

SUR LA THÉORIE DES ÉLÉMENTS D'ÉNERGIE

PAR

H. A. LORENTZ.

1. L'idée que des particules qui peuvent vibrer avec une fréquence déterminée ne peuvent absorber ou céder de l'énergie que par quantités finies, de grandeur déterminée, proportionnelle à la fréquence, a été prise par PLANCK comme point de départ de sa théorie du rayonnement et appliquée dans la suite avec succès par EINSTEIN à la théorie de la chaleur spécifique des solides. Les résultats obtenus dans ces dernières recherches ont été confirmés d'une façon remarquable par les observations à basse température; et on a constaté à ce propos des faits qui sont absolument en désaccord avec les anciennes conceptions des théories moléculaires et dont on n'a rendu compte jusqu'ici que par l'hypothèse des éléments d'énergie (ou quanta). A -200° C. la chaleur spécifique du diamant est pratiquement nulle. Si à cette température le diamant est en contact avec du gaz hélium, on doit donc se figurer que, tandis que les atomes de ce gaz sont animés de la vitesse qui correspond à cette température, ce qui est à peu près la moitié de la vitesse à 0° , les atomes du diamant sont presque en repos, ou du moins que si par élévation de température d'une dizaine de degrés p. ex. le mouvement des particules d'hélium est accéléré, l'énergie cinétique des particules de la substance solide ne change pas pour ainsi dire.

Il est presque hors de doute que cela tient à ce que les particules des substances solides sont liées à des positions d'équilibre, que ce sont des „vibrateurs”, et si l'on suppose que l'action réciproque entre le gaz et le solide ne consiste pas en un rayonnement réciproque, mais est de „mécanique”, consiste p. ex. en chocs entre les particules, on se trouve en présence d'un cas où des vibrateurs ne sont pas mis en mouvement par les impulsions des atomes qui viennent les choquer, ou du moins le sont

dans une mesure beaucoup moins forte que ne le voudraient les règles ordinaires de la mécanique. Or, de cela l'hypothèse des éléments d'énergie rend compte jusqu'à un certain point.

Je dis „jusqu'à un certain point”, car c'est précisément parce que les lois de la mécanique ne sont plus valables que l'on a dû recourir à des considérations de probabilité qui, quelque acceptables qu'on les puisse trouver peut-être, laissent entièrement inexpliqué le mécanisme intime des phénomènes. On ne pourra se déclarer entièrement satisfait que quand on sera parvenu à déduire l'équilibre entre le corps solide et le gaz d'hypothèses relatives à leur action mutuelle tout aussi nettement formulées, que celles que l'on fait dans les anciennes théories moléculaires. Or, on est encore bien loin de là, mais on peut néanmoins essayer de préciser la condition à laquelle l'action entre les vibreurs et les atomes doit satisfaire, pour que la formule d'EINSTEIN soit applicable.

2. J'admettrai que l'action mutuelle entre les vibreurs et les molécules du gaz consiste en des „chocs”, c'est-à-dire qu'un atome et un vibreur, dès qu'ils se sont approchés à très petite distance l'un de l'autre, modifient réciproquement leur état de mouvement; cette action cesse d'ailleurs au bout d'un temps très court, le „choc” étant alors terminé.

Aussi longtemps qu'un vibreur ne subit pas l'impulsion d'un atome, les vibrations s'effectuent suivant les règles ordinaires de la mécanique, et ces règles sont également applicables à des systèmes d'atomes, considérés isolément.

Je supposerai d'abord que chaque vibreur n'a qu'une seule fréquence, de sorte qu'il n'est question que d'une seule grandeur des éléments d'énergie, que je représenterai par a . Si l'on admet que dans un choc l'énergie d'un vibreur ne peut changer que d'une quantité égale à a ou à un multiple de cette grandeur, et que l'on se figure que primitivement les vibreurs étaient en repos, et qu'ils n'ont donc été mis en vibration que par les chocs, l'énergie d'un vibreur, supposée nulle à l'état de repos, ne peut avoir qu'une des valeurs $0, a, 2a, 3a$ etc.

Mais à un point de vue mathématique il est préférable d'examiner d'abord le cas où primitivement l'énergie d'un vibreur est comprise entre les limites fixées ε_0 et $\varepsilon_0 + d\varepsilon$, où $d\varepsilon$ est infiniment petit et ε_0 est compris entre 0 et a . Sous l'influence des chocs l'énergie ne peut alors prendre que des valeurs comprises dans un des intervalles

$$(\varepsilon_0, \varepsilon_0 + d\varepsilon), (\varepsilon_1, \varepsilon_1 + d\varepsilon), (\varepsilon_2, \varepsilon_2 + d\varepsilon), \text{ etc.} \quad (1)$$

où

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 + a, \varepsilon_2 = \varepsilon_0 + 2a, \varepsilon_3 = \varepsilon_0 + 3a, \text{ etc.}$$

Pour abrégier nous dirons que dans ces divers cas le vibreur possède, (en sus de la quantité primitive) 0, 1, 2, 3 etc. éléments d'énergie.

