
**Un point de vue heuristique concernant la production
et la transformation de la lumière**

[Annalen der Physik, vol. XVII, 1905, p. 132-148.]

Il existe une profonde différence formelle entre les représentations théoriques que se sont forgées les physiciens à propos des gaz et des autres corps pondérables, et la théorie de Maxwell des processus électromagnétiques dans ce qu'il est convenu d'appeler l'espace vide. En effet, alors que nous considérons que l'état d'un corps est parfaitement déterminé par les positions et vitesses d'un nombre d'atomes et d'électrons, très grand certes, mais néanmoins fini, nous nous servons, pour la détermination de l'état électromagnétique d'une région de l'espace¹, de fonctions d'espace continues, si bien que nous ne pouvons pas considérer qu'un nombre fini de grandeurs suffise à fixer complètement l'état électromagnétique de l'espace¹. Selon la théorie de Maxwell, l'énergie doit être conçue, pour tous les phénomènes purement électromagnétiques, et donc également pour la lumière, comme une fonction continue de l'espace, alors que l'énergie d'un corps pondérable doit, selon la conception actuelle des physiciens, être décrite comme une somme portant sur les atomes et les électrons. L'énergie d'un corps pondérable ne peut pas être divisée en parties aussi nombreuses et aussi petites que l'on veut, alors que l'énergie d'une radiation² lumineuse émise par une source de lumière ponctuelle est, selon la théorie de Maxwell de la lumière (ou, selon toute théorie ondulatoire), distribuée de façon continue sur un volume sans cesse croissant.

La théorie ondulatoire de la lumière opérant avec des fonctions d'espace continues s'est avérée parfaite pour ce qui est de la description des phénomènes purement optiques et il se peut qu'elle ne soit jamais remplacée par une autre théorie. Il ne faut cependant pas perdre de vue que les observations optiques portent sur des valeurs moyen-

1. *Eines Raumes* en allemand.

2. *Strahl* en allemand.

nes dans le temps, et pas sur des valeurs instantanées ; il n'est pas inconcevable, bien que les théories de la diffraction, de la réflexion, de la réfraction, de la dispersion, etc., soient entièrement confirmées par l'expérience, que la théorie de la lumière qui opère sur des fonctions continues de l'espace puisse conduire à des contradictions avec l'expérience lorsqu'elle est appliquée aux phénomènes de production et de transformation de la lumière.

De fait, il me semble que les observations portant sur le « rayonnement noir », la photoluminescence, la production de rayons cathodiques par la lumière ultraviolette, et d'autres classes de phénomènes concernant la production ou la transformation de la lumière, apparaissent comme plus compréhensibles si l'on admet que l'énergie de la lumière est distribuée de façon discontinue dans l'espace. Selon l'hypothèse envisagée ici, lors de la propagation d'un rayon lumineux émis par une source ponctuelle, l'énergie n'est pas distribuée de façon continue sur des espaces de plus en plus grands, mais est constituée d'un nombre fini de quanta³ d'énergie localisés en des points de l'espace, chacun se déplaçant sans se diviser et ne pouvant être absorbé ou produit que tout d'un bloc.

Dans ce qui suit, je vais présenter le cours des idées et relater les faits qui m'ont conduit au point de vue ici exposé, dans l'espoir que d'autres chercheurs pourront en tirer profit.

§ 1. Une difficulté concernant la théorie du « rayonnement noir »

Plaçons-nous d'abord dans le cadre de la théorie de Maxwell et de la théorie des électrons, et considérons le cas suivant. Supposons que, dans un espace clos, aux parois parfaitement réfléchissantes, se trouvent un certain nombre de molécules de gaz et d'électrons libres de se déplacer et exerçant entre eux, lorsqu'ils s'approchent les uns des autres, des forces de type conservatif ; autrement dit, ils peuvent entrer en collision les uns avec les autres, tout comme les molécules d'un gaz en théorie cinétique des gaz^a. Soit en outre un certain nombre d'électrons liés à des points de cet espace très éloignés les uns des autres par des forces dirigées vers ces points et proportionnelles à l'élongation. Ces électrons eux aussi sont susceptibles d'interagir de façon conservative avec les molécules et les électrons libres lorsque ces derniers s'en approchent suffisamment. Nous appelons « résonateurs⁵ » ces électrons qui sont liés à des points de l'espace ; ils émettent et absorbent des ondes électromagnétiques de période bien déterminée.

