustawi się z czasem stan równowagi promieniowania w dziedzinie Ω , przepisany przez prawo Kirchhoffa. Od przypadkowej natury wprowadzonego ciała O będzie oczywiście zależał *przebieg* zjawisk, wiodących układ ku równowadze końcowej; ale prawo ostatecznego *stanu* równowagi, skoro został osiągnięty, nie jest zawisłe od tych okoliczności. Jakikolwiek są własności ciała O , promieniowanie, które ustawi się w próżni Ω , będzie ostatecznie zawsze, pod każdym względem, to samo. Wyobraźmy sobie ciało, t. zw. ciało *czarne*, które, z pomiędzy padających na nie (z próżni) promieniowań dowolnych częstości, nie odbija, ani też nie przepuszcza (choćbyśmy wyobrazili je sobie w postaci najcieńszej warstewki) żadnego ułamka, lecz wszystko natychmiastowo i zupełnie pochłania. Powiadamy, że promieniowanie, które ustanawia się w dziedzinie Ω , musi być pod każdym względem zgodne z promieniowaniem, które do tej dziedziny (próżnej) wysyłałoby ciało czarne. Promieniowanie, które znajduje się w stanie zupełnej równowagi, bywa nieraz ¹⁾ nazywane, z tej przyczyny, *czarnem* promieniowaniem.

Wszystkie powyższe twierdzenia były już zawarte, w zasadzie, w poprzednio powołanych pracach Kirchhoffa. Ale dopiero Wien i Lummer, w roku 1895-ym ²⁾, zbliżywszy się znacznie do urzeczywistnienia zrównoważonego czyli czarnego promieniowania, przyczynili się przeważnie do oparcia Teorii Promieniowania na niewątpliwej podstawie faktycznej.

Przypadek zrównoważonego promieniowania jest widocznie fikcją, jest oderwanym przypadkiem granicznym, którego poznanie wyjaśnia tylko pewną szczególną, jednostronną cechę zjawisk promieniowania, mianowicie warunki ich równowagi. Nie znamy dotychczas w temperaturowym promieniowaniu niczego, co byłoby podobne do t. zw. „fałszywych“ (albo pozornych) równowag Termodynamiki Materii ³⁾; dlatego mówimy, że owa cecha, wynikająca z prawa Kirchhoffa, wyznacza kres wspólny zjawisk promieniowania, jedyny, który umiemy dotychczas ilościowo opisać, posługując się nieznaczną liczbą zmiennych niezależnych. Zbadanie praw promieniowania czarnego jest zatem

¹⁾ M. Thiesen, Verh. d. d. physikal. Gesellschaft, tom 2, 1900, p. 65.

²⁾ Annalen der Physik u. Chemie, tom 56, p. 451. 1895.

³⁾ P. Duhem, Théorie Thermodynamique de la Viscosité, du Frottement et des Faux Equilibres Chimiques. Paris 1896.

pierwszem i logicznie głównem zagadnieniem w Teorii Promieniowania, zagadnieniem, którego rozwiązanie kładzie fundament pod całą dalszą budowę tej Nauki.

Rozdział drugi.

§ 11. *Termodynamika próżni.* W zwykłej, elementarnej Termodynamice Materii zajmujemy się badaniem przemian energii, które dokonywają się w tonie stałej masy badanego ciała materialnego, na przykład *w jednostce jego masy*. Wyobraźmy sobie *płyn*, czyli ciało, którego stan termodynamiczny, w razie równowagi, jest dostatecznie określony przez podanie wartości dwóch zmiennych niezależnych. Oznaczmy przez M masę uważanego płynu, przez V jego objętość, przez T jego temperaturę. Powiadamy, że stan płynu, w razie równowagi, jest określony przez wartości (na przykład) T i v , gdzie objętość właściwa v jest dana przez

$$(1) \quad v = V/M.$$

Twierdzymy, że energia U , że entropia S płynu są wielkościami kształtu następującego:

$$(2) \quad U = Mu(v, T)$$

$$(3) \quad S = Ms(v, T),$$

gdzie energia właściwa (lub jednostki masy) u , oraz entropia właściwa s nie zależą wcale od M , lecz tylko od v i od T .

W Termodynamice próżni (lub w termodynamicznej teorii równowagi promieniowania) czynimy, za Bartolim ¹⁾, Boltzmannem ²⁾ i ich następcami, założenie analogiczne. Przypuszczamy, że stan termodynamiczny *jednostki objętości próżni*, wypełnionej przez promieniowanie, jest dostatecznie określony, w razie równowagi, przez podanie wartości jednej zmiennej niezależnej, na przykład temperatury. Zachowując zatem, co do znaczenia liter T , V , U , S , umowy poprzednie, zakładamy dla objętości V próżni

$$(4) \quad U = Vu(T)$$

$$(5) \quad S = Vs(T).$$

¹⁾ Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore. Firenze, Le Monnier, 1876.

²⁾ Annalen der Physik und Chemie, Band 22, p. 31, 1884.

Moglibyśmy sprowadzić obecny przypadek do poprzedniego, w sposób formalny, mówiąc, że, gdy zastępujemy M przez V , ówczesna v czyli V/M , według równania (1), przechodzi w V/V czyli w jedność, zatem funkcje $u(v, T)$, $s(v, T)$ w (2) i (3) stają się funkcjami samej tylko temperatury T .

Przypuśćmy, że równania (4) i (5) stosują się; i że objętość V próżni, wypełniona przez promieniowanie, doznaje przemiany termodynamicznej odwracalnej, podczas której promieniowanie pozostaje wciąż zrównoważone. Przypuśćmy, że w tym stanie promieniowanie wywiera na otoczenie ciśnienie normalne i jednostajne, które oznaczmy przez p . Stosujemy do uważanej przemiany równanie Termodynamiki klasycznej

$$(6) \quad T dS = dU + p dV.$$

Zastosowanie takie jest oczywiście do pewnego stopnia hypotetyczne. Podczas przemiany, którą wyobraziliśmy sobie, próżnia nie może być odosobniona; promieniowanie, które ją wypełnia, musi pozostawać w zetknięciu z ciałem materalnym niezmiennem, o temperaturze T , z ciałem, które absorbuje i które emituje promienistą energię. Widzimy, że, pisząc równanie (6), stosujemy zasady Termodynamiki tylko do jednej części całkowitego układu. Pamiętając o tem, zobaczymy, do jakich wniosków zostaniemy doprowadzeni. Wybierając V i u za zmienne niezależne, przepisujemy równanie (6) w postaci

$$(7) \quad T \left\{ s dV + V \frac{ds(u)}{du} du \right\} = u dV + V du + p dV,$$

skąd wynika

$$(8) \quad u - Ts + p = 0,$$

$$(9) \quad T \frac{ds(u)}{du} = 1.$$

Równanie (8) wyraża warunek równowagi w sposób interesujący, który możemy oświetlić za pomocą analogii. Wyobraźmy sobie, że pewna masa pary pozostaje w zwykłej równowadze, znanej z Termodynamiki klasycznej, z pewną masą cieczy, z której ta para może tworzyć się i w którą, przeciwnie, może się zamieniać. Warunek równowagi, jak dobrze wiadomo, zawiera się w równaniu

$$(10) \quad \phi_1(p, T) - \phi_2(p, T) = 0,$$

w którym ϕ_1 oznacza potencjał termodynamiczny zupełny jednostki masy cieczy, ϕ_2 potencjał termodynamiczny zupełny jednostki masy pary i w którym obiedwie te wielkości są uważane za funkcje ciśnienia p , normalnego i jednostajnego, panującego w układzie, oraz temperatury T . Zupełnie po-

dobnie, w przypadku równowagi promieniowania, wypełniającego próżną dziedzinę V i pozostającego pod wpływem ciała materalnego o temperaturze T , warunek równowagi zawiera się w równaniu (8); czyli w równaniu

$$(11) \quad \psi(p, T) = 0,$$

jeżeli przez ψ rozumiemy potencjał termodynamiczny zupełny jednostki objętości próżni:

$$(12) \quad \psi = \frac{U - TS + pV}{V}.$$

Równanie (10), w przypadku równowagi cieczy i pary, wiąże pomiędzy sobą zmienne p i T , tak iż tak zwane «ciśnienie nasycenia» jest ostatecznie funkcją samej tylko temperatury T . W przypadku równowagi promieniowania równanie (11) wiąże pomiędzy sobą, podobnie, zmienne p i T , tak iż ciśnienie promieniowania jest ostatecznie funkcją samej tylko temperatury.

§ 12. Równanie Boltzmanna. Przypuśćmy (mówiąc językiem Termodynamiki klasycznej), że równowaga promieniowania «przesuwa się»; przy czem temperatura zmienia się o dT , ciśnienie promieniowania o dp . Według równania (8) poprzedzającego artykułu mamy

$$(1) \quad \frac{du}{dT} - T \frac{ds}{dT} - s + \frac{dp}{dT} = 0.$$

Z równania (9) poprzedzającego artykułu wiemy jednakże, że

$$(2) \quad \frac{du}{dT} - T \frac{ds}{dT} = 0.$$

Powracając zatem do obecnego równania (1), mamy

$$(3) \quad \frac{dp}{dT} = s,$$

albo jeszcze, stosownie do (8) § 11-go:

$$(4) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{u + p}{T}.$$

Równanie (4), w nieco odmienniej postaci, podał Boltzmann w wyżej cytowanej rozprawie (l. c., p. 37). Przekonywamy się łatwo, że w porównaniu, które przytoczyliśmy w poprzedzającym artykule, równanie to odgrywa rolę dobrze znanego wzoru Clapeyrona i Clausiusa. Jeżeli istotnie, oznaczając przez u_1 , u_2 i przez v_1 , v_2 energię jednostki masy cieczy i pary oraz

objętość jednostki masy cieczy i pary, napiszemy równanie Claperyona i Clausiusa w postaci następującej:

$$(5) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1)}{T(v_2 - v_1)};$$

jeżeli powtórę, kładąc $v = 1$ w zagadnieniu o równowadze promieniowania w próżni (por. § 11), napiszemy, zamiast (4):

$$(6) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{u + pv}{Tv},$$

wówczas analogia, o której mówimy, staje się zupełna.

Możemy otrzymać równanie Boltzmann'a bezpośrednio w sposób następujący. Jeżeli energia jednostki masy płynu Termodynamiki klasycznej U jest znana, jako funkcja $U(v, p)$ zmiennych niezależnych v, p , wówczas, jak wiadomo, temperatura T może być znaleziona, jako funkcja $T(v, p)$ zmiennych v, p , z równania różniczkowego następującego:

$$(7) \quad T = \left(p + \frac{\partial U}{\partial v} \right) \frac{\partial T}{\partial p} - \frac{\partial U}{\partial p} \frac{\partial T}{\partial v}.$$

Widzimy bez trudności, że możemy zastosować to równanie do zagadnienia o równowadze promieniowania w próżni, jeżeli, pisząc V zamiast v , równocześnie założymy

$$(8) \quad U = Vu(p); \quad \frac{\partial U}{\partial V} = u(p)$$

$$(9) \quad T = T(p); \quad \frac{\partial T}{\partial V} = 0.$$

Równanie (4) wynika wówczas z (7) natychmiast.

§ 13. Prawo Stefana. Z Elektromagnetycznej Teorii Światła Maxwell, jak wiadomo, wyprowadził¹⁾ wniosek, że istnieje « ciśnienie promieniowania », które w przypadku jednostajnego, zrównoważonego promieniowania wynosi zupełnie ogólnie

$$(1) \quad p = \frac{1}{3} u.$$

Wstawiając tę zależność do równania Boltzmann'a [(4), § 12], otrzymujemy znany związek

$$(2) \quad p = AT^4,$$

¹⁾ A Treatise on Electricity and Magnetism, Vol. 2; third Edition, Oxford 1892, §§ 792—793.

w którym A oznacza spółczynnik stały. Stąd natychmiast

$$(3) \quad u = 3AT^4.$$

Ponieważ w rozdziale niniejszym oznaczamy przez u stosunek całkowitej energii, zawartej w objętości V próżni, do objętości V , przeto obecna u jest « gęstością promieniowania » rozdziału pierwszego. Powiadamy zatem: ciśnienie, gęstość, natężenie promieniowania czarnego zmieniają się w stosunku prostym do czwartej potęgi temperatury bezwzględnej. Prawo to zostało odkryte przez Stefana¹⁾ w roku 1879-ym i uzasadnione niebawem teoretycznie przez Boltzmann'a²⁾. Nowsze badania³⁾ potwierdziły je w zupełności.

§ 14. Prawo Wiena. Jak to wynika z artykułów 7, 8, 9 oraz 10 Rozdziału naszego pierwszego, zadanie główne Teorii Promieniowania, po ustanowieniu prawa Kirchhoffa, polega na wyznaczeniu postaci funkcji powszechnej $F(n, T)$ § 8-go, której istnienia to prawo dowodzi. Rozwiązaniu tego zadania są poświęcone epokowe prace prof. M. Plancka z Berlina oraz liczne, do dzisiejszego dnia trwające badania jego następców; ono również stanowi główny przedmiot dalszych niniejszych roztrząsań.

W okresie rozwoju Teorii, poprzedzającym prace Plancka, W. Wien ustanowił⁴⁾ pewną zależność, zwaną *Verschiebungsgesetz*, z której wynika niejako zacieśnienie możliwości postaci funkcji $F(n, T)$, figurującej w wysłowieniu prawa Kirchhoffa. Polegając na zasadzie Dopplera, możemy udowodnić, na drodze zresztą termodynamicznej, że promieniowanie, które osiągnęło stan równowagi, stosuje się do prawa następującego. Oznaczając przez q iloczyn λT , mamy na zdolność emisyjną elementu, wysyłającego i pochłaniającego czarne promieniowanie, w zakresie spektralnym od λ do $\lambda + d\lambda$:

¹⁾ Sitz.-Ber. d. K. Akad. d. Wiss. zu Wien. 2-e Abt., Bd. 79. p. 391. 1879.

²⁾ Annalen der Physik u. Chemie, Bd. 22. p. 291. 1884.

³⁾ W. Wien, O. Lummer, E. Pringsheim, Annalen d. Physik u. Chemie, Bd. 63. p. 395. 1897; por. Annalen d. Physik, Bd. 3. p. 159. 1900. F. Kurlbaum, Annalen d. Physik u. Chemie, Bd. 65. p. 746. 1898, zwłaszcza p. 754. Lummer i Kurlbaum, Verh. d. d. ph. Ges., Bd. 17, № 9. 1898 oraz Annalen der Physik, Bd. 5. p. 829. 1901. W obecnych badaniach idzie już tylko o wyznaczenie wartości stałej prawa Stefana. Zobacz: S. Valentiner, Annalen der Physik, Bd. 31. p. 275. 1910; Ch. Féry i M. Drecq, Journal de Physique (5) Vol. 1. p. 551. 1911; G. A. Schackespear, Proceedings of the Royal Society of London, A, Vol. 86. p. 180. 1912.

⁴⁾ Annalen der Physik u. Chemie, Bd. 52. p. 152. 1894; ibidem, Bd. 58. p. 662. 1896. Inne dowody podali: Jeans, Proc. of the Roy. Soc. of London, A, Vol. 76. p. 546. 1905 [por. Ehrenfest, Phys. Zeitschrift 1906]; Abraham, Annalen der Physik, Bd. 10. p. 105. 1903; H. A. Lorentz, The Theory of Electrons, pp. 74 i 274. 1909.



$$(1) \quad E_\lambda = \frac{\Psi(q)}{\lambda^5}.$$

Kształt funkcji $\Psi(q)$ pozostaje przytem nieznany. Prawo Wiena zostało potwierdzone w zupełności przez doświadczalne badania ¹⁾.

Nie wchodząc w bliższą dyskusję tej zasady, zwracamy się obecnie ku właściwemu przedmiotowi naszego wykładu, ku problematowi Plancka.

Rozdział trzeci.

§ 15. **Podział zagadnienia.** Jest rzeczą dla jasności konieczną wyróżnić dwa zadania w problemacie Planck'owskim i podzielić na dwa stadya rozumowanie, które prowadzi do celu.

Ażeby mógł wyjaśnić pytanie, którem zajmujemy się w pierwszym stadyum Teorii, wyobraźmy sobie wraz z Planckiem ²⁾, że w ostatnich cząstkach ciał materialnych znajdują się elektromagnetyczne układy drgające, t. zw. rezonatory, wibratory lub oscylatory, które są zdolne do wysyłania oraz do pochłaniania energii fal elektromagnetycznych. Przypuśćmy, że w próżnej zresztą dziedzinie Ω , otoczonej przez ściany materialne spoczywające, doskonale odbijające, utrzymywane w temperaturze wszędzie jednakowej i niezmiennej, znajduje się liczba wibratorów elektromagnetycznych, których energia, z biegiem czasu, dzięki emisji i absorbcji, doszła do równowagi z energią elektromagnetycznego promieniowania, wypełniającego dziedzinę Ω . Z pośród wibratorów uważajmy pewną *grupę*, te mianowicie, z których każdy ma częstość n drgań własnych czyli swobodnych. Oznaczmy przez $\mathcal{E}_n$ średnią energię jednego wibratora w tej grupie. Zapytujemy: jaki zachodzi związek, w stanie równowagi, pomiędzy $\mathcal{E}_n$ a natężeniem J_n naturalnego n -pro-

¹⁾ Paschen, Annalen der Physik Bd. 58, p. 455, 1896; Bd. 60, p. 662, 1897. — Lummer i Pringsheim, Verh. d. d. phys. Gesellschaft, Bd. 1, p. 23, 1899. — Rubens i Kurlbaum, Annalen der Physik, Bd. 4, p. 652, 1901.

²⁾ Sitz-Berichte d. kgl. Preuss. Akademie d. Wiss. zu Berlin, z dn. 21 Marca 1895, 20 Lutego 1896, 4 Lutego 1897, 8 Lipca 1897, 16 Grudnia 1897, 7 Lipca 1898, 18 maja 1899, 9 Maja 1901. — Annalen der Physik, Bd. 1, p. 69, p. 719. 1900; Bd. 3, p. 764. 1900. Bd. 4, p. 553, p. 564. 1901; Bd. 6, p. 818. 1901; Bd. 9, p. 619, p. 629. 1902. — Verh. d. d. phys. Gesellschaft, Bd. 2, p. 202. 1900; ibidem, p. 237. 1900. — Physikalische Zeitschrift, Bd. 2, p. 530. 1901. — Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig 1906, passim. — Annalen der Physik, Bd. 31, p. 758. 1910. — Verh. d. d. phys. Gesellschaft Jhrg. 13, p. 138. 1911. — Sitz-Berichte d. kgl. Preuss. Akademie d. Wiss. zu Berlin z dn. 13 Lipca 1911, p. 723. — Journal de Physique, Vol. 1, p. 345. 1911. — Verh. d. d. phys. Gesellschaft Jhrg. 14, p. 113. Januar 1912. — Annalen der Physik, Bd. 37, p. 642. 1912.

mieniowania, które wchodzi w skład zrównoważonego całkowitego promieniowania, wypełniającego w pomienionych warunkach dziedzinę Ω . Takie jest pierwsze pytanie, na które próbujemy przedewszystkiem odpowiedzieć w Teorii Promieniowania.

W drugim stadyum badania staramy się poznać, według jakiego prawa średnia energia $\mathcal{E}_n$ zależy od częstości n oraz od temperatury T , której wysokość wyznacza równowagę.

§ 16. **Pierwsze główne twierdzenie.** Uprzedzając wyniki następnych artykułów, przytoczymy tu dla jasności odpowiedź, którą Planck znalazł na pierwsze zapytanie. Zachowując literom J_n , $\mathcal{E}_n$ ich powyższe znaczenie, możemy napisać równanie

$$(1) \quad J_n = \frac{n^2}{4\pi^3 c^2} \mathcal{E}_n$$

jako warunek równowagi w wyłożonych w art. 15-ym warunkach. Wprowadzając gęstość U_n naturalnego n -promieniowania zamiast natężenia jego J_n , znajdujemy zależność

$$(2) \quad U_n = \frac{n^2}{\pi^2 c^3} \mathcal{E}_n$$

jako nową postać w mowie będącego warunku. Możemy go wreszcie wyrazić pod kształtem ¹⁾

$$(3) \quad U_\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} \mathcal{E}_\lambda,$$

gdzie znaczenie symbolu U_λ jest widoczne. Wszystkie te równania wyrażają twierdzenie, które nazywamy pierwszym twierdzeniem głównym naszej Teorii.

§ 17. **Interpretacja odmienna.** Inną drogą idą Lord Rayleigh ²⁾ i J. H. Jeans ³⁾ i z nowego stanowiska oświeclają zagadnienie. Wyobraźmy sobie, jak wyżej, dziedzinę Ω próżną; przypuśćmy dla określoności, że ma postać sześcianu. Ściany sześcianu spoczywają, są doskonale odbijające i zachowują temperaturę wszędzie jednakową i z czasem niezmienną T . Próżnię sześcianu wypełnia jednostajne, doskonale zrównoważone (czarne) promienio-

¹⁾ Por. Sir J. Larmora Bakerian Lecture (Proc. of the Roy. Soc. of London, A, Vol. 83, p. 82. 1909).

²⁾ Nature, Vol. 72, p. 54, p. 243. 1905. Phil. Magazine, Vol. 49, p. 539. 1900. Scientific Papers, Vol. 4, Cambridge 1903, p. 483. Vol. 5, Cambridge 1912, p. 248.

³⁾ Phil. Magazine, Vol. 10, p. 91. 1905. Proc. of the Roy. Soc. of London, A, Vol. 76, p. 545. 1905.

wanie; nie troszczymy się o to, jakimi sposobami zdołaliśmy w niej wytworzyć takie promieniowanie; jeżeli osiągnęliśmy je, na przykład, przez wprowadzenie do próżni ciała materialnego lub ciał materialnych C , przypuszczamy, że usunęliśmy je stamtąd, bez zmiany stanu promieniowania. Zapytujemy teraz, do ilu drgań głównych czyli fundamentalnych jest zdolna próżnia wspomnianego sześciianu. Zobaczymy, że liczba wszystkich możliwych drgań fundamentalnych jest nieskończenie wielka w skończonym sześciannie; ale liczba drgań fundamentalnych, których częstość nie przewyższa pewnej skończonej granicy, jest skończona; liczba zaś n -drgań fundamentalnych (których częstość jest zawarta pomiędzy n a $n + dn$) jest nieskończenie mała jak dn . Obliczywszy tę liczbę i pomnożywszy przez nią średnią energię jednego n -drgania fundamentalnego (którą z umysłu znowu przez $\mathcal{E}_n$ oznaczmy), otrzymujemy zawartość w sześciannie energii n -promieniowania, czyli iloczyn gęstości n -promieniowania przez objętość sześciannu. Przekonamy się niebawem, że związek pomiędzy $\mathcal{E}_n$ a gęstością U_n , który znajdujemy tą drogą, jest dokładnie zgodny z równaniem (2), § 16, które Planck ustanowił, pomimo, iż znaczenie pojęcia $\mathcal{E}_n$ w teorii Jeansa jest, jak widzimy, zupełnie odmienne. Z tem zastrzeżeniem, rozwiązanie pierwszej części zagadnienia jest zatem zgodne w teoriach Plancka i Jeansa.

§ 18. Rachunek Jeansa. Następujące rozumowanie jest nieco rozszerzonym powtórzeniem dowodu, podanego przez Jeansa. Przypuśćmy, że każda krawędź sześciannu ma długość a . Przypuśćmy, że odbijające nawewnątrz ściany sześciannu są wycięte w płaszczyznach następujących:

$$(1) \quad x = 0; \quad (2) \quad y = 0; \quad (3) \quad z = 0;$$

$$(4) \quad x = a; \quad (5) \quad y = a; \quad (6) \quad z = a.$$

W sześciannie możliwe są¹⁾ fale stojące, których wektor elektryczny ma składowe następujące:

$$(7a) \quad A_x \cos(n t + B) \cos \frac{n k_x x}{c} \sin \frac{n k_y y}{c} \sin \frac{n k_z z}{c}$$

$$(7b) \quad A_y \cos(n t + B) \sin \frac{n k_x x}{c} \cos \frac{n k_y y}{c} \sin \frac{n k_z z}{c}$$

$$(7c) \quad A_z \cos(n t + B) \sin \frac{n k_x x}{c} \sin \frac{n k_y y}{c} \cos \frac{n k_z z}{c};$$

¹⁾ Porówn. Lorda Rayleigh The Theory of Sound, 2-nd Edition, Vol. 2, p. 70. London 1896.

A_x, A_y, A_z, B w tych wzorach są stałe o łatwo zrozumiałem znaczeniu fizycznym; k_x, k_y, k_z są dostawy kierunkowe wektora prostopadłego do elektrycznego i jednoczesnego magnetycznego wektora; n jak dotychczas oznacza częstość drgań, c zaś prędkość rozchodzenia się fal w próżni sześciannu.