Nous passerons au cas réel en faisant tendre d'abord $d\varepsilon$ et puis ε_0 vers 0.

Nous supposerons que tous les vibrateurs sont égaux entr'eux et nous admettrons d'abord qu'ils sont „linéaires”. La position de chacun d'eux est alors déterminé par une seule coordonnée ξ , indiquant l'écart à partir de la position d'équilibre. Soit $\frac{1}{2} f \xi^2$ l'énergie potentielle et $\frac{1}{2} m \dot{\xi}^2$ l'énergie cinétique; la quantité de mouvement est alors

$$\eta = m \dot{\xi}$$

et l'énergie totale

$$\varepsilon = \frac{1}{2} f \xi^2 + \frac{1}{2m} \eta^2. \quad (2)$$

Nous pouvons maintenant déterminer l'état d'un vibreur par les variables ξ et η , et sur une figure construite avec ces coordonnées rectangulaires l'état du vibreur peut être indiqué par un point, où le vibreur est „situé”, comme nous dirons. Le vibreur parcourt l'ellipse représentée par l'équation (2), où ε a une valeur constante, et tous les vibrateurs dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ sont situés dans un anneau elliptique R , dont un des contours est donné par l'équation (2), et l'autre par

$$\varepsilon + d\varepsilon = \frac{1}{2} f \xi^2 + \frac{1}{2m} \eta^2. \quad (3)$$

La surface de cet anneau est

$$2\pi \sqrt{\frac{m}{f}} d\varepsilon.$$

D'après ce qui vient d'être dit plus haut, les vibrateurs sont donc situés dans les anneaux R_0, R_1, R_2 etc., qui correspondent aux intervalles (1) et ont tous la même surface.

3. Aux raisonnements conduisant à la formule d'EINSTEIN on peut donner diverses formes. Nous nous servirons ici de la considération

d'un ensemble canonique de systèmes, en adaptant la définition d'un pareil ensemble à l'hypothèse que nous venons d'introduire.

Supposons que le système contienne n atomes gazeux et ν vibreurs, et que l'état de ce système soit déterminé par les $3n$ coordonnées q et les moments correspondants p des atomes, ainsi que par les ν coordonnées ξ et les ν moments η des vibreurs. Nous pouvons dire alors que le système „se trouve” en un point de l'espace des phases à $(6n + 2\nu)$ dimensions (q, p, ξ, η) ; mais dans cet espace on ne doit considérer que la partie S , déterminée par les conditions que le système occupe un volume donné et que chaque vibreur doit être situé dans un des anneaux R_0, R_1, R_2 , etc.

Soit e l'énergie du système. Par ensemble canonique de module Θ nous entendons un ensemble pour lequel le nombre de systèmes contenu dans un élément dS de l'espace des phases est donné par

$$C e^{-\frac{e}{\Theta}} dS, \quad (4)$$

C étant une constante.

L'énergie moyenne d'un atome dans cet ensemble est $\frac{3}{2} \Theta$. Pour ce qui est des vibreurs, comme les anneaux R_0, R_1, R_2 etc. ont tous même surface, on reconnaît aisément que si l'on passe à la limite $\varepsilon_0 = 0$, les nombres des systèmes où un vibreur déterminé a les énergies $0, a, 2a, 3a$ etc. sont entr'eux comme les nombres

$$1, e^{-\frac{a}{\Theta}}, e^{-\frac{2a}{\Theta}}, e^{-\frac{3a}{\Theta}}, \dots$$

Il s'ensuit que l'énergie moyenne d'un vibreur dans les divers systèmes de l'ensemble est

$$a \cdot \frac{e^{-\frac{a}{\Theta}} + 2e^{-\frac{2a}{\Theta}} + 3e^{-\frac{3a}{\Theta}} + \dots}{1 + e^{-\frac{a}{\Theta}} + e^{-\frac{2a}{\Theta}} + e^{-\frac{3a}{\Theta}} + \dots} = \frac{a}{e^{\frac{a}{\Theta}} - 1}. \quad (5)$$

Partant de là, on arrive à la formule d'EINSTEIN en supposant que dans un système réellement existant, composé d'un très grand nombre

d'atomes et de vibreurs, la moyenne des valeurs des énergies des divers atomes, ou des divers vibreurs, est égale à l'énergie moyenne qu'un atome déterminé, ou un vibreur déterminé, possède dans l'ensemble canonique.

