

І так збурила електронна теорія в протягу кільканадцяти літ цілий ряд догм, високо цінених ученими давнійшої генерації. Безглядна строгість законів термодинаміки, незмінність і неподільність атомів, математична строгість основ механіки Newton-a, а навіть традиційні поняття часу і простору — всі ті догми упали. Місто них приймаємо нині за основу рівняння основні електромагнетної теорії Maxwell-a, а радше ті рівняння примінені H. A. Lorentz-ом до електронної теорії та на тій основі стараємо ся пізнати внутрішню структуру атомів.

Нема також обави, щоби та спекуляційна струя в науці завела на бездорожжя; бо одна характеристична прикмета нинішньої науки ухоронить її від пустих, фантастичних спекуляцій, котрі в давніших епохах нераз затемнювали науку, а нею є саме: математична строгість. „Математика не має навіть знаків до вираження неясних, замотаних понять“ — як сказав Lagrange.

Уміти виразити аргументації в математичній мові, се одинака контроля їх строгої льогічності. Порівнати знов висліди з прецизійними помірами досьвідними, се є одинака контроля правдивости наших теорій. Вимоги науки під зглядом математичної строгости і досьвідної докладности зростають безустанно, і се наповняє нас вірою в трівку вартість нашої науки, мимо переверотів, які в ній відбувають ся.

4. Вибрані питання з теорії квантів енергії.

Подав *Др. Володимир Жуєв*.

Вступ.

Кожда теорія як слід розвинена потребує розширення. За перші роки сего століття бачили ми, як з викінченої теорії Maxwell-Hertz-a розвинула ся нова теорія електричності — електронна теорія. Послідна не лише не залишила основних рівнянь електромагнетної теорії Maxwell-a, але через відповідне примінене їх до своїх вимог дійшла до далекосяглих успіхів. Основним вислідом електронної теорії є пізнане атомістичного характеру електричності; існує отже сама для себе елементарна скількість електричності, яку можна докладно визначити. Заходить тепер

питанє, як таке пониманє електричності відносить ся до пониманя енергії, яку кождий електрон представляє. Після поглядів Faraday-a і Maxwell-a повинні ми представити собі, шо енергія є чимсь тяглим, та зовсім свобідна від тих прикмет, які ціхують матеріяльний сьвіт. Однак в супереч вислїди праць теоретичної фізики послїдних років виказали також атомістичний характер енергії. Для теоретичного виясненя досьвідних вислїдів з темного промінюваня приняв М. Planck, що кождий дрогаючий систем так приймає, як також висилає енергію не в спосіб тяглий, але в певних елементарних, осїбних для себе скількостях, т. зв. квантах енергії. Є се незвичайно далекосягла ідея. Після Н. Poincaré є се найбільший і найглубший переворот у філософії природи від часів Newton-a. Вислїди теорії квант годять в повні не лише з досьвідними даними в области темного промінюваня, а о много більше в інших областях фізики як дотеперішні висновки на основі старих поглядів. Теорія квантів в легкий спосіб виясняє термодинамічні стани цїпких і газових субстанцій, а також помогла вже при теоретичних розслїдах деяких проблемів електронової теорії.

Теорія темного промінюваня.

Явища емисії сьвітляних лучів і їм сусїдних підчервоних і позафіолетних лучів розпадають ся у три основні ріжні групи; першу групу творять лучі, залежні головно від температури — се тепляні лучі; до другої кляси входять лучі, при яких температура не відграє так основні ролі — се сьвітляні лучі; а трета група — се лучі позафіолетні, які ділають головно хемічно. Останні не будуть входити в обсяг наших розважувань.

Коли огріємо якесь тіло пр. полумінею, то запримічаємо, шо температура тіла постійно підносить ся. Поясняємо се явище в сей спосіб, шо дробини тіла набирають більшої живої сили. На внї обявляєть ся се при цїпких і плинних тілах в побільшеню обєму, а в нас як вражїне тепла. Огріті гази побільшають ще більше свїй обєм, а при постійнім обємі, зростаєть тоді їх розпряжність. Як міру тої живої сили — енергії дробин приймаємо, після основ кінетичної теорії, температуру огрітого тіла.

Тіло огріте понад означену температуру зачинаєть звичайно висилати лучі, які ділають не лише на змисл температури, але також на змисл зору, а саме при сірса 525° жарїєть червоно,

при 1000° — жовто, при 1200° — біло. Се явище називаємо емісією. Навпаки тіло ogrієть ся, коли на него падати-муть лучі теплянї або сьвітлянї. Ту показують ся дуже характеристичні рїжницї; кожний знаєть з досьвіду, що темні тіла при рівнім насьвітленю нерівно більше з того вглотают, білі знов багато більше відбивают; перше явище називаєть ся поглосенем — абсорбцією, друге, відбитем — рефлексією.

Тіло, котре поглотає всі лучі, що его трафляють, називає ся зовсім чорним тілом; в дійсности таке тіло не існуєть, є оно лише ідеальним случаем, який нинїшна фізика штучними методами майже осягнула. Таким тілом можна уважати уголь в замкненій печи в температурі низшій як 400°, сажу окопченого скла лямпи, а дальше маленький отвір в стїні замкненої, непрозорої, пустої посудини. Скількість лучів, які висилає одиниця поверхні якогось тіла, називаєть ся его емісійною спроможністю. Як нормальне тіло, з котрим порівнуємо емісію інших тіл, прийято зовсім чорне тіло. Емісійна спроможність залежить не лише від температури і природи тіла, але і від стану его поверхні.

Відношене між лучами, які тіло абсорбує, а лучами, які висилає, називаєть ся его абсорбційною спроможністю. Тіло зовсім чорне абсорбує всі лучі, які трафляють его поверхню, тому его абсорбційну спроможність приймаємо за одиницю.

G. Kirchhoff¹⁾ відкрив 1859 р., що кожде тіло в якійсь означеній температурі абсорбує лучі в такім самім відношеню, в якім їх в тій температурі висилає, або: Відношене між емісійною, а абсорбційною спроможністю кожного тіла рівнаєть ся емісійній спроможности зовсім чорного тіла:

$$\frac{E_{\lambda}}{A_{\lambda}} = e_{\lambda}$$

Відношене се залежить передовсім від довготи філі λ висланих згл. абсорбованих лучів, від температури T , від природи і поверхні тіла. Коли $A_{\lambda} = 1$, тоді $E_{\lambda} = e_{\lambda}$, отже емісійна спроможність тіла, котре всі лучі о довготі філі λ абсорбує, рівнаєть ся спроможности емісійній зовсім чорного тіла в тій самій температурі. Коли узгляднемо у тім случаю всі можливі довготи філі λ , то e_{λ} є емісією для кожної довготи філі тіла, котрого спроможність абсорбційна для кожної філі рівнаєть ся одиниці. А се заходить може лише для зовсім чорного тіла.

¹⁾ G. Kirchhoff, Pogg. Ann, 109, 275 (1860).

З закона Kirchhoff-a слідує, що при дуже великій спроможности емісійній тіла для якої небудь довготи філі мусить виступати також і дуже велика его абсорбційна спроможність для тої самої довготи філі і в тій самій температурі. Є се головна основа ліній Fraunhofer-a. Она находить свій вислів як загальне свійство всіх резонаційних феноменів. Всі дрогаючі системи абсорбують найлучше дрогання собі питомої фреквенції, як о тім поучають явища з оптики і акустики.

В теорії промінюваня закон Kirchhoffa творить першу кріпку основу. Сам Kirchhoff підніс значіне свого закона і вказав на дальші висновки з него; ходило лише о визначене функції, яка подавалаб залежність промінюваня зовсім чорного тіла від довготи філі і температури.

Аж в двацять літ по оголошеню закона Kirchhoffa удало ся на досвідній дорозі відкрити ту саме звязь. А зробив се професор віденського університета Stefan. Після него¹⁾, цілковита емісія тіла зовсім чорного росте пропорціонально до четвертої степені безглядної температури, отже:

$$E = \sigma T^4.$$

Boltzmann²⁾ випровадив опісля сей закон теоретично на основі законів термодинаміки і закона Maxwell-Bartoli-ro о лучистім тисненю. — Представмо собі металний порожний циліндер о полірованих стінах, замкнений толоком, який може свобідно, без ніякого тертя, порушати ся. Дно толока є також поліроване. Внутрішня енергія промінюваня циліндра зростає при всуванню толока. Она обертаєть ся на піднесенє температури і на працю виконану рухом толока. Приймім, що толок посунув ся на якусь висоту x , тоді маємо:

$$I. \delta Q = d(xE) + p dx.$$

Лучисте тисненє p порожного простору є після Maxwell-a:

$$p = \frac{E}{3};$$

тому:

$$I. \delta Q = x dE + \frac{1}{3} E dx.$$

Спроможність емісійна E є функцією температури T , тому напишемо:

1) I. Stefan, Wien. Ber. 79. II. Abt. 391 (1879).