Twierdzenie Poyntinga pozwala natychmiast napisać warunek, któremu powinno stać się zadosyć na każdej odbijającej ścianie sześciannu. Przekonywamy się łatwo, że wyrażenia (7) spełniają ten warunek identycznie na ścianach (1), (2), (3); dalej, że spełniają go na ścianach (4), (5), (6) w tym razie, gdy

$$(8) \quad \frac{n |k_x| a}{c} = h_x \pi; \quad \frac{n |k_y| a}{c} = h_y \pi; \quad \frac{n |k_z| a}{c} = h_z \pi,$$

przyczem h_x, h_y, h_z mają oznaczać trzy liczby, bądź całkowite i dodatnie, bądź równe (lecz nie jednocześnie) zeru. Otrzymujemy zatem

$$(9) \quad h_x^2 + h_y^2 + h_z^2 = \frac{n^2 a^2}{\pi^2 c^2}.$$

Wiemy jednakże, że liczba układów podobnych liczb h_x, h_y, h_z , które czynią zadosyć warunkowi

$$(10) \quad h_x^2 + h_y^2 + h_z^2 \leq R^2,$$

może być przyjęta w przybliżeniu za

$$(11) \quad = \frac{1}{6} \pi R^3,$$

jeżeli R jest liczba dodatnia, duża w stosunku do jedności; wiemy nadto, że stopień przybliżenia w tem twierdzeniu jest tem wyższy, im R jest większa w porównaniu do jedności. Przypuszczając zatem, że a jest dostatecznie znaczna w stosunku do $\pi c/n$, dochodzimy do wniosku następującego: liczba możliwych układów liczb h_x, h_y, h_z , a zatem i liczba możliwych układów typu (7), dla których częstość drgania jest $\leq n$, wynosi w przybliżeniu

$$(12) \quad \frac{n^3 a^3}{6 \pi^2 c^3}.$$

Ponieważ w sześciannie zawiera się promieniowanie naturalne, przeto na każdy układ typu (7) liczymy po dwa drgania fundamentalne. Jeżeli zatem założona jednostajność promieniowania pozwala na odniesienie liczby drgań do jednostki objętości, powiadamy wówczas, że

$$(13) \quad \frac{n^3}{3 \pi^2 c^3}$$

drgań fundamentalnych, których częstość jest mniejsza niż n lub co najwyżej równa n , przypada na jednostkę objętości próżni w naszym sześciacie. Stąd wynika, że na jednostkę objętości przypada

$$(14) \quad \frac{n^2 dn}{\pi^2 c^3}$$

drgań fundamentalnych, których częstość leży pomiędzy n a $n + dn$; czyli, według przyjętej terminologii, n -drgań fundamentalnych. Jeżeli tedy $dn U_n$ oznacza (jak w § 4-ym) energię naturalnego n -promieniowania, zawartego w jednostce objętości, jeżeli dalej $\mathcal{E}_n$ (jak powiedziano w § 17-ym) oznacza średnią energię jednego n -drgania fundamentalnego, wówczas z twierdzeń, udowodnionych przed chwilą, wyprowadzamy wniosek, że

$$(15) \quad U_n = \frac{n^2}{\pi^2 c^3} \mathcal{E}_n,$$

co jest zapowiedzianem (w §§ 16-ym i 17-ym) pierwszym twierdzeniem głównym; czyli rozwiązaniem, według J e a n s a, pierwszej części zagadnienia, które stanowi przedmiot Teorii.

Byłoby okolicznością pomyślną dla zupełności rozumowania, gdybyśmy mogli wykazać, że otrzymane wyniki nie zależą od szczególnej geometrycznej postaci, którą w dowodzie przypuszczamy dla próżnej dziedziny Ω . Jakkolwiek możliwość podobnego uogólnienia jest dzisiaj intuicyjnie widoczna, ściśle jej udowodnienie stanowi zadanie, które Nauka w późniejszym dopiero czasie zapewne rozwiąże.

§ 19. Założenia Teorii Plancka. Planck, w Teorii oscylatorów elektromagnetycznych, idzie odmiennymi drogami. Ażeby przedstawić w zarysie jej najważniejsze momenta, przypominamy, że, według M a x w e l l o w s k i e j Teorii, zjawiska elektromagnetyczne w próżni czynią zadosyć równaniom zasadniczym następującym:

$$(1a) \quad \operatorname{div} E = 0; \quad (2a) \quad \operatorname{curl} H = \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t}$$

$$(1b) \quad \operatorname{div} H = 0; \quad (2b) \quad \operatorname{curl} E = -\frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t}.$$

W tych równaniach E i H oznaczają elektryczny i magnetyczny wektor zasadniczy, c oznacza stałą $3 \cdot 10^{10}$ cm sek⁻¹. Stąd dalej wynika, że każda z pomiędzy składowych

$$(3) \quad E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z$$

czyni w próżni zadosyć równaniu rozchodzenia się fal, które napiszemy

$$(4) \quad \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 s = 0,$$

rozumiejąc przez s którąkolwiek bądź z pomiędzy składowych (3).

Za H. A. Rowlandem ¹⁾ (który w r. 1884-ym podał je pierwszy) oraz za H. Hertzem ²⁾ uważamy rozwiązanie następujące równań pola elektromagnetycznego

$$(5a) \quad E_x = \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z}, \quad H_x = \frac{1}{c} \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial t},$$

$$(5b) \quad E_y = \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial z}, \quad -H_y = \frac{1}{c} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t},$$

$$(5c) \quad -E_z = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}, \quad H_z = 0;$$

u ma być tutaj funkcją, wogóle mówiąc zależną od x, y, z, t , która spełnia równanie

$$(6) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2 u = 0.$$

Sprawdzamy łatwo, bezpośrednim rachunkiem, że $E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z$, obliczone z równań (5), przy uwzględnieniu równania (6), czynią zadosyć równaniom zasadniczym (1) i (2); sprawdzamy następnie, że każda z tych składowych zosobna czyni zadosyć równaniu rozchodzenia się fal (4).

Przypuśćmy, że początek układu osi $Oxyz$ leży w pewnym punkcie O , którego rolę fizyczną później poznamy i że

$$(7) \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

jest odległością miejsca wywiadowczego $M(x, y, z)$ od początku O . Jeżeli funkcja u jest kształtu

$$(8) \quad u = u(r, t),$$

fala (6) jest kulista. W tym przypadku

¹⁾ American Journ. of Math. Vol. VI. 1884. Phil. Magazine, Vol. 17. p. 413. 1884.

²⁾ Annalen der Physik und Chemie, Bd. 86. p. 1. 1889. Gesammelte Werke, Bd. 2. p. 150. Leipzig 1894. Ogólniejszy przypadek rozważa H. A. Lorentz w znanej pracy: Versuch einer Theorie der elektr. u. opt. Erscheinungen in bewegten Körpern, Leiden 1895, § 35, p. 54.

$$(9) \quad \nabla^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r}.$$

Kładąc

$$(10) \quad \psi(r, t) = ru(r, t),$$

możemy wówczas napisać równanie (6) w postaci

$$(11) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} = 0.$$

Mamy zatem

$$(12) \quad \psi = \psi_1 \left(t - \frac{r}{c} \right) + \psi_2 \left(t + \frac{r}{c} \right),$$

lub, ograniczając się do uważania fali, która kieruje się od początku współrzędnych i pisząc f zamiast znaku ψ_1 :

$$(13) \quad u(r, t) = \frac{1}{r} f \left(t - \frac{r}{c} \right).$$

§ 20. Przypadek szczególny. Oscylator. Załóżmy

$$(1) \quad f = A \sin \frac{2\pi c}{\lambda} \left(t - \frac{r}{c} \right).$$

Przypuszczając, że punkt wywiadowczy $M(x, y, z)$ leży nadzwyczajnie blisko początku O (w stosunku do długości fali λ), Hertz udawadnia łatwo, na zasadzie równań (5) poprzedzającego artykułu, że

$$(2) \quad E = -\nabla \varphi, \quad \text{gdzie} \quad \varphi = -A \sin \frac{2\pi c t}{\lambda} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \right).$$

Gdy posuwamy się ku początkowi współrzędnych, pole elektryczne zbliża się do pola drgania elektrycznego, którego oś przypada w kierunku osi Oz i którego moment f zmienia się, w sposób harmoniczny prosty, od $-A$ do $+A$, przyczem okres zmienności wynosi λ/c . Na zasadzie równań (5) § 19-go przekonujemy się również, że, skoro posuwamy się ku początkowi współrzędnych, pole magnetyczne zbliża się coraz bardziej do pola, które towarzyszyłoby prądowi elektrycznemu, równoważnemu opisanemu przed chwilą drganiu elektrycznemu.

Twierdzenia te, jak powiedzieliśmy, stosują się do odległości r bardzo małych (w stosunku do λ); lecz nie rozciągają się do punktu, w którym odbywa się drganie.

Ażeby obliczyć E_x w miejscu, leżącym stosunkowo bardzo daleko od oscylatora, wprowadzamy, z (5a) i z (13) § 19-go, co następuje:

$$(3) \quad E_x = z \left(\frac{x \ddot{f}}{c^2 r^3} + \frac{3x \dot{f}}{c r^4} + \frac{3x \dot{f}}{r^5} \right),$$

gdzie $\dot{f}$, $\ddot{f}$ oznaczają pochodne względem argumentu $t - r/c$. Zakładając dla funkcji f znowu typ (1) i przypuszczając, że r jest bardzo duży w stosunku do λ , otrzymujemy pierwsze równanie układu następującego

$$(4a) \quad E_x = \frac{xz}{c^2 r^3} \ddot{f} \quad \dots \quad H_x = -\frac{y}{c^2 r^2} \ddot{f}$$

$$(4b) \quad E_y = \frac{yz}{c^2 r^3} \ddot{f} \quad \dots \quad H_y = +\frac{x}{c^2 r^2} \ddot{f}$$

$$(4c) \quad -E_z = \frac{x^2 + y^2}{c^2 r^3} \ddot{f} \quad \dots \quad H_z = 0.$$

Pozostałe równania otrzymujemy¹⁾ w sposób analogiczny.

Przekonywamy się bezpośrednio na mocy równań (4), że następujące iloczyny skalarne są równe zero

$$(5) \quad s(rE) = 0; \quad s(rH) = 0; \quad s(EH) = 0.$$

Ponieważ nadto $H_z = 0$, przeto wektor magnetyczny leży prostopadle do płaszczyzny południkowej, przechodzącej przez oś Oz i przez promień r ; wektor E zaś znajduje się w tej płaszczyźnie południkowej. W zakresie r bardzo wielkich fala elektromagnetyczna jest przybliżenie poprzeczna i spolaryzowana liniowo. Długość wektorów E i H wynosi zgodnie

$$(6) \quad \sin \theta \cdot \ddot{f} / c^2 r,$$

gdzie θ jest kąt, zawarty pomiędzy dodatnim kierunkiem osi Oz a promieniem r , idącym od źródła O zaburzenia.

Zbudujmy za Planckiem powierzchnię kulistą o promieniu r dokoła punktu O ; oznaczając przez θ i φ zwykłe kąty biegunowe, wnosimy, na zasadzie twierdzenia Poyntinga, że ilość energii elektromagnetycznej, płynąca w czasie dt przez element $d\varphi d\theta \sin \theta r^2$ powierzchni kulistej, w kierunku normalnym do elementu [por. (5)], wynosi [por. (6)]

$$(7) \quad dt d\varphi d\theta \frac{\sin^3 \theta \cdot \ddot{f}^2}{4\pi c^3}.$$

¹⁾ Planck, Vorlesungen, p. 106.

Całkowita energia, którą oscylator wysyła we wszystkie strony, w czasie od $t=0$ do $t=T=\lambda/c$, jest zatem równa

$$(8) \quad \frac{2}{3c^3} \int_0^T dt \dot{f}^2$$

Pod znakiem całkowania $\dot{f}$ zależy od $(t-r/c)$. Energia, wybiegająca po za granice kuli w chwili t , została wysłana przez źródło zaburzenia w chwili $(t-r/c)$. Zatem, jeżeli wstawimy t zamiast $(t-r/c)$ do wyrażenia $\dot{f}$, otrzymamy z (8) ilość energii, wysłanej przez oscylator w czasie od $t=0$ do $t=T$.

Zastosujmy do uważanego oscylatora zasadę zachowania energii, w założeniu, że nie działa siła elektryczna zewnętrzna; mamy

$$(9) \quad \int_0^T dt \left\{ \frac{d\mathcal{E}}{dt} + \frac{2}{3c^3} \dot{f}^2 \right\} = 0,$$

gdzie $\mathcal{E}$ jest energią oscylatora.

§ 21. Elektron. Uprozczone równanie drgania. Wyobraźmy sobie elektron ujemny o ładunku e , o masie m , którego drganie dokoła położenia równowagi (a zarazem miejsca dodatniego ładunku e) ma stanowić źródło zaburzenia. Rozumiejac przez ξ wychylenie elektronu z położenia równowagi (w kierunku dodatnim lub ujemnym osi Oz), podstawiamy iloczyn $e\xi$ zamiast poprzedniego momentu f . Za energię oscylatora przyjmujemy wyrażenie następującego kształtu:

$$(1) \quad \mathcal{E} = \frac{1}{2} m (n_0^2 \xi^2 + \dot{\xi}^2).$$

Wartość $n_0 \xi$, wogóle mówiąc, jest porównywalna z wartością $\dot{\xi}$, wartość $n_0^2 \xi$ z wartością $\dot{\xi}$; zatem $n_0^2 \xi^2$ jest porównywalna wogóle mówiąc z $\dot{\xi}^2$. Przypuśćmy, że ϑ oznacza okres czasu następujący:

$$(2) \quad \vartheta = \frac{2e^2}{3mc^3};$$

przypuśćmy dalej, że liczba czysta

$$(3) \quad \sigma = \pi \vartheta n_0$$

jest zawsze niezmiernie mała w stosunku do jedności. Stosunek

$$(4) \quad \frac{2e^2 \dot{\xi}^2}{3c^3}$$

jest wogóle mówiąc mały w porównaniu do $\mathcal{E}$. Jeżeli teraz przepisujemy równanie (9) § 20-go w postaci następującej

$$(5) \quad \int_0^T dt \left\{ \frac{d}{dt} \left(\mathcal{E} + \frac{2e^2 \dot{\xi}^2}{3c^3} \right) - \frac{2e^2}{3c^3} \dot{\xi} \ddot{\xi} \right\} = 0,$$

rozumiemy, dlaczego Planck wnosi (l. c., p. 109—110), iż możemy przybliżenie uczynić zadosyć warunkom zadania, przyjmując równanie

$$(6) \quad \ddot{\xi} + n_0^2 \xi - \vartheta \ddot{\xi} = 0$$

za równanie ruchu. Jeżeli wyraz $\vartheta \ddot{\xi}$ w tem równaniu pozostaje zawsze bardzo mały, możemy zadowolnić się tem postępowaniem. W przeciwnym razie musimy powrócić do właściwego, nieuproszczonego równania, które nie jest liniowe. Będziemy przypuszczali, że okres czasu ϑ jest niezmiernie mały w porównaniu do okresu drgania własnego (swobodnego), który w przybliżeniu wynosi $2\pi/n_0$. Dodatkowe przyśpieszenie, sprawiane przez pseudo-dysypacyjne działanie reakcyi własnego promieniowania elektronu, jest wówczas wyrażone przez $\vartheta \ddot{\xi}$ w dostatecznym przybliżeniu ¹⁾.

§ 22. Zanikanie drgań. Przybliżona ocena liczbowa. Założmy

$$(1) \quad \xi = \xi_0 e^{(a \pm i\vartheta)t}$$

w równaniu (6) poprzedzającego artykułu, rozumiejac przez ξ_0 , przez a i przez b stałe, przez e podstawę logarytmów naturalnych, przez i pierwiastek kwadratowy z -1 . Otrzymujemy równania

$$(2) \quad n_0^2 + \frac{2a}{\vartheta} - 8a^2 + 8a^3 \vartheta = 0$$

$$(3) \quad b^2 - a \left(3a - \frac{2}{\vartheta} \right) = 0,$$

z których wyliczamy a oraz b . Planck zadawałnia się ²⁾ przybliżoną wartością

¹⁾ H. A. Lorentz. La Théorie Electromagnétique de Maxwell et son application aux corps mouvants. Archives Néerlandaises, Vol. 25. 1892, p. 124 (wzory tamtejsze uzupełnić przez dodanie czynnika $2/3$). J. Larmor, Phil. Magazine, Ser. 5, Vol. 44, p. 503. 1897. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung 1906. H. A. Lorentz, The Theory of Electrons, Leipzig 1909, pp 49 i 251.

²⁾ Vorlesungen, pag. 111. Porówn.: Bulletin Int. de l'Acad. d. Sciences de Cracovie 1909, p. 924.

$$(4) \quad a = -\frac{1}{2} \vartheta n_0^2 \quad \text{oraz}$$

$$(5) \quad b = n_0.$$

Jeżeli dwóm chwilom t_1 i t_2 , których odstęp $t_2 - t_1$ jest $T = 2\pi/b$, odpowiadają wartości, przypuścimy, ζ_1 oraz ζ_2 , w takim razie, według (4) i (5), oraz według (3), § 21,

$$(6) \quad \log \left(\frac{\zeta_1}{\zeta_2} \right) = \pi \vartheta n_0 = \sigma;$$

zatem σ oznacza dekrement logarytmiczny drgania.

Oceńmy w przybliżeniu istotną długość okresu czasu ϑ . Oznaczając przez $\mathfrak{N}$ stałą Avogadra, możemy założyć ¹⁾:

$$\mathfrak{N} = 2.72 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad \text{oraz}$$

$$e \mathfrak{N} = 1.29 \cdot 10^{10} \text{ gm}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \text{ sek}^{-1}$$

skąd dalej ²⁾ $e = 4.74 \cdot 10^{-10} \text{ gm}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ sek}^{-1}$.

Zakładamy dalej ³⁾:

$$\frac{e}{m} = 5.31 \cdot 10^{17} \text{ gm}^{-1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ sek}^{-1}$$

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm sek}^{-1}.$$

Wstawiając do równania (2) § 21-go, otrzymujemy

$$(7) \quad \vartheta = 6 \cdot 10^{-24} \text{ sek}.$$

Możemy obliczyć wartość stałej ϑ na drodze odmiennej, mianowicie na zasadzie optycznej teorii normalnej dyspersji w ciałach gazowych. Rachunek, oparty na tej podstawie, doprowadza do wypadku ⁴⁾ następującego:

$$(8) \quad \vartheta = 4.7 \cdot 10^{-24} \text{ sek};$$

wartość ta jest w pierwszym przybliżeniu zgodna z (7).

¹⁾ Por. Bulletin Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie 1909. p. 937.

²⁾ Nowe oznaczenia wartości e (Rutherford i Geiger, Proc. Roy. Soc., A, Vol. 81 p. 171. 1908; L. Begeman, Physical Review, Vol. 31, p. 54, 1910; R. A. Millikan, Physical Review, Vol. 32, p. 396. 1911) prowadzą do wyników, które nie różnią się znacznie od powyższego założenia.

³⁾ G. Classen, Phys. Ztschrift Bd. IX, p. 768 (1908); A. Bestelmayer, Annalen der Physik, Bd. 85, p. 928 (1911); J. Malassez, Annales de Chimie et de Physique, Vol. 23, p. 397 (1911).

⁴⁾ Bulletin Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 1909, p. 925.

Weźmy na uwagę promieniowanie, odpowiadające liniom D w widmie sodu:

$$(9) \quad \lambda_0 = 5.89 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Z równania (4) znajdujemy

$$(10) \quad a = -3.17 \cdot 10^7 \text{ sek}^{-1}.$$

W czasie (na przykład) wynoszącym $\frac{1}{3} 10^{-9}$ sek, amplituda drgania powinna zatem zmniejszać się w stosunku

$$(11) \quad 1 : e^{-0.05} \quad \text{czyli} \quad 1 : 0.95.$$

W tym czasie fala świetlna przebiega odległość 50 cm; przy takich różnicach drogi interferencje powinny przeto być jeszcze możliwe, co sprawdza się istotnie, jak wiemy z doświadczeń A. Michelsona i innych eksperymentatorów.

§ 23. Wpływ pola obcego; drgania wymuszone. W dwóch artykułach poprzednich roztrząsaliśmy drgania, odbywające się pod wyłącznym wpływem quasi-elastycznego pola siły restytucyjnej. Jeżeli drgania dokonywają się w polu elektrycznym obcym, lub (jak mawiamy) zewnętrznym, wówczas z właściwymi zmianami możemy powtórzyć rozumowanie powyższe. Oznaczmy przez E_x utworzoną w kierunku osi Oz składową natężenia obcego pola elektrycznego, w miejscu, zajmowanym przez elektron; gdy obliczamy tę składową, powinniśmy oczywiście wypuścić z uwagi modyfikację pola, sprawianą przez obecność samego elektronu. Zamiast dawniejszego równania (6) § 21-go otrzymamy obecnie następujące zmienione równanie ruchu:

$$(1) \quad \ddot{\zeta} + n_0^2 \zeta - \vartheta \dddot{\zeta} = \frac{e}{m} E_x.$$

Przypuścimy, że fala elektromagnetyczna pobudzająca (lub według Plancka «pierwotna»), która wytwarza pole zewnętrzne, jest zadana za pomocą równań

$$\begin{aligned} E_x &= 0 & H_x &= 0 \\ E_y &= 0 & (2) \quad H_y &= -A \cos \left[n \left(t - \frac{x}{c} \right) - \phi \right] \\ E_z &= A \cos \left[n \left(t - \frac{x}{c} \right) - \phi \right] & H_z &= 0, \end{aligned}$$

w których n , jak poprzednio, jest częstością drgań, ϕ zaś oznacza stałą dowolną. Takie wartości składowych elektrycznego i magnetycznego wektora,

czyniące zadosyć zasadniczym równaniom pola, odpowiadają przypadkowi fali płaskiej, poprzecznej, biegnącej z prędkością c w kierunku osi Ox .

Przypuśćmy, że ta fala pada na oscylator, który badaliśmy w poprzednich artykułach. Drgania oscylatora składają się wówczas, jak wiemy, z drgań tak zwanych własnych lub swobodnych, oraz z drgań «wymuszonych». Drgania własne, dane przez równania § 22-go, zanikają z czasem. Z równań (1), (4) oraz (6) tego artykułu widzimy, że drgania własne mogą być uważane za znikające, jeżeli

$$(3) \quad \sigma n_0 t / 2\pi \quad \text{czyli} \quad \sigma t / T;$$

gdzie T jest okresem drgania własnego, jest liczbą bardzo znaczną t. j. jeżeli czas, który upłynął od chwili $t = 0$, jest nadzwyczajnie długi w porównaniu do okresu T . Planck zaniedbuje zatem drgania swobodne i ogranicza się do roztrząsania drgań wymuszonych. Fala pobudzająca (2), w miejscu $x=0$, wytwarza, w kierunku osi Oz , czynną siłę elektryczną

$$(4) \quad A \cos (n t - \psi).$$

Zakładając:

$$(5) \quad \xi = B \cos (n t - \psi - \gamma)$$

i wstawiając do równania (1), otrzymujemy

$$(6) \quad B = \frac{A e \sin \gamma}{m n^3 \vartheta}$$

$$(7) \quad \cot \gamma = \frac{n_0^2 - n^2}{n^3 \vartheta}.$$

Posługując się równaniem (5) oraz formułami (6) i (7), należy jednak pamiętać o tem, że one wyobrażają tylko końcowy czyli ostateczny sposób odbywania się drgania, sposób, do którego ruch rzeczywisty przybliża się z czasem, według praw bardziej zawiłych.

Jeżeli różnica $n_0^2 - n^2$ ma wartość znaczną, $\cot \gamma$ (z powodu bardzo małej ϑ) jest ogromna, zatem kąt γ jest bliski wartości 0 lub π . Gdy $n_0 > n$, wówczas γ jest bliski zera; opóźnienie fazy drgania (w stosunku do fazy fali pobudzającej) jest dodatnie i małe, znacznie mniejsze niż $\frac{1}{4}T$, gdzie $T = 2\pi/n$ jest okresem drgań fali. Jeżeli przeciwnie $n_0 < n$, kąt γ zbliża się do wartości π ; opóźnienie fazy zbliża się do $\frac{1}{2}T$. Jednakże w obu przypadkach $\sin \gamma$ jest mała, zatem według (6) wartość amplitudy B jest nieznaczna; resonancja oscylatora jest słaba.

Przeciwnie, gdy różnica $n_0^2 - n^2$ jest bardzo nieznaczna, kąt γ zbliża się do wartości $\frac{1}{2}\pi$ i osiąga ją, skoro $n_0 = n$; opóźnienie fazy jest wówczas

$\frac{1}{4}T$; amplituda B staje się największa, ale pozostaje skończona. Dzięki pseudo-dysypacyjnemu spółdziałaniu straty energii, wywoływanej przez promieniowanie, opóźnienie fazy zmienia się w sposób ciągły, gdy przechodzimy przez wartość $n = n_0$ i amplitudy nieskończenie wielkie nie pojawiają się w rachunku.

Gdyby wpływ pseudo-dysypacyjny straty energii, wynikającej z promieniowania, był znaczny, wówczas, jak łatwo widzimy, resonancja oscylatora, nawet w razie niezupełnie dokładnego izochronizmu drgań fali i ewentualnych drgań swobodnych, jest tylko mało różna od największej możliwej. Ale w naszym przykładzie założenie to nie jest spełnione; dysypacja w naszym przypadku jest wyjątkowo nieznaczna. Izochronizm w tym razie powinien być stosunkowo bardzo dokładny, jeżeli resonancja ma być dostatecznie zbliżona do największego swego natężenia. Stąd wnosimy, że jedynie tylko te fale, których częstość drgań jest szczególnie bliska wartości n_0 , pobudzają oscylator do ocenialnej resonancji.

§ 24. Energia pochłaniana i wysyłana; wartość średnia energii. Obliczmy za Planckiem pracę obcego pola elektrycznego, pochłanianą przez oscylator w ciągu jednostki czasu, czyli wyrażenie:

$$(1) \quad \frac{1}{T} \int_t^{t+T} dt e E_x \dot{\xi}.$$

Wstawiając zamiast E_x wartość $A \cos (n t - \psi)$, jak w artykule poprzedzającym, oraz obliczając $\dot{\xi}$ z równania (5) tegoż artykułu, otrzymujemy

$$(2) \quad \frac{A^2 e^2 \sin^2 \gamma}{2 m n^2 \vartheta}$$

jako wartość wspomnianej przed chwilą, pochłanianej energii. Z drugiej strony, wysyłana przez oscylator energia, według twierdzenia (8) § 20-go, wynosi w jednostce czasu

$$(3) \quad \frac{2 e^2}{3 c^3 T} \int_t^{t+T} dt \ddot{\xi}^2.$$

Obliczając $\ddot{\xi}$ z (5) § 23-go, przekonywamy się, że ta ilość (3) wynosi

$$(4) \quad \frac{e^2 n^4 B^2}{3 c^3};$$

lecz równanie (6) § 23-go, wraz z określeniem ϑ , zawartem we wzorze (2) § 21-go, wykazuje, że powyższe wyrażenia (2) i (4) są równe pomiędzy sobą.