À propos de l'ensemble canonique „modifié” que nous venons de définir, nous pourrions traiter des problèmes du même genre que pour les ensembles canoniques ordinaires. C'est ainsi p. ex. qu'on peut démontrer que, si n et ν sont très grands, dans la grande majorité des systèmes de l'ensemble l'énergie \mathbf{e} ne diffère pas notablement de l'énergie moyenne

$$\bar{\mathbf{e}} = \frac{3}{2} n \Theta + \frac{\nu a}{e^{\Theta} - 1}.$$

On peut indiquer d'ailleurs la façon dont, dans un système réel, l'énergie se répartit entre les divers vibreurs, un problème analogue à la déduction de la loi de MAXWELL pour les atomes gazeux.

Mais nous ne nous occuperons pas de pareilles questions et nous nous bornerons à demander jusqu'à quel point on peut faire usage, de la façon indiquée ici, de l'ensemble canonique pour apprendre quelque chose au sujet de l'état d'un système réel. Pour cela il est dans tous les cas nécessaire que l'ensemble soit stationnaire à un point de vue statistique, et nous allons examiner ce qu'il faut pour cela.

4. Si nous admettons que les mouvements des atomes gazeux, aussi longtemps qu'ils ne choquent pas contre un vibreur, satisfont aux équations d'HAMILTON, et qu'il en est de même des vibrations des vibreurs, aussi longtemps que ceux-ci ne sont pas frappés par un atome, il est clair que par ces mouvements et vibrations mêmes la distribution des divers états dans l'ensemble n'est pas modifiée; en effet, pour ce qui est des atomes, l'ensemble considéré est un ensemble canonique ordinaire et, pour ce qui regarde les vibreurs, un complexe de systèmes microcanoniques, répondant aux anneaux R_0, R_1, R_2 etc. La question est donc uniquement de savoir, si le système supposé est stationnaire aussi au point de vue des chocs.

Le point P , qui dans l'étendue des phases représente un système, parcourt une ligne L par suite du mouvement de ce système, et chaque fois qu'il se produit un choc entre un atome et un vibreur ce point

saute brusquement de la situation B , qu'il avait atteinte, à une autre situation plus ou moins écartée; en même temps le point (ξ, η) (§ 2), qui indique l'état d'un des vibrateurs, passe d'un des anneaux R à un autre ¹⁾. C'est ainsi que dans l'étendue des phases nous pouvons distinguer un grand nombre de „lignes de mouvement” L , commençant chacune à un saut et aboutissant à un autre. Si nous fixons l'attention sur un atome déterminé A et un vibrateur déterminé V , nous pouvons considérer, parmi toutes les lignes de mouvement, celles qui finissent par un choc entre A et V . Ces lignes doivent occuper une portion finie S de l'étendue de phases; en effet, à un moment donné cette partie doit contenir tous les systèmes pour lesquels le premier choc qui se produira aura lieu entre A et V , et le nombre de ces systèmes doit être une partie finie, bien que très petite, du nombre total des systèmes de l'ensemble. Remarquons d'ailleurs que dans les systèmes qui à l'instant considéré sont situés sur *la même* ligne de mouvement, le premier choc (A, V) se fera exactement de la même façon. Par contre, dans deux systèmes situés sur les lignes de mouvement L et L' (du groupe susnommé), qui se trouvent l'une à côté de l'autre et à une certaine distance l'une de l'autre, le choc (A, V) ne se produira *pas* dans les mêmes conditions. Nous devons admettre toutefois que, malgré cette différence, le changement d'énergie du vibrateur est un multiple de a , et évidemment le même multiple si L et L' sont suffisamment rapprochés. Il y a là une opposition aux règles de la mécanique ordinaire; celle-ci, en effet, ferait attendre qu'un changement dans les conditions du choc entraînaît une modification de l'énergie gagnée ou perdue par le vibrateur.

Soit dS un élément de l'espace S susmentionné, et fixons l'attention

¹⁾ Pour faciliter les idées nous faisons abstraction des sauts brusques qui résulteraient des chocs entre molécules gazeuses; nous pouvons nous figurer que les atomes agissent les uns sur les autres à petite distance, et qu'à ce point de vue donc les lignes de mouvement sont continues. Il n'est d'ailleurs pas nécessaire que les sauts qui sont produits par des chocs d'un atome et d'un vibrateur, soient absolument „brusques.” Nous pouvons leur attribuer une certaine durée, pourvu que cette durée soit petite en comparaison de la durée τ , dont nous parlerons tantôt. Dans ce cas une petite partie de la ligne du mouvement est comprise entre les points B et C , mais nous ne pouvons rien dire de cette partie, aussi longtemps que nous ne faisons pas d'hypothèses particulières au sujet du mécanisme d'un choc.