2) L. Boltzmann, Wied. Ann. 22, 31 u. 291 (1884).

$$I. \delta Q = x\varphi'(T)dT + \frac{1}{3}\varphi(T)dx$$

або:

$$I. \frac{\delta Q}{T} = \frac{x\varphi'(T)}{T}dT + \frac{1}{3}\frac{\varphi(T)}{T}dx,$$

де I є механічним рівноважником тепла. А що $\frac{\delta Q}{T}$ є приростом ентропії, мусить отже бути повною похідною, тому:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{x\varphi'(T)}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{3} \frac{\varphi(T)}{T} \right],$$

або по зінтегрованню:

$$\frac{\varphi'(T)}{T} = \frac{1}{3} \frac{\varphi'(T)}{T} - \frac{1}{3} \frac{\varphi(T)}{T^2},$$

а відси слідує, що:

$$\frac{\varphi'(T)}{\varphi(T)} = \frac{4}{T},$$

а дальше:

$$\frac{\varphi'(T)}{\varphi(T)}dT = \frac{4}{T}dT.$$

По виконанню інтегровання маємо:

$$\log \varphi(T) = 4\log T + \log \sigma,$$

або:

$$\varphi(T) = \sigma T^4.$$

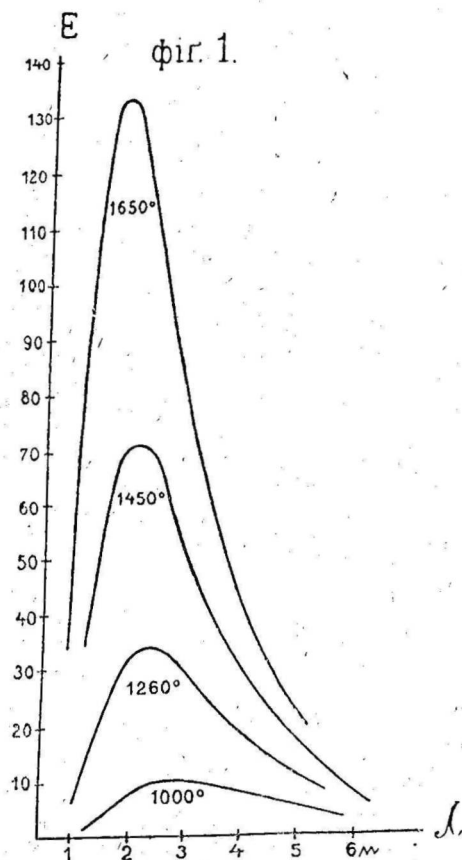
Отже енергія промінювання є пропорціональна до четвертої степені безглядної температури.

Безпосередно важним є питане, як розділюєть ся емісія чорного тіла для кожної температури на лучі різної довготи филь. Питане се розвязали Lummer¹⁾ і Pringsheim²⁾ досвідною дорогою. Вихідною точкою при тих досвідах було більше число обсервацій тепляного промінювання чорного тіла в різних температурах. Наглядний образ висліду їх досвідів подає наведений діяграм (фіг. 1). Відрізною є довгота филь λ промінювання, а як рядну обрано енергію E , яку чорне тіло в різних довготах филь висилає; кожда начеркнена крива енергії відносить ся все до іншої температури у безглядній скалі. Криві ті

¹⁾ D. Lummer u. E. Pringsheim, Ann. d. Phys. 3. p. 159. 1900.

²⁾ E. Pringsheim, Verhandl. d. deut. Physik. Gesellsch. 3. p. 81. 1901.

ніколи з собою не перетинають ся; кожда крива висшої температури лежить все над кривою низшої температури, то значить, що енергія кождої поодинокій довготи філії росте зі зростом температури. Найбільша вартість для λ лежить в різних кривих на різних місцях і пересуваєть ся она зі зростом температури в сторону коротших філь.



На основі тих досвідів випровадив Wien¹⁾ теоретично закон, який називаєть ся законом пересуненя Wien-а. Найпростійшою формою математичною того закона є:

$$\lambda_{\max} T = \text{Const}$$

¹⁾ W. Wien, Sitzungsberichte d. Akad. d. Wissensch. Berlin 1893. p. 55; Wied. An. 52, 1894.

Пересічна вартість сеї постійної виносить після Lummer-a і Pringsheim-a 2940¹⁾, як се з низше поданої табелі слідує:

T	λ_{\max}	$\lambda_{\max} T$
621,2	4,54	2814
723,0	4,08	2950
908,5	3,28	2980
998,5	2,96	2956
1094,5	2,71	2966
1259,0	2,35	2970
1460,4	2,04	2974
1646,0	1,78	2928

Середна вартість: 2940

В ріжничковій формі закон Wien-a виглядає так:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{d\lambda}{\lambda}$$

Взір сей випровадили також Н. А. Lorentz, М. Abraham і Jeans на основі електромагнетної теорії.

Wien²⁾ випровадив дальше правило, котре подавало звязь між максимум промінюваня а температурою, а саме:

$$e_{\max} T^{-5} = \text{const.}$$

Також се правило потвердили досвідом Lummer і Pringsheim і знайшли постійну рівну $2188 \cdot 10^{-17}$. Дальший висновок Wien-a подає звязь між енергією а довготою филі при означеній температурі, а се:

$$e(\lambda, T) = f(T) F(\lambda, T),$$

де $f(T)$ є в сей спосіб означене, що:

$$\int_0^{\infty} e d\lambda = \text{const. } T^4.$$

Положим $\lambda T = z$, то:

$$\int_0^{\infty} e d\lambda = f(T) \int_0^{\infty} \frac{F(z)}{T} dz,$$

1) D. Lummer u. E. Pringsheim, l. c.

2) W. Wien, l. c.

або:

$$f(T) \int_0^{\infty} \frac{F(z)}{T} dz = \text{const. } T^4,$$

а з сего:

$$f(T) = \text{const. } T^5,$$

що зовсім годить ся з висше поданим взором. Маємо отже:

$$e = T^5 \cdot F(\lambda, T),$$

або:

$$e = \frac{F(\lambda, T)}{\lambda^5}.$$

Однак означити функцію $(F(\lambda, T))$ без прийняття певних гіпотетичних елементів з термодинаміки є неможливе.

Перший закон Wien-а на maximum енергії потвердили досвідом Lummer і Pringsheim¹⁾. Однак рівняня Wien-а для розкладу енергії в дуговині чорного тіла годі було погодити з досвідом. Походить се імовірно відси, що визначуване функції $F(\lambda, T)$ основується на не дуже стійних кінетичних гіпотезах. Коли напишемо се рівняне у формі, яку ему сам Wien надав по визначеню функції $F(\lambda, T)$:

$$e_{\lambda} = \frac{C}{\lambda^5 e^{\frac{c}{\lambda T}}},$$

і порівнаємо математичний діаграм з вислідами обсервації, тоді бачимо систематичні різниці.

В межичасі робив Paschen²⁾ поміри над розкладом в спектрі енергії чорного тіла і отримав вдоволяючу згідність із взором Wien-а. Опісля М. Planck³⁾ випровадив на основі теорії дрюгань електричних і термодинаміки закон Wien-а; своїм виводам приписав Planck дуже велику певність; він видів закон Wien-а як конечний вислід примінення основи побільшення ентропії на електромагнетне проміньоване та тому підніс его до того самого значія, що друга основа термодинаміки.

¹⁾ O. Lummer u. E. Pringsheim, Verh. d. deut. Phys. Ges. 1, 23, 215 (1899); 2, 163 (1900).

²⁾ F. Paschen, Berl. Ber. p. 405, 959. (1899); Ann. d. Phys. 6. p. 657 (1901).

³⁾ M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. 2, 202 u. 237 (1900), Vorles. üb. d. Theor. d. Wärmestr. II. Aufl. p. 68.

Відклонення однак досьвіду від теорії після Lummer-a і Pringsheim-a зростали наглядно зі зростом довготи філії. Коли опісля також досьвіди Rubens-a і Kurlbauma¹⁾ потвердили праці Lummer-a і Pringsheim-a, Planck²⁾ перевів ревізію свого взору і подав нове рівнане для розкладу енергії у дуговині чорного тіла у слідуючій вигляді:

$$(A) \quad E_{\lambda} = \frac{C}{\lambda^5 e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1}$$

Постійна $C = 14600$; виступаюче ту 1 не має великого впливу для малих λ . При $\lambda T = 3000$ є $e^{\frac{c}{\lambda T}} = 130$; похибки були над 1%; при зрості λT на 30000, то $\frac{c}{\lambda T} = \frac{1}{3}$, а $e^{\frac{c}{\lambda T}} = 1,65$; віднімане 1 зменшало вартість E_{λ} на $\frac{1}{3}$ вартости обчисленої Wien-ом.

Теорія квантів енергії.

Послідне рівнане для розкладу енергії промінювання, яке подав Planck на основі своїх та Lummer-a і Pringsheim-a досьвідів, випровадив опісля Planck³⁾ математично. В своїх розважуваннях узгляднив він отсі основні заложеня:

- 1) Ентропія є імовірною величною (після Boltzmann-a).
2. Основні рівнания Maxwella на енергію резонатора в звязи з довготою філії і емісійною спроможністю.
3. Закон пересуненя Wien-a.