A zatem sprawdziliśmy, że energia, wysyłana przez oscylator, jest równoważna pracy obcego pola, którą on w tym samym czasie pochłania.

Średnia wartość energii oscylatora wynosi

$$(5) \quad (\mathcal{E}_n) = \frac{m}{2T} \int_t^{t+T} dt (n_0^2 \zeta^2 + \dot{\zeta}^2)$$

a zatem

$$(6) \quad (\mathcal{E}_n) = \frac{1}{4} m (n_0^2 + n^2) B^2,$$

gdzie za B trzeba wstawić wartość (6) § 23-go.

§ 25. **Oscylator pod wpływem promieniowania.** Układ równań (2) § 23-go wyobraża falę płaską, ściśle periodyczną, o określonej częstotliwości. Wiemy jednak z rozdziału I-go, że zaburzenie tak prostego typu nie okazuje wcale własności rzeczywistego promieniowania, zwłaszcza zaś zrównoważonego czarnego promieniowania, którego przestrzennej izotropii wcale nie naśladuje. Wyobraźmy sobie oscylator, jaki badaliśmy w artykułach poprzednich i przypuśćmy, że on jest umieszczony w dziedzinie Ω , opróżnionej z materii, spoczywającej, zamkniętej przez ściany odbijające i wypełnionej przez zrównoważone promieniowanie. Ażeby zbliżyć się w rozumowaniu do rzeczywistych warunków równowagi pomiędzy cząstkami materii a promieniowaniem, Planck postępuje w sposób następujący. Rozkłada wypadkową składową E_x pola elektromagnetycznego, wytwarzanego przez promieniowanie w miejscu oscylatora, w czasie od $t=0$ do $t=T$ (gdzie T jest długim okresem czasu), na szereg

$$(1) \quad E_x = \sum_{i=0}^{i=\infty} A_i \cos \left(\frac{2\pi i t}{T} - \psi_i \right),$$

w którym wartości i mają stawać się równe po kolei wszystkim liczbom całkowitym i dodatnim, poczynając od zera, gdy przechodzimy od dowolnego do następnego wyrazu szeregu, wielkości zaś A_i oraz ψ_i mają wówczas zmieniać się, w sposób całkiem przypadkowy, nagłymi i nieobliczalnymi skokami. Wprowadzając taką wartość E_x do równania (1) § 23-go, otrzymujemy, jak wówczas, drganie wymuszone wypadkowe

$$(2) \quad \zeta = \sum_{i=0}^{i=\infty} B_i \cos \left(\frac{2\pi i t}{T} - \psi_i - \gamma_i \right).$$

Kładziemy tutaj $n_i = 2\pi i/T$ i mamy znowu, podobnie jak w § 23-im:

$$(3) \quad B_i = \frac{A_i \cdot e \cdot \sin \gamma_i}{m n_i^3 \vartheta}$$

$$(4) \quad \cotg \gamma_i = \frac{n_0^2 - n_i^2}{n_i^3 \vartheta}.$$

Rachunki i wnioski § 24-go stosują się z odpowiedniami zmianami do niniejszego przypadku. Energia, którą oscylator pochłania w jednostce czasu, wynosi obecnie

$$(5) \quad \frac{e^2}{2m\vartheta} \sum_{i=0}^{i=\infty} \frac{A_i^2 \sin^2 \gamma_i}{n_i^2}.$$

Ponieważ przypuszczamy stan trwały, przeto energia, wysyłana przez oscylator w jednostce czasu, jest również dana przez wyrażenie (5). Średnia wartość energii, którą oscylator zawiera trwale, jest

$$(6) \quad (\mathcal{E}_n) = \frac{1}{4} m \sum_{i=0}^{i=\infty} (n_0^2 + n_i^2) B_i^2$$

albo inaczej

$$(7) \quad (\mathcal{E}_n) = \frac{e^2}{4m\vartheta^2} \sum_{i=0}^{i=\infty} \frac{n_0^2 + n_i^2}{n_i^6} A_i^2 \sin^2 \gamma_i.$$

Ponieważ ocnialnie absorbowane są tylko te drgania częściowe, których n_i leżą wyjątkowo blisko n_0 , przeto możemy przepisać równanie (7) w postaci następującej

$$(8) \quad (\mathcal{E}_n) = \frac{e^2}{2m n_0^2 \vartheta^2} \sum_{i=0}^{i=\infty} \frac{A_i^2 \sin^2 \gamma_i}{n_i^2}.$$

§ 26. **Pierwsze twierdzenie główne.** Dziedzina Ω jest wypełniona, jak przypuszczamy, przez promieniowanie naturalne jednostajne. Oznaczając przez U , jak w pierwszym Rozdziale, całkowitą gęstość promieniowania, otrzymujemy w tym przypadku z dobrze znanego Maxwellowskiego równania:

$$(1) \quad U = \frac{3}{4\pi} \overline{E_x^2},$$

gdzie $\overline{E_x^2}$ jest przestrzenną średnią wartością w jednostce objętości bardzo małej, zbudowanej w uważanym miejscu pola. Posługując się równaniem (1) § 25-go, możemy przepisać obecne równanie (1) w postaci następującej:

$$(2) \quad U = \frac{3}{8\pi} \sum_{i=0}^{i=\infty} A_i^2.$$

Ażeby módz rozłożyć spektralnie równanie (2), Planck czyni nowe założenia. Za gęstość n -promieniowania piszemy, jak dawniej, wyrażenie

$$(3) \quad dn U_n;$$

do tego nieskończenie małego wyrażenia przyrównujemy, po prawej stronie równania, co następuje:

$$(4) \quad \frac{3}{8\pi} \sum_i^{i+j} A_i^2 \quad \text{przyczem} \quad j = \frac{dn \cdot T}{2\pi}.$$

Oznaczmy przez $[A_{ij}^2]$ średnią wartość wszystkich A_i^2 , obliczoną w granicach od i do $i+j$; dla dostatecznie małej j ta wartość powinna stawać się niezależną od j . Posługując się takim oznaczeniem, otrzymujemy

$$(5) \quad U_n = \frac{3T}{16\pi^3} [A_{ij}^2].$$

Oznaczmy przez μ stosunek energii, pochłanianej przez oscylator w jednostce czasu, do gęstości U_n n -promieniowania (lub praktycznie n_0 -promieniowania), które pobudza go do drgań. Jeżeli przypuścimy, że wartość μ (która stanowi miarę zdolności pochłaniania oscylatora) nie jest zależna od przypadkowo trafiających się w promieniowaniu amplitud, tedy z równania powyższego (5) oraz z wzoru (5) § 25-go otrzymujemy

$$(6) \quad \mu = \frac{4\pi^2 c^3}{T} \sum_{i=0}^{i=\infty} \frac{\sin^2 \gamma_i}{n_i^2}.$$

Sumę tu napisaną zastępujemy przez całkę określoną i obliczamy jej wartość przy pomocy równania (4) § 25-go; mamy ostatecznie

$$(7) \quad \mu = \pi^2 c^3 \vartheta.$$

Powracając do (5) § 25-go, otrzymujemy:

$$(8) \quad U_n = \frac{3}{4\pi^2 \vartheta} \sum_{i=0}^{i=\infty} \frac{A_i^2 \sin^2 \gamma_i}{n_i^2}.$$

Porównajmy to równanie z formułą (8) § 25-go. Przywracając dla ogólności

znak n i korzystając, jak poprzednio, z wzoru (2) § 21-go, otrzymujemy natychmiast

$$(9) \quad U_n = \frac{n^2}{\pi^2 c^3} \vartheta_n,$$

gdzie opuściliśmy niepotrzebny już nawias. Równanie (9) jest zapowiedzią w § 16-ym pierwszym głównym twierdzeniem Teorii. Otrzymaliśmy je tutaj, za przykładem Plancka, rozważając sposób pochłaniania i wysyłania fal przez elektromagnetyczne oscylatory. Analogiczne równanie (15) § 18-go uzyskaliśmy przy pomocy metody Jeansa i Rayleigha, która nie wymaga założeń, wchodzących szczegółowo w mechanizm absorpcji i emisji promienistej energii.

Jak widzieliśmy w poprzedzającym rachunku, oscylatory Plancka wpływają wprawdzie na natężenie promieniowania, którego częstość drgania różni się całkiem nieznacznie od ich własnej fundamentalnej częstości, ale nie mogą zmieniać częstości tego promieniowania; na pozostałe zaś promieniowanie nie wywierają ocenialnego wpływu. Stąd wynika, że oscylatory Plancka są pozbawione zasadniczej własności, która przysługuje materii, mianowicie zdolności przekształcania promieniowań pewnych częstości na promieniowanie odmiennych częstości; są pozbawione własności, dzięki której promieniowanie zrównoważone dochodzi wogóle ¹⁾ w Naturze do skutku. Widzimy, że w teorii Plancka pozostaje niedostatek istotny i niemal sprzeczność wewnętrzna. Prowadzi nas ona, co do warunku równowagi, do wyniku, który jest niewątpliwie, przynajmniej w przybliżeniu, prawdziwy; lecz nie uzasadnia i nie poręcza wniosku, że ten wynik stosuje się istotnie do przypadku promieniowania termodynamicznie zrównoważonego.

Rozdział czwarty.

§ 27. Zasada Ekwipartycji. Uwagi wstępne. Zasada równego podziału czyli ekwipartycji energii, przewidywana przez Waterstona ²⁾, została odkryta, w szczególnym przypadku, przez J. Clerk-Maxwella ³⁾ w roku

¹⁾ Planck, Vorlesungen, pag. 220. Ehrenfest, Phys. Zeitschrift, VII Jahrgang, p. 528. 1906. W. Wien, Encyklop. d. Math. Wissenschaften, Bd V3, Heft 2, p. 302. 1909.

²⁾ Rozprawa J. J. Waterstona „On the Physics of Media that are composed of free and perfectly elastic molecules in a state of motion“ została przedstawiona w Grudniu 1845-go roku Towarzystwu Królewskiemu w Londynie; lecz ogłoszono ją drukiem dopiero w roku 1892-im, staraniem Lorda Rayleigh (Philosophical Transactions of the Roy. Society of London, Vol. 183 (A) pp. 1-79. 1892).

³⁾ Philosophical Magazine, Jan 1860, July 1860; Scientific Papers of J. Cl. Maxwell, edited by W. D. Niven, Cambridge 1890, Vol. I, p. 377.

1859-ym. Ludwik Boltzmann, który tej Zasadzie oraz związanym z nią prawom Mechaniki i Termodynamiki poświęcił¹⁾ przeszło trzydzieści lat nieprzerwanego badania, rozwinął ją i uogólnił ją znacznie, czyniąc z niej jednocześnie twierdzenie fundamentalne w Kinetycznej Teorii Materii. Maxwell, w jednej z ostatnich prac²⁾ swoich, powrócił raz jeszcze do tego przedmiotu i nie tylko zakres Zasady ponownie rozszerzył, lecz nadto, w polocie geniuszu, rozpoznał podstawy Mechaniki Statystycznej, nowej Nauki, którą Boltzmann, Rayleigh, Lorentz, zwłaszcza zaś J. W. Gibbs³⁾ i liczni inni uczeni doprowadzili następnie do wysokiego stopnia doskonałości. Lecz, jakkolwiek rozwinięta została i umocniona w ten sposób, jakkolwiek wielokrotnie bywała sprawdzana w zakresie prostszych Równowag⁴⁾ Materii, Zasada Ekwipartycji Energii budziła zawsze wątpliwości, budziła nawet opór; jeden z najpierwszych przywódców Nauki w XIX-em stuleciu, Lord Kelvin, był trwale⁵⁾ jej przeciwnikiem. Długie, pamiętne dyskusje łączą się z tym przedmiotem; powstała o nim rozległa literatura. Wyczerpujący obraz historii zagadnienia, zupełne przedstawienie dzisiejszego jego stanu, wymagałyby całkowitego studium, które przekraczałoby ramy naszej pracy. Poprzestajemy w tym miejscu na krótkim streszczeniu wyników i wniosków, które możemy uważać za zdobyte, o ile o tem podobna jest sądzić w zagadnieniu, które wcale jeszcze nie jest wyczerpane. Zarazem podajemy w przypisku⁶⁾ przy-

¹⁾ Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann, herausgegeben von Dr. Fr. Hasenöhr, Leipzig 1909, trzy tomy.

²⁾ Transactions of the Cambridge Philosophical Society, Vol. XII, 1878. Scientific Papers, Vol. 2, p. 713.

³⁾ Elementary Principles in Statistical Mechanics, developed with especial reference to the rational foundation of Thermodynamics. New-York and London. 1902.

⁴⁾ Porówn. §§ 32, 35, 55.

⁵⁾ Proceedings of the Roy. Society of London, Vol. 50, p. 79. 1891; Philos. Magazine, Vol. 33, p. 466. 1892. Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave-Theory of Light, London 1904, pp. 496, 504, 512; Mathematical and Physical Papers, Vol. 4, Cambridge 1910, pp. 484, 495.

⁶⁾ G. H. Bryan, Report on the present state of our Knowledge of Thermodynamics, British Assoc. Report, Oxford Meeting, 1894; part II. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Leipzig 1896—1898, 2 tomy. Lord Rayleigh, Philos. Magazine, Vol. 33, p. 356, 1892; Vol. 49, p. 98, 1900; przedrukowane w Scientific Papers by J. W. Strutt, Baron Rayleigh, Cambridge 1899 i 1903, Vol. 3, p. 554, Vol. 4, p. 433. J. H. Jeans, Philos. Magazine, Vol. 4, p. 585. 1902; tegoż autora The Dynamical Theory of Gases, Cambridge 1904, rozdz. 2—5. S. H. Burbury, A Treatise on the Kinetic Theory of Gases, Cambridge 1899. A. Einstein, Ann. der Physik, Bd. 9, p. 417, 1902; Bd. 11, p. 170. 1903. H. A. Lorentz, Abhandlungen über theoretische Physik, I-er Band, Leipzig und Berlin 1907, pp. 202—298. L. Boltzmann u. J. Nabl, Encyklop. d. Math. Wiss., Band VI, Heft 4, p. 493. 1907. P. u. T. Ehrenfest, Encyklop. d. Math. Wiss., Band IV 2 II, Heft 6. 1911. P. Hertz, Ann. der Physik, Band 33, p. 225. 1910. J. H. Jeans, Philos. Magazine, Vol. 20, p. 943. 1910. S. B. Mc Laren, Philos. Magazine, Vol. 23, p. 513. 1912.

najmniej niektóre z pomiędzy ważniejszych rozpraw i monografij, które posiadamy obecnie, oprócz poprzednio już przytoczonych, o twierdzeniu Ekwipartycji Energii.

§ 28. Założenia. Wyobraźmy sobie nadzwyczajnie wielką liczbę układów dynamicznych, konserwatywnych, od siebie nawzajem niezależnych, pod każdym względem pomiędzy sobą ściśle identycznych. Przypuśćmy, że stan każdego układu jest określony przez uogólnione współrzędne

$$(1) \quad q_1, q_2, \dots, q_n$$

oraz przez uogólnione momenty

$$(2) \quad p_1, p_2, \dots, p_n.$$

Przez moment p_i rozumiemy pochodną

$$(3) \quad p_i = \frac{\partial E}{\partial \dot{q}_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

przyczem E oznacza całkowitą energię układu, którą uważamy w (3) za funkcję współrzędnych q_i oraz prędkości $\dot{q}_i$. Każdy ogół wartości zmiennych (1) i (2) nazwiemy za Maxwellem *fazą* ruchu układu. Jeżeli wyobrażymy sobie przestrzeń $2n$ -wymiarową, w której zmienne (1) i (2) grają rolę współrzędnych Kartezjusza, w takim razie każda możliwa faza ruchu układu będzie reprezentowana przez pewien *punkt* tej przestrzeni.

Energia całkowita E składa się, wogóle mówiąc, z dwóch części: z energii potencjalnej V , która ma być funkcją tylko współrzędnych q_i , oraz z energii kinetycznej T , o której przypuszczamy, że jest funkcją jednorodną stopnia drugiego momentów p_i , o współczynnikach a_{ii} , a_{ij} , zależnych od współrzędnych q_i i że nie zawiera czasu t wyraźnie. Wiadomo, że przez podstawienia liniowe, kształtu

$$(4) \quad p_i = \sum_{k=1}^{k=n} b_{ik} r_k \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

(gdzie b_{ik} są funkcjami współrzędnych q_i) można doprowadzić zawsze energię kinetyczną T do postaci

$$(5) \quad T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{k=n} c_k r_k^2,$$

przyczem współczynniki c_k (z pomiędzy których żaden nie może być ujemny ani równy zeru) są znówuż, wogóle mówiąc, funkcjami współrzędnych q_i .

Nowe te zmienne r_k nazywamy, za przykładem Boltzmann'a, *momentoidami* układu, odpowiadającymi współrzędnym q_i . Widzimy, że istnienie każdego momentoidu r_k przyczynia się udziałem $\frac{1}{2} c_k r_k^2$ do energii ogólnej kinetycznej układu.

Postępując się metodą, wprowadzoną do Dynamiki przez Hamilton'a, wyobrażamy sobie energię całkowitą E układu jako funkcję zmiennych q_i i p_i , o której przypuszczamy, że nie zawiera czasu t wyraźnie. Prawa ruchu układu są zawarte w znanych równaniach kanonicznych, mianowicie, po pierwsze, w równaniach:

$$(6) \quad \frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial E}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

do których trzeba dołączyć, powtórnie,

$$(7) \quad \frac{dq_i}{dt} = + \frac{\partial E}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Z równań (6) i (7) otrzymujemy, jak wiadomo, $2n-1$ całek, następującej postaci

$$(8) \quad \psi_s(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n) = h_s, \\ (s = 1, 2, \dots, 2n-1)$$

gdzie ψ_s są funkcjami $2n$ zmiennych

$$(9) \quad q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n,$$

h_s zaś oznaczają stałe. Ostatnia całka równań (6) i (7) może być napisana w postaci

$$(10) \quad \psi_{2n}(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n) = h_{2n} + t,$$

gdzie ψ_{2n} jest ostatnią funkcją zmiennych niezależnych (9), h_{2n} zaś ostatnią stałą; t wszędzie oznacza czas.

Przypuśćmy, że układ jest pozostawiony samemu sobie. Zmienne (9) przybierają wówczas z biegiem czasu coraz inne wartości, jednakże wielkość E pozostaje stała. Energia E jest zatem zależna od wszystkich lub od niektórych z pomiędzy powyższych stałych

$$(11) \quad h_1, h_2, \dots, h_{2n-1};$$

możemy utożsamić funkcję E z którąkolwiek z pomiędzy funkcji (8) ψ_s , gdzie $s = 1, 2, \dots, 2n-1$, innymi słowy, możemy rozumieć równanie zachowania energii

$$(12) \quad E = \text{const.}$$

przez jedno (którekolwiek) z pomiędzy równań (8), na przykład przez równanie

$$(13) \quad \psi_1 = h_1.$$

Gdy zmienne (9) przybierają z biegiem czasu coraz inne wartości, faza ruchu układu zmienia się; punkt figuracyjny, który ją wyobraża w $2n$ -wymiarowej przestrzeni, porusza się w niej i odbywa pewną *drogę*. Możemy powiedzieć, że zadaniem Mechaniki jest w ogólności wyznaczenie kształtu tej drogi, dla określonego układu, gdy punkt, w którym ona rozpoczyna się, jest wiadomy. Zadanie Statystycznej Mechaniki, według myśli Maxwella, jest odmiennie. Ażeby ją sformułować, przypominamy, że układów dynamicznych, pomiędzy sobą identycznych, które badamy, jest, jak powiedzieliśmy, *nadzwyczajnie wiele*. Przypuśćmy, że w pewnej chwili początkowej rozpoczęły one ruch, przy jednakowej wartości energii E , od wszelkich możliwych faz początkowych i że te ruchy odbywały się później, niezależnie od siebie, w identycznych warunkach. Uważajmy teraz element objętościowy

$$(14) \quad d\Omega = dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n$$

$2n$ -wymiarowej przestrzeni. Zakładamy, że liczba układów, których punkty figuracyjne leżą w granicach elementu $d\Omega$, może być wyrażona ¹⁾ przez iloczyn

$$(15) \quad \rho d\Omega,$$

gdzie ρ ma być wielkością skończoną, która może być, wogóle mówiąc, funkcją zmiennych powyższych (9) oraz czasu. Nazywamy tę wielkość *gęstością* punktów figuracyjnych.

§ 29. Twierdzenie Liouville'a. Oznaczmy przez

$$(1) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

po pochodną względem czasu funkcji ρ , którą otrzymujemy, gdy wszystkie q_i oraz p_i w tej funkcji pozostawiamy niezmiennie. Za przykładem Gibbsa przekonywamy się łatwo, że ta pochodna spełnia zawsze równanie

¹⁾ Nie wchodzimy wcale w dyskusję pytania, do jakiego stopnia dowolne jest założenie powyższe. Zadawaliśmy się uwagą, że jest możliwe czyli dozwolone. Z dotychczasowych badań wnosimy, że ono jest zarazem najprostsze z pomiędzy założeń, które spełniają wszystkie postulaty a priori konieczne.

$$(2) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{i=n} \left\{ \frac{\partial (\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial (\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right\} = 0.$$

Lecz z równań Hamiltona (6) i (7) artykułu poprzedzającego otrzymujemy natychmiast

$$(3) \quad \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0.$$

Równanie (2) sprowadza się zatem do

$$(4) \quad \frac{D\rho}{Dt} = 0,$$

gdzie D/Dt ma znaczyć

$$(5) \quad \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{i=n} \left\{ \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right\}.$$

Prawo, które jest wyrażone przez równanie (4), nazywa się twierdzeniem Liouville'a i odgrywa rolę fundamentalną w Kinetycznej Teorii Gazów. Dobrze wiadomo, ile uwagi i pracy Boltzmann poświęcił udowodnieniu tego twierdzenia oraz dyskusji jego zastosowań.

Twierdzenie Liouville'a bywa zazwyczaj przytaczane w odmiennej postaci. Przypuśćmy, że w chwili t^0 punkty figuracyjne pewnej liczby układów leżą w granicach $2n$ -wymiarowej nieskończenie małej dziedziny

$$(6) \quad \Omega^0 = \iint \dots \int dq_1^0 dq_2^0 \dots dq_n^0 dp_1^0 dp_2^0 \dots dp_n^0,$$

gdzie $2n$ -krotne całkowanie ma rozciągać się do całej uważanej, nieskończenie małej dziedziny. Układy te mają ulegać prawom Dynamiki od chwili t^0 do chwili t , odbywają zresztą ruch dowolny w tym czasie. W chwili t punkty ich figuracyjne leżą w granicach $2n$ -wymiarowej nieskończenie małej dziedziny

$$(7) \quad \Omega = \iint \dots \int dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n,$$

gdzie całkowanie, jak w poprzednim wyrażeniu (6), rozciąga się do całej uważanej, nieskończenie małej dziedziny. Bez względu na wybór chwil t^0 i t mamy wówczas

$$(8) \quad \Omega^0 = \Omega.$$

J. W. Gibbs nazwał wartość całki (7) *rozszerzalnością pod względem fazy*

(extension-in-phase); dlatego twierdzenie Liouville'a bywa przytaczane niekiedy jako zasada *zachowania* tej rozciągłości.

