

LE CHAPITRE STATISTIQUE
DE LA THÈSE DE
LOUIS DE BROGLIE*

LA MÉCANIQUE STATISTIQUE
ET LES QUANTA

I. — RAPPEL DE QUELQUES RÉSULTATS
DE LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE

L'interprétation des lois de la thermodynamique à l'aide de considérations statistiques est un des plus beaux succès de la pensée scientifique, mais elle ne va pas sans quelques difficultés et quelques objections. Il n'entre pas dans le cadre du présent travail de faire une critique de ces méthodes ; nous nous contenterons ici, après avoir rappelé sous leur forme aujourd'hui la plus employée, certains résultats fondamentaux, d'examiner comment nos idées nouvelles pourraient être introduites dans la théorie des gaz et dans celle du rayonnement noir.

Boltzmann a montré, le premier, que l'entropie d'un gaz dans un état déterminé est, à une constante additive près, le produit du logarithme de la probabilité de cet état par la constante k dite « constante de Boltzmann » qui dépend du choix de l'échelle des températures ; il était arrivé d'abord à cette conclusion en analysant les chocs entre atomes dans l'hypothèse d'une agitation entièrement désordonnée de ceux-ci. Aujourd'hui, à la suite des travaux de MM. Planck et Einstein, on considère plutôt la relation : $S = k \log P$ comme la définition même de l'entropie S d'un système. Dans cette définition, P n'est pas la probabilité mathématique égale au quotient du nombre des configurations microscopiques donnant la même confi-

* Reproduit d'après la réimpression effectuée en 1963
chez Masson, Paris.

guration totale macroscopique au nombre total des configurations possibles, c'est la probabilité « thermodynamique » égale simplement au numérateur de cette fraction. Ce choix du sens de P revient à fixer d'une certaine façon (en somme arbitraire) la constante de l'entropie. Ce postulat admis, nous allons rappeler une démonstration bien connue de l'expression analytique des grandeurs thermodynamiques, démonstration qui a l'avantage d'être valable aussi bien quand la suite des états possibles est discontinue que dans le cas inverse.

Considérons pour cela \mathcal{N} objets que l'on peut distribuer arbitrairement entre m « états » ou « cellules » considérés *a priori* comme également probables. Une certaine configuration du système sera réalisée en plaçant n_1 objets dans la cellule 1, n_2 dans la cellule 2, etc. La probabilité thermodynamique de cette configuration sera :

$$P = \frac{\mathcal{N}!}{n_1! n_2! \dots n_m!}$$

Si \mathcal{N} et tous les n_i sont de grands nombres, la formule de Stirling donne pour l'entropie du système :

$$S = k \log P = k\mathcal{N} \log \mathcal{N} - k \sum_1^m n_i \log n_i.$$

Supposons qu'à chaque cellule, corresponde une valeur donnée d'une certaine fonction ϵ que nous nommerons « l'énergie d'un objet placé dans cette cellule ». Envisageons une modification de la répartition des objets entre cellules soumises à la condition de laisser invariable la somme des énergies. L'entropie S variera de :

$$\delta S = -k\delta \left[\sum_1^m n_i \log n_i \right] = -k \sum_1^m \delta n_i - k \sum_1^m \log n_i \delta n_i$$

avec les conditions adjointes :

$$\sum_1^m \delta n_i = 0 \quad \text{et} \quad \sum_1^m \epsilon_i \delta n_i = 0.$$

L'entropie maxima est déterminée par la relation : $\delta S = 0$. La méthode des coefficients indéterminés nous apprend que, pour réaliser cette condition il faut satisfaire à l'équation :

$$\sum_1^m [\log n_i + \eta + \beta \epsilon_i] \delta n_i = 0$$

où η et β sont des constantes, et cela quels que soient les δn_i .