До тих уваг додав ще Planck гіпотезу, що кожда матерія приймаєть енергію лучисту як також висилаєть її не способом тяглим, але в певних найменших скількостях т. зв. квантах. Повисша гіпотеза стоїть у повній злуці з першою точкою заложеня.

Теорія Planck-a є комбінацією електромагнетної теорії промінювання Maxwell-a із статистичними розважуваннями імовірности на термодинамічній основі. Зв'язь між ентропією а імовірністю

¹⁾ H. Rubens u. F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. 4, 649 (1901); Berl. Ber. 1900, p. 929.

²⁾ M. Planck: Vorles. u. Theor. d. Wärmstr. II. Aufl. I. c.

³⁾ M. Planck, Vorles. u. d. Theor. d. Wärmstr. II. Aufl. p. 110.

можна випровадити зі свойств одної і другої. Ентропія двох незалежних від себе системів рівнається сумі поодиноких ентропій:

$$S = S_1 + S_2.$$

Імовірність для істновання двох від себе незалежних явищ, як звісно, рівнається добуткови поодиноких імовірностей:

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

Після першого заложеня $S = f(W)$, $S_1 = f(W_1)$, а $S_2 = f(W_2)$, отже:

$$S_1 + S_2 = f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2).$$

Се рівнанє буде сповнене, коли:

$$S = f(W) = k \log W + const.$$

Сочинник k мусить мати універсальну постійну вартість, т. зн. одну й ту саму вартість для кожного систему, чи се був би систем молекулів в газовім або цїпкім станї скупности, чи систем зложений з електронів.

Маємо N резонаторів, яких енергію дрогань означуємо U_N . Кождий резонатор представляє осередок емісії, на котрий припадає якась пересїчна енергія. Скількість резонаторів систему є скінчена, тому і скількість можливостей розкладу енергії повинна бути також скінчена, бо інакше цїлий проблем не мав би ніякого змислу в значїню проблему імовірности. З сего слїдує, що енергія, яка має бути роздїлена на поодинокі осцілятори, не може бути в довільній спосіб подїльна, лише мусить складати ся з елементів, які вже дальше дїлити не дають ся, бо в противнім случаю малиб ми нескінчено багато можливих способів розкладу енергії систему. Тї саме найменші частини енергії назвав Планк квантами енергії.

Назвїм найменший елемент енергії — ϵ ; тоді $U_N = NU = M\epsilon$, де M є цїлим числом. З науки комбїнацій слїдує, що можливих способів роздїлу енергії є:

$$\frac{(M+N-1)!}{(N-1)! M!}$$

Після взору Stirling-а для дуже великого N маємо:

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \cdot \sqrt{2\pi N},$$

або:

$$\log N! = \frac{1}{2} \log (2\pi N) + N (\log N - 1),$$

або з пропущенням членів, в яких N приходить в першій степені, отримаємо:

$$\log N! = N \log N.$$

Ентропія систему N резонаторів:

$$S_N = k \log W + \text{const}$$

рівнається далі:

$$S_N = k \{ (M+N) \log (M+N) - N \log N - M \log M \} + \text{const},$$

по впровадженню U і ϵ :

$$S_N = k N \left\{ \left(1 + \frac{U}{\epsilon} \right) \log \left(1 + \frac{U}{\epsilon} \right) - \frac{U}{\epsilon} \log \frac{U}{\epsilon} \right\} + \text{const}.$$

А що ентропія мусить бути все пропорціональна до кількості резонаторів N , тому $\text{const} = 0$, а тоді пересічна ентропія для кожного резонатора ϵ :

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{\epsilon} \right) \log \left(1 + \frac{U}{\epsilon} \right) - \frac{U}{\epsilon} \log \frac{U}{\epsilon} \right\}.$$

Після основ термодинаміки:

$$dU = T dS,$$

отже:

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} = \frac{k}{\epsilon} \log \frac{1 + \frac{U}{\epsilon}}{\frac{U}{\epsilon}},$$

а відси:

$$e^{\frac{\epsilon}{kT}} = \frac{1 + \frac{U}{\epsilon}}{\frac{U}{\epsilon}},$$

а даліше:

$$U = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1}.$$

Є се зв'язь між енергією систему резонаторів а температурою.

До обчислення емісії служить слідуєче рівняне з електромагнетної теорії промінюваня:

$$e_{\lambda} = \frac{cU}{\lambda^4},$$

де $c = 3.10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$.

Комбінація сего рівняння із попереднім дає:

$$e_{\lambda} = \frac{c\varepsilon}{\lambda^4} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}$$

До сего рівняння приходить ще рівнянє пересуненя Wien-а, в яким $e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$ є функцією λT .

З того слідує, що ε є відворотно пропорціональне до довготи філії λ ; назначім се так:

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda},$$

де постійна h є елементарною скількістю ділання; она буде низше визначена. По узглядненю сего отримаємо взір на енергію:

$$(B) \quad e_{\lambda} = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

се рівнянє годить ся в повні з рівнянєм (A) на розклад енергії, поданим з досвідних даних М. Planck-ом. e_{λ} представляє натугу монохроматичного луча прямолінійно споларизованого о довготі філії λ , який висилає чорне тіло прямо до своєї поверхні в температурі T . Для малих вартостей λT переходить рівнянє (B) на рівнянє:

$$e_{\lambda} = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \cdot e^{-\frac{hc}{\lambda kT}},$$

яке відповідає рівнянню на енергію Wien-а. Для великих знов вартостей λT з рівняня (B) отримаємо:

$$e_{\lambda} = \frac{ckT}{\lambda^4};$$

є се звичний взір для промінюваня Rayleigh-а¹⁾. З тих висновків бачимо вже, як великого значіня в теорії промінюваня є рівнянє енергії Planck-а (B). З досвідних помірив Kurlbaum-а, Lummer-а і Pringsheim-а обчислені постійні k і h виносять:

$$\begin{aligned} h &= 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec,} \\ k &= 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grad.} \end{aligned}$$

¹⁾ Lord Rayleigh, Phil. Mag. 49, p. 539, 1900.

Також на питанє, о скілько промінюваню можна приписати температуру і ентропію, находимо відповідь в теорії квант, бо після неї явище промінюваня є так само неупорядкованим явищем, як рух молекулів в газі. Як температуру промінюваня, мусимо уважати температуру тіла, котре промінює, а ентропію визначаємо в той самий спосіб як для газів через логаритм імовірности існуючого стану:

Дальшим вислідом теорії Planck-а є теоретичне обчислене двох стійних величин, а саме числа молекулів в 1 cm^3 , N , а опісля елементарного наряду електричного e ; для першої величини найдено $N = 2,76 \cdot 10^{10}$, а для другої $e = 4,69 \cdot 10^{-10} \text{ es.}$; ті обчислення стоять у повній згоді з обчисленнями іншими методами, як I. I. Thomson-а, Rutherford-а, Millikan-а т. і.

Теорія квант Planck-а зберігає у законах промінюваня т. зв. природний уклад мір¹⁾. Середниками до усталеня чотирох одиниць: довжини, маси, часу і температури є три постійні, які виступають у взорі Planck-а, а саме: постійна універсальна k , найменша скількість діланя h (Wirkungsquantum) і скорість сьвітла c , та четверта — постійна гравітації f . У віднесеню до сантиметра, грама, секунди і степеня Celsius-а мають повисші постійні слідуючі вартости:

$$k = 1,34 \cdot 10^{-16} \frac{g \text{ cm}^2}{\text{sec}^2 \text{ grad}},$$

$$h = 6,415 \cdot 10^{-27} \frac{g \text{ cm}^2}{\text{sec}},$$

$$e = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}},$$

$$f = 6,685 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^3}{g \text{ sec}^2}.$$

„Природні одиниці“ обираємо так, що в новім укладі мір кожда з повисших чотирох постійних приймає вартість одиниці; Тоді як одиницю довжини отримаємо величину:

$$\sqrt{\frac{hf}{c^3}} = 3,99 \cdot 10^{-33} \text{ cm},$$

як одиницю маси:

$$\sqrt{\frac{ch}{f}} = 5,37 \cdot 10^{-5} \text{ g},$$

1) M. Planck, Vorles. ü. die Theor. d. Wärmstr. II. Aufl. p. 167.

як одиницю часу:

$$\sqrt{\frac{fh}{c^5}} = 1,33 \cdot 10^{-43} \text{ sec,}$$

а як одиницю температури:

$$\frac{1}{k} \sqrt{\frac{e^5 h}{f}} = 3,60 \cdot 10^{32} \text{ grad.}$$

Ті величини задержують своє природне значіне так довго, як довго важними є правила гравітації, розходження світла в порожнім просторі і обі основи термодинаміки. Так обрані одиниці є незалежні від всіх земских чинників і на ріжних місцях у вселенній, так на землі як і інших небесних тілах все мусять представляти той самий систем.

Недомаганя теорії квантів.