§ 30. **Stan trwały. Hypoteza Maxwella.** Przypuśćmy, że osiągnięty został stan trwały, w którym gęstość ρ nie ma explicite zależeć od czasu. Z równania (4) poprzedzającego artykułu wnosimy, że wówczas

$$(1) \quad \sum_{i=1}^{i=n} \left\{ \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right\} = 0.$$

Przejdźmy teraz wraz z Jeansem od zmiennych

$$(2) \quad q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n$$

do następujących nowych zmiennych:

$$(3) \quad \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{2n-1}, \psi_{2n}.$$

Znaczenie tych liter określiliśmy w § 28-ym [por. (8) i (10) tego artykułu]. Przepisawszy równanie (1) w postaci

$$(4) \quad \sum_{j=1}^{j=2n} \dot{\psi}_j \frac{\partial \rho}{\partial \psi_j} = 0,$$

powiadamy, że, dopóki

$$(5) \quad j = 1, 2, \dots, 2n-1,$$

dopóty mamy $\dot{\psi}_j = 0$; lecz $\dot{\psi}_{2n}$, przeciwnie, jest różna od zera (por. § 28). Uwzględniając te własności zmiennych ψ_j , otrzymujemy z (4)

$$(6) \quad \frac{\partial \rho}{\partial \psi_{2n}} = 0;$$

innymi słowy otrzymujemy

$$(7) \quad \rho = F(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{2n-1}),$$

gdzie F jest funkcją dowolną $2n-1$ argumentów (3), które, jak wiemy z § 28-go, są równe odpowiednim stałym h_j . Biorąc, jak powiedzieliśmy w § 28-ym, energię E za ψ_1 i wstawiając pozostałe h_j , przepisujemy równanie (7) w nowej postaci, jak następuje:

$$(8) \quad \rho = F(E, h_2, h_3, \dots, h_{2n-1}).$$

Zamiast równania (8), które w tej chwili otrzymaliśmy, Maxwell, Boltzmann i liczni inni uczeni zakładają zazwyczaj

$$(9) \quad \rho = F(E).$$

Założenie (9) mieści się oczywiście, jako szczególny przypadek, w ogólniejszym twierdzeniu (8), stanowi zatem możliwe, lecz (z dotychczasowego naszego punktu widzenia) bynajmniej nie jedyne możliwe, a przeto nie konieczne rozwiązanie zadania. Maxwell zdaje sobie sprawę z dowolności podobnej specjalizacji rozwiązania; ażeby tę dowolność złagodzić, powoływa się na słynną odtąd *hypotezę ciągłości drogi* (assumption of continuity of path). Maxwell bierze na uwagę układ (tak zwany *ergodyczny* układ Boltzmann'a), który, pozostawiony sam sobie, przebiegnie wcześniej czy później przez każdą fazę ruchu, zgodną z warunkiem zachowania energii. Przez każdy punkt $2n$ -wymiarowej przestrzeni, określonej w § 28-ym, przechodzi tylko jedna droga punktów figuracyjnych. Jeżeli droga, leżąca na danej powierzchni

$$(10) \quad E = \text{const.},$$

ma przejść przez wszystkie punkty tej powierzchni, w takim razie na tej powierzchni istnieje właściwie tylko jedna droga, po której będą wszystkie ruchy danej energii. Owóż układy, które roztrząsamy, rozpoczęły ruch od najrozmaitszych wprowadzie faz początkowych, lecz przy jednakowej energii. Układy te zatem znajdują się wszystkie na tej samej drodze; wartości

$$(11) \quad h_2, h_3, \dots, h_{2n-1}$$

są dla nich wspólne; tylko (zależne od rachuby czasu) wartości h_{2n} mogą być dla nich różne. Ale h_{2n} nie wchodzi właśnie do ρ według równania (8). W przypadku ergodycznych układów założenie Maxwella wydaje się więc uzasadnione. Jednakże można było zapytać, czy rozumowanie, które doprowadza do (8), pozostaje ważne w przypadku ergodycznych układów; czy twierdzenie (8) wolno stosować do tego przypadku? Można by nawet zapytać, czy układ dynamiczny, do którego stosują się, na przykład, równania Hamiltona, może wogóle być ergodyczny? Na te i podobne pytania nie posiadamy jeszcze dotychczas zupełnie jasnych i wyjaśniających odpowiedzi. Jak zauważył Lord Rayleigh, zastrzeżenie, zawarte w określeniu ergodycznego układu, jest nadzwyczajnie wyłączone; albowiem żąda, ażeby układ, wychodząc z jakiegokolwiek fazy, przebiegał przez *każdą inną* fazę (zgodną z warunkiem zachowania energii), zanim powróci do fazy początkowej. Istotnie, skoro tylko faza początkowa została ponownie osiągnięta, ustanowiłaby się tem samem droga kołowa; żadna inna faza, po za nią leżąca, nie zostałaby wówczas przebieżona, bez względu na to, jak długo jeszcze ruch odbywać się będzie.

§ 31. Wniosek. Uważajmy układy, które w danej chwili t znajdują się w określonej konfiguracji

$$(1) \quad q_1, q_2, \dots, q_n.$$

Przyjmujemy hipotezę Maxwella i przypuszczamy, że (por. §§ 28 i 30)

$$(2) \quad F(E) dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n$$

jest liczbą układów, których współrzędne i momenty leżą pomiędzy

$$(3) \quad q_1 \text{ i } q_1 + dq_1, \quad q_2 \text{ i } q_2 + dq_2, \dots, \quad q_n \text{ i } q_n + dq_n,$$

$$(4) \quad p_1 \text{ i } p_1 + dp_1, \quad p_2 \text{ i } p_2 + dp_2, \dots, \quad p_n \text{ i } p_n + dp_n.$$

Przeciętna wartość energii kinetycznej, odpowiadającej momentoidowi r_k , dla uważanych układów, w uważanej konfiguracji (1), wynosi, według § 28-go,

$$(5) \quad \frac{1}{2} c_k (\overline{r_k^2})$$

czyli

$$(6) \quad \frac{\frac{1}{2} c_k \int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 dp_2 \dots dp_n r_k^2 F(E)}{\int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 dp_2 \dots dp_n F(E)}.$$

Wyobraźmy sobie, że od zmiennych

$$(7) \quad p_1, p_2, \dots, p_n$$

przechodzimy do nowych zmiennych

$$(8) \quad r_1, r_2, \dots, r_n.$$

Przypuszczamy, że momenty p_i są funkcjami liniowymi momentoidów r_k , o współczynnikach zależnych jedynie od współrzędnych q_i (§ 28); przeto wyznacznik

$$(9) \quad \frac{\partial(p_1, p_2, \dots, p_n)}{\partial(r_1, r_2, \dots, r_n)}$$

jest również tylko funkcją współrzędnych q_i . Energia E jest sumą energii kinetycznej T , która według (5), § 28, jest sumą wyrazów typu $\frac{1}{2} c_k r_k^2$ oraz energii V , która zależy tylko od współrzędnych q_i . Widzimy zatem, że zamiast (6) możemy napisać

$$(10) \quad \frac{\frac{1}{2} c_k \int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dr_1 dr_2 \dots dr_n r_k^2 F(E)}{\int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dr_1 dr_2 \dots dr_n F(E)},$$

tak iż wypada

$$(11) \quad \frac{1}{2} c_1 (\overline{r_1^2}) = \frac{1}{2} c_2 (\overline{r_2^2}) = \dots = \frac{1}{2} c_n (\overline{r_n^2}).$$

Każda z pomiędzy tych średnich jest jedną n -tą częścią ich sumy, czyli energii kinetycznej T uważanych układów. Momentoidy dzielą się w częściach równych energią kinetyczną; na tem twierdzeniu polega Zasada Ekwipartycji. Bryan, od którego zapożyczyliśmy powyższy rachunek, czyni uwagę, że, gdyby funkcja F , wyrażająca gęstość ρ punktów figuracyjnych, zawierała, oprócz E , jeszcze dalsze stałe

$$(12) \quad h_2, h_3, \dots, h_{2n-1},$$

jak w równaniu (8) artykułu poprzedzającego, wówczas wniosek powyższy (11) pozostaje prawdziwy pod warunkiem, że

$$(13) \quad \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_{2n-1}$$

zawierają tylko uogólnione spółrzedne q_i , nie zawierają zaś momentów p_i . Słuszność tej uwagi jest widoczna z poprzedzającego rachunku.

§ 32. Pojęcie temperatury. Możliwość podania określenia dla pojęcia temperatury, w Kinetycznej Teorii Gazów, polega, jak wiadomo, na hypotetycznem zastosowaniu¹⁾ Zasady Ekwipartycji; uzasadnienie termometrycznych praw gazów doskonałych oraz prawa Avogadra, za pomocą założeń tej Teorii, zależy zatem od ważności, w przypadku gazów, tej Zasady Statystycznej Mechaniki. Widzimy stąd, jak ważna dla Teorii Gazów jest ta Zasada, jak rozległe i jak fundamentalne jest jej doświadczalne podłoże.

Oznaczmy przez T temperaturę bezwzględną czyli termodynamiczną gazu doskonałego, przez k pewną stałą *uniwersalną* stosownej wartości. Bez względu na fizyczne warunki, w których gaz się znajduje, bez względu na-

¹⁾ Maxwell, Trans. of the Cambridge Phil. Society, *l. c.*, pag. 726 (Recapitulation). Bryan i Boltzmann, Sitz. Ber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien, Bd. 103, p. 1125. 1894 (lub Wiss. Abh., II, p. 510). J. J. Thomson, Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, London 1888, Chapter VI. Por. Wstęp do Fizyki teoretycznej, Warszawa 1890, §§ 150, 152. Bulletin Int. Ac. d. Sc. de Cracovie, Décembre 1893.

przykład na możliwe działanie sił zewnętrznych, bez względu (w przypadku mieszanin) na chemiczną naturę cząsteczek, energia kinetyczna przeciętna jednej cząsteczki wynosi $\frac{3}{2} kT$, jeżeli stan równowagi został osiągnięty. Cząsteczki gazów poczytujemy tu za punkty materialne swobodne. Na jeden stopień swobody w gazie doskonałym wypada zatem, w stanie równowagi, $\frac{1}{2} kT$ kinetycznej energii. Ta sama ilość kinetycznej energii przypada każdemu stopniowi swobody w każdym dynamicznym układzie, jeżeli wolno zastosować do układu Zasadę Ekwipartycji Energii i jeżeli znajduje się on w równowadze z ciałem materialnem (z termometrem termodynamicznym), które wskazuje temperaturę T .

§ 33. Drgania fundamentalne. Nowa postać twierdzenia. Przypuśćmy, że w uważanym układzie odbywają się t. zw. małe drgania dokoła położeń równowagi. Przypuśćmy, że możemy wybrać poprzednie zmienne q_i w sposób taki, ażeby następujące warunki zostały spełnione. Każda z pomiędzy zmiennych q_i ma być równa zeru w położeniu równowagi. Energia potencjalna układu ma być funkcją postaci

$$(1) \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} b_i q_i^2,$$

przyczem wszystkie b_i mają być stałe. Energia kinetyczna układu ma być funkcją postaci

$$(2) \quad T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} a_i \dot{q}_i^2,$$

przyczem wszystkie a_i mają być stałe. Równanie ruchu w któremkolwiek bądź drganiu jest

$$(3) \quad \ddot{q}_i + n_i^2 q_i = 0,$$

gdzie

$$(4) \quad n_i^2 = b_i / a_i;$$

rozwiązanie (3) jest

$$(5) \quad q_i = A_i \cos n_i t + B_i \sin n_i t;$$

n_i jest częstością i -go drgania. W tem drganiu implikowana jest wyłącznie tylko jedna, odpowiadająca mu spółrzedna q_i , niezależnie od drgań pozostałych, niezależnie od innych ruchów, które mogą odbywać się w układzie. Takie drgania noszą zazwyczaj nazwę drgań *fundamentalnych*.

Przypuśćmy, że drgań fundamentalnych odbywa się nadzwyczajnie wiele

w uważanym układzie; i że one odbywają się chaotycznie, że fazy drgań są rozłożone według prawa czystego przypadku. Zasadzając się na wzorach poprzednich, sprawdzamy łatwo, że przeciętna kinetyczna energia jednego drgania jest każdej chwili równa przeciętnej potencjalnej energii, jeżeli obliczamy obie przeciętne, w każdej danej chwili, dla całego tłumy drgań indywidualnych. Stąd wynika, że przeciętna całkowita energia drgania fundamentalnego jest wówczas równa podwójnej przeciętnej kinetycznej energii; zatem wynosi kT , jeżeli T jest, jak poprzednio, temperaturą termodynamiczną układu.

§ 34. **Prawo Rayleigha.** Powróćmy do zagadnienia, którym zajmowaliśmy się w §§ 17-ym i 18-ym, za Lordem Rayleigh i Jeanssem. Uważajmy znowu sześcian, którego ściany znajdują się w spoczynku, odbijają doskonale i zachowują wszędzie temperaturę niezmienną T . Próżnię sześcianu wypełnia promieniowanie jednostajne i zrównoważone. Przypuśćmy na chwilę, wraz z Jeanssem, że układ w tym stanie podpada pod działanie prawa Ekwiptycy Energii. Oznaczając, jak w §§ 17 i 18-ym, przez $\mathcal{E}_n$ średnią energię jednego n -drgania fundamentalnego, mamy, według końcowego wypadku § 33-go:

$$(1) \quad \mathcal{E}_n = kT,$$

niezależnie od n . Wstawiając tę wartość do równania (15) § 18-go, znajdujemy:

$$(2) \quad U_n = \frac{n^2}{\pi^2 c^3} kT.$$

Wzór (2) lub równoważna mu formuła

$$(3) \quad U_\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}.$$

wyraża prawo promieniowania, które podał w r. 1900-ym Lord Rayleigh, ograniczając je jednak wyłącznie i wyraźnie do przypadku fal *bardzo długich*.

Dostrzegamy, istotnie, z łatwością, że prawo Rayleigha nie może być, żadną miarą, ogólną i ścisłą formułą czarnego promieniowania. Przede wszystkim, według wzorów (2) albo (3), gęstość energii, przypadająca falom bardzo krótkim, jest nadzwyczajnie wielka i może rosnać, dla fal coraz krótszych, bez żadnej granicy. Całkując (2) względem n , od $n=0$ do $n=\infty$, jak tego wymaga określenie całkowitej gęstości U (§ 4), otrzymujemy oczywiście wypadek nieskończenia wielki. Prawo Rayleigha może zatem być widocznie tylko twierdzeniem granicznym, do którego zbliża się, w miarę malejących n , prawdziwa formuła promieniowania czarnego. Wiemy dalej, że U_n lub U_λ , w każdej temperaturze, przechodzi przez *największość* dla pewnej

częstości n lub dla pewnej długości fali λ , zależnej od tej temperatury. Badania doświadczalne i pomiary ilościowe dotarły niejednokrotnie do miejsc takich największości; wiemy dzisiaj, że one zgadzają się dobrze z prawem Wiena (§ 14). Stąd okazuje się również, że zależność U_n lub U_λ od n lub od λ w prawdziwej formule promieniowania nie może być tak prosta jak w powyższych wzorach (2) albo (3). Zależność od T nie może także polegać na prostej proporcjonalności; posługując się Zasadą Kirchhoffa, można przekonać się o tem ze spostrzeżeń niemal codziennych¹⁾.

Zważmy obecnie, że w wywodzie, który doprowadził nas do sformułowania prawa Rayleigha, nie uczyniliśmy *nikąd* zastrzeżenia, które ograniczałoby długość fali uważanego spektralnego przedziału; cały ten rachunek, jeżeli jego podstawy zostały przyjęte, powinien stosować się jednakowo do fal długich i krótkich. Dochodzimy zatem do wniosku wielkiej wagi, który możemy wyrazić w sposób następujący: zastosowana do przypadku czarnego promieniowania, Zasada Ekwiptycy Energii prowadzi do prawa Rayleigha, wymagając, ażeby ono było ważne i ścisłe w całej rozciągłości widma; tem samem Zasada ta staje w jaskrawej sprzeczności z faktami elementarnego doświadczenia.

Powracając do założeń, możemy zrozumieć jedną z pomiędzy istotnych przyczyn tego niepowodzenia. Jak widzieliśmy w §§ 17 i 18-ym, liczba wszystkich drgań fundamentalnych, możliwych w próżni o objętości skończonej, jest nieskończenie wielka. Jeżeli więc przypuszczamy, że ta próżnia przez stosunek wymiany ze skończonym ciałem materjalnym C , o temperaturze T skończonej, osiągnęła stan równowagi, tedy widocznie, według Zasady Ekwiptycy Energii, energia promieniowania, zawartego w próżni objętości skończonej, musi wypaść nieskończenie wielka; albowiem, według tej Zasady, energia każdego drgania fundamentalnego jest wówczas skończona.

Ponieważ skończone ciało materjalne zawiera tylko skończoną ilość energii, przeto widzimy, że, według Zasady Ekwiptycy, stan równowagi pomiędzy skończonym ciałem materjalnym a skończoną objętością próżni nie jest wogóle możliwy. Skutkiem stosunku wymiany, całkowita energia ciała materjalnego, według tej Zasady, musiałaby przejść do próżni; pomimo to temperatura próżni nie podniosłaby się w sposób ocenialny. Próżnia, według Zasady, okazywałaby nieograniczoną tendencję do pochłaniania energii, do odbierania energii; do osiągnięcia równowagi pomiędzy materją a próżnią potrzeba byłoby niewyczerpanych zasobów energii w ciałach materjalnych.

§ 35. **Interpretacja Jeansa.** Jeans uznaje, że, według Zasady Ekwiptycy, stan równowagi promieniowania nie jest wogóle możliwy²⁾; przy-

¹⁾ H. A. Lorentz, The Theory of Electrons, Lipsk 1909, p. 287.

²⁾ Nature, Vol. 71, p. 607, April 27, 1905.

puszcza jednak, że ten stan, zwłaszcza co do fal krótkich, dochodzi do skutku niezmiernie powoli. Streśćmy przewodnią myśl rozumowania, którym¹⁾ kieruje się Jeans.

Wyobraźmy sobie, że pewne ciało *gazowe* wypromieniowuje energię do próżni. Niechaj gaz i próżnia będą zawarte w dziedzinie, ograniczonej przez ściany nieruchome, doskonale odbijające, utrzymywane w temperaturze stałej i jednostajnej. Kierując się zasadami Teorii Elektronów, musimy przypuszczać, że cząsteczki gazu wysyłają energię jedynie podczas spotkań, które odbywają pomiędzy sobą, na długości zaś dróg swoich swobodnych wcale nie emitują energii. Jeżeli zgodzimy się na to założenie, wówczas, jak Jeans okazuje w jednym z najpiękniejszych rozdziałów znanego swego dzieła²⁾, szybkość rozpraszania energii, wynikającego z promieniowania cząsteczek, zależy przede wszystkim od stosunku, zachodzącego pomiędzy czasem trwania τ jednego spotkania a okresem peryodyczności $\bar{\sigma}$ lub $2\pi/n$ fali wysyłanej. Jeżeli stosunek $\bar{\sigma}:\tau$ jest bardzo mały, rozpraszanie jest niesłychanie powolne; jeżeli stosunek $\bar{\sigma}:\tau$ jest znaczny, rozpraszanie odbywa się stosunkowo pośpiesznie. Innymi słowy, skutkiem spotkań, których czas trwania jest τ , wytwarzają się (w czasie dostępnym naszemu dostrzeganiu) praktycznie takie tylko fale, których długość jest ogromna w stosunku do iloczynu $c\tau$, gdzie c oznacza prędkość rozchodzenia się fali; fale o długości, znacznie krótszej niż iloczyn $c\tau$, uzyskują (w okresach po ludzku biorąc długich), tak nadzwyczajnie mało energii od spotykających się cząsteczek, że ich udział w zjawiskach możemy całkowicie zaniedbać.

Powróćmy teraz do zagadnienia, którym zajmowaliśmy się w §§ 17-ym, 18-ym, 34-ym. Przypuśćmy, że gaz, którego sposób promieniowania opisaliśmy przed chwilą, jest jedynym ciałem materialnym, znajdującym się w ówczesnym próżnym sześcianie Ω . Podzielmy drgania fundamentalne, do których próżnia sześcianu Ω jest zdolna, zgrubsza, na dwie kategorie: 1^o na drgania, którym odpowiadają fale dłuższe i znacznie dłuższe niż $c\tau$; 2^o na drgania, którym odpowiadają fale krótsze i znacznie krótsze. Liczba pierwszych w sześcianie niechaj nazywa się s . Spróbujmy ocenić tę liczbę.

Przypuśćmy wraz z Jeansem, że w powietrzu atmosferycznym, w temperaturze 0° C., pod ciśnieniem 760 mm, długość czasu trwania spotkania dwóch cząsteczek gazowych wynosi w przecięciu około 10^{-14} sekundy. Zapytujemy, ile jest drgań w sześcianie, których częstość byłaby zawarta pomiędzy granicami: zero i $2\pi \cdot 10^{14}$ sek. Z równania (9) § 18-go wynika, że potrzeba warunku

¹⁾ Philos. Magazine, Vol. 10, p. 91, 1905.

²⁾ The Dynamical Theory of Gases, Cambridge 1904, Chapt. IX.

$$(1) \quad \frac{a}{c \sqrt{h_x^2 + h_y^2 + h_z^2}} \geq \frac{1}{2} 10^{-14} \text{ sek},$$

ażeby wypadło $\bar{\sigma} \geq 10^{-14}$ sek. Potrzeba zatem

$$(2) \quad \sqrt{h_x^2 + h_y^2 + h_z^2} \leq \frac{2}{3} 10^4 a \text{ cm}^{-1}.$$

Gdy a jest dostatecznie duża, wówczas, jak wiemy z § 18-go, liczba układów trzech liczb całkowitych h_x, h_y, h_z , czyniących zadosyć warunkowi (2), jest w przybliżeniu

$$(3) \quad \frac{4}{81} \pi a^3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3};$$

liczba s będzie zatem

$$(4) \quad s = \frac{8}{81} \pi a^3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}.$$

Oznaczmy teraz przez r liczbę stopni swobody, które przypadają ciału gazowemu, zawartemu w sześcianie Ω . Uważajmy cząsteczki gazu za punkty materialne. Oznaczając przez N liczbę Avogadra (czyli liczbę cząsteczek gazu doskonałego w centymetrze sześciennym, w temperaturze 0° C., pod ciśnieniem 760 mm), kładziemy

$$(5) \quad r = 3Na^3 \text{ cm}^{-3}.$$

Liczba N wynosi w przybliżeniu $3 \cdot 10^{19}$; widzimy zatem, że stosunek s/r wypada rzędu 10^{-9} , zatem jest nadzwyczajnie mały. A więc dochodzimy do wniosków następujących. Zasada Ekwipartycji wymaga, ażeby wszystkie stopnie swobody próżni i wszystkie stopnie swobody materii zostały równo obdzielone energią, skoro stan ostateczny zostanie osiągnięty. Ponieważ próżnia w sześcianie ma nieskończenie wiele stopni swobody, gaz zaś posiada ich liczbę skończoną, więc próżnia w końcu odbierze materii całkowitą zawartą w niej energię. Ale ten rezultat, co do rozmaitych drgań w próżni i co do odpowiadających im stopni swobody, nastąpi w okresach czasu nadzwyczajnie niejednakowej długości. Pomiędzy r stopniami swobody materii a stopniami swobody próżni, należącymi do pierwszej kategorii, których liczba jest s , wyrównywanie się energii odbywa się żwawo; ta liczba s stopni swobody próżni w niezbyt długim okresie czasu osiąga udział, należny jej według Zasady Ekwipartycji. Pozostałe stopnie swobody próżni, które zaliczyliśmy do drugiej kategorii, odbierają energię cząsteczkom materii tak nadzwyczajnie powoli, że nawet po upływie olbrzymich okresów czasu ani w przybliżeniu nie otrzymują przypadającego im według Zasady udziału. Przez czas niezmiernie długi stosunek energii próżni do energii materii będzie bardzo

mało różny od stosunku s/r ; ten, jak wiemy, jest nadzwyczaj mały. Taki jest, według Jeansa, mechanizm, który sprawia, że w warunkach ludzkich dostrzeżeń prawo promieniowania Rayleigha ani w przybliżeniu nie dochodzi do głosu.

Sama w sobie, hipoteza Jeansa jest nadzwyczaj wytworna; ale jej założenia fizyczne nie stosują się wcale ¹⁾ do rzeczywistych zjawisk promieniowania, które nie zdradzają bynajmniej postulowanej powolności wymiany energii. Zgodność z doświadczeniem prawa Kirchhoffa, praw Stefana i Boltzmanna, prawa Wiena byłoby trudno zrozumieć w przypuszczeniu, że w warunkach zwykłych dostrzeżeń stan ostatecznej równowagi jest zawsze jeszcze niezmiernie odległy. Hipoteza Jeansa nie może ocalić Zasady Ekwipartycji w Teorii Promieniowania.

Doniosłość tego wniosku jest znaczna. Zasada Ekwipartycji, jak wiemy, jest ugruntowana na Mechanice Statystycznej i łączy się istotnie z fundamentami Kinetycznej Teorii. Widzieliśmy wprawdzie, że do jej uzasadnienia są potrzebne niektóre założenia (§ 30), których słuszność, zwłaszcza w zagadnieniu zrównoważonego promieniowania, może być poczytywana za wątpliwą. Wiemy również oddawna ²⁾, że zgodność z doświadczeniem niektórych wynikających z niej wniosków jest niedostateczna; tych mianowicie, które dotyczą się Kalorymetrii Gazów o wieloatomowych cząsteczkach. Pomimo to wszystko, Zasada Ekwipartycji w swej najprostszej postaci jest i zapewne długo pozostanie fundamentalnym twierdzeniem Kinetycznej Teorii, kierującą formułą wszelkiej Molekularnej (lub Multytudinarniej) Teorii Równowag w jakimkolwiek układzie Materyi ³⁾. Tymczasem, w Teorii Promieniowania ta sama zasada okazuje się całkiem daleka od prawdy. Oto jest fakt, z którym musimy się liczyć. Z pomiędzy nauk, które otrzymaliśmy w usiłowaniu pojęcia Natury, ta negatywna jest jedna z najbardziej wymownych.

§ 36. Promieniowanie metalu. Teoria Lorentza. W słynnej rozprawie *On the Emission and Absorption by Metals of rays of heat of great wave-*

¹⁾ Lord Rayleigh, *Nature*, Vol. 72, p. 55, May 18, 1905. *Scientific Papers*, Vol. 5, p. 248, 1912. H. A. Lorentz, *Theory of Electrons*, p. 287. Planck, *Vorlesungen*, p. 177. S. B. Mc. Laren, *Philos. Magazine*, Vol. 23, p. 538, 1912. Por. jeszcze J. H. Jeans, *Phil. Magazine*, Vol. 17, p. 229, 1909; *Philos. Magazine*, Vol. 20, p. 943, 1910.

²⁾ „Here we are brought face to face with the greatest difficulty which the Molecular Theory has yet encountered“ (Maxwell, *Lecture delivered at the Chemical Society*, Febr. 18, 1874. *Scientific Papers*, Vol. 2, p. 433). Por. Boltzmann, *Gastheorie*, Bd. II, p. 54. M. Smoluchowski, *Prace mat.-fizyczne*, tom 12, p. 112, Warszawa 1901.