On en conclut que la distribution la plus probable, la seule réalisée dans la pratique, est régie par la loi :

$$n_i = \alpha e^{-\beta \epsilon_i} \quad (\alpha = e^{-\eta}).$$

C'est la distribution dite « canonique ». L'entropie thermodynamique du système correspondant à cette distribution la plus probable, est donnée par :

$$S = k\mathcal{N} \log \mathcal{N} - \sum_1^m [k\alpha e^{-\beta \epsilon_i} (\log \alpha - \beta \epsilon_i)]$$

ou puisque :

$$\sum_1^m n_i = \mathcal{N}$$

et

$$\sum_1^m \epsilon_i n_i = \text{énergie totale } E$$

$$S = k\mathcal{N} \log \frac{\mathcal{N}}{\alpha} + k\beta E = k\mathcal{N} \log \sum_1^m e^{-\beta \epsilon_i} + k\beta E.$$

Pour déterminer β nous emploierons la relation thermodynamique :

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{\partial S}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial E} + \frac{\partial S}{\partial E} = -k\mathcal{N} \frac{\sum_1^m \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_1^m e^{-\beta \epsilon_i}} \frac{d\beta}{dE} + kE \frac{d\beta}{dE} + k\beta$$

et, parce que

$$\mathcal{N} \frac{\sum_1^m \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{m} = \mathcal{N} \bar{\varepsilon} = E$$

$$\frac{1}{T} = k\beta, \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

L'énergie libre se calcule par la relation :

$$F = E - TS = E - k\mathcal{N}T \log \left[\sum_1^m e^{-\beta \varepsilon_i} \right] - \beta kTE$$

$$= -k\mathcal{N}T \log \left[\sum_1^m e^{-\beta \varepsilon_i} \right].$$

La valeur moyenne de l'énergie libre rapportée à l'un des objets est donc :

$$\bar{F} = -kT \log \left[\sum_1^m e^{-\beta \varepsilon_i} \right].$$

Appliquons ces considérations générales à un gaz formé de molécules identiques de masse m_0 . Le théorème de Liouville (valable également dans la dynamique de la relativité) nous apprend que l'élément d'extension en phase d'une molécule égale à $dx dy dz dp dq dr$ (où xy et z sont les coordonnées, p, q, r les moments correspondants) est un invariant des équations du mouvement dont la valeur est indépendante du choix des coordonnées. On a été par suite amené à admettre que le nombre des états d'égale probabilité représentés par un élément de cette extension en phase était proportionnel à la grandeur de celui-ci. Ceci conduit immédiatement à la loi de répartition

de Maxwell donnant le nombre d'atomes dont le point représentatif tombe dans l'élément $dx dy dz dp dq dr$:

$$dn = Cte \cdot e^{-\frac{\omega}{kT}} dx dy dz dp dq dr$$

ω étant l'énergie cinétique de ces atomes.

Supposons les vitesses assez faibles pour légitimer l'emploi de la dynamique classique, nous trouvons alors :

$$\omega = \frac{1}{2} m_0 v^2 \quad dp dq dr = 4\pi G^2 dG$$

où $G = m_0 v = \sqrt{2m_0 \omega}$ est la quantité de mouvement. Finalement, le nombre des atomes contenus dans l'élément de volume dont l'énergie est comprise entre ω et $\omega + d\omega$ est donné par la formule classique :

$$dn = Cte \cdot e^{-\frac{\omega}{kT}} 4\pi m_0^{\frac{3}{2}} \sqrt{2\omega} d\omega dx dy dz.$$

Reste à calculer l'énergie libre et l'entropie. Pour cela, nous prendrons comme objet de la théorie générale non une molécule isolée, mais un gaz tout entier formé de \mathcal{N} molécules identiques de masse m_0 dont l'état est par suite défini par $6\mathcal{N}$ paramètres. L'énergie libre du gaz dans le sens thermodynamique sera définie à la façon de Gibbs, comme la valeur moyenne de l'énergie libre des \mathcal{N} gaz, soit :

$$\bar{F} = -kT \log \left[\sum_1^m e^{-\beta \varepsilon_i} \right] \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

M. Planck a précisé comment cette somme devait être effectuée, elle peut s'exprimer par une intégrale étendue à toute l'extension en phase à $6\mathcal{N}$ dimensions, intégrale qui elle-même est équivalente au produit de \mathcal{N} intégrales sextuples étendues à l'extension en phase de chaque molécule ; mais il faut avoir soin de diviser le résultat par $\mathcal{N}!$ en raison de l'identité des molécules. L'énergie libre étant

ainsi calculée, on en déduit l'entropie et l'énergie par les relations thermodynamiques classiques.