Pour simplifier nous supposons que jamais deux chocs ne se produisent à la fois.

sur les systèmes qui à l'instant t sont situés dans cet élément et dont le nombre est donné par (4). Après un laps de temps qui pourra varier un peu de l'un à l'autre système, tous ces systèmes subiront un choc (A, V) et nous pouvons choisir un temps τ tel, qu'au bout de ce temps il se sera produit dans tous ces systèmes le choc (A, V) , mais pas encore un autre. A l'instant $t + \tau$ les systèmes en question seront venus se placer dans un élément dS' de l'espace des phases, où à l'instant t se trouvaient, en vertu de (4),

$$C e^{-\frac{\mathbf{e}'}{\Theta}} dS' \quad (6)$$

systèmes. Comme ces systèmes ont quitté l'élément dS à l'instant τ et que, comme on le reconnaît facilement, aucun autre système que ceux que nous venons de nommer n'est venu en dS' , il est clair que le nombre des systèmes présents dans dS' aux instants t et $t + \tau$ ne peut être le même que si les expressions (4) et (6) sont égales entr'elles. Comme $\mathbf{e} = \mathbf{e}'$, nous avons donc la condition

$$dS = dS'. \quad (7)$$

Quelles que soient donc les actions particulières qui se produisent aux moments des chocs, les changements produits dans les coordonnées et moments doivent être tels, que le théorème de LIOUVILLE soit satisfait.

Or, il n'est pas difficile de reconnaître que cette condition est suffisante pour assurer l'état stationnaire de l'ensemble canonique. La question revient à ceci, que l'égalité (7) est maintenant toujours vérifiée, aussi bien lorsque le passage de dS à dS' se fait par chocs que lorsqu'il résulte des mouvements des atomes et vibrateurs satisfaisant aux équations d'HAMILTON. Ceci suffit à conclure à l'égalité du nombre de systèmes qui quittent un élément de l'étendue des phases et du nombre de systèmes qui y entrent.

5. Ce qui précède est susceptible de quelque extension. Si nous avons affaire à des vibrateurs ayant des fréquences différentes, pour lesquels l'élément d'énergie n'est donc pas le même, l'expression (4) peut encore servir à représenter un ensemble canonique; seulement les anneaux elliptiques R_0, R_1, R_2 , etc. ne sont plus les mêmes pour les divers vibrateurs. Néanmoins, l'expression (5) s'applique encore à chaque espèce de vibrateurs, a étant l'élément d'énergie pour chaque espèce.

Supposons maintenant qu'il n'y ait qu'une seule espèce de vibrateurs, mais que chacun d'eux puisse exécuter s vibrations principales, orthogonales entr'elles, avec les fréquences $n_1, n_2, n_3, \dots, n_s$. L'énergie d'un tel vibreur est égale à la somme des valeurs des énergie spropres aux vibrations principales, et il est naturel de supposer que lors d'un choc du vibreur avec un atome chacune de ces énergies partielles ne peut varier que d'un ou plusieurs éléments d'énergie, d'une grandeur a_1, a_2, \dots, a_s correspondant à n_1, n_1, \dots, n_s . Tout se passe donc comme si l'on avait s vibrateurs linéaires distincts; et l'on trouve enfin comme énergie moyenne du vibreur à fréquences n_1, n_2, \dots, n_s :

$$\sum_{\sigma=1}^{\sigma=s} \frac{a_{\sigma}}{\frac{a_{\sigma}}{e^{\Theta} - 1}}.$$

Ainsi par exemple pour une particule pouvant vibrer dans trois directions perpendiculaires entr'elles, avec les fréquences n_1, n_2, n_3 , l'énergie moyenne serait représentée par une grandeur à trois termes. Si finalement on fait $n_1 = n_2 = n_3$, de sorte que les trois éléments d'énergie prennent la même valeur a , on trouve pour l'énergie moyenne d'un vibreur la formule admise par EINSTEIN :

$$\bar{\varepsilon}_v = \frac{3a}{\frac{a}{e^{\Theta} - 1}}, \quad (8)$$

et pour l'énergie atomique (énergie d'un atome-gramme), chaque atome du corps solide étant un vibreur,

$$\frac{3aN}{\frac{a}{e^{kT} - 1}}. \quad (9)$$

Dans cette expression N est le nombre de molécules par molécule-gramme, et $\frac{3}{2} kT$ est l'énergie cinétique moyenne d'une molécule gazeuse à la température T . En différentiant (9) par rapport à T on trouve la chaleur spécifique

$$c = 3R \left(\frac{a}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{a}{kT}}}{\left(e^{\frac{a}{kT}} - 1 \right)^2}, \quad (10)$$

où R est la constante des gaz.