Selon la manière actuelle de concevoir l'origine de la lumière, le rayonnement dans l'espace considéré, obtenu en appliquant la théorie

3. Le mot *quantum* (*quanta* au pluriel) n'apparaît jamais dans le texte. Einstein utilise le mot *Licht-quant* (donnant au pluriel *Licht-quanten*), forme germanisée du latin *quantum*. En français, on ne dispose pas d'équivalent (en anglais, *quant* pourrait donner *unit*) ; aussi avons-nous gardé le terme latin, conformément à la tradition d'ailleurs. Le mot *quant* est aussi employé par Einstein pour désigner des constantes fondamentales comme la charge de l'électron — conformément à la tradition de l'époque.

4. P. Drude, « Zur Elektronentheorie der Metalle », *Annalen der Physik*, vol. III, 1900, p. 566-613. Voir la lettre à Mileva Marić du 4 avril 1901. L'égalité des énergies cinétiques moyennes de translation des molécules de gaz et des électrons résulte du théorème d'équipartition de l'énergie.

5. Le mot est emprunté à Planck qui désignait ainsi une source idéale de rayonnement assimilable aux dipôles oscillants de Hertz.

a. Cette hypothèse est équivalente à celle selon laquelle, à l'équilibre thermique, les énergies cinétiques moyennes des molécules du gaz et des électrons sont égales. On sait que, grâce à cette hypothèse, M. Drude a pu déduire théoriquement le rapport de la conductivité thermique à la conductivité électrique d'un métal⁴.

de Maxwell dans le cas de l'équilibre dynamique, doit être identique au « rayonnement noir » — du moins si l'on considère qu'il y a des résonateurs correspondant à toutes les fréquences considérées.

Faisons abstraction, provisoirement, du rayonnement émis et absorbé par les résonateurs et demandons-nous quelle est la condition d'équilibre dynamique correspondant aux interactions (aux collisions) des molécules et des électrons. La théorie cinétique des gaz donne comme condition d'équilibre que la force vive moyenne d'un électron résonateur soit égale à l'énergie cinétique moyenne de translation d'une molécule du gaz. Décomposons le mouvement d'un électron en trois mouvements oscillants, le long de trois directions perpendiculaires ; la valeur moyenne \bar{E} de l'énergie de chacun de ces mouvements d'oscillation rectiligne est :

$$\bar{E} = \frac{R}{N} T,$$

où R désigne la constante universelle des gaz, N le nombre des « molécules réelles » dans un équivalent-gramme et T la température absolue. L'énergie \bar{E} est en effet égale, compte tenu de l'égalité des valeurs moyennes dans le temps des énergies cinétique et potentielle d'un résonateur, aux deux tiers de la force vive d'une molécule libre de gaz monoatomique. Si, pour une raison ou une autre (en l'occurrence, du fait des processus de rayonnement), il se faisait que l'énergie d'un résonateur prenne une valeur moyenne dans le temps plus grande, ou plus petite, que \bar{E} , les collisions avec les électrons et les molécules libres aboutiraient à ce que le gaz gagne, ou cède, une énergie non nulle en valeur moyenne. L'équilibre dynamique n'est donc possible, dans le cas qui nous intéresse, que si chaque résonateur a une énergie moyenne égale à \bar{E} ⁷.

Appliquons des considérations analogues à l'interaction entre les résonateurs et le rayonnement qui se trouve dans l'espace. M. Planck^b a, dans ce cas, déduit la condition d'équilibre dynamique, en faisant l'hypothèse^c que le rayonnement pouvait être consi-

6. A l'époque, molécule désignait à la fois mole et molécule ; d'où l'adjectif « réelles » pour désigner ce qu'aujourd'hui on appelle molécule.

7. Contrairement à la plupart de ses contemporains, Einstein croyait à une stricte validité du théorème d'équipartition de l'énergie, garantie par ses propres travaux de 1903-1904 sur les fondements de la thermodynamique statistique.

8. La référence complète est M. Planck, « Über irreversible Strahlungsvorgänge », *Annalen der Physik*, vol. I, 1900, p. 69-112.

b. M. Planck, *Ann. d. Phys.*, vol. I, 1900, p. 99⁸.

c. Cette hypothèse peut être formulée de la façon suivante. Développons en série de Fourier la composante Z de la force électrique (Z), en un point quelconque de l'espace considéré, entre les instants $t = 0$ et $t = T$ (où T est un intervalle de temps très grand par rapport à toutes les périodes considérées) :

$$Z = \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} A_{\nu} \sin(2\pi\nu \frac{t}{T} + \alpha_{\nu}),$$

avec $A_{\nu} \geq 0$ et $0 \leq \alpha_{\nu} \leq 2\pi$. Imaginons que l'on effectue ce même développement (au même point de l'espace) autant de fois que l'on veut, en choisissant les instants initiaux au hasard ; on obtient divers systèmes de valeurs pour les grandeurs A_{ν} et α_{ν} . Il existe alors, pour la fréquence⁹ de chaque combinaison différente de valeurs des grandeurs A_{ν} et α_{ν} , une probabilité (statistique) dW de la forme :

$$dW = f(A_1, A_2, \dots, \alpha_1, \alpha_2, \dots) dA_1 dA_2 \dots d\alpha_1 d\alpha_2 \dots$$