Теорія квант не є ще зовсім гладка; в деяких місцях виступає недомаганє її. Вже в самім виводі Планск-а находить ся місце, де его теорія входить у суперечність із основними рівнянями електродинаміки для промінюваня. Планск представляє справу абсорбції ось так: Резонатор є тим системом, який абсорбує квантами енергію промінюваня; его характеристичною прикметою є „поріг вражливости“ на лучисту енергію; він її абсорбує аж тоді, коли она осягне ту найвисшу „вартість подразнення“, то є, коли збереть ся що найменше оден квант енергії. Ту виступаєть трудність, як саме представити собі механізм абсорбуючий в той спосіб енергію. По перше можна собі уявити той спосіб абсорбції лише в означенім і скінченім часі, в протягу котрого в місци резонатора збереть ся найменша скількість енергії, а по друге з рівнень Maxwell-а для чистого етеру не можна подати, що саме дієть ся з нагромадженою енергією в часі акумуляції, котра є меньша від одного кванта. Після рівнень електродинаміки Maxwell-а може бути лучиста енергія абсорбована, відбита, може переходити через резонатор угинана або ні; після Планск-а жадне з тих явищ не заходить для енергії, яка ще одного кванта не осягнула; она може лише громадити ся і більше нічого. Таке представленє абсорбції Планск-ом мусіло увійти у суперечність з основними рівнянями електродинаміки. Кванти енергії зростають з числом дрогань-електронів атому ν ; отже час акумуляції є для кожного ν інший

при слабім, рівномірнім промінюванню о коротких філях λ час акумуляції мусівби бути дуже довгий. Тому абсорбція лучів о довгих філях наступалаб скорше від абсорбції лучів о коротких λ . В наслідок сего промінюване не може осягнути термічного стану рівноваги.

Трудність теорії квантів показала ся дальше у відповіди на питане що до виміни енергії. Planck уважає, що промінюване цїпких тіл походить від дуже великого числа осціляторів Hertz-a; кождий з них має собі питому фреквенцію і висилає лише монохроматичне світло. В наслідок виміни енергії між тими резонаторами усталює ся розклад енергії після певного правила. Мимо того, що кождий резонатор висилає і приймає лише філі о певній фреквенції, можливість виміни енергії є імовірна, бо в противнім случаю початковий стан розкладу енергії тривавби вічно, а ніколи не можна булоби осягнути кінцевого стану.

Виміна енергії є можлива на два способи, а саме:

1. Через посередництво етеру: Резонатори остають у згляднім руху, а в наслідок сего їх зглядна фреквенція зміняєт ся після основи Doppler-a; або промінюване резонаторів улягає будьто відбиваням, будьто переломаням, будьто угинаням, будьто розсіянню, а се викликує зміну фреквенції резонаторів та виміну енергії.

2. Через механічні феномена, а передовсім через взаїмний удар атомів. В сїм случаю виміна енергії відбуваєт ся вже не через взаїмне ділане резонаторів на себе, але через рух матеріяльних атомів.

Нинішня фізика поділяє сю другу можливість. Французський фізик і філософ Н. Poincaré дискутував навіть у своїх працях другий погляд. Коли друга основа термодинаміки є зовсім важною, то як вислід єї треба прийняти можливість рівномірного розкладу енергії промінюваня. Гіпотезу квантів уважає Poincaré як одинокую, яка веде без закидів до сего.

Трудність теорії квантів в проблемі виміни енергії можна ще в інший спосіб зазначити. Етер є для себе continuum, а як такий посідає нескінчено багато степенів свободи. Коли етер з матерією є в рівновазі, то мусить принимати всю енергію, о скілько до дотичного явища можна примінити основу Hamilton-a; матерія тоді принялаби температуру безглядного зера, а се неможливе. З сего слїдує, що основи Hamilton-a не можна примінити до явищ промінюваня. Не є се однак ніякий закид.

проти́в теорії Планк-а, але сей закид відносить ся до кождої теорії промінюваня. На рахунок трудности Планк-а можна се лише записати, що він приймає основні рівняня електродинаміки важними для порожного від матерії свобідного простору, а дальше, що поріг емісії зачинаєть ся там, де існують матеріяльні атоми. Се саме спонукало Планк-а до модифікації его теорії так що до емісії як і абсорбції.

Змодифікована теорія Планк-а.

Планк розглянувши суперечности своєї теорії з дотеперішними основами фізики змодифікував її в сей спосіб, що приняв абсорбцію як явище тягле, а емісію як таку, що відбуваєть ся в спосіб виділюваня квант енергії. Ся гіпотеза Планк-а є вже свобідна від повисших закидів і стоїть в згоді з електромагнетною теорією промінюваня Maxwell-а.

Вивід справленого взору Планк-а¹⁾ є зовсім подібний до попередного, а ріжниця заходить лише в тім, що не можна брати в елеметі часу dt абсорбовану енергію рівну енергії висиланій, бо перша є тяглою, друга знов нетяглою. Однак в довшім протягу часу можна брати пересічну енергію для якогось систему.

Рівномірно неупорядкований стан, який находить ся у термодинамічній рівновазі, розпадаєть ся на n елементарних областей. Щоби подати стан систему N осціляторів, треба підпорядкувати осцілятори тим ріжним елементарним областям. Таку елементарну область дефінюємо як поверхню $\iint dx. d\xi$, де x є сорядною положеня, яка показуєть напрям дрогоань електрону, ξ знов є сорядною імпульсу дрогоаня; послідна стоїть у звязи з часом. Назначім сей інтеграл:

$$\iint dx. d\xi = h.$$

Осцілятори о рівній скількості дрогоань ν ріжнять між собою лиш їх енергією. Отже елементарні области величини h для осціляторів рівних ν мусять бути від себе відділені постійними вартостями енергії ϵ_ν .

Приймім, що на першу елементарну область припадає N_1 осціляторів, а їх величина діланя находити ся буде між 0 а h ;

¹⁾ M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. 13. 138 (1911); Berl. Ber. p. 723 (1911).

на другу область най випадає N_2 осциляторів, а їх ділане буде між h а $2h$, і т. д.; на n -ту область най припадає N_n осциляторів з границею діланя між $(n-1)h$ а nh , і т. д.

А що h є інтегралом з добутка сорядної положеня і сорядної імпульсу, тому h має вимір добутка з енергії і часу [erg. sec] є отже величиною діланя, а Planck назвав її елементом діланя. — Щоби означити залежність ε_p від ν , мусимо означити відношенє ε_p і h . Planck виказує, що осцилятори в n -тій області мають енергію, якої вартість лежить в границях між $(n-1)h \cdot \nu$ а $n \cdot h \cdot \nu$; отже пересічна енергія n тої елементарної області є $(n-\frac{1}{2})h\nu$. Елементарні отже скількості енергії ε_p — кванти енергії — мають вартість $h \cdot \nu$.

N_n осциляторів в n -тій елементарній області мають пересічну енергію:

$$U_{r,n} = N_n (n - \frac{1}{2}) h \nu;$$

а ціла пересічна енергія систему N осциляторів є:

$$E = N U_{r,n} = h \nu \sum_{n=1}^{\infty} (n - \frac{1}{2}) N_n.$$

Ентропія для найімовірнішого розкладу енергії N осциляторів є (як висше було подане):

$$S = k N \log W,$$

де:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_{\infty}!}.$$

Розходить ся тепер о винайденє N_n для термодинамічної рівноваги, отже для:

$$\delta S = 0,$$

при услівях, що: $\delta U_p = 0$ і $\delta N = 0$.

Як розвязку сего маємо, що:

$$N_n = \alpha \cdot \gamma^n,$$

де:

$$\alpha = \frac{2 N h \nu}{2 E - N h \nu}, \quad \gamma = \frac{2 E - N h \nu}{2 E + N h \nu}.$$

В n -тій елементарній області мусить находити ся $\alpha \gamma^n$ осциляторів; число $\alpha \gamma^n$ є зовсім визначене через ν , E і N . Коли підставимо ті вартости у W , а так отриманє W у вираженє на S , то отримаємо:

$$S = kN \left\{ \left(\frac{E}{N h \nu} + \frac{1}{2} \right) \log \left(\frac{E}{N h \nu} + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{E}{N h \nu} - \frac{1}{2} \right) \log \left(\frac{E}{N h \nu} - \frac{1}{2} \right) \right\}$$

З так поданої звязи між ентропією і енергією систему можна виводити висновки що до температури систему. Після основ термодинаміки:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}$$

Отже по упохідненню S зглядом E отримаємо:

$$E = N \frac{h\nu}{2} \frac{1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

або:

$$E = N \cdot h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right)$$

З того взору отримаємо середню енергію для одного осцілятора:

$$(B') \dots \dots \dots E = h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right)$$

Взір сей ріжнить ся від попереднього взору Планк-а (B) додатним складником $\frac{h\nu}{2}$, незалежним від температури T . Для $T=0$, пересічна енергія $E = \frac{h\nu}{2}$; є се зорова енергія осцілятора.

Істноване зорової енергії вказує на се, що внутр атомів мусять відбувати ся певні від температури незалежні, але значно випо-сажені дроганя, які проявляють ся також на внї. Такими якраз проявами є вторичні лучі т. є. лучі катодові, викликані лучами Рентгена, явища фотоелектричні, явища радіоактивности і т. п. У всіх тих явищах температура на їх хід не має впливу.