³⁾ Naprzykład w teorii ruchu Browna, zbudowanej przez M. Smoluchowskiego i A. Einsteina.

lengths ¹⁾ H. A. Lorentz dochodzi do wniosku, że hipoteza elektronowa przewodnictwa metali, zbudowana przez Rieckiego, Drudego, J. J. Thomsona, przez samego Lorentza i przez innych uczonych, prowadzi również do prawa Rayleigha, przynajmniej w przypadku fal długich.

Lorentz wychodzi z założenia, że absorbcya fal elektromagnetycznych, przynajmniej absorbcya fal długich, dokonywa się w metalach przy pomocy owego mechanizmu, dzięki któremu przez te ciała może przepływać zwykły prąd przewodzony. Związek pomiędzy ekstynkcyą a przewodnictwem Jouleowskim metali ustanowił już ²⁾ Maxwell; jakkolwiek w widzialnej części widma nie znalazł go ilościowo zgodnym z faktami, przecież późniejsze doświadczenia Hagena i Rubensa ³⁾ nad zdolnością odbicia metali dowiodły, że w pozaczynowej części widma ten związek musi być przynajmniej przybliżenie prawdziwy. Na funkcjonowaniu tego samego mechanizmu musi również polegać emisja w metalach, skoro ona, według prawa Kirchhoffa, idzie równolegle do absorbcji ciała. Jeżeli zatem z elektronowej teorii przewodnictwa metalicznego potrafimy wyprowadzić zosobną wartość emisji i wartość absorbcji, w takim razie, przez porównanie wypadków, powinniśmy znaleźć dla metali postać funkcji $F(n, T)$ § 8-go, która jednak, według przytoczonych tam twierdzeń, jest uniwersalna.

Lorentz roztrząsa zjawiska, które odbywają się w płytce metalu o niezmiernie małej grubości i ogranicza się w rachunku absorbcji i w rachunku emisji do badania normalnie do niej biegnącej wiązki promieni; według prawa Kirchhoffa, stosunek absorbcji do emisji nie może być zależny od tych upraszczających założeń. Zgodnie z § 6-ym określamy współczynnik absorbcji płytki jako stosunek ilości ciepła Joule'a, które w pewnym okresie czasu wydziela się w płytce, do całkowitej ilości energii, padającej na płytkę w tym samym okresie. Przekonywamy się łatwo, że ten współczynnik absorbcji jest proporcjonalny do iloczynu grubości płytki przez przewodnictwo właściwe metalu, z którego płytka jest wyrobiona. Za przewodnictwo powinniśmy wstawić, według przyjętej zasady rachunku, wartość, która wynika z Elektronowej Teorii Metali.

Lorentz i Larmor dowiedli, w ogólnej Teorii Elektronów, że zmiana prędkości elektronu (co do wartości lub co do kierunku) wytwarza zaburzenie

¹⁾ Kon. Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, *Proceedings of the Section of Sciences*, Vol. 5, pp. 666–685, 1903. *Traduction française* p. Langevin w wydawnictwie „Ions, Electrons, Corpuscules“ (Coll. de Mém. rel. à la Physique, Soc. Fr. de Physique, 2-e Série) Paris 1905, p. 500. *Theory of Electrons*, p. 80, p. 280.

²⁾ *Treatise on Electricity and Magnetism*, § 798. (Third Edition, Vol. II, pag. 445).

³⁾ *Sitzber. d. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. zu Berlin*, 1903, p. 269. *Annalen der Physik*, Bd. 11, p. 873, 1903.

elektromagnetyczne, które od elektronu biegnie przez próżnię. Leczą, według teorii Drudego, elektrony swobodne w łonie ciał metalicznych poruszają się naogół po liniach prostych, ze stałą prędkością; w chwilach zaś spotkań z atomami metalu doznają nagłych zmian ruchu, dzięki którym w tych chwilach stają się źródłami promieniowania. Lorentz oblicza ilość energii, emitowanej w ten sposób, która w jednostce czasu jest przesyłana przez powierzchnię płyty. W tym rachunku przypuszcza, że okres czasu, upływający pomiędzy dwoma kolejnymi spotkaniami danego elektronu, a tem bardziej czas trwania każdego spotkania, jest nadzwyczajnie krótki w stosunku do okresu peryodyczności fali elektromagnetycznej, którą roztrząsa. Otrzymane przez Hagenę i Rubensa wypadki wykazują, że to przypuszczenie musi być prawdziwe w przypadku fal ultraczernych. Tym sposobem Lorentz znajduje wartość zdolności emisyjnej uważanej płytki metalu. O ruchu elektronów w metalu czyni przytem założenia, które był przyjął poprzednio¹⁾ w obliczeniu właściwego przewodnictwa metalu. Gdy utworzymy stosunek zdolności emisyjnej do zdolności absorbcyjnej metalu, okazuje się, że ten stosunek, jak być powinno, nie zależy od cech, charakteryzujących płytkę, na przykład od jej grubości; nie zależy również od stałych, które są właściwe uważanemu ciału metalicznemu, na przykład od liczby elektronów swobodnych, poruszających się w jednostce objętości, od długości ich średniej drogi swobodnej. Gdy obliczymy ten stosunek, zostajemy doprowadzeni natychmiast do formuły promieniowania, identycznej z prawem Rayleigha.

Rachunek emisji, wykonany przez Lorentza, został uogólniony, przynajmniej formalnie i rozciągnięty do fal dowolnej długości przez H. A. Wilsona²⁾. Uzupełniony i poprawiony przez K. Zakrzewskiego³⁾, dowód Wilsona doprowadza znowu do prawa Rayleigha. Do tego samego prawa dotarlibyśmy prawdopodobnie, gdybyśmy utworzyli inny obraz elektromagnetyczny emisji i absorbcji, o ile nie wyszlibyśmy po za granice zwykłych, klasycznych pojęć Nauki.

Zgodność rezultatów, znalezionych na drodze Mechaniki Statystycznej i na drodze Elektromagnetycznej Teorii oraz ich zupełna niezgodność z do-

¹⁾ Wzór, otrzymany przez Lorentza na przewodnictwo właściwe, odróżnia się od znanej formuły Drudego tylko wartością współczynnika liczbowego. Drude, *Annalen der Physik*, Bd. 1, p. 566. 1900. Bd. 3, p. 369, 1900. H. A. Lorentz *Akad. d. W. te Amsterdam, Proceedings*, Vol. 7, 2-nd Part, p. 438. 1905. Konst. Zakrzewski, *Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie* 1909, p. 734; *ibidem* (A) 1911, p. 314.

²⁾ *Philosophical Magazine*, Vol. 20, p. 835 1910.

³⁾ *Bulletin Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie* (A) 1911, p. 314. Por. J. J. Thomson, *Philos. Magazine*, Vol. 14, p. 217. 1907. J. H. Jeans, *Philos. Magazine*, Vol. 17, p. 229. 1909; Vol. 18, p. 209. 1909.

świadczeniem — oto jest, w krótkich słowach, treść sytuacji, w której, za przewodem Rayleigha, Jeansa, Lorentza, zastajemy Teorię Promieniowania. Przekonywamy się teraz, że napotkaliśmy tu trudność fundamentalną, którą jedynie wówczas zdołamy przezwyciężyć, gdy rozszerzymy, być może znacznie, założenia Teorii.

Newton i jego następcy w XVIII-em stuleciu, posługując się metodami izotermicznej Dynamiki, napróżno usiłowali poznać prawa rozchodzenia się głosu w powietrzu. Rozwiązanie zadania leżało w innej, w adiabaticznej Dynamice, którą tworzył Laplace, gdy poprawiał rachunek Newtona i gdy tym sposobem pokonywał niezmierną, dziś dla nas już niezrozumiałą trudność ówczesnej epoki myślenia.

Rozdział piąty.

§ 37. Wstęp. Teorii Plancka można uczynić wiele łatwych zarzutów. Jest rzeczą widoczną, że z własnych założeń nie może wydobyć wszystkich potrzebnych jej ogniw; że posiłkuje się dodatkowymi, niekiedy luźno dołączonymi założeniami, które zapożyczają od obcych teorii; że zawiera nawet niewątpliwe wewnętrzne sprzeczności. Leczą instynktowne poczucie fizyka ostrzega go o tem, że ta teoria głębiej dociera niż inne, że o ważny krok zbliża nas do prawdy.

W artykułach poprzednich, od 19-go do 26-go, przedstawiliśmy w streszczeniu główną myśl jednej gałęzi tej teorii. Zajmiemy się teraz drugą, bardziej istotną. Ograniczymy się znowu do rozbiórki najważniejszych momentów. Nie możemy się kusić o wyczerpujące oddanie wyników prac Plancka¹⁾ ani o dyskusję wszystkich roztrząsań i badań, które ogłoszono w przedmiocie jego epokowego odkrycia²⁾.

¹⁾ Zob. wykaz tych prac w powyższym § 15-ym.

²⁾ P. Ehrenfest, *Phys. Zeitschrift*, Jahrg. 7, p. 528. 1906. A. Einstein, *Annalen der Physik*, Bd. 22, p. 180. 1907; *Phys. Zeitschrift*, Jahrg. 10, p. 185. 1909. W. Ritz, *Phys. Zeitschrift*, Jahrg. 9, p. 903. 1908; *ibidem*, Jahrg. 10, p. 224. 1909. *Gesammelte Werke-Oeuvres*, pp. 493, 503, Paris 1911. W. Wien *Encyklop. d. Math. Wiss.*, Bd. V 3, Heft 2. 1909. J. Larmor *Proceed. of the Roy. Society of London* (A), Vol. 53, p. 82. 1909. H. A. Wilson, *Philos. Magazine*, Vol. 20, p. 121. 1910. J. H. Jeans *Philos. Magazine*, Vol. 20, p. 953. 1910. P. Debye, *Annalen der Physik*, Vol. 33, p. 1427, 1910. H. A. Lorentz, *Physikalische Zeitschrift*, Jahrg. 11, p. 1253. 1910. S. B. Mc Laren, *Philos. Magazine*, Vol. 21, p. 15. 1911; Vol. 22, p. 66. 1911; Vol. 23, p. 513. 1912. Fr. Hasenöhr, *Verh. d. d. phys. Gesellsch.*, Jahrg. 13, p. 756. 1911. A. Sommerfeld, *Phys. Zeitschrift*, Jahrg. 12, p. 1057. 1911. P. Ehrenfest, *Annalen der Physik*, Bd. 36, p. 91. 1911. A. Joffé, *Annalen der Physik*, Bd. 36, p. 534. 1911. H. Poincaré, *Journal de Physique*, Vol. 2, p. 5. 1912. Por. nadto *Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie* (A) 1911, p. 134 oraz (A) 1912, p. 95.

§ 38. **Założenia. Określenia.** Weźmy na uwagę z początku tylko λ -promieniowanie, czyli, jak powiedzieliśmy w § 2-im, promieniowanie, którego długość fali jest zawarta pomiędzy granicami

$$(1) \quad \lambda \text{ oraz } \lambda + d\lambda.$$

Przypuśćmy, że pewna ilość λ -promieniowania, w stanie równowagi, znajduje się w ciele materalnym C . Wyobraźmy sobie, że energia E , którą ciało posiada, składa się z niepodzielnych *jednostek energii*¹⁾; każda jednostka reprezentuje *quantum* energii e , w naszym zadaniu najmniejsze możliwe. Jeżeli mamy ogółem n takich jednostek, tedy

$$(2) \quad ne = E.$$

Rozumiejac przez N liczbę atomów materii, zawartych w ciele C , mówimy, że E/N jest średnią wartością energii, przypadającą na atom; oznaczmy tę średnią przez ε . Mamy

$$(3) \quad \frac{\varepsilon}{e} = \frac{E}{Ne} = \frac{n}{N}.$$

Ten stosunek, którego wartość gra ważną rolę w teorii, oznaczamy przez Q .

Każdy atom materii może być: bądź pozbawiony energii λ -promieniowania, bądź też może zawierać całkowitą, skończoną liczbę jednostek tej energii. Zawartość λ -energii w atomie może być zatem

$$(4) \quad 0e, 1e, 2e, \dots, ie, \dots, \text{co najwyżej, przypuśćmy, } pe.$$

Założmy, że w pewnym stanie układu jest:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{ll} N_0 \text{ atomów, z których każdy ma } 0e & \\ N_1 \text{ } \dots \dots \dots 1e & \\ N_2 \text{ } \dots \dots \dots 2e & \\ \dots \dots \dots \dots & \\ N_i \text{ } \dots \dots \dots ie & \\ \dots \dots \dots \dots & \\ N_p \text{ } \dots \dots \dots pe & \end{array} \right.$$

¹⁾ Podobną hipotezą posłużył się po raz pierwszy Boltzmann w r. 1872-im (Sitz.-Ber. d. K. Akad. d. Wiss. Wien, 2a, Bd. 66, p. 275. Wiss. Abhandlungen, Bd. I. p. 316. Rozdz. 2) lecz poczytywał ją tylko za fikcję, której nic istotnego nie odpowiada w Naturze.

λ -energii. *Rozdziałem* λ -energii w układzie będziemy nazywali¹⁾ ogół stanów, do których stosuje się specyfikacja (5). Taki rozdział oznaczamy krótko w sposób następujący

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{cccccc} 0e & 1e & 2e & \dots & ie & \dots & pe \\ N_0 & N_1 & N_2 & \dots & N_i & \dots & N_p \end{array} \right\}.$$

Jeżeli wartości N oraz E , lub też N oraz n , uważamy za dane, w takim razie liczby N_i musimy poddać widocznie dwóm warunkowym równaniom:

$$(7) \quad \sum_{i=0}^{i=p} N_i = N$$

$$(8) \quad \sum_{i=0}^{i=p} i N_i = n.$$

Wyobraźmy sobie, że opatrzyliśmy atomy liczbami porządkowymi. Każdy sposób rozmieszczenia jednostek energii w atomach, w którym wszystkie lub chociażby niektóre atomy pozyskują odmienną, temu sposobowi właściwą liczbę jednostek, nazywamy odrębnym *rozkładem* energii w układzie. Jeżeli na przykład n_1 jednostek zawiera się w atomie, który nazwaliśmy pierwszym, n_2 w drugim itd., w takim razie mówimy, że w układzie panuje następujący rozkład energii:

$$(9) \quad \left(\begin{array}{cccccc} I & II & \dots & \dots & \dots & N \\ n_1 & n_2 & \dots & \dots & \dots & n_N \end{array} \right).$$

Liczby, charakteryzujące rozkład energii, czynią zadosyć równaniu warunkowemu

$$(10) \quad \sum_{i=1}^{i=N} n_i = n.$$

Rozważaliśmy przed chwilą rozdziały energii. Gdy o nich mówimy, nie jesteśmy obowiązani przypuszczać, z tego tytułu, że możemy rozpoznawać atomy albo jednostki energii. Jeżeli chcemy wyznaczyć pewien rozdział energii, powinniśmy podać liczbę atomów, które uzyskują (każdy) pewną wiadomą liczbę jednostek energii; ale w tym celu nie potrzeba nam wiedzieć, *które* mianowicie atomy otrzymały tę liczbę. Inaczej mają się rzeczy, gdy zajmu-

¹⁾ Wstęp do Fizyki Teoretycznej, Warszawa 1890, str. 365.

jemy się rozkładami energii. Nie moglibyśmy określić pojęcia rozkładu, gdybyśmy nie przypuszczali *implicite* w określeniu, że możemy odróżniać atomy, że potrafimy zawsze przekonać się o tem, z którym atomem mamy do czynienia. Takie założenie zawiera się w samym pojęciu rozkładu. Co do jednostek energii, zawiera się w niem jednak założenie przeciwne. Tworząc rozkłady, postępujemy tak, jak gdybyśmy nie umieli stwierdzać tożsamości jednostek.

Warunki zadania zmieniają się, jeżeli przypuścimy, że rozporządzamy w tym względzie dostatecznymi środkami. Założmy, że każda jednostka energii jest nam zawsze osobiście znana, że możemy do każdej przywiązać nazwisko. Niechaj $a, b, c, \dots, f, g, h, \dots$ będą denominacje pewnych określonych jednostek energii. Przypuścimy, że jednostki $a, b, c, \dots$ zawierają się w pierwszym atomie, jednostki $f, g, h, \dots$ w drugim itd. Taki stan rzeczy nazywamy *rozmieszczeniem* energii w układzie; rozmieszczenie powyższe wyobrażamy za pomocą symbolu

$$(11) \quad \begin{array}{ccccccc} I & & II & & & & \\ a, & b, & c, & \dots & f, & g, & h, & \dots \end{array}$$

§ 39. **Liczba możliwych rozkładów.** Dany jest rozdział (6) artykułu poprzedzającego; zapytujemy, ile możemy utworzyć z niego rozkładów? Przypuścimy z początku, że zadany nam został rozdział następujący

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{ccccccccc} 0e & 1e & 2e, & \dots & ie & \dots & pe \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & \dots & 1 \end{array} \right\},$$

w którym każdy atom zawiera inną liczbę jednostek. Z tego rozdziału (1) można utworzyć widocznie

$$(2) \quad N!$$

odrębnych rozkładów. Lecz skoro w rozdziale zadanym [(6) artykułu poprzedzającego] N_0 atomów, N_1 atomów, $\dots$ wreszcie N_p atomów zawiera liczby $0, 1, \dots, p$ jednostek energii, przeto odmiennych rozkładów w tym rozdziale będzie tylko

$$(3) \quad \frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_i! \dots N_p!},$$

gdzie, jak zwykle, kładziemy $0! = 1$. Oznaczając przez

$$(4) \quad \mathfrak{M}(N_0, N_1, \dots, N_p),$$

lub krócej przez $\mathfrak{M}$, liczbę odrębnych rozkładów, które można otrzymać z rozdziału (6) § 38-go, powiadamy zatem

$$(5) \quad \mathfrak{M} = \frac{N!}{\prod_{i=0}^{i=p} N_i!}.$$

Odpowiedzmy teraz na dalsze pytanie. Przypuścimy, że liczby N i n są nam dane. Ile wówczas możemy utworzyć wogóle rozkładów? Oznaczmy ich liczbę przez $\Sigma \mathfrak{M}$. Widzimy z łatwością [co już Planck zauważył¹⁾] że $\Sigma \mathfrak{M}$ jest równa liczbie kombinacji po n , z powtarzaniem, z N elementów. Jeżeli zatem n i N są nam dane, wówczas

$$(6) \quad \Sigma \mathfrak{M} = \frac{(n+N-1)!}{n!(N-1)!}.$$

§ 40. **Liczba rozmieszczeń.** Oznaczmy przez $\mathfrak{N}$ liczbę różnych pomiędzy sobą rozmieszczeń, które zawierają się w rozkładzie

$$(1) \quad \left(\begin{array}{cccccccc} I & II & . & . & . & . & . & N \\ n_1 & n_2 & . & . & . & . & . & n_N \end{array} \right).$$

W szeregu liczb całkowitych dodatnich

$$(2) \quad n_1, n_2, \dots, n_N$$

liczba 0 powtarza się tutaj N_0 razy, liczba 1 powtarza się N_1 razy itd. Od tych liczb $N_0, N_1, \dots$ i tylko od nich zależy wartość $\mathfrak{N}$:

$$(3) \quad \mathfrak{N} = \mathfrak{N}(N_0, N_1, \dots, N_p);$$

we wszystkich rozkładach, które mogą być wyprowadzone z tego samego rozdziału, wartość $\mathfrak{N}$ musi więc być jednakowa. Stąd wynika, że rozdział, który mieści w sobie $\mathfrak{M}$ rozkładów, zawiera tem samem $\mathfrak{M}\mathfrak{N}$ rozmieszczeń energii.

Rozumując jak wyżej, dochodzimy łatwo do wniosku, że liczba $\mathfrak{N}$ wyraża się w sposób następujący:

$$(4) \quad \mathfrak{N} = \frac{n!}{\prod_{i=0}^{i=p} (i!)^{N_i}}.$$

¹⁾ Vorlesungen, p. 152.

Na ogólną liczbę rozmieszczeń, które są możliwe, gdy n i N uważamy za dane, otrzymujemy ¹⁾ bez trudności:

$$(5) \quad \Sigma \mathcal{M} \mathcal{N} = N^n.$$

§ 41. **Prawdopodobieństwo rozdziału.** Napiszmy teraz wzór dla prawdopodobieństwa dowolnego rozdziału. Przez wyraz *prawdopodobieństwo*, zgodnie z klasyczną definicją Laplace'a, należy rozumieć stosunek liczby przypadków, sprzyjających badanemu wydarzeniu, do liczby wszystkich możliwych przypadków. Oddawna wiadomo ²⁾, że to określenie nie posiada jasnego, niewątpliwego znaczenia, jeżeli nie dopełniamy go określeniem pojęcia „przypadków”, przez które rozumiemy widocznie *jednakowo możliwe* przypadki. Przypuśćmy na przykład w powyższym zadaniu (§§ 38, 39, 40), że umiemy poznawać indywidualne atomy, lecz nie umiemy odróżniać jednostek energii. Powiadamy, że rozkłady energii są wówczas owymi przypadkami jednakowo możliwymi, które powinny być użyte w definicji Laplace'a. Prawdopodobieństwo (powiedzmy P) uważanego rozdziału jest wówczas stosunkiem liczby rozkładów, które obejmuje w sobie ten rozdział, do ogólnej liczby rozkładów, możliwych przy danych wartościach liczb n oraz N :

$$(1) \quad P = \frac{\mathcal{M}}{\Sigma \mathcal{M}} = \frac{n! (N-1)!}{(n+N-1)!} \frac{N!}{\prod_{i=0}^{i=p} N_i!}.$$

Przypuśćmy powtórę, że w kwestii tożsamości jednostek energii wątpliwości są niemożliwe; że przekonywamy się o niej równie stanowczo, jak upewniamy się o identyczności indywidualnych atomów. Z § 38-go wiadomo, że rozmieszczenia energii są wówczas jednakowo możliwymi przypadkami, które przewiduje definicja Laplace'a. Prawdopodobieństwo $\mathcal{S}$ badanego rozdziału powinniśmy wówczas obliczać według formuły następującej:

$$(2) \quad \mathcal{S} = \frac{\mathcal{M} \mathcal{N}}{\Sigma \mathcal{M} \mathcal{N}} = \frac{n! N!}{N^n \prod_{i=0}^{i=p} N_i! \prod_{i=0}^{i=p} (i!)^{N_i}}.$$

§ 42. **Wybór pomiędzy dwiema miarami.** Boltzmann w Kinetycznej Teorii Gazów, Planck w Teorii Promieniowania, posługują się założeniem, że prawdopodobieństwo dowolnego rozdziału energii wyraża się przez stosu-

¹⁾ Wstęp do Fizyki Teoretycznej, str. 367—368.

²⁾ H. Poincaré, Calcul des Probabilités, leçons professées pendant le deuxième semestre 1893—1894, Paris 1896, §§ 1—10. Wład. Gosiewski, Zasady Rachunku Prawdopodobieństwa, Warszawa 1906, rozdz. 1-szy.

nek P liczby rozkładów $\mathcal{M}$, które są w nim zawarte, do liczby $\Sigma \mathcal{M}$ wszystkich, przy danych n i N , możliwych rozkładów. Ażeby ocenić prawdopodobieństwo rozdziału, Boltzmann i Planck rachują tylko rozkłady, które w nim się mieszczą, poczytując je za przypadki jednakowo możliwe. W tem postępowaniu kryje się założenie, uczynione milcząco a przytem niejasne, ponieważ można mu przeciwstawić inne przypuszczenie, które a priori nie wydaje się mniej uzasadnione. Jeżeli wyobrazimy sobie, że możemy rozpoznać jednostki energii, tak samo jak możemy odróżniać upatrzone atomy materii, w takim razie prawdopodobieństwo rozdziału energii wyraża się przez stosunek $\mathcal{S}$ liczby rozmieszczeń, składających się na ten rozdział, czyli liczby $\mathcal{M} \mathcal{N}$, do ogólnej liczby wszystkich rozmieszczeń, które przy danych n i N są możliwe. Stosunek $\mathcal{S}$ jest naturalnie, wogóle mówiąc, różny od poprzedniego stosunku P . Dla przykładu uważajmy prosty przypadek, który Planck ¹⁾ również roztrząsa:

$$n = 4: \quad N = 3.$$

Rozdziały możliwe są następujące:

Rozdział	0e	1e	2e	3e	4e
A	2	0	0	0	1
B	1	1	0	1	0
C	1	0	2	0	0
D	0	2	1	0	0

Rozdział A zawiera trzy rozkłady

I	II	III
4	0	0
0	4	0
0	0	4

i każdy z pomiędzy nich reprezentuje jedno rozmieszczenie. W przypadku rozdziału B mamy sześć rozkładów:

I	II	III
3	1	0
3	0	1
1	3	0

I	II	III
1	0	3
0	3	1
0	1	3

¹⁾ Vorlesungen, pp. 152—153.

i każdy rozkład prowadzi do czterech odrębnych rozmieszczeń. W następującej tabliczce zebrane są wszystkie te i dalsze podobne wyniki:

Rozdział	$\mathfrak{A}$	$\mathfrak{B}$	$\mathfrak{A}\mathfrak{B}$	P	$\mathfrak{S}$
<i>A</i>	3	1	3	$\frac{3}{15}$	$\frac{3}{81}$
<i>B</i>	6	4	24	$\frac{6}{15}$	$\frac{24}{81}$
<i>C</i>	3	6	18	$\frac{3}{15}$	$\frac{18}{81}$
<i>D</i>	3	12	36	$\frac{3}{15}$	$\frac{36}{81}$

Możnaby mniemać, biorąc rzecz powierzchownie, że wybór pomiędzy powyższymi dwiema (lub może jeszcze innymi) miarami prawdopodobieństwa zależy od umowy; że możemy go dokonać dowolnie. Określenia pojęć fundamentalnych, u wstępu do każdej Nauki, są tylko pozornie dowolne. Tworzymy je, mniej lub bardziej świadomie, dla uproszczenia, dla uporządkowania i umocnienia wiedzy, którą posiadamy o pewnych zjawiskach; podlegając zarazem względem historycznego rozwoju (a one są zwykle psychologicznymi lub fizyologicznymi względami) wykształcamy te pojęcia, stosownie do celów, które chcemy i które w każdym stadium rozwoju możemy osiągnąć.