Le rayonnement est aussi désordonné que possible si :

$$f(A_1, A_2, \dots, \alpha_1, \alpha_2, \dots) = F_1(A_1) \cdot F_2(A_2) \dots f_1(\alpha_1) \cdot f_2(\alpha_2) \dots,$$

9. *Häufigkeit* en allemand.

déré comme un processus aussi désordonné que possible. Il a trouvé :

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu.$$

\bar{E}_ν est ici l'énergie moyenne d'un résonateur de fréquence propre ν (pour chacune des composantes du mouvement oscillant), L la vitesse de la lumière, ν la fréquence et $\rho_\nu d\nu$ l'énergie par unité de volume de la fraction du rayonnement dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$ ¹⁰.

Si l'on exige que l'énergie du rayonnement de fréquence ν dans son ensemble ne croisse ni ne décroisse systématiquement, il faut que :

$$\frac{R}{N} T = \bar{E} = \bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu$$

$$\rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T.$$

Cette relation, obtenue comme condition de l'équilibre dynamique, n'est pas conforme à l'expérience ; mais elle indique également que, dans notre modèle, il est hors de question qu'il y ait partage de l'énergie entre l'éther et la matière¹¹. En effet, plus on étend le domaine des fréquences allouées aux résonateurs, plus l'énergie du rayonnement emplissant l'espace augmente et à la limite on obtient :

$$\int_0^\infty \rho_\nu d\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} T \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty.$$

§ 2. A propos de la détermination par Planck des quanta élémentaires

Dans ce qui suit, nous allons montrer que la détermination des quanta élémentaires donnée par M. Planck est, jusqu'à un certain point, indépendante de sa théorie du « rayonnement noir ».

La formule de Planck^d, vérifiée jusqu'à présent par toutes les expériences, donne pour ρ_ν :

$$\rho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\beta \frac{\nu}{T}} - 1},$$

c'est-à-dire si la probabilité pour qu'une des grandeurs (A ou α) prenne une valeur déterminée est indépendante des valeurs prises par les autres grandeurs A ou α . Plus on se rapproche des conditions où les couples individuels de grandeurs (A_ν , α_ν) dépendent des processus d'émission et d'absorption de groupes bien particuliers de résonateurs, plus on a le droit, dans le cas ici envisagé, de considérer que le rayonnement est « aussi désordonné que possible ».

d. M. Planck, *Ann. d. Phys.*, vol. IV, 1901, p. 561¹².

10. L'équation liant \bar{E}_ν à ρ_ν , appelée par Planck « équation fondamentale », jouait effectivement un rôle fondamental dans sa démonstration d'un « théorème H électromagnétique » (prouvant l'existence d'une fonction H indéfiniment décroissante lors de l'évolution spontanée du système résonateur-rayonnement). L'hypothèse du « rayonnement naturel », qu'Einstein appelle « aussi désordonné que possible », était dans cette démonstration l'analogue du « chaos moléculaire » requis par la démonstration du « théorème H » de Boltzmann. (Voir à ce sujet T.S. Kuhn, Bibliographie.)

11. Cette relation déjà à peu près démontrée par Rayleigh en 1900 (sur des bases théoriques moins solides), dite loi de Rayleigh-Jeans, est évidemment contradictoire avec la loi de Wien ; l'une est valable pour $h\nu/kT \ll 1$, l'autre pour $h\nu/kT \gg 1$ (en notations modernes). La divergence signalée plus bas fut appelée, par Ehrenfest, « catastrophe ultraviolette ». Einstein fut le premier à voir combien cette « catastrophe » était inévitable dans le cadre de la théorie classique.