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \quad E = F + TS.$$

Pour effectuer les calculs, il faut préciser quelle est la constante dont le produit par l'élément d'extension en phase donne le nombre des états également probables représentés par des points de cet élément. Ce facteur a les dimensions de l'inverse du cube d'une action. M. Planck le détermine par l'hypothèse suivante quelque peu déconcertante. « L'extension en phase d'une molécule est divisée en cellules d'égale probabilité dont la valeur est finie et égale à h^3 . » On peut dire soit qu'à l'intérieur de chaque cellule, il y a un seul point dont la probabilité ne soit pas nulle, soit que tous les points d'une même cellule correspondent à des états impossibles à distinguer physiquement.

L'hypothèse de Planck conduit à écrire pour l'énergie libre :

$$F = -kT \log \left[\frac{1}{N!} \left(\int \int \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{dx dy dz dp dq dr}{h^3} \right)^N \right]$$

$$= -NkT \log \left[\frac{e}{N} \int \int \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{h^3} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} dx dy dz dp dq dr \right].$$

On trouve en effectuant l'intégration :

$$F = Nm_0c^2 - kNT \log \left[\frac{eV}{Nh^3} (2\pi m_0 kT)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (V = \text{volume total du gaz})$$

et, par suite

$$S = kN \log \left[\frac{e^{\frac{5}{2}} V}{Nh^3} (2\pi m_0 kT)^{\frac{3}{2}} \right]$$

$$E = Nm_0c^2 + \frac{3}{2} kNT.$$

A la fin de son livre *Warmestrahlung* (4^e éd.), Planck montre comment on en déduit la « constante chimique » intervenant dans l'équilibre d'un gaz avec sa phase condensée. Les mesures de cette constante chimique ont apporté un fort appui à la méthode de Planck.

Jusqu'ici nous n'avons fait intervenir ni la Relativité, ni nos idées sur la liaison de la dynamique avec la théorie des ondes. Nous allons chercher comment sont modifiées les formules précédentes par l'introduction de ces deux notions.

II. — CONCEPTION NOUVELLE DE L'ÉQUILIBRE STATISTIQUE D'UN GAZ

Si le mouvement des atomes gazeux est accompagné d'une propagation d'ondes le récipient contenant le gaz va être sillonné en tous sens par ces ondes. Nous sommes naturellement amenés à considérer comme dans la conception du rayonnement noir développée par M. Jeans, les ondes de phase formant des systèmes stationnaires (c'est-à-dire résonnant sur les dimensions de l'enceinte) comme étant les seules stables ; elles seules interviendraient dans l'étude de l'équilibre thermodynamique. C'est quelque chose d'analogue à ce que nous avons rencontré au sujet de l'atome de Bohr ; là aussi, les trajectoires stables étaient définies par une condition de résonance et les autres devaient être considérées comme normalement irréalisables dans l'atome.

On pourrait se demander comment il peut exister dans un gaz des systèmes stationnaires d'ondes de phase puisque le mouvement des atomes est constamment troublé par leurs chocs mutuels. On peut d'abord répondre que grâce à l'incoordination du mouvement moléculaire, le nombre des atomes détournés de leur direction primitive pendant le temps dt par l'effet des chocs est exactement compensé par le nombre de ceux dont le mouvement est ramené par ledit effet dans la même direction ; tout se passe en somme comme si les atomes

décrivaient une trajectoire rectiligne d'une paroi à l'autre puisque leur identité de structure dispense de tenir compte de leur individualité. De plus, pendant la durée du libre parcours, l'onde de phase peut parcourir plusieurs fois la longueur d'un récipient même de grande dimension ; si, par exemple la vitesse moyenne des atomes d'un gaz est 10^5 cm/sec et le parcours moyen 10^{-6} cm, la vitesse moyenne des ondes de phase sera $\frac{c^2}{v} = 9 \cdot 10^{15}$ cm/sec et pendant le temps 10^{-10} seconde nécessaire en moyenne au libre parcours, elle progressera de $9 \cdot 10^5$ cm ou 9 km. Il semble donc possible d'imaginer l'existence d'ondes de phase stationnaires dans une masse gazeuse en équilibre.