Mechaniczne lub statystyczne lub wogóle multytudynarne tłumaczenie treści uogólnień Termodynamiki rozpoczęło się w Fizyce oddawna¹⁾. Od pierwszych prób tego pojmowania zaczęto dostrzegać, że pomiędzy niem a sposobami rozumowania Rachunku Prawdopodobieństwa zachodzi związek, istnieje podobieństwo. Jednym z najważniejszych wyników, które znaleziono, idąc tą drogą, jest twierdzenie Boltzmanna (§ 49), ustanawiające związek pomiędzy prawdopodobieństwem rozdziału energii w układzie a jego entropią; ów związek *spełnia liczba $\mathfrak{A}$, lecz liczba $\mathfrak{A}\mathfrak{B}$ go nie spełnia*. Na ten fakt powołać się musimy, ażeby uzasadnić, dlaczego przyjmujemy miarę P prawdopodobieństwa rozdziału energii, miarę zaś $\mathfrak{S}$ odrzucamy.

Co tkwi na dnie tego faktu? czego można się z niego nauczyć? Jesteśmy jeszcze dalecy od posiadania odpowiedzi na te i podobne pytania. Możliwość było przypuszczać (uwagę tę uczynił Dr. K. Kraft), że fizyczne znaczenie

¹⁾ W. J. M. Rankine (od 1851 r., por. Miscellaneous Scientific Papers, London 1881, passim); Boltzmann (1866), Clausius (1870), Szily, Lord Kelvin, Maxwell, Helmholtz, J. J. Thomson, J. W. Gibbs i wielu innych. Por. poprzedni rozdział czwarty.

pojęcia P oraz niepowodzenie $\mathfrak{S}$ jest wskazówką istnienia w Naturze molekularnych nieciągłości materii i nie-istnienia rzeczywistych „quantów“ czyli nieciągłości energii. Lecz powinniśmy wyznaczyć, że ta wskazówka jest dzisiaj jeszcze niejasna i wątpliwa.

§ 43. **Warunek Maximum.** Przypuszczając, że n i N są zadane, N_i zaś ograniczone tylko przez równania (7) i (8) § 38-go, poszukujemy warunków koniecznych, ażeby wielkość P była największością. Z równania (1) § 41-go wnosimy, skoro n i N uważamy za dane, że największości P odpowiada najmniejszość iloczynu

$$(1) \quad \prod_{i=0}^{i=p} N_i!$$

Poczytujemy liczby N_i za liczby nadzwyczajnie znaczne i stosujemy do każdej twierdzenie Stirlinga:

$$(2) \quad \log z! = (z + \frac{1}{2}) \log z - z + \frac{1}{2} \log 2\pi + \frac{1}{12z} - \frac{\rho}{192z^3},$$

gdzie $0 < \rho < 1$. Pamiętając o warunkach (7) i (8) § 38-go, którym N_i mają być zawsze poddane, otrzymujemy łatwo, jako warunek największości, równanie przybliżone

$$(3) \quad \log N_i + \mathfrak{A} + i\mathfrak{B} = 0,$$

gdzie $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ są stałymi nieoznaczonymi czynnikami, których wartości musimy obliczyć z okoliczności zadania.

Kładąc

$$(4) \quad -\mathfrak{A} = \log N_0$$

$$(5) \quad -\mathfrak{B} = \log x,$$

otrzymujemy, zamiast równania (3), następujące:

$$(6) \quad N_i = N_0 x^i.$$

Jest to równanie tylko w przybliżeniu prawdziwe, podobnie jak poprzedni związek (3), który otrzymaliśmy przy pomocy zaniedbań, widocznych z przebiegu rachunku. Pomimo to jednak równanie (6) ma znaczną doniosłość w różnych, pozornie dalekich dziedzinach Fizyki dzisiejszej.

§ 44. **Rachunek odmienny.** Postępując się formułą Stirlinga, skracamy wprawdzie rozumowanie, lecz jednocześnie sprawiamy, że ono staje się mechaniczne, mniej pouczające. Naszkicujemy tu zatem postępowanie odmiennie, które naturalnie prowadzi do tego samego, jak wyżej, wyniku.

Iloczyn (1) § 43-go ma być najmniejszością, pod warunkiem zachowania równań (7) i (8) § 38-go. Porównajmy ze sobą iloczyn Π_0 :

$$(1) \quad \Pi_0 = N_0! N_1! N_2! N_3! N_4! \dots N_p!$$

oraz inny Π_1 :

$$(2) \quad \Pi_1 = (N_0 + a_0)! (N_1 + a_1)! (N_2 + a_2)! N_3! N_4! \dots N_p!$$

w którym tylko czynniki N_0 , N_1 , N_2 mają inne niż w Π_0 wartości. Stosując się do warunków (7) i (8) § 38-go, zakładamy:

$$(3a) \quad a_0 + a_1 + a_2 = 0$$

$$(3b) \quad 0a_0 + 1a_1 + 2a_2 = 0$$

lub innymi słowy

$$(4a) \quad a_1 = -2a_0$$

$$(4b) \quad a_2 = +a_0.$$

Liczby a_0 , a_1 , a_2 są całkowite, lecz zresztą dowolne; mogą być dodatnie, ujemne lub równe zeru. Przypuśćmy dla przykładu

$$(5) \quad a_0 = +1; \quad a_1 = -2; \quad a_2 = +1.$$

Powinniśmy mieć wówczas

$$(6) \quad N_0! N_1! N_2! < (N_0 + 1)! (N_1 - 2)! (N_2 + 1)!$$

jeżeli Π_0 ma być mniejszy od Π_1 . Z tej nierówności wynika

$$(7) \quad N_1(N_1 - 1) < (N_0 + 1)(N_2 + 1).$$

Przypuśćmy teraz przeciwnie, że

$$(8) \quad a_0 = -1; \quad a_1 = +2; \quad a_2 = -1.$$

Jeżeli Π_0 ma być znowu mniejszy niż Π_1 , w takim razie

$$(9) \quad N_0 N_2 < (N_1 + 2)(N_1 + 1).$$

Z nierówności (7) i (9) wyprowadzamy natychmiast

$$(10) \quad \frac{N_2}{N_1} > \frac{N_1}{N_0} - \frac{N_1 + N_0 + N_2 + 1}{N_0 N_1}$$

$$(11) \quad \frac{N_2}{N_1} < \frac{N_1}{N_0} + \frac{3N_1 + 2}{N_0 N_1}.$$

Jeżeli liczby N_0 , N_1 , N_2 są olbrzymimi liczbami rzędu jednakowego, nierówności (10) i (11) ograniczają wartość stosunku N_2/N_1 ciasno i coraz cieśniej, im bardziej te liczby wzrastają; w granicy

$$(12) \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{N_1}{N_0}.$$

Uogólniamy to postępowanie z łatwością i rozciągamy je do dalszych iloczynów, które możemy analogicznie utworzyć. Otrzymawszy

$$(13) \quad \frac{N_1}{N_0} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{N_3}{N_2} = \dots$$

kładziemy $x = N_1/N_0$ i otrzymujemy

$$(14) \quad N_1 = N_0 x; \quad N_2 = N_0 x^2; \quad N_3 = N_0 x^3; \dots$$

co jest rezultatem poprzednim (6) § 43-go.

§ 45. Równanie charakterystyczne. Podstawmy wartości N_i , dane przez (6) § 43-go, do równań (7) i (8) § 38-go. Otrzymujemy

$$(1) \quad N_0(1 + x + x^2 + \dots + x^p) = N$$

$$(2) \quad N_0(x + 2x^2 + 3x^3 + \dots + px^p) = n.$$

Stąd wyprowadzamy, skoro N_0 jest zawsze różna od zera:

$$(3) \quad (p - Q)x^p + (p - 1 - Q)x^{p-1} + \dots + (1 - Q)x - Q = 0,$$

gdzie, jak powiedziano w § 38-ym,

$$(4) \quad Q = \frac{n}{N}.$$

Załóżmy

$$(5) \quad f(x) = (p - Q)x^p + (p - 1 - Q)x^{p-1} + \dots + (1 - Q)x - Q$$

i starajmy się poznać własności równania

$$(6) \quad f(x) = 0,$$

jak będziemy krótko pisali równanie (3) powyższe. Posługujemy się przytem pomocą pewnych założeń, odpowiadających naturze uważanego zagadnienia. Będziemy przypuszczali, że liczby n i N są bardzo znaczne. Jeżeli N jest olbrzymia, możemy przypuszczać, że p jest większa niż Q , że jest nawet większa niż $2Q$; możemy wogóle p uważać za liczbę ogromną. To założenie nie nastęrcza trudności, jeżeli zawartość e jednostki energii jest mała.

Dla zwięzłości, nazywamy związek (3) albo (6) równaniem *charakterystycznym* naszego zadania; gra ono w niem istotnie rolę doniosłą.

§ 46. **Dwa przypadki.** Będziemy odróżniali dwa szczególne, wprost sobie przeciwne przypadki, odpowiadające różnym wartościom, które może przybierać stosunek Q . W pierwszym przypadku Q ma być liczbą, znacznie większą od jedności. Ponieważ Q jest stosunkiem liczby jednostek energii do liczby atomów, zatem możemy powiedzieć w tym razie, że układ jest *obficie* zaopatrzone w energię. Jeżeli poczytujemy energię za ilość zmienną w sposób ciągły, taki sposób wyrażania się nie miałby jasnego znaczenia; ale w założeniu istnienia przerywanych jednostek odpowiada, przeciwnie, zupełnie określone pojęciu. Gaz w zwykłych warunkach, gaz, do którego możemy stosować założenia Kinetycznej Teorii, jest, jak zobaczymy, układem, który musimy uważać, w tym trybie pojmowania, za opatrzone obficie w energię. Będziemy wyobrażali go sobie jako ciało, które jest suto obdarzone bardzo małymi jednostkami energii.

Do wprost przeciwnego typu równowag należą przypadki, które roztrząsamy zwyczajnie w dotychczasowej Teorii Promieniowania. Ażeby poznać prawa tych równowag, musimy przypuszczać, że Q jest bardzo małym ułamkiem, którego wartość leży znacznie poniżej jedności. Jak przekonamy się później (§ 53), wydarza się nieraz w tych równowagach, że znaczna większość obecnych atomów nie ma żadnego wogóle udziału w energii, w tej energii przynajmniej, od której zależą zjawiska temperaturowego promieniowania. Możemy zatem mówić w podobnych przypadkach, że układ jest *ubogo* lub *skąpo* zaopatrzone w jednostki energii. Do takich przypadków stosuje się, o ile wiemy dotychczas, Plancka formuła promieniowania, do której doprowadzeni będziemy w wyniku wywodu.

§ 47. **Pierwiastek równania charakterystycznego.** Widzimy odrazu, że w wyrażeniu $f(x)$ § 45-go możemy mieć tylko jedną zmianę znaku. Z twierdzenia, które przypisują bądź Harriotowi, bądź Kartezjuszowi, wynika zatem, że równanie charakterystyczne może mieć co najwyżej jeden dodatni pierwiastek. Ponieważ jednakże

$$(1) \quad f(0) < 0, \quad f(1) = (p+1) \left(\frac{1}{2}p - Q \right) > 0,$$

przeto ten pierwiastek zawiera się pomiędzy granicami 0 i 1.

Powracając do równań (1) i (2) § 45-go, otrzymujemy z łatwością

$$(2) \quad (1-x) f(x) = \left[\frac{x}{1-x} - Q \right] (1-x^{p+1}) - (p+1) x^{p+1}.$$

Wartość graniczna, do której dąży dodatni pierwiastek równania charaktery-

stycznego, gdy p dąży do nieskończoności, wartość, którą będziemy oznaczali przez a , wynosi

$$(3) \quad a = \frac{Q}{1+Q}.$$

Dopóki p jest skończona, mamy

$$(4) \quad f(a) < 0,$$

tak iż dodatni pierwiastek [powiedzmy (x)] równania charakterystycznego jest zawsze większy niż a ; gdy p rośnie nieograniczenie, dodatnia różnica

$$(5) \quad (x) - a$$

zbliża się nieograniczenie do zera.

Kładąc $x = Q$ w powyższym równaniu (2), otrzymujemy

$$(6) \quad (1-Q)^2 f(Q) = Q^2 [1 - Q^{p+1} - (p+1)(1-Q)Q^{p-1}].$$

Uważajmy teraz przypadki szczególne, o których mówiliśmy w artykule poprzednim. Przypuśćmy po pierwsze, że Q jest ułamkiem właściwym, znacznie mniejszym niż jedność. Z równania (6) wnosimy, że $f(Q)$ jest wówczas większa od zera, jeżeli p jest dostatecznie duża; skąd wobec nierówności (4) wynika, że dodatni pierwiastek (x) równania charakterystycznego jest wówczas zawarty między granicami

$$(7) \quad a \quad \text{oraz} \quad Q.$$

Skoro Q jest bardzo mała w stosunku do jedności, przeto według równania (3) możemy powiedzieć, że granice (7) leżą bardzo blisko siebie.

Uważajmy powtórę przypadek przeciwny, w którym Q jest wielkością dużą w stosunku do jedności. Powiadamy wówczas, że dodatni pierwiastek równania charakterystycznego jest zawarty pomiędzy granicami

$$(8) \quad a \quad \text{oraz} \quad 1,$$

które w tym razie są granicami ciasnymi, albowiem, gdy Q jest duża, a jest bliska jedności.

§ 48. **Twierdzenia z Termodynamiki.** Wyobraźmy sobie ciało materialne w doskonałej termodynamicznej równowadze; pozostając w tej równowadze, ciało może jednak doznawać przemian odwracalnych. Przypuśćmy, że zmienne, które określają stan ciała, są następujące:

$$(1) \quad q_1, q_2, \dots, T,$$

gdzie przez T oznaczamy temperaturę, odczytaną na skali termodynamicznej, wspólną wszystkim elementom ciała w przypadku równowagi. Przypuśćmy, że zmienne (1) mogą być wybrane w taki sposób¹⁾, iż stanowią układ t. zw. normalnych termodynamicznych zmiennych niezależnych; $q_1, q_2, q_3, \dots$ mają wyznaczać dynamiczny stan ciała. Zmiany wirtualne stanu dynamicznego są wówczas niezależne od zmiany temperatury i przeciwnie, zmiana temperatury jest niezależna od zmian stanu dynamicznego. Przypuśćmy, że praca zewnętrzna, pochłaniana przez ciało w wirtualnej (odwracalnej) przemianie, wyraża się przez

$$(2) \quad \sum_i Q_i dq_i,$$

gdzie Q_i są funkcjami poprzednich zmiennych (1). W wyrażeniu (2) niema wyrazu, zawierającego dT , ponieważ przypuściliśmy, że stan układu może być wyrażony przez zmienne normalne; tem samem, jak wiadomo, praca zewnętrzna, towarzysząca wirtualnej zmianie temperatury, bez zmiany dynamicznego stanu ciała, jest równa zeru. Oznaczmy przez E i przez S energię oraz entropię jednostki masy uważanego ciała, w przypuszczeniu, że E i S są funkcjami zmiennych (1) poprzednich. Jeżeli powyższe hipotezy stosują się, mamy wówczas dla wirtualnych przemian odwracalnych:

$$(3) \quad dE + \sum_i Q_i dq_i = T dS,$$

skąd wynikają następujące równania równowagi:

$$(4) \quad \frac{\partial E}{\partial q_i} + Q_i = T \frac{\partial S}{\partial q_i},$$

$$(5) \quad \frac{\partial E}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T}.$$

Przypuśćmy jeszcze, że od zmiennych poprzednich (1) możemy przejść do następującego układu zmiennych niezależnych:

$$(6) \quad q_1, q_2, \dots, E,$$

które mają wystarczać do wyznaczania termodynamicznego stanu ciała. Rozumiejac teraz przez T , przez S , przez Q_i odpowiednie funkcje zmiennych (6), otrzymujemy z powyższego równania (3), w założeniach poprzednich:

¹⁾ Zob. P. Duhem, *Commentaire aux Principes de la Thermodynamique* (Journal de Mathématiques, Vol. 10. p. 218. 1894); tegoż autora *Traité d'Energétique ou de Thermodynamique Générale*, Paris 1911, tome I, p. 247 et suivantes.

$$(7) \quad Q_i = T \frac{\partial S}{\partial q_i}$$

$$(8) \quad 1 = T \frac{\partial S}{\partial E}$$

(gdzie naturalnie $\partial S / \partial q_i$ są tworzone w obecnym układzie (6) zmiennych niezależnych). Twierdzenie (8) jest zewnętrznie podobne do warunku równowagi promieniowania w próżni, który wyraziliśmy za pomocą równania (9) § 11-go (w rozdziale drugim). Lecz łatwo widzimy, że przypadek, który tu roztrząsaliśmy, jest odmienny od ówczesnego; założenia teraźniejszego naszego zadania są znacznie ogólniejszej natury.

§ 49. **Twierdzenie Boltzmann'a.** Wyobraźmy sobie układ, złożony z dwóch ciał, przypuśćmy (1) i (2), których energie są E_1 i E_2 , temperatury T_1 i T_2 . Przypuśćmy, że stan każdego z tych ciał jest odniesiony do zmiennych q_i , E artykułu poprzedzającego. Wyobraźmy sobie oddziaływanie, odbywające się pomiędzy uważanymi dwoma ciałami, w taki sposób, iż zmienne q_i każdego ciała pozostają stałe, energie zaś E_1 i E_2 ulegają zmianie. Jeżeli układ jest odosobniony, zmienne E_1 i E_2 muszą nieustannie czynić zadosyć równaniu

$$(1) \quad E_1 + E_2 = \text{const.}$$

Entropia S układu, składającego się z ciał (1) i (2), jest sumą entropii ciała (1), powiedzmy S_1 i entropii S_2 ciała (2). Entropia S_1 jest funkcją zmiennych q_i , tyczących się ciała (1), oraz zmiennej E_1 ; entropia S_2 jest funkcją zmiennych q_i ciała (2) oraz zmiennej E_2 . Poszukując warunku, który musi być spełniony, jeżeli S ma być największością, w przypuszczeniu, że wymaganie (1) jest wciąż zachowane, znajdujemy, według założeń powyższych:

$$(2) \quad \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

i ten rezultat tłumaczy nam bliżej znaczenie równania (8) w artykule poprzednim. Do równowagi układu potrzeba, pomiędzy innemi, równości temperatur T_1 i T_2 .

Przypuśćmy teraz z Boltzmannem i Planckiem, że, gdy jakiekolwiek ciało osiąga stan doskonałej termodynamicznej równowagi, wówczas liczba $\mathcal{M}$ rozkładów, dana przez (5) § 39-go, przechodzi przez największość; innemi słowy, przypuśćmy, że doskonałej równowadze termodynamicznej odpowiada rozdział, którego $\mathcal{M}$ jest możliwie największa. Niechaj $\mathcal{M}_{\max}$ oznacza taką największość. Uważamy $\mathcal{M}_{\max}$ za funkcję zmiennych q_i oraz E . Za pomocą wybiegów, podobnych do poprzednio użytych, zastępujemy nie-

ciągłą $\mathcal{M}_{\max}$ przez możliwie do niej najbliższą funkcję ciągłą, którą piszemy, dla ciał (1) i (2):

$$(3) \quad \mathcal{M}^{(1)}(E_1), \quad \mathcal{M}^{(2)}(E_2),$$

uwytatniając w niej jedynie zależność od argumentu E .

Planck rozstrząsa¹⁾ warunek jednoczesnej równowagi dwóch ciał (1) i (2), odosobnionych od zewnątrz, które mogą tylko wymieniać pomiędzy sobą energię. Kierując się analogią znanego twierdzenia o prawdopodobieństwie zdarzenia, złożonego z dwóch *wzajemnie niezależnych* wydarzeń, Planck, bez bliższego uzasadnienia, poczytuje za taki warunek spełnianie się związku:

$$(4) \quad \mathcal{M}^{(1)}(E_1) \cdot \mathcal{M}^{(2)}(E_2) = \max.,$$

które ma być zarazem poddane wymaganiu:

$$(5) \quad E_1 + E_2 = \text{const.}$$

Otrzymujemy stąd

$$(6) \quad \frac{\partial \log \mathcal{M}^{(1)}(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \log \mathcal{M}^{(2)}(E_2)}{\partial E_2}.$$

Porównawszy ten rezultat z twierdzeniem (2) niniejszego artykułu, wnosimy, że dla zgodności musimy uczynić $\partial \log \mathcal{M}(E) / \partial E$ funkcją uniwersalną temperatury bezwzględnej. Oznaczmy przez k pewną stałą powszechną, którą zajmowaliśmy się już w § 32-im i którą oznaczaliśmy wówczas przez tę samą literę. Kładziemy:

$$(7) \quad \frac{\partial \log \mathcal{M}(E)}{\partial E} = \frac{1}{kT}$$

i przez porównanie z (8) § 48-go otrzymujemy:

$$(8) \quad S = k \log \mathcal{M}(E) + \text{const.},$$

gdzie stała dodatkowa nie może zależeć od E . Równanie (8) wyraża słynne twierdzenie, które Boltzmann po raz pierwszy²⁾ wygłosił. W dowodzie ograniczał się Boltzmann do przypadku gazu doskonałego. Wprawdzie

¹⁾ Vorlesungen, p. 136. Acht Vorlesungen über theoretische Physik, Leipzig 1910, pp. 54—55. Journal de Physique, Vol. 1. p. 353. Mai 1911.

²⁾ Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht, Sitzber. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien, Abt. 2a, Bd. 66, p. 275. 1872. Wiss. Abhandlungen, Bd. 1, p. 316. Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze etc., Sitzber. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien, 2a, Bd. 76, p. 373. 1877. Wiss. Abhandlungen, Bd. 2, p. 164. Boltzmann powraca wielokrotnie do tego przedmiotu.

domniemywał się¹⁾, że jego twierdzenie „stanowi ogólne prawo Natury, które stosuje się nie tylko do gazów, lecz również do ciał stałych i ciekłych”; jednakże w rachunku, którym uzasadniał nowe twierdzenie, zajmował się wyłącznie gazem doskonałym. Musimy powtórzyć ten rachunek w skróceniu, pomimo, iż w rozmaitych odmianach można go znaleźć u wielu autorów²⁾.

§ 50. **Gaz doskonały. Założenia.** Rozumowanie obecne nie będzie mieściło się w ramach dawniejszych wywodów, §§ 38—47. Zmieniamy zasadę, według której tworzymy liczby, analogiczne do poprzednich N_i . Zmieniamy zatem sposób obliczania tak ważnej w zadaniu wielkości $\mathcal{M}$.

Przypuszczaliśmy dotychczas, że energia atomu może przybierać tylko jedną z pomiędzy następujących wartości

$$(1) \quad 0e, \quad 1e, \quad 2e, \quad \dots\dots$$

Oznaczaliśmy przez

$$(2) \quad N_0, \quad N_1, \quad N_2, \quad \dots\dots$$

liczby atomów, które posiadają takie po kolei wartości energii. Wyobrażamy sobie teraz gaz doskonały, złożony z cząsteczek, które uznajemy za punkty masy. Energia cząsteczki może być tylko kinetyczną energią. Poczytujemy ją teraz za wielkość, zmienną w sposób ciągły.

Wyobraźmy sobie, jednakowoż tylko na chwilę, że próbujemy, w obecnym zadaniu, pójść drogą, znaną nam już z poprzednich wywodów. Bierzemy na uwagę energię kinetyczną cząsteczki i dla zwięzłości oznaczamy ją przez $\mathfrak{E}$. Zapytujemy: czy dla energii $\mathfrak{E}$ istnieją «przedziały (jednakowego) prawdopodobieństwa»? To znaczy: czy można tak ustanowić pewne przedziały, ażeby zawieranie się energii $\mathfrak{E}$ w granicach każdego z pomiędzy nich było wydarzeniem *jednakowo możliwym*? Uczynimy założenie, które na pierwszy rzut oka wydaje się niemal konieczne. Przypuśćmy, że przedziały następujące:

$$(3) \quad \text{od } 0 \text{ do } \tau, \quad \text{od } \tau \text{ do } 2\tau, \quad \text{od } 2\tau \text{ do } 3\tau, \quad \dots\dots$$

są «przedziałami (jednakowego) prawdopodobieństwa» dla energii kinetycznej $\mathfrak{E}$; wielkość τ jest tutaj bardzo małą ilością energii, którą następnie prowadzimy nieograniczenie do zera. Założmy, że

$$(4) \quad \mathfrak{N}_0, \quad \mathfrak{N}_1, \quad \mathfrak{N}_2, \quad \dots\dots$$

¹⁾ Über die Beziehung, zakończenie (Wiss. Abh., 2, p. 223).

²⁾ Naprzykład: Boltzmann, Gastheorie, I, I. Burbury, Treatise on the Kinetic Theory of Gases, Ch. X. Jeans, The Dynamical Theory of Gases Ch. VI. Planck, Vorlesungen über die Theorie d. Wärmestrahlung IV, 2; Acht Vorlesungen, p. 59.

są liczbami cząsteczek, których kinetyczna energia leży w granicach z kolei: pierwszego, drugiego, trzeciego itd. przedziału (3). Na zasadzie takiego wyboru «przedziałów prawdopodobieństwa» oraz odpowiadających im liczb $\mathcal{N}$, utworzymy wielkość $\mathcal{M}$, posługując się wzorem fundamentalnym (5) § 39-go. Szukajmy warunków największości takiej $\mathcal{M}$; innemi słowy, założmy stan rzeczy, w którym $\mathcal{M}$ osiągałaby *maximum*. Przekonalibyśmy się, że te warunki największości $\mathcal{M}$ nie są bynajmniej zgodne z rzeczywistymi prawami równowagi w gazie doskonałym, nie zgadzają się mianowicie ¹⁾ ze znanym twierdzeniem Maxwella, przepisującym sposób rozdziału energii kinetycznej na indywidualne cząsteczki. Skąd taki rezultat? W założeniach rachunku musieliśmy stanąć w sprzeczności z pewnym istotnym warunkiem rozwiązania zadania. Taki błąd popełniliśmy rzeczywiście; przekonujemy się o nim przy pomocy twierdzenia Liouville'a (§ 29).