Aux températures élevées cela devient $3R$, ce qui est d'accord avec la loi de DULONG et PETIT.

6. La façon dont le facteur 3 a été introduit dans la formule (8) n'est pas à l'abri de toute objection.

En effet, on ne doit pas perdre de vue qu'une particule qui peut vibrer avec une fréquence déterminée dans trois directions l_1, l_2, l_3 , perpendiculaires entr'elles, peut effectuer une vibration de même fréquence dans toute autre direction, de sorte qu'on ne peut pas du tout distinguer trois directions principales *déterminées*. Au lieu des directions l_1, l_2, l_3 on pourrait en considérer trois autres l'_1, l'_2, l'_3 , rectangulaires entre elles. Or, on peut partager l'énergie d'une vibration en parties correspondant aux composantes du mouvement suivant l_1, l_2, l_3 , mais tout aussi bien en énergies propres aux composantes suivant l'_1, l'_2, l'_3 . Et il n'y a pas de raison pour laquelle les premières parties seulement de l'énergie soient composées d'éléments entiers; on peut, avec autant de raison, exiger la même chose des autres. Mais il est facile de voir qu'il y a là une contradiction. Car si p. ex. un vibreur ne vibre que suivant l'_1 avec un seul élément d'énergie, les composantes suivant l_1, l_2, l_3 auront chacune moins d'un élément.

On échappe toutefois à cette difficulté en posant simplement la condition que l'énergie *entière* du vibreur ne peut varier par les chocs que d'une quantité a , ou d'un multiple de cette quantité. Partant de là on peut, moyennant quelques modifications, répéter pour un vibreur à trois degrés de liberté ce qui a été dit d'un vibreur linéaire. On peut même traiter presque aussi simplement le cas où un vibreur peut exécuter non pas trois, mais un nombre quelconque s de vibrations principales orthogonales entr'elles, toutes de même fréquence.

Nous pouvons introduire pour chaque vibreur s coordonnées $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$ et s moments $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_s$; de sorte que l'énergie est représentée par

$$\varepsilon = \frac{1}{2} f (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \dots + \xi_s^2) + \frac{1}{2m} (\eta_1^2 + \eta_2^2 + \dots + \eta_s^2).$$

Tout comme dans le cas précédent l'état d'un vibreur était représenté dans un plan ξ, η , il peut l'être maintenant dans un espace à $2s$ dimensions (ξ_1, \dots, η_s). Au lieu de l'anneau elliptique ($\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$) nous aurons maintenant une „couche ellipsoïdale” dans cet espace, et les anneaux R_0, R_1, R_2, \dots seront remplacés par des couches ellipsoïdales déterminées, que nous représenterons par les mêmes lettres. Nous devons surtout remarquer que le volume de la couche ellipsoïdale ($\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$) est proportionnel à $\varepsilon^{s-1} d\varepsilon$, de sorte que, si nous passons à la limite $\varepsilon_0 = 0$, les volumes de R_0, R_1, R_2, R_3 sont entr'eux comme

$$0, 1^{s-1}, 2^{s-1}, 3^{s-1}, \dots$$

L'état d'un système composé de n atomes et ν vibrateurs peut maintenant être représenté dans un espace de phases à $(6n + 2\nu s)$ dimensions; mais de cet espace nous n'avons à considérer que la partie S , où il est satisfait aux conditions que chaque vibreur doit être situé dans une des couches R_0, R_1, R_2, \dots . Un ensemble canonique est de nouveau défini par (4) et, si l'on songe à ce que nous avons dit tantôt du volume des couches R_0, R_1, R_2, \dots , on trouve que les nombres des systèmes de l'ensemble, où un vibreur déterminé possède 0, 1, 2, etc. éléments d'énergie, sont entr'eux comme

$$0, 1^{s-1} e^{-\frac{a}{\Theta}}, 2^{s-1} e^{-\frac{2a}{\Theta}}, \text{etc.} \dots$$

Il suit de là que l'énergie moyenne que possède un vibreur déterminé dans les systèmes de l'ensemble est

$$\bar{\varepsilon}_v = a \cdot \frac{1^s e^{-\frac{a}{\Theta}} + 2^s e^{-\frac{2a}{\Theta}} + 3^s e^{-\frac{3a}{\Theta}} + \dots}{1^{s-1} e^{-\frac{a}{\Theta}} + 2^{s-1} e^{-\frac{2a}{\Theta}} + 3^{s-1} e^{-\frac{3a}{\Theta}} + \dots} \quad (11)$$

et cette valeur peut être considérée aussi comme celle de l'énergie moyenne d'un vibreur dans un système réel.