Pour mieux comprendre la nature des modifications que nous allons avoir à apporter à la mécanique statistique, nous considérerons d'abord le cas simple où des molécules se meuvent le long d'une droite AB de longueur l en se réfléchissant en A et B. La distribution initiale des positions et des vitesses est supposée réglée par le hasard. La probabilité pour qu'une molécule se trouve sur un élément dx de AB est donc $\frac{dx}{l}$. Dans la conception classique, on doit de plus prendre la probabilité d'une vitesse comprise entre v et $v + dv$ proportionnelle à dv ; donc si on constitue une extension en phase en prenant comme variables x et v , tous les éléments égaux $dx dv$ seront également probables. Il en est tout autrement quand on introduit les conditions de stabilité envisagées plus haut. Si les vitesses sont assez faibles pour permettre de négliger les termes de Relativité, la longueur d'onde liée au mouvement d'une molécule dont la vitesse est v , sera :

$$\lambda = \frac{\frac{c}{\beta}}{m_0 c^2} = \frac{h}{m_0 v}$$

et la condition de résonance s'écrira :

$$l = n\lambda = n \frac{h}{m_0 v} \quad (n, \text{entier})$$

Posons $\frac{h}{m_0 l} = v_0$, il vient :

$$v = n v_0.$$

La vitesse ne pourra donc prendre que des valeurs égales aux multiples entiers de v_0 .

La variation δn du nombre entier n correspondant à une variation δv de la vitesse donne le nombre des états d'une molécule compatibles avec l'existence d'ondes de phase stationnaires. On voit de suite que

$$\delta n = \frac{m_0 l}{h} \delta v.$$

Tout se passera donc comme si, à chaque élément $\delta x \delta v$ de l'extension en phase, correspondaient $\frac{m_0}{h} \delta x \delta v$ états possibles, ce qui est l'expression classique de l'élément d'extension en phase divisée par h . L'examen des valeurs numériques montre qu'à une valeur de δv même extrêmement petite pour l'échelle de nos mesures expérimentales, correspond un grand intervalle δn ; tout rectangle même très petit de l'extension en phase correspond à un nombre énorme de valeurs « possibles » de v . On pourra donc en général dans les calculs traiter la quantité $\frac{m_0}{h} \delta x \delta v$ comme une différentielle. Mais, en principe, la distribution des points représentatifs n'est plus du tout celle qu'imagine la Mécanique statistique ; elle est discontinue et suppose que, par l'action d'un mécanisme encore impossible à préciser, les mouvements d'atomes qui seraient liés à des systèmes non stationnaires d'ondes de phase, sont automatiquement éliminés.

Passons maintenant au cas plus réel du gaz à trois dimensions. La répartition des ondes de phase dans l'enceinte sera tout à fait analogue à celle que donnait l'ancienne théorie du rayonnement noir pour les ondes thermiques. On pourra, tout comme l'a fait M. Jeans dans ce cas, calculer le nombre des ondes stationnaires contenues dans l'unité de volume et dont les fréquences sont comprises entre v

et $v + \delta v$. On trouve pour ce nombre en distinguant la vitesse de groupe U de la vitesse de phase V, l'expression suivante :

$$n_v \delta v = \gamma \cdot \frac{4\pi}{UV^2} v^2 \delta v$$

γ étant égal à 1 pour les ondes longitudinales et à 2 pour les ondes transversales. L'expression précédente ne doit d'ailleurs pas nous faire illusion : toutes les valeurs de v ne sont pas présentes dans le système d'ondes et, s'il est permis de considérer dans les calculs, l'expression ci-dessus comme une différentielle, c'est qu'en général, dans un très petit intervalle de fréquence, il y aura un nombre énorme de valeurs admissibles pour v .

Le moment est venu de faire usage du théorème démontré au chapitre premier, paragraphe II. A un atome de vitesse $v = \beta c$, correspond une onde ayant pour vitesse de phase $V = \frac{c}{\beta}$, pour vitesse de groupe $U = \beta c$ et pour fréquence $\nu = \frac{1}{h} \cdot \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}}$. Si ω désigne l'énergie cinétique, on trouve par les formules de la Relativité :

$$h\nu = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} = m_0 c^2 + \omega = m_0 c^2 (1 + \alpha) \quad \left(\alpha = \frac{\omega}{m_0 c^2} \right).$$

D'où :

$$n_\omega d\omega = \gamma \cdot \frac{4\pi}{UV^2} v^2 dv = \gamma \cdot \frac{4\pi}{h^3} m_0^3 c (1 + \alpha) \sqrt{\alpha(\alpha + 2)} d\omega.$$