Теорія Einsteina.

В поглядах на атомістичну структуру енергії виступив о много радикальнійше Einsteina¹⁾, а за ним також I. Stark.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17 p. 132 (1905).

Теорія Einstein-а поступила еще дальше від теорії Planck-а. Einstein приймає, що не лише резонатори приймають і висилають енергію способом нетяглим в квантах, але він приписує квантам енергії самостійне істнованє в етері; отже незалежно від матерії у свобіднім просторі розпадаєть ся енергія промінюваня на кванти енергії — сьвітляні кванти (Lichtquanten).

З досьвіду Hallwachs-а звісно, що докладно вигладжені металі насьвітлені позафіолетним сьвітлом висилають електрони. Скорість тих електронів після Lenard-а і Ladenburg-а залежить лиш від фреквенції, а не від інтензивности сьвітла; послідна впливає лише на скількість увільнених електронів. Ефект Hallwachs-а є незалежний від температури, отже не є ніякою хемічною реакцією, якої скорість все є функцією температури.

Einstein твердить, що енергія освободжених електронів походить прямо від енергії сьвітла. Кождий квант сьвітла посідає досить енергії, щоби освободити вязнений електрон з металю; також слабе сьвітло може уділити електронам такої самої скорости; а число електронів зменшає ся тільки з числом квантів сьвітла.

Теорія квантів сьвітла Einstein-а натрафляє однак на значні трудности. Явища інтерференції при великій різниці фази і теорія угинаня оптичних інструментів достарчають ту закидів, які поки що годі відперти.

H. A. Lorentz¹⁾ висуває між іншими також оден фізіольогічний закид против теорії Einstein-а. Ходить ту саме о то, як можемо оком спостерігати зьвізду, котра висилає кванти сьвітла о значній розтяглости. І такі кванти дістають ся до ока тільки через зіницю. А щоби се наступило, то хиба кванти такої величини мусять ділитися. В оці знов мусілиб ті части квантів лучити ся, щоб ділати на сітчанку. Ту саме приняте квантів сьвітла не вистарчить; треба шукати ще інших менше або більше довільних гіпотез, щоби ратувати гіпотезу сьвітляних квантів.

I. Stark змінив свою теорію з огляду на трудности, на які натрафив Einstein. H. A. Lorentz відмовляє так теорії Einstein-а як і Stark-а великого значія, а признає їм лише чисто гевристичну вартість.

1) H. A. Lorentz, Phys. ZS. 11. p. 349 (1910),

Теорема Nernst-a.

Гіпотеза Planck-a отримала несподівано поперте з іншої сторони, а саме від термодинаміки і її примінення до фізикальної хемії. Ту передовсім назвати треба праці Nernst'a¹⁾, а опісля Einstein-a.

В обох основах клясичної теорії тепла виступає в рівнянню для енергії згл. ентропії по одній додатній постійній. Що до першої основи то нема ніякої трудности; там ходить лише о переміну енергії механічної в тепло, а зовсім не обходить нас так дуже її початкова вартість, як також чисельна вартість для неї. Основа та висказуєть тільки закон збереження енергії, що праця з нічого повстати не може, що *perpetuum mobile* є неможливе.

Інакше представляєть ся справа з другою основою, після якої ентропія постійно зростає, а її вартість безглядної величини не можна означити. Nernst був перший, якому удалось у своїх термохемічних розважаннях визначити неозначену ще постійну у вираженю на ентропію і то в дуже легкий спосіб. Nernst самий уважає свою теорему як третю основу термодинаміки. Planck²⁾ висловив основу Nernst-a ось так: Ентропія згущених т. є. цїпких або плинних хемічно однородних субстанцій при зеровій точці безглядної температури має вартість zero.

Ентропія згущеної матерії є:

$$S = \int \frac{C_p dT}{T},$$

де C_p означає питоме тепло при постійнім тисненю. Горішню границею інтегралу є температура T , долішна знов після Nernst-a zero; тоді виражене на ентропію згущеної матерії прийме вид означеного інтегралу:

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}.$$

Nernst жадає, щоби ентропія при безгляднім зері $S_{(0)}$ була також зером.

¹⁾ Nernst W., Nachrichten der Ges. d. Wiss. Göttingen 1906. p. 1; Sitz.-Ber. der pr. Ak. d. Wiss. 52 p. 933, (1906).

²⁾ M. Planck, Phys. ZS. 13, p. 173 (1912); Thermodynamik 4. Aufl. p. 268.

З сего слідує передовсім, що C_p для $T=0$ зникає; се значить, що поємність тепла стремить до границі зера з постійно спадаючою температурою. Сей висновок з теорії Nernst-a потвердили многі досьвіди.

З теорії Nernst-a можна також визначити температуру топлення згл. температуру переміни тіла при знаній залежності тепла переміни тіла r і питомих теплот C_p' і C_p від температури, а то з рівняня :

$$r - T \int_0^T \frac{C_p' - C_p}{T} dT = 0.$$

Глубше значіне теорії Nernst-a о ентропії дасть ся лише зрозуміти, коли прийемо, як висше, що ентропія є в найбільшій степені імовірністю. З атомістичного погляду, неозначена постійна другої основи термодинаміки відповідає неозначености елементарної області імовірности, якої уживано до обчислення ентропії. А що теорема Nernst-a визначає однозначно вартість тої постійної, то фізичний зміст тої теорії є сей: Елементарні області імовірности не є зовсім малими, але посідають певну зовсім означену, в многих случаях прямо можливу до поданя, величину¹⁾.

Заходить отже також ту потреба введеня нетяглости і, подібно як в теорії промінюваня, істнованя зовсім означених елементарних областей імовірности.

Впроваджене тих елементарних квантів діланя до теоретичної хемії видало цілий ряд несподіваних успіхів, як праці Nernst-a і Lindemann-a, Einstein-a, Born-a і Karmán-a та Haber-a.

АТОМОВЕ ТЕПЛО ЦІПКИХ ТІЛ.

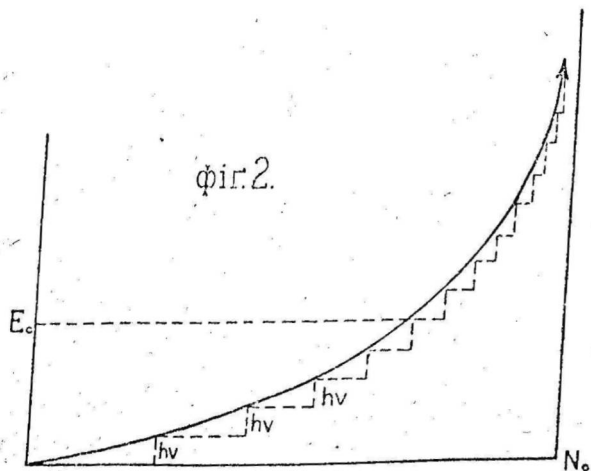
Примінене основ кінетичної теорії а спеціально статистичної механіки до визначеня питомих тепл довело до сильних суперечностей з досьвідом, аж теорія квантів енергії уможливила без ніяких закидів представити виражене $\int_0^T C_v dT$, як виражене енергії тіла. Старші теорії Maxwell-a і Boltzman-a могли вправді вже подати вияснене для закона Dulong-a і Petit-a (рівність атомового тепла для цїпких первнів) і для розширення его (закон

¹⁾ М. Planck, Phys. ZS. I. с.

Кноппа—Неumann-а), але не давали вияснення відклонення від закону в низьких температурах і в спеціальних случаях (діамант).

Недостає тих однак не належить шукати в кінетичній теорії; о много більше виступають труднощі тоді, коли ходить о розважання дробань атомів около їх положення рівноваги; се в дійсности є случай при явищах, які довели Планк-а до основної зміни понятя.

Рисунок (фіг. 2) представляє образ розділу енергії після квантів в атомах, які підвишене температури вправило в рух. Відрізна подає число атомів N_0 одноатомового тіла у рівних відступах, після величини їх хвиливої вартости енергії упоряд-



кованих; на рядній є означені вартости енергії. Витягнена лінія представляє, як енергія є розділена на атоми після закона Maxwell-а; бачимо пр., що відповідно мало є атомів, що мають енергію о много меншу від пересічної енергії ($E_0 = 3 \frac{RT}{N_0}$); опісля слідує атоми, які посідають енергію, рівну майже середній енергії; в кінці приходиться знов мало атомів о енергії більшій від середньої. Колиж енергія уділяєть ся від атому до атому при помочи якогось незнаного механізму квантами, то мусять всі атоми, котрі після закона Maxwell-а посідалиб менше енергії як квант $h\nu$ (h означає елементарну скількість діланя, а ν скількість дробань атому), будуть находити ся в безгляднім супочинку. Атоми, котрих енергія після закона Maxwell-а має вар-

тість між $h\nu$ а $2h\nu$, зг. між $2h\nu$ а $3h\nu$ і т. д., мусілиби всі вказувати вартости енергії $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, і т. д. Розклад такої енергії представлялаб переривана сходкова лінія.