Wyobraźmy sobie nieruchomy prostokątny układ $Oxyz$ osi spółrzędnych. Przypuśćmy, że w chwili t^0 spółrzędne i składowe prędkości pewnej liczby upatrzonych cząsteczek, odniesione do pomienionego układu osi, leżą w granicach

$$(5) \quad \begin{cases} x^0 \text{ i } x^0 + dx^0, & y^0 \text{ i } y^0 + dy^0, & z^0 \text{ i } z^0 + dz^0, \\ u^0 \text{ i } u^0 + du^0, & v^0 \text{ i } v^0 + dv^0, & w^0 \text{ i } w^0 + dw^0. \end{cases}$$

W czasie od t^0 do t cząsteczki mogą spotykać się z innemi cząsteczkami, mogą ulegać działaniu dowolnych sił i wogóle poruszać się w jakikolwiek sposób. W chwili t ich spółrzędne i składowe prędkości, odniesione do tego samego jak wyżej układu osi spółrzędnych, leżą w granicach

$$(6) \quad \begin{cases} x \text{ i } x + dx, & y \text{ i } y + dy, & z \text{ i } z + dz, \\ u \text{ i } u + du, & v \text{ i } v + dv, & w \text{ i } w + dw. \end{cases}$$

Wiemy z twierdzenia Liouville'a, że

$$(7) \quad dx^0 dy^0 dz^0 du^0 dv^0 dw^0 = dx dy dz du dv dw.$$

Przypuśćmy teraz, że, zamiast składowemi u, v, w , pragniemy posługiwać się, w tem twierdzeniu, energią kinetyczną $\mathfrak{E}$ (która wyznacza wartość prędkości) oraz dwoma kątami α, β , które wyznaczałyby kierunek prędkości cząsteczki. Przypuśćmy, że w chwili t^0 spółrzędne, energia kinetyczna i kąty leżą, dla upatrzonych cząsteczek, pomiędzy granicami

$$(8) \quad \begin{cases} x^0 \text{ i } x^0 + dx^0, & y^0 \text{ i } y^0 + dy^0, & z^0 \text{ i } z^0 + dz^0, \\ \mathfrak{E}^0 \text{ i } \mathfrak{E}^0 + d\mathfrak{E}^0, & \alpha^0 \text{ i } \alpha^0 + d\alpha^0, & \beta^0 \text{ i } \beta^0 + d\beta^0, \end{cases}$$

w chwili zaś t leżą pomiędzy granicami

$$(9) \quad \begin{cases} x \text{ i } x + dx, & y \text{ i } y + dy, & z \text{ i } z + dz, \\ \mathfrak{E} \text{ i } \mathfrak{E} + d\mathfrak{E}, & \alpha \text{ i } \alpha + d\alpha, & \beta \text{ i } \beta + d\beta. \end{cases}$$

Zamiast związku (7) mamy wówczas ¹⁾ następujący:

$$(10) \quad dx^0 dy^0 dz^0 \sqrt{\mathfrak{E}^0} d\mathfrak{E}^0 \mathfrak{F}(\alpha^0, \beta^0) d\alpha^0 d\beta^0 = dx dy dz \sqrt{\mathfrak{E}} d\mathfrak{E} \mathfrak{F}(\alpha, \beta) d\alpha d\beta$$

gdzie kształt funkcji $\mathfrak{F}$ kątów α, β zależy od ich określenia. Z równania (10) widzimy, że podług twierdzenia Liouville'a powyższe przedziały (3) nie mogą być «przedziałami jednakowego prawdopodobieństwa» energii kinetycznej $\mathfrak{E}$. Według tego twierdzenia rozległość przedziału nie jest stała i zależy od $\mathfrak{E}$. A zatem hipoteza, według której przedziały (3) są «przedziałami jednakowego prawdopodobieństwa» energii $\mathfrak{E}$ była błędna i nie mogła nas doprowadzić do prawdziwego rozwiązania zadania. Por. §§ 28, 29, 30.

Widzimy zarazem, dlaczego w Kinetycznej Teorii musimy ustanawiać przedziały prawdopodobieństwa inaczej, aniżeli w poprzedzających naszych rozumowaniach. W najprostszym modelu ciała gazowego cząsteczki są materialnymi punktami, które poruszają się dowolnie w *trójwymiarowej* przestrzeni; skutkiem twierdzenia Liouville'a, przedziały (3) w tem założeniu przestają geometrycznie być jednakowo możliwe. Przedziały (3) byłyby istotnie przedziałami jednakowego prawdopodobieństwa, gdyby punkty materialne, stanowiące obrazy cząsteczek, mogły poruszać się tylko w pewnej płaszczyźnie; albo też, gdyby cząsteczki były płaskimi kołami w tej płaszczyźnie lub walcami prostymi, stale do niej prostopadłymi. Hypotezy, które już przyjęliśmy w Teorii Promieniowania w przedmiocie «przedziałów jednakowego prawdopodobieństwa» energii (por. § 38) mają zatem bardzo specjalny charakter; noszą one cechy, przejęte z zagadnień *dwu-wymiarowych*. Czy możemy uzasadnić to zacieśnienie założeń? W wielu zagadnieniach Optyki posługujemy się najprostszą hipotezą o typie liniowym oscylatorów elementarnych (§ 54), o typie, który wyznaczamy przy pomocy jednej zmiennej q i jednego odpowiedniego momentu p ; wiemy, że ona w wielu zagadnieniach wystarcza. W Teorii Promieniowania moglibyśmy zatem próbować drogi, podobnej do tej, która, w Kinetycznej Teorii Gazów, pozwala budować na

¹⁾ Boltzmann, Wiss. Abhandlungen, Bd. 2. p. 190.

¹⁾ Boltzmann, Wiss. Abhandlungen, Bd. 2. p. 194.

trwałym gruncie Dynamiki. Lecz wszelkiej próbie podobnej staże na przeszkodzie fakt, polegający na tem, że twierdzenie Liouville'a w swej właściwej postaci nie stosuje się widocznie w Teorii Promieniowania; ono w tej nauce może być prawdziwe li tylko w ograniczeniu do pewnych *skończonych dziedzin* płaszczyzny (qp), do dziedzin, które wycinamy z niej stosownie do pewnego warunku (zob. § 54), nie może zaś rozciągać się do dowolnego *nie-skończenie małego elementu* płaszczyzny. Ponieważ tym sposobem jesteśmy pozbawieni podstawy, którą stwarza Dynamika, innej zaś, równie określonej i jasnej, nie znaleziono dotychczas, przeto błąkami się nieco po omacku w dotychczasowej Teorii Promieniowania.

Powiadamy ostatecznie: sposób ustanawiania przedziałów jednakowego prawdopodobieństwa w Teorii Promieniowania jest odmienny niż sposób ustanawiania ich w Teorii Gazów. Jest z dwóch przyczyn odmienny: z jednej przyczyny, której natura jest raczej geometryczna, zewnętrzna; z drugiej głębokiej, ukrytej, fizycznej przyczyny, której źródło pozostaje dla nas dotychczas całkowitą zagadką.

Skoło sposób ustanawiania przedziałów jednakowego prawdopodobieństwa energii jest w Teorii Promieniowania odmienny, przeto i wybór liczb N_i jest w tej Teorii odmienny; zatem i pojęcie liczby $\mathfrak{M}$ w tych dwóch gałęziach Nauki, biorąc rzecz ściśle, nie jest jednakowe. Z tem zastrzeżeniem musimy zatem przyjmować za prawdziwe zdanie, które w twierdzeniu (8) artykułu poprzedzającego dostrzega niezmiernie rozległe, głębokie uogólnienie. Jeżeli to uogólnienie rzeczywiście istnieje, znamy je dotychczas tylko ułamkowo; jednolitość formuły Boltzmanna, jak widzimy, do pewnego stopnia jest tylko pozorna.

§ 51. Ciąg dalszy. Rachunek. Wprowadzając do równania (8) § 49-go określenie (5) § 39-go, otrzymujemy

$$(1) \quad S = k \left\{ \log N! - \sum_{i=0}^{i=p} \log N_i! \right\} + \text{const.},$$

gdzie oczywiście trzeba wstawić N_i według prawa, wyrażającego stan równowagi. Posługując się, jak w § 43-im, formułą Stirlinga i zaliczając do stałej dodatkowej wszystko, co zależy wyłącznie od N , znajdujemy:

$$(2) \quad S = \text{const.} - k \sum_{i=0}^{i=p} N_i \log N_i.$$

Zastosujmy się teraz ¹⁾ do twierdzenia Liouville'a. Jak w § 28-ym napiszmy:

¹⁾ M. Planck, Vorlesungen, pag. 144.

$$(3) \quad d\Omega = dx dy dz du dv dw,$$

zachowując tu, po prawej stronie, oznaczenia artykułu poprzedzającego. Kładźmy, jak w § 30-ym, za gęstość ρ punktów figuracyjnych:

$$(4) \quad \rho = F(u^2 + v^2 + w^2)$$

w przypuszczeniu, że stan trwały został osiągnięty. Innemi słowy podstawiamy

$$(5) \quad \rho d\Omega$$

zamiast N_i w powyższych równaniach (1) i (2). Warunki, ograniczające zmienność N_i , brzmią teraz jak następuje:

$$(6) \quad \iiint \iiint d\Omega \rho = N,$$

$$(7) \quad \frac{1}{2} m \iiint \iiint d\Omega \rho (u^2 + v^2 + w^2) = E,$$

gdzie E jest energią N cząsteczek gazu, m masą każdej cząsteczki. Jako wynik zastosowania zasady Boltzmanna, otrzymamy widocznie, według twierdzenia Liouville'a:

$$(8) \quad S = \text{const.} - k \iiint \iiint d\Omega \rho \log \rho.$$

Poszukując warunków największości entropii, w przypuszczeniu, że warunki (6) i (7) są nieustannie spełnione, znajdujemy

$$(9) \quad \rho = A e^{-h(u^2 + v^2 + w^2)},$$

gdzie A i h są stałe; wzór (9) wyraża znane prawo rozdziału, odkryte przez Maxwella. Wartości A i h obliczamy z łatwością, podstawiając (9) do (6) i do (7):

$$(10) \quad h = \frac{3m}{4} \frac{N}{E}; \quad A = \left(\frac{h}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{N}{V},$$

gdzie V oznacza objętość gazu, zajmowaną przez N jego cząsteczek. Powracając do formuły (8) i obliczając entropię, przekonywamy się, że:

$$(11) \quad S = \text{const.} + k N (\log V + \frac{3}{2} \log E).$$

Tworząc teraz pochodną

$$(12) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$$

i korzystając z równania (8) § 48-go, wyprowadzamy wniosek:

$$(13) \quad \frac{E}{N} = \frac{3}{2} k T;$$

zatem istotnie, jak powinniśmy byli otrzymać, wielkość $\frac{3}{2} k T$ jest średnią kinetyczną energią cząsteczki gazu doskonałego o temperaturze T . Por. § 32.

§ 52. **Teoria Plancka.** Drugie główne twierdzenie. Przyjmujemy teraz równanie (8) § 49-go, czyli twierdzenie Boltzmann'a. Zamiast znaku $\approx$ wstawiamy wartość największą, którą osiąga wielkość, dana przez formułę (5) § 39-go. Ze względu na równania (7) i (8) § 38-go oraz (6) § 43-go otrzymujemy, co następuje:

$$(1) \quad S = k \{ N \log N - N \log N_0 - n \log x \} + \text{const.},$$

gdzie stała dodatkowa nie powinna zależeć od n .

Wzór (1) jest ogólny. Przejdźmy teraz do uważania dwóch przypadków szczególnych, o których mówiliśmy w artykułach 46 i 47. Przypuśćmy po pierwsze, że Q § 46-go jest bardzo małym, znacznie od jedności mniejszym ułamkiem. Z § 47-go wiadomo, że popełnimy bardzo mały błąd, jeżeli położymy w tym razie

$$(2) \quad x = \frac{Q}{1+Q}; \quad N_0 = \frac{N}{1+Q}.$$

Z powyższego równania (1) wyprowadzamy podówczas:

$$(3) \quad S = k \{ (n+N) \log (n+N) - n \log n - N \log N \} + \text{const.}$$

Według (8) § 48-go mamy jednakże, w stanie równowagi:

$$(4) \quad \frac{\partial S}{\partial n} = \frac{e}{T}.$$

Z (3) i (4) wypada natychmiast:

$$(5) \quad Q = \frac{n}{N} = \frac{E}{N e} = \frac{1}{e^{e/kT} - 1},$$

gdzie e jest podstawą logarytmów naturalnych. Z tego równania (5), które nazywamy *drugim głównym równaniem* Teorii, otrzymamy niebawem formułę promieniowania, odkrytą przez Plancka.

Przypominamy obecnie z § 47-go, że, jeżeli Q jest mała, wartość (x) leży pomiędzy ówczesną a oraz Q . Zatem, ażeby uzyskać równanie (5) Plancka, musieliśmy przyjąć za (x) jego dolną granicę. Jeżeli do równania (1) wstawimy zamiast (x) jego górną granicę, t. j. jeżeli założymy

$$(6) \quad x = Q; \quad N_0 = N(1-Q),$$

w takim razie znajdziemy

$$(7) \quad Q e^{-Q} = e^{-e/kT}.$$

Porównajmy ten wynik z równaniem (5) Plancka, które możemy przepisać w następującej postaci

$$(8) \quad Q(1+Q)^{-1} = e^{-e/kT}.$$

Przekonywamy się, że (7) i (8), albo (7) i (5), są to równania w przybliżeniu równoważne, ponieważ otrzymaliśmy je w założeniu, że Q jest bardzo małym ułamkiem.

§ 53. **Plancka formuła promieniowania.** Pierwszem głównym twierdzeniem Teorii Promieniowania nazywaliśmy (w artykułach 16 i 26-ym) rezultat, który wyraża się przez

$$(1) \quad U_n = \frac{n^2}{\pi^2 c^3} \mathcal{E}_n;$$

U_n jest tu gęstością naturalnego zrównoważonego n -promieniowania, $\mathcal{E}_n$ jest średnią energią jednego oscylatora. Jeżeli zgodzimy się na to, że oscylatorami są atomy uważanego ciała materialnego (lub pewne zawarte w nich mechanizmy), jeżeli przeto dawniejszą $\mathcal{E}_n$ poczytamy za identyczną z obecnym stosunkiem E/N , w takim razie, przez porównanie (1) z (5) § 52-go:

$$(2) \quad U_n = \frac{n^2}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{e}{e^{e/kT} - 1}.$$

Na zdolność emisyjną E_n ciała materialnego, stosującą się do zrównoważonego n -promieniowania, otrzymamy następnie (por. § 4):

$$(3) \quad E_n = \frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{e}{e^{e/kT} - 1}.$$

inaczej

$$(4) \quad E_\lambda = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \cdot \frac{e}{e^{e/kT} - 1}.$$

Zawartość e jednostki energii λ -promieniowania musi być zależna od częstości n lub od długości fali λ . Dla poznania tej zależności Planck proponuje dwie drogi. Odwołując się, po pierwsze¹⁾, do *Verschiebungsgesetz* W. Wiena, które przytoczyliśmy w § 14-ym, przekonywamy się łatwo,

¹⁾ Vorlesungen, § 148, p. 153.

że do zgodności z tem prawem formuły poprzedzającej (4) wystarczy założenie następujące:

$$(5) \quad e = \frac{hn}{2\pi} = \frac{hc}{\lambda},$$

gdzie h jest nową stałą, t. zw. zasadniczą stałą Plancka. Zgadząc się na takie założenie (5) i powracając do (4), dochodzimy do związku:

$$(6) \quad E_h = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{ch/\lambda kT} - 1}.$$

W tej formule prawo Plancka znajduje ostateczny swój wyraz.

Wspomnimy tu tymczasem (por. niżej § 61) tylko o jednym wniosku, który z tego prawa wynika. Pisząc dla zwięzłości r zamiast stosunku $ch/\lambda kT$, przekonywamy się na mocy równania (6), że w miejscu, w którym E_h przechodzi przez największość, spełnione jest równanie następujące:

$$(7) \quad r - 5 + 5e^{-r} = 0;$$

skąd wynika $r = 4.965$. W miejscu takiej największości (zob. § 34) mamy więc zawsze: $e/hT = 4.965$. Wstawiając tę wartość do równania (5) albo (8) oraz do (2) § 52-go, otrzymujemy:

$$(8) \quad x = \frac{1}{145}; \quad N_0 = \frac{144}{145} N$$

w miejscach największości. Takie wyniki są ilustracją założeń, które uczyniliśmy w § 46-ym. Przekonywamy się, że, według równań, na których zasadzamy się obecnie, znaczna większość obecnych atomów nie ma rzeczywiście żadnego udziału w energii, w warunkach, w których równowaga promieniotwórczości w miejscu największości dochodzi do skutku.

§ 54. Inna metoda dowodu. Rozważmy teraz inne rozumowanie, przy którego pomocy Planck¹⁾ pragnie uzasadnić założenie (5) poprzedzającego artykułu a zarazem uniknąć powoływania na pomoc twierdzenia obcego, zapożyczonego z Nauki Termodynamiki. Wyobraźmy sobie ponownie prosty oscylator elektryczny, który roztrząsaliśmy w § 21-ym. Zachowując oznaczenia ówczesne, piszemy energię oscylatora w sposób następujący:

$$(1) \quad \mathcal{E} = \frac{1}{2} m (n_0^2 \zeta^2 + \dot{\zeta}^2).$$

¹⁾ Vorlesungen über die Theorie d. Wärmestrahlung, pp. 154—156. Acht Vorlesungen, pp. 88—89.

Jak wiemy z § 28-go i z artykułów następnych, w Mechanice Statystycznej posługujemy się pospolicie, jako zmiennymi niezależnymi, współrzędnymi uogólnionymi q_i oraz odpowiednimi momentami p_i uważanych układów. Stosując się do tej zasady, Planck obiera współrzędną ζ oraz moment η , dany przez

$$(2) \quad \eta = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \dot{\zeta}} = m \dot{\zeta},$$

za zmienne niezależne, wyznaczające stan oscylatora. W tych zmiennych:

$$(3) \quad \mathcal{E} = \frac{1}{2} m n_0^2 \zeta^2 + \frac{\eta^2}{2m}.$$

Uważajmy płaszczyznę (ζ, η) . Krzywa, zadana w tej płaszczyźnie przez warunki

$$(4) \quad \mathcal{E} = \text{const.},$$

jest elipsą; półosi jej wynoszą:

$$(5) \quad a = \frac{1}{n_0} \sqrt{\frac{2\mathcal{E}}{m}}; \quad b = \sqrt{2m\mathcal{E}}.$$

Pole tej elipsy jest

$$(6) \quad \mathcal{S} = \pi a b = \frac{2\pi\mathcal{E}}{n_0}.$$

Mimośród elipsy zależy od m i od n_0 , zależy zatem od natury oscylatora, ale nie zależy od jego energii. Jeżeli temu samemu oscylatorowi będziemy udzielali coraz większych wartości energii, otrzymamy szereg elips podobnych i położonych podobnie.

Przypuśćmy, że oscylator ma zawierać i niepodzielnych jednostek energii. W takim razie, według Plancka, mamy założyć, że pole $\mathcal{S}$ odpowiadającej tej energii elipsy zawiera w sobie i niepodzielnych jednostek czyli elementów płaszczyzny (ζ, η) . Oznaczmy przez h pole niepodzielnego elementu płaszczyzny; mamy

$$(7) \quad \mathcal{S} = i h.$$

Uważajmy dwie sąsiednie elipsy; różnica ich pól czyli pole pasa eliptycznego, który się pomiędzy nimi zawiera, jest

$$(8) \quad \Delta \mathcal{S} = (i+1)h - ih = h.$$

Ale z powyższego równania (6) wnosimy, że różnica $\Delta \mathcal{E}$ wartości energii, które odpowiadają tym elipsom, wynosi

$$(9) \quad \Delta \mathcal{E} = \frac{n_0}{2\pi} \Delta \mathcal{S};$$

zatem, według (8):

$$(10) \quad \Delta \mathcal{E} = \frac{h n_0}{2\pi}.$$

Planck rozcina płaszczyznę $(\zeta\eta)$ na pasy eliptyczne o polach $\Delta \mathcal{S}$ czyli h , jednakowych w całej płaszczyźnie. Kierując się analogią do twierdzenia Liouville'a, uznaje te pasy za przedziały jednakowego prawdopodobieństwa energii (por. § 50). Ponieważ różnice $\Delta \mathcal{E}$ odpowiadają takim przedziałom, przeto Planck utożsamia je z jednostkami e swej Teorii; z równania (10) wnosi zatem, jak już poprzednio otrzymaliśmy [por. (5), § 53], że:

$$(11) \quad e = \frac{h n_0}{2\pi}.$$

Idąc za rozumowaniem, które tu przytoczyliśmy, można łatwo wpaść w pewne błędy i mylnie ocenić osiągnięty rezultat. Kompromis pomiędzy twierdzeniem Liouville'a a założeniem istnienia skończonych jednostek energii jest niemożliwy. Jeżeli oscylatory mogą przybierać tylko takie wartości energii, które są wielokrotnościami pewnej skończonej jednostki, tedy punkty ich figuracyjne nie rozsypują się po całej płaszczyźnie $(\zeta\eta)$, lecz koncentrują się raczej na obwodach pewnych z góry przepisanych elips. A zatem, jeżeli zgodziliśmy się na podstawowe założenie Planck'owskiej teorii, wówczas pola elementów płaszczyzny $(\zeta\eta)$, ani również pola $\Delta \mathcal{S}$ wyżej wspomnianych pasów eliptycznych, nie wyznaczają wcale przedziałów prawdopodobieństwa energii. Jeżeli zgodziliśmy się na to podstawowe założenie, nie możemy operować powierzchnią gęstością punktów figuracyjnych w płaszczyźnie $(\zeta\eta)$, raczej jedynie ich liniową gęstością. Jednym słowem, w Teorii Plancka nie mamy prawa do powoływania się na twierdzenie Liouville'a. Gdybyśmy chcieli zasadzać się na tem twierdzeniu, obierając je za punkt wyjścia, musielibyśmy uznać pola $\Delta \mathcal{S}$ za nieskończenie małe; założenie skończonych jednostek energii byłoby tem samym wirtualnie odrzucone, rachunek zaś doprowadziłby nas łatwo do twierdzenia o ekwipartycji energii i do prawa promieniowania Rayleigha.

Planck nie miał niewątpliwie zamiaru udowodnienia słuszności fundamentalnego swego założenia (11) na zasadzie twierdzenia Liouville'a; pragnął raczej wykazać, że można nadać inną postać temu założeniu, postać, która, choć ograniczona do pewnych skończonych dziedzin płaszczyzny, jest przecie podobna do zwykłej formy twierdzenia Liouville'a. Lecz jeżeli próbujemy pojmować w ten sposób przytoczone rozumowanie, następczą się dalsze trudności. Twierdzenie Liouville'a stosuje się do określonych, za-

wsze tych samych układów, które porównujemy w rozmaitych fazach ich ruchu; nie wiemy bynajmniej, czy stosuje się ono do różnych układów, różniących się swoją budową. Jeżeli częstość n_0 oscylatora zmienia się, całkowity rysunek elips w płaszczyźnie $(\zeta\eta)$ staje się inny. Zmieniając osnowę twierdzenia Liouville'a, jak powiedzieliśmy przed chwilą, musimy zatem uzupełnić je teraz dalszą hipotezą; musimy przypuścić, że, dla owych rozmaitych rysunków, wartość h skończonej jednostki pola płaszczyzny jest jednakowa. Jest to widocznie nowa hipoteza, z dotychczasowego biegu myśli nie wypływająca. Uzasadnienie założenia (11) nie wydaje się zatem rzeczywiście dokonane. Musimy zgodzić się na nie, jak wiemy z § 53-go; ale istotny sens tej tak ważnej hipotezy jest dotychczas zgoła niejasny.

§ 55. Układy obficie zaopatrzone w energię. Twierdzeniom, otrzymanym w § 52-im, przeciwstawiamy teraz wyniki, do których dochodzimy, gdy przypuszczamy (przeciwnie niż w tym artykule), że wartość Q jest *znaczna*, że jest bardzo duża w stosunku do jedności. Z artykułu 47-go wiadomo, że pierwiastek dodatni (x) równania charakterystycznego jest wówczas zawarty pomiędzy (ciasniami w tym razie) granicami a oraz 1. Przyrównyując (x) znowu do jego dolnej granicy, otrzymujemy, jak przódzy:

$$(1) \quad S = k \{ (n + N) \log (n + N) - n \log n - N \log N \} + \text{const.}$$

Lecz, skoro Q jest obecnie ogromna, możemy przybliżenie napisać:

$$(2) \quad \frac{Q}{1+Q} = \frac{n}{n+N} = 1 - \frac{1}{Q} = \varepsilon^{-1/Q}$$

tak iż

$$(3) \quad n \log (n + N) - n \log n = N.$$

Widzimy, że wyrazy, stojące po lewej stronie równania (3), staną się niezależne od n po prawej stronie powyższego równania (1). Pamiętając o tem i włączając do stałej dodatkowej wszystko, co zależy wyłącznie od N , możemy napisać, w przyjętym stopniu przybliżenia:

$$(4) \quad S = k N \log n + \text{const.}$$

Przy pomocy równania (4) § 52-go wyprowadzamy ztąd zaraz:

$$(5) \quad Q = \frac{n}{N} = \frac{kT}{e} \quad \text{albo} \quad \frac{E}{N} = kT.$$

W obecnym przypadku otrzymujemy przeto wynik, który, jak widzieliśmy w § 33-im, wypływa z zastosowania Zasady Ekwipartycji Energii; który prowadzi do formuły Rayleigha. Z obecnego punktu widzenia dochodzimy

zatem do wniosku, że ta Zasada stosuje się tylko do układów, obficie zaopatrzonych w energię; że stosuje się do nich w stopniu przybliżenia, zależnym od stosunku liczby jednostek energii, obecnych w układzie, do liczby atomów materyalnych, które stanowią ten układ. Jak zauważyliśmy już w § 38-ym, za miarę zaopatrzenia możemy poczytywać również stosunek średniej energii jednego atomu do zawartości elementarnej jednostki energii.