Si on applique à l'ensemble des atomes la loi de distribution canonique démontrée plus haut, on obtient pour le nombre de ceux qui sont contenus dans l'élément de volume $dx dy dz$ et dont l'énergie cinétique est comprise entre ω et $\omega + d\omega$:

$$(1) \quad C^{te} \cdot \gamma \cdot \frac{4\pi}{h^3} m_0^3 c (1 + \alpha) \sqrt{\alpha(\alpha + 2)} e^{-\frac{\omega}{kT}} d\omega dx dy dz.$$

Pour des atomes matériels, les ondes de phase doivent par raison de symétrie être analogues à des ondes longitudinales ; posons donc $\gamma = 1$. De plus, pour ces atomes (hormis quelques-uns en nombre

négligeable aux températures usuelles), l'énergie propre $m_0 c^2$ est infiniment plus grande que l'énergie cinétique. Nous pouvons donc confondre $1 + \alpha$ avec l'unité et trouvons pour le nombre ci-dessus défini :

$$C^{te} \cdot \frac{4\pi}{h^3} m_0^3 \sqrt{2\omega e^{-\frac{\omega}{kT}}} d\omega dx dy dz = C^{te} e^{-\frac{\omega}{kT}} \int_{\omega}^{\omega + d\omega} \frac{dx dy dz dp dq dr}{h^3}.$$

Il est visible que notre méthode nous conduit à prendre pour mesurer le nombre des états possibles de la molécule correspondant à un élément de son extension en phase non la grandeur même de cet élément mais cette grandeur divisée par h^3 . Nous justifions donc l'hypothèse de M. Planck et, par suite, les résultats obtenus par ce savant et exposés plus haut. On remarquera que ce sont les valeurs trouvées pour les vitesses V et U de l'onde de phase qui ont permis d'arriver à ce résultat à partir de la formule de Jeans (1).

III. — LE GAZ D'ATOMES DE LUMIÈRE

Si la lumière est divisée en atomes, le rayonnement noir peut être considéré comme un gaz de tels atomes en équilibre avec la matière un peu comme une vapeur saturée est en équilibre avec sa phase condensée. Nous avons déjà montré au chapitre III que cette idée conduit à une prévision exacte de la pression de radiation.

Cherchons à appliquer à un tel gaz de lumière la formule générale I du paragraphe précédent. Ici il faut poser $\gamma = 2$ en raison de la symétrie de l'unité lumineuse sur laquelle nous avons insisté au chapitre IV. De plus, α est très grand par rapport à l'unité, si l'on excepte quelques atomes en nombre négligeable aux températures usuelles, ce qui permet de confondre $\alpha + 1$ et $\alpha + 2$ avec α . On obtiendrait

(1) Sur le sujet de ce paragraphe, voir : O. SACKUR, *Ann. de Phys.*, 36, 1911, 958 et 40, 1913, 67 ; H. TETRODE, *Phys. Zeitschr.*, 14, 1913, 212 ; *Ann. de Phys.*, 38, 1912, 434 ; W. H. KEESOM, *Phys. Zeitschr.*, 15, 1914, 695 ; O. STERN, *Phys. Zeitschr.*, 14, 1913, 629 ; E. BRODY, *Zeitschr. f. Phys.*, 16, 1921, 79.

donc pour le nombre des atomes par élément de volume, d'énergie comprise entre $h\nu$ et $h(\nu + d\nu)$:

$$\text{Cte} \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu dx dy dz$$

et pour la densité d'énergie correspondant aux mêmes fréquences :

$$u_\nu d\nu = \text{Cte} \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu.$$

Il serait d'ailleurs facile de montrer que la constante est égale à 1 en suivant un raisonnement contenu dans mon article « Quanta de lumière et rayonnement noir » paru dans le *Journal de Physique* en novembre 1922.

Malheureusement, la loi ainsi obtenue est la loi de Wien qui est seulement le premier terme de la série qui constitue la loi expérimentalement exacte de Planck. Ceci ne doit pas nous surprendre car, en supposant les mouvements des atomes de lumière complètement indépendants, nous devons nécessairement parvenir à une loi dont le facteur exponentiel est identique à celui de la loi de Maxwell.