L'énergie interne d'un atome-gramme est donc $N\bar{\varepsilon}_v$, ce qui devient, pour $s = 3$ ¹⁾,

¹⁾ Ce cas a également été traité par EINSTEIN.

$$Na \frac{\frac{2a}{e^{kT}} + 4 \frac{a}{e^{kT}} + 1}{\frac{2a}{e^{kT}} - 1}. \quad (12)$$

L'expression (11) se distingue de (8) en ceci, que pour $\Theta = 0$ et $T = 0$ elle prend la valeur a . Même dans le cas $s = 3$, contrairement à ce que nous avons trouvé pour le vibrateur linéaire, il resterait au zéro absolu une certaine énergie, qui pour chaque vibrateur serait d'un élément en moyenne.

Quant à la chaleur spécifique, en différentiant (12) par rapport à T nous trouvons qu'elle est égale à

$$c = 4 R \left(\frac{a}{kT} \right)^2 \frac{\frac{a}{kT} \left(\frac{2a}{e^{kT}} + \frac{a}{e^{kT}} + 1 \right)}{\left(\frac{2a}{e^{kT}} - 1 \right)^2}. \quad (13)$$

Pour $T = \infty$ nous en déduisons, de même que de (10), $c = 3 R$, et pour $T = 0$ nous trouvons $c = 0$. Cependant les formules (10) et (13) ne donnent pas la même valeur de la chaleur spécifique à basse température, ces valeurs sont entr'elles comme 3 : 4. En effet, la formule (10) donne

$$c = 3 R \left(\frac{a}{kT} \right)^2 e^{-\frac{a}{kT}}$$

et la formule (13)

$$c = 4 R \left(\frac{a}{kT} \right)^2 e^{-\frac{a}{kT}}. \quad (14)$$

Cette différence, cependant, ne nous obligerait pas à préférer la formule (10) à la formule (13).

La formule (11) se prête mal à une discussion générale. Mais on peut démontrer qu'à haute température elle devient ¹⁾:

¹⁾ Posons

$$\frac{a}{\Theta} = x, \quad e^x - 1 = y, \quad f = \frac{1}{y}.$$

Nous pouvons alors écrire

$$\bar{\varepsilon}_v = s \Theta,$$

d'où il suit que l'énergie d'un atome-gramme est

$$s R T.$$

De (11) on déduit comme valeur de la chaleur spécifique d'un atome-gramme à une très basse température

$$c = 2^{s-1} R \left(\frac{a}{kT} \right)^2 e^{-\frac{a}{kT}}, \quad (15)$$

ce qui se réduit à (14) pour $s = 3$.

7. Dans les cas traités aux §§ 5 et 6 il suffit aussi, pour que l'ensemble canonique soit stationnaire, que le théorème de LIOUVILLE soit applicable aux chocs entre atomes et vibrateurs. Nous ferons encore remar-

$$\bar{\varepsilon}_v = -a \frac{\frac{d^s f}{dx^s}}{\frac{d^{s-1} f}{dx^{s-1}}} = -a \frac{\left[(y+1) \frac{d}{dy} \right]^s f}{\left[(y+1) \frac{d}{dy} \right]^{s-1} f}.$$

Si l'on développe le dénominateur, on obtient une expression de la forme

$$(y+1)^{s-1} \frac{d^{s-1} f}{dy^{s-1}} + z (y+1)^{s-2} \frac{d^{s-2} f}{dy^{s-2}} + \\ + \beta (y+1)^{s-3} \frac{d^{s-3} f}{dy^{s-3}} + \dots + (y+1) \frac{df}{dy},$$

qui, si Θ est très grand, donc y très petit, se réduit au premier terme. Une chose semblable se présente pour le numérateur, de sorte qu'on a, aux températures élevées

$$\bar{\varepsilon}_v = -a \frac{\frac{d^s f}{dy^s}}{\frac{d^{s-1} f}{dy^{s-1}}} = \frac{as}{y} = \frac{as}{e^x - 1},$$