12. La référence complète est : M. Planck, « Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum », *Annalen der Physik*, vol. IV, 1901, p. 553-563. Cette publication est la troisième où apparaisse la loi de Planck. On y trouve la fameuse preuve de Planck faisant intervenir des éléments d'énergie, qu'Einstein ignore poliment (voir l'article de 1906 : « Théorie de la production et de l'absorption de la lumière », p. 68).

où :

$$\begin{aligned}\alpha &= 6,10 \cdot 10^{-56} \\ \beta &= 4,866 \cdot 10^{-11}.\end{aligned}$$

A la limite des grandes valeurs de T/ν , c'est-à-dire pour de grandes longueurs d'onde et de fortes densités de rayonnement, cette formule devient :

$$\rho_\nu = \frac{\alpha}{\beta} \nu^2 T.$$

On constate que cette formule est conforme à celle obtenue au paragraphe 1 à partir de la théorie de Maxwell et de la théorie des électrons. Par identification des coefficients de ces deux formules, il vient :

$$\frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} = \frac{\alpha}{\beta},$$

soit :

$$N = \frac{\beta}{\alpha} \frac{8\pi R}{L^3} = 6,17 \cdot 10^{23}.$$

Autrement dit, un atome d'hydrogène pèse $1/N$ gramme, soit $1,62 \cdot 10^{-24}$ gramme. C'est exactement la valeur trouvée par M. Planck, laquelle coïncide elle-même assez bien avec les valeurs de cette grandeur obtenues par d'autres voies¹³.

Nous arrivons donc à la conclusion suivante : les fondements théoriques dont nous sommes partis sont d'autant plus appropriés que la densité d'énergie et la longueur d'onde du rayonnement sont plus grandes ; ils sont complètement inopérants pour de petites longueurs d'onde et de faibles densités d'énergie.

Dans la suite, le « rayonnement noir » sera considéré sous le rapport expérimental et sans prendre pour base tel ou tel modèle de la production et de la propagation du rayonnement.

§ 3. Sur l'entropie du rayonnement

Les considérations suivantes se trouvent déjà dans un travail célèbre de M. Wien¹⁴ et je ne les reproduis ici que par souci de complétude.

Soit un rayonnement occupant un volume ϑ . Nous supposons que les propriétés observables de ce rayonnement sont parfaitement déterminées par la donnée, pour toutes les fréquences, de la densité spectrale de rayonnement $\rho(\nu)$ ^e. Puisque l'on considère que des rayonnements de fréquences différentes peuvent être séparés les uns

e. Il s'agit d'une supposition gratuite. Naturellement, cette supposition, la plus simple qui soit, sera maintenue tant que l'expérience n'oblige pas à y renoncer.

13. Le nombre N était encore mal connu à l'époque, ce qui explique l'insistance de Planck et d'Einstein sur tout nouveau moyen de le déterminer. Dans sa thèse, « Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen », soutenue en 1905 et publiée dans les *Annalen der Physik*, vol. XIX, 1905, p. 289-306, Einstein indique une autre méthode de détermination de N , fondée sur l'idée de la diffusion et de la viscosité dans les liquides où sont dissoutes de grosses molécules supposées sphériques. Il fera cependant une erreur de calcul (corrigée seulement en 1910), ce qui le conduira à une détermination de N acceptable uniquement en ordre de grandeur. Sans cette erreur, il aurait trouvé $6 \cdot 10^{23}$, valeur communément admise aujourd'hui. (Voir à ce sujet B. Jech, Bibliographie.)

14. Il s'agit probablement de l'article où Wien démontrait, en appliquant la thermodynamique macroscopique au rayonnement noir, la loi « du déplacement » qui porte son nom : $\rho_\nu = \nu^3 f(\nu/T)$ (« Temperatur und Entropie der Strahlung », *Annalen der Physik*, vol. LII, 1894, p. 132-165).

des autres sans travail et sans apport de chaleur, l'entropie du rayonnement peut être écrite sous la forme :

$$S = \vartheta \int_0^\infty \varphi(\rho, \nu) d\nu,$$

où φ désigne une fonction des variables ρ et ν . On peut réduire φ à une fonction d'une seule variable en écrivant que, lors d'une compression adiabatique à l'intérieur de parois réfléchissantes, l'entropie d'un rayonnement reste inchangée. Nous ne le ferons cependant pas ; nous allons plutôt examiner comment la fonction φ peut être obtenue à partir de la loi du rayonnement du corps noir.

Dans le cas du « rayonnement noir », ρ est une fonction de ν telle que l'entropie, à énergie donnée, soit maximale, c'est-à-dire telle que :

$$\delta \int_0^\infty \varphi(\rho, \nu) d\nu = 0$$

lorsque :

$$\delta \int_0^\infty \rho d\nu = 0.$$

D'où il s'ensuit que pour tout choix de $\delta\rho$, fonction de ν :

$$\int_0^\infty \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} - \lambda \right) \delta\rho d\nu = 0,$$

où λ est indépendant de ν . Dans le cas du rayonnement noir, $\partial\varphi/\partial\rho$ est donc indépendant de ν .