Такий розклад енергії є лише важний під услівем, що енергія атому постійно зміняеть ся. Ціла енергія W одного грамоатому після Einstein-а¹⁾ рівнаеть ся:

$$W = 3R \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

де R є постійною газовою, а $\beta = \frac{hN_0}{R} = \frac{h}{k}$.

Через упохіднене енергії W зглядом температури T отримаємо питоме тепло C_v на граморівноважник:

$$C_v = \frac{dW}{dT} = \frac{3R e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2},$$

де $3R = 5,94$.

Давнійша теорія, після якої скількість енергії є

$$E_r = \frac{RT}{N_0},$$

скомбінована зі знаним взором Планк-а для відношення між середньою енергією атому а густотою q_r промінювання чорного тіла:

$$(1) \quad \dots \dots \dots E_r = \frac{c^3 q_r}{8\pi\nu^2}$$

веде до взору Rayleigh-а:

$$(C) \quad \dots \dots \dots q_r = \frac{R}{N_0} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} T.$$

Се рівнане має лише значіне як закон граничний для великих вартостей $\frac{T}{\nu}$. Einstein²⁾ подає, що ціла енергія систему N_0 одноатомових дробин, яких число дрогань є ν , виносить:

1) A. Einstein, Ann. d. Phys 22, p. 180, (1907).

2) A. Einstein, l. c.

$$E_{\nu} = \frac{R}{N_0} \frac{\beta \cdot \nu}{e^{\frac{x}{\beta}} - 1}$$

Посліднє рівнанє в комбінації зі взором (1) дає як остаточний вислід взір для енергії промінюваня Планск-а:

$$\rho_{\nu} = \frac{R}{N_0} \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{\beta}{e^{\frac{x}{\beta}} - 1},$$

де $\beta = \frac{hN_0}{R}$, а $c = 10^{10}$.

З кінетичної теорії знаємо, що енергія дробини, яка порушаєть ся поступним рухом, виносить в кождім напрямі трех осий сорядних $\frac{RT}{2}$; для кожного степеня свободи є пересічна енергія атому $\frac{1}{2} \cdot 13,46 \cdot 10^{-21} T$ Joule, отже для ціпкого тіла шестикратна вартість того, бо атом ціпкого тіла має 6 степенів свободи: 3 кінетичні і 3 потенціяльні; отже на кільограматом $6/2 \cdot 8319 \frac{\text{Joule}}{\text{grad}}$ або $5,96 \frac{\text{Cal}}{\text{grad}}$.

При постійнім обемі молекулярне тепло ціпких тіл виносить $\frac{3}{2}R$ або 2,98; а з того маємо: $3R = 5,96$ т. є. універсальну постійну, яка не є нічим іншим, як вираженєм закона Dulong-a і Petit-a, що: атомове тепло є рівне для всіх ціпких тіл. Нова теорія поясняєть також зовсім влучно відклоненя від згаданого закона при низьких температурах і в спеціальних случаях. Метальоїди, а вже діямант показують значучі навіть відступства від закона Dulong-a і Petit-a. Всі ті відступства нова теорія зводить на високу фреквенцію дрогань атомів. Відповідно до тих послідних зовсім поволи слідує зріст питомого тепла з температурою. Критичною величиною є отже число дрогань атому около положеня рівноваги. А нині нові теорії в горі наведених учених можуть похвалити ся вже деякими висновками що до сеї величини.

Дорогу до приближеного бодай означеня згаданой величини числа дрогань атомів подав Lindemann¹⁾, який за понукою Nernst-a заняв ся тим питанєм. Як висше вже ми згадали,

¹⁾ F. A. Lindemann, Phys. ZS. 11, 609 (1910).

закладає він, що точка топлення залежить від температури, при котрій ельонгації атомів в своїх дроганях около положеня рівноваги є згідні зі своїм відступом від положеня рівноваги.

Най ν_0 буде ельонгацією в точці топлення T_0 , то скорість дрогань:

$$u = 2\pi\nu_0\nu;$$

енергія дрогань знов буде:

$$E = \frac{mu^2}{2} = 2\pi^2 m \nu_0^2 \nu^2.$$

Після Einstein-а енергію дрогаючого атому визначає рівняне:

$$\frac{mu^2}{2} = \frac{3R}{N_0} \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}$$

Коли вартість $\frac{\beta\nu}{T}$ є малою в порівнянню з 1, що при зглядно високій температурі точки топлення часто заходить, тоді:

$$\frac{mu^2}{2} = \frac{3R}{N_0} T_0,$$

або:

$$2\pi^2 m \nu_0^2 \nu^2 = \frac{3R}{N_0} T_0;$$

з того слідує, що ν є пропорціональне до $\sqrt{\frac{T_0}{m\nu_0^2}}$; ельонгація знов ν_0 є пропорціональна до $V^{1/3}$, де V є атомовим обємом щіпких тіл; отже ν є пропорціональне до $\sqrt{\frac{T_0}{mV^{2/3}}}$.

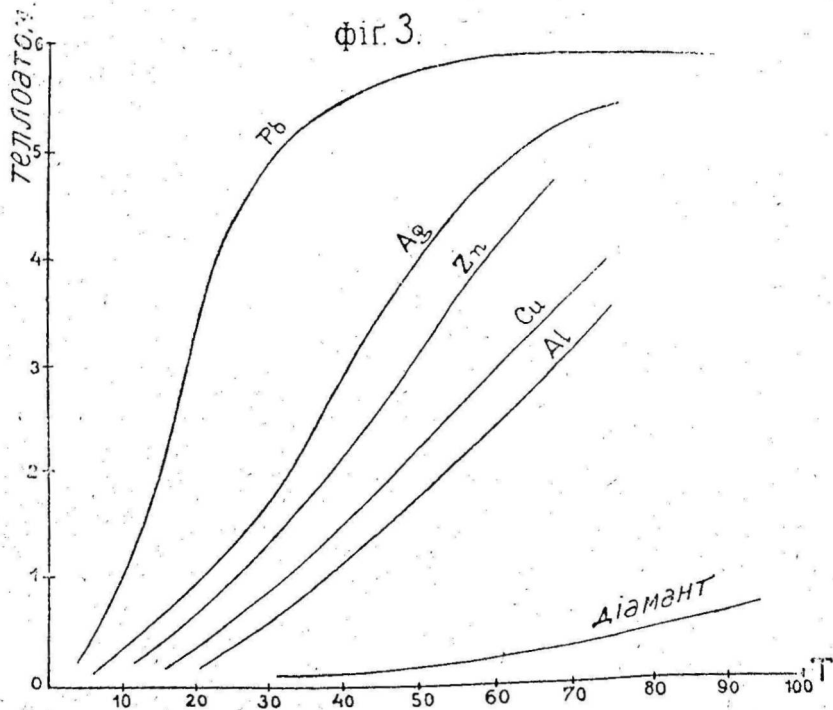
Lindemann обчислив так для: *Bi, Pb, Pt, Ag, Zn, Mg, Cu, Al, Cr, I, S, Si*, графіта, діаманта приналежне їм ν і найшов дуже добру згідність для вартостей, які показують ся для тих тіл з відклонень від закона Dulong-а і Petit-а.

В сей спосіб на основі теорії квантів розв'язано бодай у великих нарисах закон Dulong-а і Petit-а, який так довго був загадкою для многих слідителів.

Чисельно справа представляє ся так: коли $\frac{T}{\beta\nu} > 0,9$, то атомове тепло приближає ся до нормальної вартости 5,96; коли

знов $\frac{T}{\beta\nu} < 0,1$, то атомове тепло є дуже мале. Послїдний случай стає зрозумїлим, коли зауважимо, що молекулярне тепло при великих вартостях ν майже не впливає на приймає згл. висилане електронів молекулом.

Досвідні праці Nernst-a і Eucken-a¹⁾ над питомим теплом при дуже низьких температурах потверджують вповні теорію, а передовсім, що C_p стремить до границі абсолютного зера для



$T=0$, що саме слїдує з основи Nernst-a. Поданий діаграм (Фіг. 3) подає образ перебігу тих кривих. На осі відрїзних на-значена безглядна температура T , а на осі рядних атомове тепло. Горішнюю границею є 5,96, а долїшнюю zero. Образ тих

¹⁾ A. Eucken u. E. Schwors, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 578. (1913).

кривих позволяє перевірити взір Lindemann-а¹⁾ для грамомолекула згл. для атомового тепла, а саме:

$$v = 3,08 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_0}{m V^{2/3}}}$$

Низше подана табеля подає вартости заобсервовані досьвідом і обчислені зі взору Lindemann-а.

	m	T_0	V	v обчисл.	v заобсерв.
Al	23,1	930	10,0	$8,3 \cdot 10^{12}$	$8,3 \cdot 10^{12}$
Cu	63,6	1357	7,1	$7,5 \cdot 10^{12}$	$6,6 \cdot 10^{12}$
Zn	65,4	692	9,2	$4,8 \cdot 10^{12}$	$4,8 \cdot 10^{12}$
Ag	107,9	1234	10,3	$4,8 \cdot 10^{12}$	$4,5 \cdot 10^{12}$
Pb	206,9	600	18,3	$2,0 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{12}$
діямант	12,0	3600 (?)	3,4	$35,0 \cdot 10^{12}$	$40,0 \cdot 10^{12}$

Nernst приписує отже працям Lindemann-а перворядну вартість і кінчить словами, що приглянувшись добре діаграмови Lindemann-а кожний мусить набрати переконання о великій силі теорії квантів, котра найтруднійші проблеми фізики як слід виясняєть.