Rozważmy pokrótce niektóre fakty z tego stanowiska. Wiemy, że formuła Rayleigha, w temperaturach zwyczajnych, stosuje się, jako pierwsze przybliżenie, do promieniowań o bardzo małej częstotliwości; tak być powinno, skoro jednostka energii w tych warunkach jest stosunkowo bardzo niewielka. Przechodząc do Teorii Gazów, powiadamy: jeżeli ciało gazowe możemy poczytywać za zbiorowisko punktów materyalnych, które, z zastrzeżeniami § 50-go, wyposażamy obficie w kinetyczną energię, wówczas (z owymi zastrzeżeniami) możemy stosować do tego przypadku Zasadę Ekwipartycji Energii. W innych zagadnieniach musimy poczytywać cząsteczki gazu za kompleksy, złożone z cząstek bardziej elementarnych, z chemicznych atomów; w celu rozwiązania tych zadań, musimy obliczać wzajemną energię takich połączonych w cząsteczki atomów. Wiemy z § 35-go, że w podobnych przypadkach Zasada Ekwipartycji Energii okazała się niezgodna z faktami. Czy będziemy mogli wyjaśnić tę sprzeczność, powołując się na okoliczność, że kompleksy atomów, czyli cząsteczki gazów, nie są dostatecznie obficie zaopatrzone w tę wzajemną energię? Jak dotychczas, założenie istnienia skończonych jednostek energii nie doprowadziło Nauki do zbudowania Teorii ciepła właściwego gazów wieloatomowych, nie przewyciężyło zadawnionej trudności, którą Maxwell i Boltzmann próbowali pokonać (§ 35).

Cząsteczki cieczy, naogół, muszą być mniej sowsie zaopatrzone w energię niż cząsteczki gazów; zatem ciecze nie stosują się prawdopodobnie dokładnie do Zasady Ekwipartycji. Wiadomo, że odkryte przez J. D. van der Waalsa prawo Zgodności termodynamicznej (zwane prawem odpowiadających sobie stanów), uogólnienie, które Kamerlingh Onnes połączył¹⁾ z zasadami Dynamiki, nie stanowi całkiem ścisłego twierdzenia fizycznego, że sprawdza się jedynie w pewnym przybliżeniu. Ten fakt moglibyśmy może przypisać: po części wpływowi złożoności cząsteczek, która objawia się również w kalorymetrii gazów wieloatomowych, po części niedoskonałemu stosowaniu się cząsteczek cieczy, nawet jednoatomowych, do Zasady Ekwipartycji Energii.

Największych odstępstw od Zasady Ekwipartycji Energii możemy spo-

¹⁾ Algemeene Theorie der Vloeistoffen, eerste en tweede Stuk, Amsterdam 1881. Archives Néerlandaises, Vol. 30, p. 101, 1896.

dziewać się w termodynamicznym zachowywaniu się *ciał stałych*; taka hipoteza, która z przyjętych założeń nasuwa się sama przez się, stanowi myśl kierowniczą Einsteina w Molekularnej Teorii Budowy Ciał Stałych. Wspominamy tylko dorywczo, w tym miejscu, o owej niezmiennie pociągającej teorii, której pierwsze zarysy rzucił Einstein¹⁾ z nadzwyczajną śmiałością i którą obecnie on sam i liczni inni uczeni usiłują²⁾ dalej rozwinąć.

§ 56. Teorya uogólniona. Założenia. W rozumowaniach poprzednich, poczynając od § 38-go, ograniczaliśmy się do uważania ściśle monochromatycznego promieniowania, na przykład n -promieniowania lub λ -promieniowania. Spróbujmy uogólnić metodę dowodu, wychodząc z założeń, lepiej dostosowanych do warunków rzeczywistego promieniowania. Wybierzmy z widma nieskończenie mały przedział w skali częstotliwości, który rozciąga się, przypuścmy, od

$$(1) \quad n \text{ do } n + dn.$$

Jednostka energii ma zmieniać się w odpowiednich granicach:

$$(2) \quad \text{od } e^{(n)} \text{ do } e^{(n)} + de^{(n)}.$$

Przypuścmy, że, z pomiędzy badanych oscylatorów, pewna liczba, mianowicie

$$(3) \quad dn N_0^{(n)}$$

nie posiada wcale energii; przypuścmy, że

$$(4) \quad dn N_1^{(n)}$$

oscylatorów posiada (każdy) energię, zawartą między

¹⁾ Annalen der Physik Bd. 22, p. 180, 1907.

²⁾ A. Einstein, Annalen der Physik, Bd. 34, p. 170, 1911; ibidem, Bd. 35, p. 679, 1911. O. Sackur, Annalen der Physik Bd. 34, p. 655, 1911. W. Nernst, Sitz. Ber. Kgl. Preuss. Akademie 1910, 1911, 1912; Annalen der Physik, Bd. 36, p. 395, 1911. F. Lindemann, Physikalische Zeitschrift, Jahrg. 11, p. 609, 1910. Berichte d. d. phys. Gesellschaft, Jahrg. 9, p. 1107, 1911; F. Haber, Berichte d. d. phys. Gesellschaft, Jahrg. 9, p. 1117, 1911; Veröffentl. d. Kais. Wilh. Instituts f. ph. Chemie № 1, 1911. H. Kamerlingh Onnes, Communications from the Phys. Laboratory of the University of Leiden, №№ 119 (B), p. 23, 1911; również №№ 120, 122, 124 c., 1911. Akad. v. Wet. te Amsterdam. 25 Febr. 1911, Verslagen, p. 1187. S. Ratnowsky, Annalen der Physik, Bd. 38, p. 637, 1912. Porówn. jeszcze: Lord Kelvin, Baltimore Lectures; Wm. Sutherland, Philos. Magazine, Vol. 20, p. 657, 1910. E. Madelung, Phys. Zeitschrift, Jahrg. 11, p. 898, 1910. M. Brillouin, Société française de Physique, communication faite dans la séance du 2 Février 1912. M. Born u. Th. v. Karman, Phys. Zeitschrift, Jahrg. 13, p. 297, 1912. Zob. Bulletin Int. d. l'Acad. d. Sc. de Cracovie (A) 1912, p. 95.

$$(5) \quad e^{(n)} \text{ a } e^{(n)} + de^{(n)}$$

i t. d. Przez $dn N_i^{(n)}$ wogóle oznaczamy liczbę oscylatorów, z pomiędzy których każdy posiada energię, leżącą w granicach

$$(6) \quad i e^{(n)} \text{ oraz } i (e^{(n)} + de^{(n)}).$$

Sumując wszystkie $N_i^{(n)}$, odpowiadające wszelkim możliwym (całkowitym, dodatnim) wartościom wskaźnika i , poczynając od $i=0$, otrzymamy liczbę, którą nazywamy $N^{(n)}$:

$$(7) \quad N^{(n)} = \sum_i N_i^{(n)}.$$

Podobne znaczenie będziemy nadawali symbolowi sumowania w dalszym biegu rachunku.

Posługując się przyjętą w § 38-ym terminologią, możemy powiedzieć, że założenia poprzednie (3), (4), (5) i t. d. wyznaczają pewien rozdział energii. Liczba $\mathfrak{A}^{(n)}$ rozkładów, które mieszczą się w tym rozdziale, może być obliczona ze wzoru:

$$(8) \quad \mathfrak{A}^{(n)} = \frac{\left(\sum_i dn N_i^{(n)} \right)!}{\prod_i (dn N_i^{(n)})!}.$$

Przez zastosowanie formuły Stirlinga dochodzimy zatem do związku

$$(9) \quad \log \mathfrak{A}^{(n)} = dn \left\{ N^{(n)} \log N^{(n)} - \sum_i N_i^{(n)} \log N_i^{(n)} \right\}.$$

Jeżeli pomnożymy przez siebie wszystkie kolejne wartości, które przybiera $\mathfrak{A}^{(n)}$, gdy n zmienia się od zera do nieskończoności, otrzymamy $\mathfrak{A}$ generalną, która figuruje w twierdzeniu Boltzmann'a [(8), § 49]. Otrzymujemy zatem, jako wartość entropii:

$$(10) \quad S = k \int_0^\infty dn \left(N^{(n)} \log N^{(n)} - \sum_i N_i^{(n)} \log N_i^{(n)} \right) + \text{const.}$$

§ 57. Warunek równowagi. Metodą, objaśnioną w poprzednich artykułach, poddajemy teraz entropię S waryacji; chcemy znaleźć wartości $N_i^{(n)}$, które uczynią S największością w stanie ostatecznym równowagi. Waryację tę ograniczają jednakże pewne warunkowe równania, które muszą być nieustannie spełnione. Mamy po pierwsze

$$(1) \quad \partial N^{(n)} = \sum_i \partial N_i^{(n)} = 0;$$

liczby $N^{(n)}$ nie doznają zmiany skutkiem wirtualnych zmian w rozdziale energii. Z zasady zachowania energii wynika powtórnie

$$(2) \quad \int_0^\infty dn e^{(n)} \sum_i i N_i^{(n)} = E,$$

gdzie E jest stała, oznacza mianowicie ilość energii, zawartą w uważanej masie ciała. Przypuśćmy, że N oraz E , łączna liczba oscylatorów i ogólna ilość energii, są utworzone dla jednostki masy ciała materalnego.

Oznaczmy przez $\mathfrak{A}^{(n)}$ czynnik stały, który, wogóle mówiąc, ma być funkcją argumentu n ; przez $\mathfrak{B}$ oznaczmy inny czynnik stały, niezależny od n . Celem dokonania waryacji, o której była mowa przed chwilą, piszemy:

$$(3) \quad \int_0^\infty dn \sum_i \partial N_i^{(n)} \{ k (\log N^{(n)} - \log N_i^{(n)}) + \mathfrak{A}^{(n)} + i e^{(n)} \mathfrak{B} \} = 0$$

i tym sposobem znajdujemy warunek równowagi; zakładając

$$(4) \quad \mathfrak{A}^{(n)} = k \log A^{(n)}; \quad e^{(n)} \mathfrak{B} = k \log a^{(n)},$$

piszemy ten warunek w następującej postaci:

$$(5) \quad N_i^{(n)} = N^{(n)} A^{(n)} (a^{(n)})^i;$$

zakładamy przytem, skoro i (wogóle mówiąc) może przybierać bardzo znaczne wartości, że $a^{(n)}$ jest zawsze mniejsza od jedności.

§ 58. Wartości stałych. W celu obliczenia $A^{(n)}$ wstawiamy wartość $N_i^{(n)}$, daną przez (5) § 57-go, do równania (7) § 56-go. Otrzymujemy natychmiast

$$(1) \quad A^{(n)} = \frac{1}{\sum_i (a^{(n)})^i} = 1 - a^{(n)}.$$

Posługując się tą samą wartością $N_i^{(n)}$, otrzymujemy z równania (2) artykułu 57-go wypadek następujący:

$$(2) \quad E = \int_0^\infty dn N^{(n)} e^{(n)} A^{(n)} \sum_i i (a^{(n)})^i;$$

skąd, po wykonaniu działań i po podstawieniu (1), wynika:

$$(3) \quad E = \int_0^{\infty} dn N^{(n)} \frac{e^{(n)} a^{(n)}}{1 - a^{(n)}}.$$

Zważmy, że $N^{(n)}$ oraz $e^{(n)}$ mają być funkcjami częstości n ; że $a^{(n)}$ jest również jej funkcją, według wzoru

$$(4) \quad \log a^{(n)} = e^{(n)} B,$$

gdzie $B = \mathfrak{B}/k$ [por. (4) § 57]. Zatem, po wykonaniu całkowania, otrzymalibyśmy z równania (3) pewien związek pomiędzy E a B . Jeżeli wyznaczymy kształt funkcji

$$(5) \quad B = B(T),$$

gdzie T jest temperaturą absolutną, ustanowimy ostatecznie zależność pomiędzy energią E a temperaturą T .

§ 59. **Dokończenie rachunku.** Powróćmy do formuły (10) § 56-go, która podaje wartość entropii uważanego układu. Wprowadzając do tej formuły wartość $N_i^{(n)}$, daną przez równanie (5) § 57-go oraz uwzględniając (1) § 58-go, otrzymujemy:

$$(1) \quad S = -k \int_0^{\infty} dn N^{(n)} \left\{ \log(1 - a^{(n)}) + \frac{a^{(n)} \log a^{(n)}}{1 - a^{(n)}} \right\} + \text{const.}$$

Zastosujmy teraz do obecnego zadania równanie (5) § 48-go. Obliczamy pochodną $\partial E / \partial T$ z równania (3) § 58-go, pochodną $\partial S / \partial T$ z powyższego wzoru (1) na entropię. W tych rachunkach przypuśćmy na chwilę, że możemy poczytywać $N^{(n)}$ za niezależną od temperatury T ; powrócimy niebawem do dyskusji tego przypuszczenia. Otrzymujemy:

$$(2) \quad \int_0^{\infty} dn N^{(n)} \frac{\frac{\partial a^{(n)}}{\partial T}}{(1 - a^{(n)})^2} \{ e^{(n)} + k T \log a^{(n)} \} = 0$$

lub, przy pomocy (4) i (5) artykułu poprzedzającego:

$$(3) \quad \{ 1 + k T \cdot B(T) \} \frac{dB(T)}{dT} \int_0^{\infty} dn N^{(n)} \frac{a^{(n)} (e^{(n)})^2}{(1 - a^{(n)})^2} = 0.$$

Ponieważ całka nie może być równa zero, przeto jedyne rozwiązanie, które odpowiada warunkom zadania, jest następujące:

$$(4) \quad B(T) = -\frac{1}{kT};$$

$$(5) \quad \log a^{(n)} = -\frac{e^{(n)}}{kT}.$$

Wstawiając ten rezultat do równania (5) § 57-go, znajdujemy, wobec (1) § 58-go:

$$(6) \quad N_i^{(n)} = N^{(n)} \{ 1 - e^{-e^{(n)}/kT} \} e^{-e^{(n)}/kT}.$$

Na energię E otrzymujemy z powyższego wzoru (5), wobec (3), § 58:

$$(7) \quad E = \int_0^{\infty} dn N^{(n)} e^{(n)} \frac{e^{-e^{(n)}/kT}}{1 - e^{-e^{(n)}/kT}}.$$

To ostatnie równanie (7) jest bezpośrednim uogólnieniem formuły dawniejszej (5) § 52-go, jest więc uogólnieniem (odpowiadającym obecnym naszym założeniom) drugiego głównego równania Teorii Plancka. Równanie poprzednie (6) jest wyrazem panującego w stanie równowagi prawa rozdziału energii i odgrywa w naszym zagadnieniu rolę analogiczną do roli prawa Maxwella w przypadku Kinetycznej Teorii Gazów.

§ 60. **Uwaga uzupełniająca. Stosunek teorii Plancka i Einsteina.** Oznaczmy przez $\mathfrak{G}^{(n)}$ średnią energię oscylatora w tej ich klasie lub grupie, dla której częstość drgań własnych leży pomiędzy n a $n + dn$. Mamy zatem

$$(1) \quad \mathfrak{G}^{(n)} = \frac{\sum_i e^{(n)} N_i^{(n)}}{\sum_i N_i^{(n)}}.$$

Całkowitą energię E jednostki masy ciała piszemy obecnie w postaci

$$(2) \quad E = \int_0^{\infty} dn N^{(n)} \mathfrak{G}^{(n)},$$

gdzie, według (3) § 58-go,

$$(3) \quad \mathfrak{G}^{(n)} = \frac{e^{(n)} a^{(n)}}{1 - a^{(n)}}.$$

Wyobraźmy sobie zamkniętą dziedzinę Ω , której ściany, doskonale odbijające i nieruchome, utrzymujemy w temperaturze T , wszędzie jednakowej i z czasem niezmiennej. Przypuśćmy, że w tej dziedzinie zawiera się doskonale zrównoważone, czarne promieniowanie; załóżmy, że ustanowiła się już równowaga pomiędzy tem promieniowaniem a energią oscylatorów, które mają być obecne w dziedzinie Ω . Jeżeli $U^{(n)}$ jest gęstością promieniowania, przebiegającego przez próżnię we wszystkich kierunkach, wiemy wówczas (z artykułów: 16, 18, 26, 53-go), jaki jest związek, zachodzący pomiędzy $U^{(n)}$ a $\mathcal{E}^{(n)}$. Dlatego też wyłącznym naszym dążeniem, w całym niniejszym Rozdziale, było wyliczenie średniej $\mathcal{E}^{(n)}$, jako funkcji, zależnej od n i od T . Rozwiązanie tego zadania wykażca Teorię. Nie mieliśmy nigdzie potrzeby poszukiwania wartości iloczynu $N^{(n)}\mathcal{E}^{(n)}$; nie spotykaliśmy się wcale z taką wielkością.

Dostrzegamy obecnie, jak dalece fikcyjnem, jak w istocie tylko pomocniczem narzędziem posługiwaliśmy się w naszym rozumowaniu, mówiąc o wibratorach i oscylatorach, albo o atomach materii, mieszczących w sobie energię. Średnia energia n -grupy, albo $\mathcal{E}^{(n)}$, tych wibratorów jest nam potrzebna; dlatego mówimy, że ona jest oznaczona w oznaczonych warunkach. Ale całkowita energia n -grupy, inaczej $N^{(n)}\mathcal{E}^{(n)}$, nie wchodzi do rozumowania; pozostawiliśmy ją zatem niewyznaczoną i niewyznaczalną, podobnie jak liczbę $N^{(n)}$ oscylatorów w tej grupie. Liczba $N^{(n)}$ w teorii Plancka jest zupełnie dowolna. Skoro tak jest, przeto byłoby rzeczą próżną zastanawiać się nad tem, czy ta liczba zależy od temperatury (§ 59). W teorii Plancka wybieramy ją, jak nam w rozumowaniu dogodnie.

Według fundamentalnej hipotezy Einsteina, ciała materialne są zbudowane z oscylatorów molekularnych Planck'owskich, których energia stanowi to, co nazywamy ciepłem. Jeżeli przyjmiemy ten punkt widzenia, musimy skierować całą uwagę na zagadnienie, którego unikaliśmy i którego mogliśmy unikać w Teorii idealnego, czystego promieniowania. W hipotezie Einsteina jedno z najpierwszych, a może najpierwsze następcza się następujące pytanie: czy istnieje prawo, lub czy istnieją prawa, według których molekularne oscylatory rozdzielają się na różne $\mathcal{S}$ - lub n -grupy, ustanowione według wartości okresu albo częstości ich drgania własnego? Z każdego niemal równania artykułów poprzednich, poczynając od § 56-go, wynika potrzeba poznania postaci takiego prawa, jeżeli ono istnieje. Jakkolwiek niektóre z pomiędzy przytoczonych w § 55-ym poszukiwań zwracają się już widocznie ku temu celowi, jesteśmy może jeszcze dalecy od uzyskania jasnej odpowiedzi na pytanie, wskazane tu przelotnie i na pokrewne pytania.

§ 61. Potwierdzenie doświadczalne formuły Plancka. Dobiegamy tu kresu, w zarysie, który założyliśmy sobie. Pragniemy uzupełnić go jeszcze krótkimi niektórymi wzmiankami.

Badania doświadczalne nad formułą promieniowania czarnego rozpoczynają się, w roku 1895-ym, od przytoczonej w § 10-ym, pamiętnej pracy Wien a i Lummera. Dalsze poszukiwania: Lummera i Pringsheima¹⁾, Paschena²⁾, Wannera³⁾ były kierowane przeważnie przez zamiar sprawdzenia formuły promieniowania, którą podał był (z bardzo słabem zresztą uzasadnieniem) W. Wien⁴⁾ w roku 1896-ym; formuły, w którą formuła Plancka przechodzi, gdy wartość λT jest nadzwyczaj nieznaczna w porównaniu do wartości stałej ch/k . Skoro formuła Plancka pojawiła się na arenie, uwaga eksperymentatorów zwróciła się na nią. Z badań Rubensa i Kurlbauma⁵⁾, Paschena⁶⁾, Wannera⁶⁾, Lummera i Pringsheima⁷⁾ oraz z dokonanego w nowszych czasach przez Baischa⁸⁾ szeregu pomiarów zdaje się wynikać, że formuła promieniowania, odkryta przez Plancka, zgadza się z doświadczeniem dobrze, w zakresie temperatur szerokim; lecz i w tym względzie dalecy jeszcze jesteśmy od posiadania wiadomości zupełnych i zgoła niewątpliwych.

§ 62. O niektórych modyfikacjach teorii. W kilku pracach, ogłoszonych w ciągu ubiegłego i bieżącego roku⁹⁾, Planck przekształca założenia swej dotychczasowej teorii. Obadwa główne równania, na których ona zasadza się, ulegają zmianie; zarówno pierwsze [(1), § 53] jak drugie równanie [(5), § 52] przybiera inną postać, zostaje poddane pewnemu uzupełnieniu. Jednakże dokonane w tych zasadniczych równaniach poprawki równoważą się, tak iż ostateczne prawo promieniowania, formuła (6) § 53-go, zachowuje moc nienaruszoną. Gdy tym sposobem analityczny szkielet teorii doznaje tylko drobnego przeobrażenia, postać zewnętrzna teorii, szata konkretna, w którą mechanizm formuł jest odziany, staje się zupełnie odmienna. Nowe, jeszcze nieco ogólnikowe pojęcia o naturze zjawisk absorbcyi i emisyi pojawiają się w tej modyfikacji Plancka teorii.

¹⁾ Verh. d. d. physik. Gesellschaft, Bd. 1. p. 23, 1899; Bd. 2, p. 163, 1900.

²⁾ Annalen der Physik, Bd. 4, p. 277, 1901.

³⁾ Annalen der Physik, Bd. 2, p. 141, 1900.

⁴⁾ Annalen der Physik, Bd. 58, p. 662, 1896.

⁵⁾ Annalen der Physik, Bd. 4, p. 649, 1901.

⁶⁾ Zobacz prace przed chwilą powołane.

⁷⁾ Oprócz prac powołanych zob. jeszcze: Verh. d. d. physik. Gesellschaft, Bd. 3, p. 36, 1901, oraz Annalen der Physik, Bd. 6, p. 192, 1901. W ostatniej pracy można znaleźć szczegółową dyskusję oraz dalsze wskazówki bibliograficzne.

⁸⁾ Annalen der Physik, Bd. 35, p. 543, 1911.

⁹⁾ Podaliśmy je w spisie powyższego artykułu 15-go.

Nie będziemy próbowali streszczać tych, ani innych pokrewnych poszukiwań społecznych. Ograniczymy się do powyższego elementarnego zarysu pierwszych podstaw Nauki o Promieniowaniu. Z biegiem lat, praca zbiorowa pokolenia wydobędzie z usiłowań dzisiejszych, co w nich jest owocne i twórcze; uzbrojona w nowe narzędzie, będzie sobie dalej torowała drogę przez nasze niepojmowanie Natury.

TADEUSZ GODLEWSKI.

O promieniotwórczych własnościach aktynu.

Sur les propriétés radioactives de l'actinium.

Metody chemiczne otrzymywania preparatów aktynu.

Znana jest dobrze metoda, którą posługiwali się państwo Curie celem wydzielenia radu z pechblendy. Po uwolnieniu smołowca przy pomocy węglanu sodowego i kwasu siarkowego od uranu, przeprowadzano nierozpuszczalne siarczany przez gotowanie ze stężonym roztworem sody w węglany, a następnie w znacznej części przy pomocy kwasu solnego w chlorki. Z nierozpuszczonego osadu można było otrzymać rad przez dalsze czyszczenie. Gdy do zakwaszonego roztworu chlorków dodano siarkowodoru, strącał się polon z bizmutem, ale pewna część ciał pozostawała jeszcze w filtracie. W roku 1899 uczony francuski Debierne,^{*)} kierowany myślą, czy nie możnaby wydzielić jeszcze nowej promieniotwórczej substancji, zajął się zbadaniem tych właśnie ciał, które z zakwaszonego roztworu powyższych chlorków nie siarkowodorem, ale amoniakiem strącić się dają.

Analizy wykazały, że przeważna część produktów strąconych amoniakiem składała się z wodorotlenków żelaza i glinu, obok tego jednak znajdowały się jeszcze, choć w ilościach mniejszych pierwiastki: Zn, Mn, Cr, Va, Ur, Ti, Ni, Ta, a z ziem rzadkich La, Di, Ce i ziemie ytrowe. Bardzo słaba początkowo promieniotwórczość preparatu koncentrowała się przez zastosowanie odpowiednich metod coraz więcej, i to tak dalece, że ostatecznie można

*) Odnośniki liczbowe wskazują numery prac, zestawionych chronologicznie w spisie umieszczonym na końcu.