Pour un accroissement dT de la température d'un rayonnement noir occupant le volume $\vartheta = 1$, on a :

$$dS = \int_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} d\rho d\nu,$$

soit encore, puisque $\partial\varphi/\partial\rho$ ne dépend pas de ν :

$$dS = \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} dE.$$

Comme dE est égal à la chaleur fournie et que le processus est réversible, on a également :

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

Par comparaison, on obtient :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} = \frac{1}{T}$$

qui est l'expression de la loi du rayonnement noir. On peut donc déduire la loi du rayonnement noir de la fonction φ et, à l'inverse, déterminer à partir de cette loi la fonction φ par intégration, compte tenu du fait que φ s'annule pour $\rho = 0$.

§ 4. *Loi limite pour l'entropie du rayonnement monochromatique de faible densité*

Certes, il ressort des observations effectuées jusqu'à présent sur le « rayonnement noir » que la loi du « rayonnement noir » proposée initialement par M. Wien :

$$\rho = \alpha \nu^3 e^{-\beta \frac{\nu}{T}}$$

n'est pas tout à fait exacte. Elle est cependant parfaitement confirmée par l'expérience pour les grandes valeurs de ν/T . Nous allons fonder notre calcul sur cette formule, gardant toutefois présent à l'esprit que nos résultats ne vaudront que dans certaines limites.

De cette formule, il résulte d'abord que :

$$\frac{1}{T} = - \frac{1}{\beta \nu} \lg \frac{\rho}{\alpha \nu^3},$$

puis, en utilisant la relation trouvée au paragraphe précédent, que :

$$\varphi(\rho, \nu) = - \frac{\rho}{\beta \nu} \left[\lg \frac{\rho}{\alpha \nu^3} - 1 \right].$$

Soit maintenant un rayonnement d'énergie E , de fréquence comprise entre ν et $\nu + d\nu$. Ce rayonnement occupe un volume ϑ . Son entropie est :

$$S = \vartheta \varphi(\rho, \nu) d\nu = - \frac{E}{\beta \nu} \left[\lg \frac{E}{\vartheta \alpha \nu^3 d\nu} - 1 \right].$$

Limitons-nous à l'étude de la manière dont cette entropie dépend du volume occupé par le rayonnement et notons S_0 l'entropie du rayonnement lorsque son volume est ϑ_0 ; nous obtenons :

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta \nu} \lg \left[\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right].$$

Cette équation montre que l'entropie d'un rayonnement monochromatique, de densité suffisamment faible, varie en fonction du volume selon la même loi que l'entropie d'un gaz parfait ou d'une solution diluée. Nous allons dans ce qui suit interpréter l'équation ci-dessus en nous fondant sur le principe introduit dans la physique par M. Boltzmann, principe selon lequel l'entropie d'un système est une fonction de la probabilité de son état.

§ 5. *Étude, dans le cadre de la théorie moléculaire,
de la dépendance en volume de l'entropie d'un
gaz ou d'une solution diluée*

Dans le calcul de l'entropie par les méthodes de la théorie moléculaire, on emploie couramment le mot « probabilité » dans un sens qui ne recouvre pas la définition de ce mot telle qu'elle est donnée en calcul des probabilités. En particulier, on définit souvent de façon hypothétique des « occurrences d'égale probabilité », dans des cas où les modèles théoriques utilisés sont suffisamment précis pour qu'à la place de cette définition hypothétique on ait une déduction. Je montrerai ailleurs que, dans les considérations relatives aux processus thermiques, on peut très bien se satisfaire de ce qu'il est convenu d'appeler les « probabilités statistiques ». J'espère ainsi éliminer une difficulté logique qui fait encore obstacle à la mise en œuvre du principe de Boltzmann¹⁵. Mais ici, il ne sera donné qu'une formulation générale de ce principe qui ne sera appliqué qu'à des cas très particuliers.

15. Cette critique adressée aux théories statistiques de Boltzmann et de Planck est un leitmotiv chez Einstein. Sa thermodynamique statistique, établie en 1902-1904, visait à remplacer les fausses probabilités de Boltzmann par de vraies probabilités, de signification physique certaine. Voir l'article de 1903, « Une théorie des fondements de la thermodynamique », *supra*, p. 18.