Nous savons par ailleurs qu'une distribution continue de l'énergie radiante dans l'espace conduirait à la loi de Rayleigh comme le montre le raisonnement de Jeans. Or, la loi de Planck admet les expressions proposées par MM. Wien et lord Rayleigh comme formes limites valables respectivement pour les très grandes et les très petites

valeurs du quotient $\frac{h\nu}{kT}$. Pour retrouver le résultat de Planck, il faudra donc faire ici *une nouvelle hypothèse* qui, sans nous éloigner de la conception des quanta de lumière, nous permette d'expliquer comment les formules classiques peuvent être valables dans un certain domaine. Nous énonçons cette hypothèse de la façon suivante :

« Si deux ou plusieurs atomes ont des ondes de phase qui se superposent exactement dont on peut dire par suite qu'ils sont transportés par la même onde, leurs mouvements ne pourront plus être considérés comme entièrement indépendants et ces atomes ne pourront plus

être traités comme des unités distinctes dans les calculs de probabilité. » Le mouvement de ces atomes « en onde » présenterait donc une sorte de cohérence par suite d'interactions impossibles à préciser, mais probablement apparentés au mécanisme qui rendrait instable le mouvement des atomes dont l'onde de phase ne serait pas stationnaire.

Cette hypothèse de cohérence nous oblige à reprendre entièrement la démonstration de la loi de Maxwell. Comme nous ne pouvons plus prendre chaque atome comme « objet » de la théorie générale, ce sont les ondes de phase stationnaires élémentaires qui doivent jouer ce rôle. Qu'appelons-nous onde stationnaire élémentaire ? Une onde stationnaire peut être regardée comme due à la superposition de deux ondes de formules

$$\frac{\cos \left[2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} + \varphi_0 \right) \right]}{\sin \left[2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} + \varphi_0 \right) \right]} \quad \text{et} \quad \frac{\sin \left[2\pi \left(\nu t + \frac{x}{\lambda} + \varphi_0 \right) \right]}{\cos \left[2\pi \left(\nu t + \frac{x}{\lambda} + \varphi_0 \right) \right]}$$

où φ_0 peut prendre toutes les valeurs de 0 à 1. En donnant à ν une des valeurs permises et à φ_0 une valeur arbitraire entre 0 et 1 on définit une onde stationnaire élémentaire. Considérons une valeur déterminée de φ_0 et toutes les valeurs permises de ν comprises dans un petit intervalle $d\nu$. Chaque onde élémentaire peut transporter 0, 1, 2, ... atomes et, puisque la loi de distribution canonique doit être applicable aux ondes considérées, nous trouvons pour le nombre d'atomes correspondant :

$$N_\nu d\nu = n_\nu d\nu \frac{\sum_{p=0}^{\infty} p e^{-p \frac{h\nu}{kT}}}{\sum_{p=0}^{\infty} e^{-p \frac{h\nu}{kT}}}.$$

En donnant à φ_0 d'autres valeurs, on obtiendra d'autres états stables et en superposant plusieurs de ces états stables de telle sorte qu'une même onde stationnaire corresponde à plusieurs ondes élé-

mentaires, on obtiendra encore un état stable. Nous en concluons que le nombre des atomes dont l'énergie totale correspond à des fréquences comprises entre ν et $\nu + d\nu$ est

$$N_\nu d\nu = A \gamma \frac{4\pi}{h^3} m_0^3 c (1 + \alpha) \sqrt{\alpha(\alpha + 2)} d\omega \sum_1^\infty e^{-p \frac{m_0 c^2 + \omega}{kT}}$$

par unité de volume. A peut être fonction de la température.

Pour un gaz au sens ordinaire du mot, m_0 est si grand qu'on peut négliger tous les termes de la série devant le premier. On retrouve bien la formule (1) du paragraphe précédent.