ce qui peut encore s'écrire

$$\bar{\varepsilon}_v = \frac{as}{x} = s \Theta.$$

quer que dans la formule (7), par laquelle nous avons exprimé ce théorème, dS et dS' sont des éléments dans l'espace de phases qui contient les coordonnées et moments de toutes les particules du système. Si le choc qui se produit dans l'intervalle de temps τ s'effectue entre l'atome A et le vibreur V , nous pouvons poser avant le choc

$$dS = dS_{A,V} \overline{dS},$$

où $dS_{A,V}$ est l'espace construit avec les coordonnées et moments de A et de V et \overline{dS} un espace semblable pour les coordonnées et moments des autres atomes et vibreurs. Si dans l'intervalle τ il ne se produit pas d'action entre A et V d'un côté et les autres particules de l'autre, on a encore

$$dS' = dS'_{A,V} \overline{dS'}.$$

Comme

$$\overline{dS} = \overline{dS'}$$

pour les dernières particules, ainsi qu'il résulte des équations d'HAMILTON, la condition (7) se transforme en

$$dS_{A,V} = dS'_{A,V}. \quad (16)$$

Maintenant elle ne contient plus que des grandeurs qui se rapportent au vibreur et à l'atome qui s'entrechoquent.

Remarquons encore que, si la relation (16) est satisfaite dans tous les cas, qu'il y ait un, deux ou plusieurs éléments d'énergie qui passent dans le choc, on peut laisser indéterminé, dans les considérations du § 4, le nombre d'éléments d'énergie qui sont échangés.

Je dirai encore quelques mots d'une tentative, d'ailleurs infructueuse, que j'ai faite pour rendre compte de l'équation (16). On peut faire l'hypothèse suivante. Dans la rencontre d'un atome et d'un vibreur, ces particules agissent l'une sur l'autre suivant les règles ordinaires de la mécanique, de sorte que les équations d'HAMILTON sont applicables; mais il y a des circonstances dans lesquelles cette action ne se produit pas, et alors le mouvement continue comme s'il n'y avait pas de forces réciproques, l'atome traversant p. ex. le vibreur; il se peut aussi que l'action cesse à un moment donné, après avoir eu lieu pendant quelque temps. Pour préciser, supposons que nous connaissions les forces qu'un atome et un vibreur *peuvent* exercer l'un sur l'autre, et que, dans

l'hypothèse que ces forces agissent réellement, nous calculions l'allure du choc. Soit, à un moment donné, ε l'énergie du vibreur ainsi déterminée (c'est-à-dire la somme de son énergie cinétique et de l'énergie potentielle correspondant à ses propres forces internes), par contre ε son énergie au commencement du choc. Si pendant toute la durée de l'action réciproque supposée la valeur absolue de la différence $\varepsilon - \varepsilon$ reste au-dessous de l'élément d'énergie a , l'action réciproque n'aura pas lieu. Au contraire, si dans le calcul mentionné $|\varepsilon - \varepsilon|$ atteint à un certain moment la valeur a , l'action cesse à ce moment, à moins que par une prolongation de cette action, l'énergie puisse varier de $2a$, ou $3a$ etc., en quel cas on pourrait admettre que l'action continue jusqu'à ce qu'il en soit ainsi; à cet égard on aurait à compléter l'hypothèse d'une manière ou d'une autre.

Il est clair que cette hypothèse, quelque étrange qu'elle puisse paraître, a l'avantage d'indiquer sans ambiguïté ce qui doit arriver, et qu'elle conduit à l'équation (16).

Mais on se heurte à cette difficulté qu'il n'est pas possible de montrer (voir § 4) que des systèmes ne sont pas entrés dans l'élément de volume dS d'une autre façon que par le choc considéré, et que par conséquent, malgré la valabilité de (7), on ne peut pas démontrer que l'ensemble canonique est stationnaire.

8. Dans ce qui précède il n'a pas été question de rayonnement. Au sujet de celui-ci je me contenterai de faire les remarques suivantes.

a. On peut se figurer, en faisant p. ex. usage du modèle imaginé par HAAS, que par l'intermédiaire d'un vibreur l'émission et l'absorption du rayonnement ne se fassent que par éléments entiers d'énergie. Or, si l'on imagine un système composé: 1°. d'éther et d'un vibreur enfermés dans une enceinte absolument réfléchissante, 2°. de matière pondérable, on peut admettre que dans un „choc” un élément d'énergie passe de 1 à 2 ou inversement, et l'on peut essayer de développer une théorie, analogue aux considérations précédentes, mais où la partie 1 du système joue le rôle du vibreur dont il s'agissait. On n'arrive cependant pas de cette façon à un résultat satisfaisant, parce que le système 1 a un grand nombre de modes de mouvement avec la fréquence n du vibreur et parce que, si un élément d'énergie est absorbé, cet élément est enlevé à tous les modes de mouvement ensemble et non à l'un d'entr'eux seulement. Le cas a quelque analogie avec celui, traité au § 6, du vibreur