Si parler de la probabilité d'un état d'un système a un sens et si, en outre, toute augmentation d'entropie peut être conçue comme une transition vers un état de plus grande probabilité, l'entropie S_1 d'un système est une fonction de la probabilité W_1 de l'état instantané du système. Si donc on a affaire à deux systèmes S_1 et S_2 sans interaction, on peut poser :

$$S_1 = \varphi_1(W_1)$$

$$S_2 = \varphi_2(W_2).$$

Si l'on considère ces deux systèmes comme un seul et même système d'entropie S et de probabilité W , on a :

$$S = S_1 + S_2 = \varphi(W)$$

et :

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

Cette dernière relation exprime le fait que les états des deux systèmes sont des événements indépendants les uns des autres.

De ces équations, il découle que :

$$\varphi(W_1 \cdot W_2) = \varphi_1(W_1) + \varphi_2(W_2).$$

D'où finalement :

$$\varphi_1(W_1) = C \lg(W_1) + \text{cte.}$$

$$\varphi_2(W_2) = C \lg(W_2) + \text{cte.}$$

$$\varphi(W) = C \lg(W) + \text{cte.}$$

La grandeur C est donc une constante universelle ; elle vaut, d'après la théorie cinétique des gaz, R/N , les constantes R et N ayant ici la

même signification que plus haut. Si S_0 désigne l'entropie d'un système pour un certain état initial et si W est la probabilité relative d'un état d'entropie S , on a donc de façon générale :

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg W.$$

Occupons-nous d'abord du cas particulier suivant. Soit dans un volume ϑ_0 un nombre (n) de points mobiles (des molécules par exemple), sur lesquels nous allons raisonner. Il peut y avoir dans l'espace, outre ceux-ci, d'autres points mobiles, en nombre quelconque et de n'importe quelle espèce. Quant à la loi régissant le déplacement des points considérés dans l'espace, elle n'est l'objet d'aucune hypothèse si ce n'est que pour ce mouvement, aucune région de l'espace, non plus qu'aucune direction, n'est privilégiée par rapport aux autres. On suppose, en outre, que les points mobiles considérés (les premiers nommés) sont suffisamment peu nombreux pour qu'on puisse négliger l'action qu'ils auraient les uns sur les autres.

Le système considéré (qui peut être par exemple un gaz parfait ou une solution diluée) a une certaine entropie, S_0 . Imaginons une portion du volume ϑ_0 de grandeur ϑ , et que tous les n points mobiles soient transportés dans le volume ϑ , sans que rien par ailleurs ne soit modifié dans le système. A cet état correspond évidemment une autre valeur (S) de l'entropie ; nous nous proposons de déterminer cette différence d'entropie grâce au principe de Boltzmann.

Posons-nous alors la question : quelle est la probabilité de l'état imaginé en dernier par rapport à celle de l'état initial ? Ou encore : quelle est la probabilité pour que, en un instant choisi au hasard, les n points mobiles indépendants contenus dans le volume ϑ_0 se trouvent (par hasard) tous dans le volume ϑ ?

Pour cette probabilité, qui est une « probabilité statistique », on obtient évidemment la valeur :

$$W = \left[\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right]^n.$$

D'où l'on déduit, par application du principe de Boltzmann, que :

$$S - S_0 = R \left[\frac{n}{N} \right] \lg \left[\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right].$$

Il faut remarquer que cette équation, d'où l'on peut, par un raisonnement thermodynamique simple, déduire la loi de Boyle-Gay-Lussac^f, et son homologue pour la pression osmotique, a été obtenue sans qu'il soit nécessaire de faire la moindre hypothèse sur la loi qui gouverne le mouvement des molécules.

f. Si E est l'énergie du système, on a :

$$-d(E - TS) = pd\vartheta = TdS = R \frac{n}{N} \frac{d\vartheta}{\vartheta} \quad 16$$

et donc : $p\vartheta = R \frac{n}{N} T$.

16. Il faut lire $-d(E - TS) = pd\vartheta = TdS = R(n/N)(d\vartheta/V)T$. Cela dit, on a bien $pd\vartheta = -d(E - TS)$ car T est constante. Par ailleurs, si les interactions entre molécules sont en moyenne négligeables, E ne dépendra que de T ; d'où $dE = 0 = \delta Q + \delta W = TdS - pd\vartheta$ et $TdS = pd\vartheta$.