Pour le gaz de lumière, on trouvera maintenant :

$$N_\nu d\nu = A \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \sum_1^\infty e^{-p \frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

et, par suite, pour la densité d'énergie :

$$u_\nu d\nu = A \cdot \frac{8\pi h}{c^3} \nu^2 \sum_1^\infty e^{-p \frac{h\nu}{kT}} d\nu.$$

C'est bien la forme de Planck. Mais il faut montrer que dans ce cas $A = 1$. Tout d'abord, A est ici certainement une constante et non une fonction de la température. En effet, l'énergie totale du rayonnement par unité de volume est :

$$u = \int_0^{+\infty} u_\nu d\nu = A \cdot \frac{48\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \sum_1^\infty \frac{1}{p^4}$$

et l'entropie totale est donnée par :

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} [d(uV) + PdV] = V \frac{du}{T} + (u + P) \frac{dV}{T} \quad (V \text{ volume total}) \\ &= \frac{V}{T} \frac{du}{dT} dT + \frac{4}{3} u \frac{dV}{T} \end{aligned}$$

car $u = f(T)$ et $P = \frac{1}{3} u - dS$ étant une différentielle exacte, la condition d'intégrabilité s'écrit :

$$\frac{1}{T} \frac{du}{dT} = \frac{4}{3} \frac{1}{T} \frac{du}{dT} - \frac{4}{3} \frac{u}{T^2} \quad \text{ou} \quad 4 \frac{u}{T} = \frac{du}{dT} \quad u = aT^4.$$

C'est la loi classique de Stéfán qui nous oblige à poser $A = \text{Cte}$. Le raisonnement précédent nous fournit les valeurs de l'entropie et de l'énergie libre :

$$S = A \cdot \frac{64\pi}{c^3 h^3} k^4 T^3 V \sum_1^\infty \frac{1}{p^4}$$

$$F = U - TS = -A \cdot \frac{16\pi}{c^3 h^3} k^4 T^4 V \sum_1^\infty \frac{1}{p^4}.$$

Reste à déterminer la constante A. Si nous réussissons à démontrer qu'elle est l'unité, nous aurons retrouvé toutes les formules de la théorie de Planck.

Comme nous l'avons dit plus haut, si l'on néglige les termes où $p > 1$, la chose est aisée ; la distribution des atomes obéissant à la loi canonique simple

$$A \cdot \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu,$$

on peut effectuer le calcul de l'énergie libre par la méthode de Planck comme pour un gaz ordinaire et, en identifiant le résultat avec l'expression ci-dessus, on trouve $A = 1$.

Dans le cas général, il faut employer une méthode plus détournée. Considérons le p^{e} terme de la série de Planck :

$$u_{\nu p} d\nu = A \cdot \frac{8\pi}{c^3} h\nu^2 e^{-p \frac{h\nu}{kT}} d\nu.$$

On peut l'écrire aussi :

$$A \frac{8\pi}{c^3 p} v^2 e^{-p \frac{h\nu}{kT}} dv p \cdot h\nu$$

ce qui permet de dire :

« Le rayonnement noir peut être considéré comme le mélange d'une infinité de gaz chacun caractérisé par une valeur entière p et jouissant de la propriété suivante : le nombre des états possibles d'une unité gazeuse située dans un élément de volume $dx dy dz$ et ayant une énergie comprise entre $ph\nu$ et $ph(\nu + d\nu)$ est égal à $\frac{8\pi}{c^3 p} v^2 dv dx dy dz$. » Dès lors, on peut calculer l'énergie libre par la méthode du premier paragraphe. On obtient :

$$\begin{aligned} F &= \sum_1^{\infty} F_p = -kT \sum_1^{\infty} \log \left[\frac{1}{n_p!} \left(V \int_0^{\infty} \frac{8\pi}{c^3 p} v^2 e^{-p \frac{h\nu}{kT}} dv \right)^{n_p} \right] \\ &= -kT \sum_1^{\infty} n_p \log \left[\frac{e}{n_p} V \int_0^{\infty} \frac{8\pi}{c^3 p} v^2 e^{-p \frac{h\nu}{kT}} dv \right] \end{aligned}$$

où

$$n_p = V \int_0^{\infty} A \frac{8\pi}{pc^3} v^2 e^{-p \frac{h\nu}{kT}} dv = A \cdot \frac{16\pi}{c^3} \frac{k^3 T^3}{h^3} \cdot \frac{1}{p^4} \cdot V.$$

Donc :

$$F = -A \frac{16\pi}{c^3 h^3} k^4 T^4 \log \left(\frac{e}{A} \right) \sum_1^{\infty} \frac{1}{p^4} \cdot V$$

et, par identification avec l'expression antérieurement trouvée :

$$\log \left(\frac{e}{A} \right) = 1 \quad A = 1.$$

C'est là ce que nous voulions démontrer.