à s degrés de liberté de même fréquence; nous avons trouvé alors que la variation d'énergie de vibration d'un pareil vibrateur peut être proportionnelle à 2^{s-1} (voir équ. (15)), tandis que pour arriver à une formule de rayonnement acceptable il faudrait que l'énergie totale propre aux s modes de mouvement de l'éther, et aussi le changement apporté dans cette énergie par une élévation donnée de température, fussent proportionnels à s .

b. L'état de vibration que prend un système de vibrateurs à une température donnée doit être le même, que cet état soit produit par des chocs de molécules gazeuses ou sous l'influence du rayonnement. Or EINSTEIN a remarqué que, si l'on admet pour le rayonnement noir la formule de PLANCK, et que l'on calcule à l'aide des équations électromagnétiques ordinaires l'influence du rayonnement sur un vibrateur électromagnétique, p. ex. un électron vibrant, on trouve pour l'énergie d'un vibrateur linéaire la valeur donnée par (5). Si l'on effectue le même calcul pour un vibrateur à trois degrés de liberté équivalents, p. ex. pour un électron qui peut être écarté dans toutes les directions de sa position d'équilibre, en étant toujours soumis à la même force quasi-élastique, on trouve pour l'énergie une valeur triple de (5) et non l'expression (12), à laquelle nous sommes arrivés. Cela prouve, ou bien que l'énergie d'un pareil vibrateur ne peut pas être déduite de la façon indiquée de la formule de rayonnement de PLANCK, ou bien que la méthode des ensembles canoniques ne peut pas être appliquée de la façon dont nous l'avons fait au § 6.

9. Puisque la façon dont un atome et un vibrateur agissent l'un sur l'autre nous est complètement inconnue, il se peut que la formule de LIOUVILLE (16) ne soit pas applicable dans un choc, et doive être remplacée par exemple par une formule de la forme

$$F(g, s) dS_{A, V} = F(g', s) dS'_{A, V}, \quad (17)$$

où s est le nombre de degrés de liberté du vibrateur, tous avec la même fréquence, g le nombre d'éléments d'énergie que ce vibrateur possède avant le choc et g' le nombre d'éléments qu'il a après. Introduisant l'égalité (17), en choisissant pour F l'une ou l'autre fonction déterminée, on peut opérer encore avec des ensembles canoniques de systèmes; mais on doit alors introduire dans l'expression (4), qui définit un tel ensemble, le facteur

$$F(g_1, s) F(g_2, s) \dots F(g_\nu, s),$$

où g_1, g_2, \dots, g_ν sont les nombres d'éléments d'énergie propres aux ν vibrateurs d'un système situé dans dS . Au moyen de (17) on démontre aisément que *cet ensemble canonique-ci est stationnaire.*

La formule (11) pour l'énergie moyenne d'un vibrateur doit alors être remplacée par

$$\bar{\varepsilon}_\nu = a \frac{\sum_{g=0}^{g=\infty} g^s F(g, s) e^{-\frac{ga}{\Theta}}}{\sum_{g=0}^{g=\infty} g^{s-1} F(g, s) e^{-\frac{ga}{\Theta}}}. \tag{18}$$

Or, la question est de savoir s'il est possible de choisir la fonction F de telle façon, que cette expression devienne égale à s fois l'énergie moyenne d'un vibrateur linéaire, représentée par (5). Posant $\frac{a}{\Theta} = x$ et représentant par ψ le dénominateur de (18) il faut pour cela que

$$-a \frac{\frac{d\psi}{dx}}{\psi} = sa \frac{1}{e^x - 1}.$$

Il s'ensuit que, si on laisse de côté un facteur numérique sans importance,

$$\psi = (1 - e^{-x})^{-s}.$$

Si l'on développe cette expression selon les puissances ascendantes de e^{-x} , on trouve que l'on doit avoir

$$F(g, s) = \frac{s(s+1) \dots (s+g-1)}{1 \cdot 2 \dots g} g^{1-s}.$$

Admettant ceci, — et dans cet ordre d'idées il serait difficile de faire autrement, — la difficulté que nous avons rencontrée dans le cas $s = 3$ est vaincue et l'on pourrait même essayer de développer l'idée énoncée dans le § 8 a.

L'inconvénient résultant du fait que pour $s > 1$, $F(0, s) = \infty$ pourrait être évité en opérant d'abord avec les intervalles (1) et en posant $\varepsilon_0 = 0$ dans les résultats seulement.