§ 6. *Interprétation, selon le principe de Boltzmann, de l'expression donnant la dépendance en volume de l'entropie d'un rayonnement monochromatique*

Au paragraphe 4, nous avons trouvé l'expression suivante pour la dépendance en volume de l'entropie d'un rayonnement monochromatique :

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta v} \lg \left[\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right].$$

Écrivons cette formule sous la forme :

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg \left[\left[\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right]^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta v}} \right]$$

et comparons-la à la formule générale qui exprime le principe de Boltzmann :

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg W.$$

Nous aboutissons à la conclusion suivante :

Si un rayonnement monochromatique de fréquence v et d'énergie E est enfermé (grâce à des parois réfléchissantes) dans un volume ϑ_0 , la probabilité pour qu'à un instant quelconque, toute l'énergie du rayonnement se trouve dans une portion ϑ du volume ϑ_0 est :

$$W = \left[\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right]^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta v}}.$$

D'où nous tirons cette autre conclusion :

Un rayonnement monochromatique de faible densité (dans les limites du domaine de validité de la loi du rayonnement de Wien) se comporte, par rapport à la théorie de la chaleur, comme s'il était constitué de quanta d'énergie, indépendants les uns des autres, de grandeur $R\beta v/N$ ¹⁷.

De plus, comparons, pour une même température, la grandeur moyenne des quanta d'énergie du « rayonnement noir » et la force vive moyenne du mouvement du centre de gravité d'une molécule. Cette force vive moyenne est $(3/2) (R/N) T$; quant à la grandeur moyenne du quantum d'énergie, elle vaut, sur la base de la formule de Wien :

$$\frac{\int_0^\infty \alpha v^3 e^{-\frac{\beta v}{T}} dv}{\int_0^\infty \frac{N}{R\beta v} \alpha v^3 e^{-\frac{\beta v}{T}} dv} = 3 \frac{R}{N} T.$$

17. Einstein écrit $R\beta v/N$ et non pas $h\nu$; autrement dit, il ne fait pas usage de la constante h introduite par Planck cinq ans auparavant. Comme il a été dit en introduction et comme la lecture de l'article de 1906, « Théorie de la production et de l'absorption de lumière », le montrera, Einstein n'était pas d'accord avec la démonstration de Planck. Noter aussi l'expression « faible densité » suggérant que la loi exacte du rayonnement noir (celle de Planck) s'obtiendrait si l'on tenait compte des interactions entre quanta lumineux, comme dans un gaz réel.

Dès lors qu'un rayonnement monochromatique (de densité suffisamment faible) se comporte, relativement à la dépendance en volume de son entropie, comme un milieu discontinu constitué de quanta d'énergie de grandeur $R\beta\nu/N$, on est conduit à se demander si les lois de la production et de la transformation de la lumière n'ont pas également la même structure que si la lumière était constituée de quanta d'énergie de ce type. Telle est la question dont nous allons maintenant nous occuper.

§ 7. *A propos de la règle de Stokes*

On considère une lumière monochromatique transformée par photoluminescence en lumière d'une autre fréquence, et on suppose que, conformément au résultat précédent, la lumière qui produit et celle qui est produite sont constituées de quanta d'énergie de grandeur $(R/N)\beta\nu$, où ν désigne l'une ou l'autre des deux fréquences. Le processus de transformation doit être alors interprété de la façon suivante. Chaque quantum producteur, de fréquence ν_1 , est absorbé et donne naissance à lui tout seul à un quantum de lumière de fréquence ν_2 — à condition toutefois que la densité de quanta producteurs soit suffisamment faible. Éventuellement, lors de l'absorption du quantum de lumière producteur, peuvent apparaître, en même temps, des quanta de lumière de fréquence ν_3, ν_4 , etc., ou bien toute autre forme d'énergie (telle que de la chaleur, par exemple). Peu importent les processus intermédiaires par lesquels ce résultat final est obtenu. Si la substance photoluminescente n'a pas à être considérée comme une source permanente d'énergie, l'énergie d'un quantum d'énergie produit ne peut pas, en vertu du principe de conservation de l'énergie, être supérieure à l'énergie du quantum de lumière producteur ; on doit donc avoir :

$$\frac{R}{N} \beta \nu_2 \leq \frac{R}{N} \beta \nu_1,$$

soit :

$$\nu_2 \leq \nu_1,$$

qui n'est autre que la règle bien connue de Stokes.

Un point mérite d'être souligné : selon notre manière de voir les choses, dans le cas d'un faible éclaircissement, la quantité de lumière produite doit, toutes choses égales par ailleurs, être proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice, puisque chaque quantum d'énergie excitateur est à l'origine d'un processus élémentaire du genre décrit plus haut, et ceci indépendamment de l'effet des autres quanta d'énergie excitateurs. En particulier, il n'y a pas pour l'intensité de la lumière excitatrice de limite inférieure en dessous de laquelle la lumière serait incapable d'avoir une action excitatrice.