Дальші досьвідні розсліди показали, що не все — винявши низькі температури — взір Einsteina²⁾ подавав докладно заховане цїпкого тіла та не віддавав перебігу квалітативного питомих теплот тіл. Тому постановили Nernst і Lindemann³⁾ розширити взір Einsteina для атомового тепла в сей спосіб, щоби обнимав він більше членів для ріжних скількостий дрогань, бо нераз й ріжнородні атоми находять ся у молекулі. Так розширений взір стаєть взором інтерпольованим. Для деяких случаїв впровадили Nernst і Lindemann взір з двома складами, котрих v -ті вартости стоять у відношеню як 1:2. Постійні, які виступають в тім взорі є такі самі, як у взорі Einsteina. Взір сей, зложений досьвідною дорогою, виглядає:

1) W. Nernst, Kinet. Theorie fest. Körper, 1914. p. 77. (Vorles. Wolfske-Stift)

2) Einstein, Ann. d. Phys. 34. 170 (1911).

3) W. Nernst u. F. A. Lindemann. ZS. f. Elektrochemie, 17. 817 (1911).

$$C_v = \frac{3}{2} R \left\{ \frac{e^{\delta} \cdot \delta^2}{(e^{\delta} - 1)^2} + \frac{\left(\frac{\delta}{2}\right)^2 \frac{\delta}{2}}{(e^{\delta/2} - 1)^2} \right\},$$

де $\delta = \frac{\beta\nu}{T}$.

Вартості визначені сим взором для ν годять ся зовсім добре з вартостями поданими попереднім взором Lindemann-a. Крім сего, взором тим можна покористувати ся також при оптичних визначеннях ν (абсорбція, останні лучі).

Nernst і Lindemann приймають дальше, що в низьких температурах кінетична і потенціяльна енергія атому не є собі рівні і що два члени нового рівняня і старшого Einstein-a відповідають саме такому розділові цілої енергії; у високих температурах оба члени собі рівняють ся, згідно з висновком, що ту теорія квантів переходить у звичайну теорію. Після Nernst-a для щіпких тіл важними є ті висновки, що в дуже низьких температурах атоми не виконують ніяких дргань, лише відклонення зі стану рівноваги; атоми приймають тоді заощаджену енергію в половині кванта. Аж у висших температурах приймають они кінетичну енергію і то в значучій скількості в цілих квантах. В ще висших температурах, в яких кождий атом посідає вже більше квантів кінетичної і потенціяльної енергії, імовірно обі енергії мають рівну вартість і тоді важним є закон Dulong-a і Petit-a. — Зібравши все разом можемо сказати, що рівняне Nernst-a і Lindemann-a позваляє рівночасно:

1. на легкий спосіб виводу взору Planck-a для промінюваня,
2. на квалітативне означене атомового тепла тіл, дуже згідного з досьвідними датами,
3. на обчислене оптичними методами питомого тепла щіпких тіл і газів.

Також з іншої сторони наступило змодифіковане рівняня енергії Einstein-a. Після Einstein-a елементарні системи о трех степенях свободи і о фреквенції ω мають середну енергію:

$$E_m = \frac{3R}{N} \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1};$$

а що N і ν не залежать від себе, тому кожда скількість дрганя приносить до енергії грамоатома вартість:

$$E_1 = 3R \frac{\beta\nu}{\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\nu}{T}} - 1}},$$

Отже ціла енергія елементарного систему вносить:

$$E = 3R \sum \frac{\beta\nu}{\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\nu}{T}} - 1}}.$$

Виводам Einstein-а зробили закид Born і Karmán¹⁾ а саме, що приймає певного числа від себе незалежних дрогаючих системів не є дозволене, а тим менше оправдане зложено, що число елементарних системів о тій "самій" фреквенції є рівно велике. Born і Karmán приймають на спосіб Einstein-а теорії, що до кожного нормального дроганя в температурі T тіла належить енергія така сама, яку посідає резонатор Planck-а в температурі T , отже:

$$f(\nu) = \frac{R}{N} \frac{\beta\nu}{\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\nu}{T}} - 1}},$$

де $f(\nu)$ є функцією енергії.

На місце повисшого вираження впроваджують Born і Karmán своє виражене енергії:

$$E = R \frac{\beta\nu_0}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin \frac{\omega}{2} d\omega}{\frac{\beta\nu_0}{T} \sin \omega - 1}.$$

Коли зріжничкуємо се останне рівнане після T , отримаємо пито́ме тепло:

$$C_v = \frac{dE}{dT} = 3R \frac{3}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \frac{\left(\frac{\beta\nu_0}{T}\right)^2 \sin^2 \frac{\omega}{2} \cdot e^{\frac{\beta\nu_0}{T} \sin \frac{\omega}{2}} \cdot \omega^2 d\omega}{\left(e^{\frac{\beta\nu_0}{T} \sin \frac{\omega}{2}} - 1\right)^2},$$

де β , ν_0 , T , ω і R мають висше подане значіне.

¹⁾ Born u. Karmán, Phys. ZS. 13, p. 297. (1912); 14, p. 15, 65, (1913).

Се виражене має ту саму збіжність, що виражене Einstein-a а саме C_p стремить до зера зі спадаючою температурою T ; при високих T вартість того вираження зовсім годить ся з вартостю після закона Dulong-a і Petit-a (5,95). Ріжниця є та, що жадна питома фреквенція не має першенства перед іншою, лише всі фреквенції дуговини є в рівній мірі узгляднені після числа степенів свободи.

Після Born-a і Karmán-a цілий проблем питомого тепла тіл є більше замотаний, як сего сподівано ся по першій квалітативній згідности взору Einstein-a; не можна визначити жадної універсальної функції, бо показуєть ся, що так молекулярна структура як і молекулярні сили входять в залежність від температури питомого тепла.

Приміненє теорії квантів в інших областях фізики.

Також для неперіодичних явищ теорія квантів найшла приміненє. В тій области зайшла потреба передовсім дефініції числа дрогань ν та величини елементарного кванта $h\nu$. Ту, можна сказати, виступає певна довільність у дефініціях ν і $h\nu$, нема там великої логічної строгости. Однак мимо сего, не можна відмовити теорії квантів успіхів в тій области явищ природи.

Так удалось Haber-ови і Just-ови¹⁾ повязати з теорією квантів емісію електронів при хемічних реакціях. Сей „ефект реакції“ виступає при реакції активних газів на потас, сод, рубід і цез. Haber приймає, що тепло реакції у тім явищи, віднесене на молекул повстаючої сполуки, мусить бути більше як елемент енергії $h\nu$, де ν означає фреквенцію електрону, характеристичну для кожної субстанції. Показало ся дійсно, що деякі висше згадані ефекти реакцій відбувають ся після жаданя Haber-a. З точки погляду теорії квант емісія електронів при згаданих реакціях слідує тоді, коли сповнені будуть рівночасно два услівя; перше: одна із субстанцій, що бере участь в реакції, мусить посідати електрон о досить малій фреквенції, а друге: другий участник реакції мусить бути так дібраний, щоби енергія реакції могла дати електрону при его вилеті бодай оден квант енергії на дорогу. При низшій температурі дуже рідко сповня-

1) F. Haber u. G. Just, Ann. d. Phys. 36 p. 132. (1905).

ють ся рівночасно згадані услів'я, тому добір субстанцій до таких реакцій є досить трудний.

Дальшим наслідком розслідів Набер-а є зв'язь між фреквенціями сьвітла фіолетного і червоного, яку Набер подав у формі:

$$\lambda_v \cdot 42,81\sqrt{M} = \lambda_r,$$

де M є атомовим тягарем тіла.

Посвояченим з ефектом реакції Набер-а є фотоелектричний ефект, але в основі від него зовсім ріжний. Після погляду Lenard-а при фотоелектричнім ефекті енергія береть ся з атому а самий ефект є явищем резонації; після погляду знов гіпотези Einstein-а о квантах сьвітла, жерелом енергії є падаюче сьвітло на метал. Чи перший чи другий погляд приймемо як важний, то все фотоелектричний ефект є ріжний від ефекту реакції, бо, після Lenard-а, в'язнений атомом електрон так реагує як пр. в дисперзії сьвітла, а після Einstein-а, набирає увільнений електрон енергії від падаючого сьвітла; при ефекті знов реакції жерелом енергії є енергія обох учасників реакції. Абстрагуючи від поглядів Lenard-а і Einstein-а впроваджують Sommerfeld і Debye¹⁾ т. зв. „час акумуляції“ для вияснення фотоелектричного ефекту. Під згаданим часом розуміють они час, через який мусить ділати сьвітло на метал, щоб потрібна енергія могла зібрати ся. Аж по тім часі атом викидає електрон.