L'hypothèse de cohérence adoptée ci-dessus nous a donc conduit à bon port en nous évitant de venir échouer sur la loi de Rayleigh ou sur celle de Wien. L'étude des fluctuations du rayonnement noir va nous fournir une nouvelle preuve de son importance.

IV. — LES FLUCTUATIONS D'ÉNERGIE DANS LE RAYONNEMENT NOIR (1)

Si des grains d'énergie de valeur q sont distribués en très grand nombre dans un certain espace et si leurs positions varient sans cesse suivant les lois du hasard, un élément de volume contiendra normalement \bar{n} grains, soit une énergie $\bar{E} = \bar{n}q$. Mais la valeur réelle de n s'écartera constamment de \bar{n} et l'on aura $\overline{(n - \bar{n})^2} = \bar{n}$ d'après un théorème connu de la théorie des probabilités et, par suite, la fluctuation quadratique moyenne de l'énergie sera :

$$\overline{\varepsilon^2} = \overline{(n - \bar{n})^2} q^2 = \bar{n} q^2 = \bar{E} q.$$

D'autre part, on sait que les fluctuations d'énergie dans un volume V de rayonnement noir sont régies par la loi de thermodynamique statistique :

$$\overline{\varepsilon^2} = kT^2 V \frac{d(u_\nu dv)}{dT}$$

pour autant qu'elles se rapportent à l'intervalle des fréquences ν , $\nu + d\nu$. Si l'on admet la loi de Rayleigh :

$$u_\nu = \frac{8\pi k}{c^3} \nu^2 T, \quad \overline{\varepsilon^2} = \frac{c^3}{8\pi \nu^2 dv} \cdot \frac{(V u_\nu dv)^2}{V}$$

et ce résultat, comme on devait s'y attendre, coïncide avec celui que fournit le calcul des interférences conduit suivant les règles de la théorie électromagnétique.

Si, au contraire, on adopte la loi de Wien qui correspond à l'hypo-

(1) *La théorie du Rayonnement noir et les quanta*, Réunion Solvay, rapport de M. EINSTEIN, p. 419; *Les théories statistiques en thermodynamique*, Conférences de M. H. A. LORENTZ au Collège de France, Teubner, 1916, p. 70 et 114.

thèse d'une radiation formée d'atomes entièrement indépendants, on trouve :

$$\epsilon^2 = kT^2 V \frac{d}{dT} \left(\frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu \right) = (u_\nu V d\nu) h\nu$$

formule qui se déduit aussi de $\bar{\epsilon}^2 = \bar{E} h\nu$.

Enfin, dans le cas réel de la loi de Planck, on parvient, ainsi qu'Einstein l'a le premier remarqué, à l'expression :

$$\bar{\epsilon}^2 = (u_\nu V d\nu) h\nu + \frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu} \cdot \frac{(u_\nu d\nu V)^2}{V}$$

$\bar{\epsilon}^2$ apparaît donc comme la somme de ce qu'il serait : 1° si le rayonnement était formé de quanta $h\nu$ indépendants ; 2° si le rayonnement était purement ondulatoire.

D'autre part, la conception des groupements d'atomes « en ondes » nous conduit à écrire la loi de Planck :

$$u_\nu d\nu = \sum_1^\infty \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-p \frac{h\nu}{kT}} d\nu = \sum_1^\infty n_{p,\nu} p h\nu d\nu$$

et, en appliquant à chaque sorte de groupements la formule $\bar{\epsilon}^2 = \bar{n} q^2$, on obtient :

$$\bar{\epsilon}^2 = \sum_1^\infty n_{p,\nu} d\nu (p h\nu)^2.$$

Naturellement cette expression est au fond identique à celle d'Einstein ; seule, la manière d'écrire diffère. Mais l'intérêt en est de nous amener à l'énoncé suivant : « On peut également évaluer correctement les fluctuations du rayonnement noir en ne faisant aucunement appel à la théorie des interférences, mais en introduisant la cohérence des atomes liés à une même onde de phase. »

Il semble donc presque certain que tout essai de conciliation entre la discontinuité de l'énergie radiante et les interférences devrait faire intervenir l'hypothèse de cohérence du dernier paragraphe.