Енергія є тої самої величини, яку заобсервував Lenard і якої жадає обчислене з закона Einstein-а. Рівнане руху електрону є:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + fx + gx^2 + \dots = e\mathcal{E},$$

де означено: m — масу електрону, e — наряд, \mathcal{E} — силу електричного поля. По лівій стороні сума $fx + gx^2 + \dots$ походить від сил, які спричиняє енергія потенціяльна²⁾. Коли енергія руху є мала, то суму ту ограничити можна до першого її складника. Тому рівнане руху електрону є:

$$(C) \dots \dots \dots m \frac{d^2x}{dt^2} + f.x = e\mathcal{E}.$$

¹⁾ A. Sommerfeld u. P. Debye, Ann. d. Phys. 41, 873 (1913); A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 38, 473 (1912).

²⁾ P. Debye, Zustandsgl. u. Quantenhyp. (Vorl. d. Wolfskestift.) p. 22.

Як приближену енергію потенціальної укладу можна прийняти вартість:

$$U = \frac{f}{2} x^2,$$

а як кінетичну енергію:

$$L = \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

Після Sommerfeld-a і Debye-го електрон аж тоді увільняється з конгломерату атому, коли інтеграл найменшої кількості діланя рівнається $\frac{h}{2\pi}$ ¹⁾, отже:

$$(D) \dots \dots \dots W = \int_0^T (L - U) dt = \frac{h}{2\pi},$$

або, коли вставимо вартості за U і L , то отримаємо:

$$W = \int_0^T \left[\frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 - \frac{f}{2} x^2 \right] dt = \frac{m}{2} x \frac{dx}{dt} - \frac{1}{2} \int_0^T x \left[m \frac{d^2x}{dt^2} + fx \right] dt,$$

а по узглядненню рівняння (C) маємо:

$$W = \frac{mx}{2} \frac{dx}{dt} - \frac{e}{2} \int_0^T x \mathcal{E} dt.$$

Перший вираз правої сторони є нічим іншим, як кінетичною енергією електрону, поділеною через його питому частоту; другий член для ідеальної резонанції стає зером. З огляду на це:

$$W = \frac{mx}{2} \frac{dx}{dt} = \frac{L}{n_0},$$

де n_0 є питома частота електрону. Коли далі за W вставимо вартість з (D), дістанемо:

$$\frac{L}{n_0} = \frac{h}{2\pi},$$

або:

$$(E) \dots \dots \dots L = h\nu_0,$$

бо $n_0 = 2\pi\nu_0$.

¹⁾ A. Sommerfeld, Phys. ZS. 12, 1057, (1911).

Рівняне (E) є зовсім згідне з висше поданим рівнянем Ein-stein-a¹). В случаю неповної резонації належить розрізнити два случаї, а саме:

$$i: \quad \begin{aligned} n &> n_0 \\ n &< n_0, \end{aligned}$$

де n є фреквенцією впадаючого світла на металъ.

В першій случаю виступає фотоелектрична емісія електронів, а в другій — явище се не виступає.

Коли катодові лучі, відемні електрони, падають на щіпку субстанцію, то в наслідок наглого удару електрони тратять свою електричну енергію та дають початок наглим, коротким забуреням електромагнетним в етері; ті саме забуреня етеру називаємо лучами Рентгена (імпульзивна теорія лучів Рентгена). При тім явищи виступає се, що називаємо молекулярним процесом; катодові лучі зі значною енергією втискають ся в атоми щіпкої субстанції і спричиняють відділене електронів від атомів. Час потрібний до повного задержання катодового луча най називає ся τ , кінетична енергія електрону в хвилі t sec, як час τ почав ся, най буде L ; тоді з'ужита в наслідок наглого здержання електрону кінетична енергія виносить на основі гіпотези Sommerfeld-a²):

$$\int_0^{\tau} L dt = \frac{h\nu}{2\pi}.$$

(Строго беручи під інтегралом місто L повинна виступати ріжниця кінетичної і хвилевої потенціальної енергії електрону, але з огляду на дуже малу вартість послідної в порівнаню до кінетичної, можна єї пропустити). Щоби сей інтеграл обчислити, мусимо знати кінетичну енергію ударяючого електрону $\frac{m}{2} v^2 = L_k$, а крім сего знати, як скорість електрону маліє з вдранем его до атому твердої субстанції. Sommerfeld приймає, що, коли здержане електрону відбувало ся рівномірно через весь час τ , то:

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 35, p. 679 (1911).

2) A. Sommerfeld, Bericht auf dem Solvay-Kongress 1911.

$$\int_0^t L dt = \frac{1}{3} L_k \cdot \tau;$$

а в наслідок сего:

$$L_k \cdot \tau = \frac{3h}{2\pi}.$$

Як перший висновок сего взору маємо, що, чим більша є скорість ударяючого електрону, тим коротшого потрібно часу до знищення його кінетичної енергії. Досвід potwierдив се ще перед теоретичними виводами; бо знаємо, що лучі Рентгена є тим твердші, чим більше нагло наступило здержане катодових лучів і чим більша була їх кінетична енергія.

Вартости чисельні для довгоги філії λ лучів Рентгена, отримані зі взору Sommerfeld-а дають вдоволяючу згідність з вартостями Walther-а і Pohl-а, котрі они отримали з досвідів над угинанем лучів Рентгена¹⁾.

В подібний спосіб і з рівно добрим успіхом примінив Sommerfeld свою теорію постійної величини ділання також до виміни енергії при повстанню лучів з радіоактивних тіл.

Іншим родом квантів енергії є магнетони; є се кванти магнетної енергії, они є для магнетизму тим, чим електрони для електричності. Магнетони заховують ся все як магнетики о молекулярних вимірах і старають ся все уложити рівнобіжно. Однак у тім стремлінню перешкаджають їм безустанні тепляні дрогоаня молекулів, як се виказав Langevin. Тому зовсім рівнобіжний напрям осягають магнетони лише в однородних кришталах і то при безгляднім зері²⁾. Такий криштал заховуєть ся тоді зовсім як магнет, хотяй не був магнетизований. Зі зростом температури мішають ся магнетони, а криштал тратить поступенно магнетизм; в кінци приходить така точка, при якій рівнобіжний уклад магнетонів є неможливий, тоді всякий слід магнетизму криштала зникає. Ся точка називаєть ся точкою Curie'; є она для кожного кришталу характеристичною. — Після Weiss а

1) R. Pohl, Physik d. Röntgenstrahlen, 1912.

2) Honda, Magn. Eigenschaften d. Materialien u. die molekulare Theorie.

кожний атом приймати може лише певне зовсім означене число магнетонів.

При обговорюванню многих приміненнь теорії квантів насуваєть ся мимоходом питанє, яке становиско займає ся теорія до іншої дуже великої ваги теорії, а саме теорії зглядности, яку довершив також Einstein.

Теорія зглядности занехала всякий рух безглядний рух систему супротив інших, або в математичній мові: рівняня руху перенесені до систему сорядних в руху остають все незмінними — інваріантами. З сего постуляту, до якого долучаєть ся ще незмінність скорости сьвітла, слідує славна кінематика Einstein-а, контракція довжин в руху $l(1-\sqrt{1-\beta^2})$, де β є відношенем скорости руху v до скорости сьвітла c ($\beta = \frac{v}{c}$), та зміну часу

для годинника в руху у відношеню $\frac{t}{\sqrt{1-\beta^2}}$. Всі ті контракції випровадили ще перед тим Н. А. Lorentz і Fitzgerald, а мали они служити до виясненя негативного висліду досьвіду Morley-а і Michelson-а.

З теорії промінюваня можна випровадити, що також температура, але не ентропія, належить до величин, які улягають зміні після основи зглядности. Зміна температури слідує у відношеню:

$$\frac{T}{T_0} = \sqrt{1-\beta^2},$$

то значить, що обсерваторови, який є в спочинку, буде видавати ся температура тіла, яке відбуває рух, у відношеню $\sqrt{1-\beta^2}$: T поменшена.

З того короткого нарису теорії квантів енергії та її приміненя бачимо, що теорія квантів має уоснованє, хотяй основних її заложень не вдало ся ще в ніякий спосіб погодити з загально прийнятими основами механіки і електродинаміки. Ціла справа є майже до тепер ще загадочною. Відки саме походить незмінність тих „квантів діланя“? Деякі фізики прийняли її прямо як новий постулят фізики і зовсім не старають ся его вияснити.

Інші знов є погляду, що прийняте незмінности і неподільности тих квантів є лише провізоричною гіпотезою, котра по бли- шім розсліді механізму промінювання дасть ся спровадити до певних прикмет структури атомів або електронів і буде вима- гати лише певних змін в основах фізики, о скільки они відносять ся до внутрішньої будови атомів. В кождім разі вступили ми ту на дорогу важних відкритій в області промінювання і всіх з них звязаних явищ, які будуть мати основний вплив на дальший розвій фізики.