La conception ici exposée des phénomènes laisse à penser qu'il peut y avoir des écarts à la règle de Stokes dans les cas suivants :

1) quand le nombre par unité de volume des quanta d'énergie simultanément transformés est suffisamment grand pour qu'un quantum de la lumière produite puisse tenir son énergie de plusieurs quanta d'énergie producteurs ;

2) quand la lumière productrice (ou produite) n'a pas la structure énergétique de la partie du « rayonnement noir » qui correspond au domaine de validité de la loi de Wien ; par exemple, quand la lumière excitatrice est produite par un corps dont la température est si élevée que la loi de Wien n'est plus valable aux longueurs d'onde considérées.

Cette dernière possibilité mérite qu'on s'y intéresse tout particulièrement. En effet, selon la conception développée ici, il n'est pas exclu qu'un rayonnement « de type non-Wien », même très dilué, se comporte, du point de vue énergétique, différemment d'un « rayonnement noir » pris dans le domaine de validité de la loi de Wien.

§ 8. *Production de rayons cathodiques par éclaircissement d'un corps solide*

La conception usuelle, selon laquelle l'énergie de la lumière est distribuée de façon continue dans l'espace où elle est rayonnée, présente, quand on tente d'expliquer les phénomènes photoélectriques, de très sérieuses difficultés qui sont exposées dans un travail décisif de M. Lenard ^g.

La conception selon laquelle la lumière excitatrice est constituée de quanta d'énergie $(R/N)\beta\nu$ permet de concevoir la production de rayons cathodiques par de la lumière de la façon suivante. Des quanta d'énergie pénètrent dans la couche superficielle du corps ; leur énergie est transformée, au moins en partie, en énergie cinétique des électrons. La représentation la plus simple que l'on puisse s'en faire est celle d'un quantum de lumière cédant son énergie à un seul électron ; nous allons supposer que c'est bien ce qui se passe. Il n'est pas exclu cependant que des électrons ne prennent qu'une partie de l'énergie des quanta de lumière. Un électron, auquel de l'énergie cinétique a été fournie à l'intérieur du corps, atteint la surface en ayant perdu une partie de son énergie cinétique. Nous allons supposer, de plus, que tout électron doit, pour pouvoir quitter un corps, fournir un certain travail P (caractéristique du corps). Les électrons qui quittent le corps avec la vitesse normale la plus élevée sont ceux qui se trouvent immédiatement à la surface et qui ont été excités normalement à celle-ci. L'énergie cinétique de ces électrons est :

$$\frac{R}{N} \beta\nu - P.$$

Si le corps est porté au potentiel positif Π , s'il est entouré de conduc-

^g P. Lenard, *Ann. d. Phys.*, vol. VIII, 1902, p. 169 et 170.

teurs à un potentiel nul, et si Π est tout juste capable d'empêcher le corps de perdre de l'électricité, on a :

$$\Pi \varepsilon = \frac{R}{N} \beta v - P,$$

où ε désigne la charge électrique de l'électron. Soit encore :

$$\Pi E = R\beta v - P',$$

où E désigne la charge d'un équivalent-gramme d'ions monovalents et P' le potentiel, par rapport au corps, de cette quantité d'électricité négative^h.

Posons $E = 9,6.10^3$; $\Pi.10^{-8}$ est alors le potentiel en volts du corps illuminé dans le vide¹⁸.

Afin de voir d'abord si la relation ainsi déduite donne un ordre de grandeur conforme à l'expérience, posons $P' = 0$, $v = 1,03.10^{15}$ (ce qui correspond à la limite ultraviolette du spectre solaire) et $\beta = 4,866.10^{-11}$. Nous obtenons $\Pi.10^7 = 4,3$ volts¹⁹; résultat conforme, en ordre de grandeur, à ceux de M. Lenardⁱ.

Si la formule obtenue est exacte, Π en fonction de la fréquence de la lumière excitatrice doit être, en coordonnées cartésiennes, une droite dont la pente ne dépend pas de la substance étudiée²⁰.

Autant que je puisse en juger, notre conception n'est pas en contradiction avec les propriétés de l'effet photoélectrique telles qu'elles ont été observées par M. Lenard. Si chaque quantum d'énergie de la lumière excitatrice cède son énergie à un électron indépendamment de tous les autres, la distribution des vitesses des électrons, c'est-à-dire la qualité du rayonnement cathodique produit, est indépendante de l'intensité de la lumière excitatrice; en revanche, le nombre des électrons qui quittent le corps doit, lui, être, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnel à l'intensité de la lumière excitatrice^j.

Il conviendrait de faire ici, à propos des limites de validité présumées des lois mentionnées, des remarques analogues à celles qui ont été faites à propos des écarts présumés à la règle de Stokes.

Dans ce qui précède, on a supposé que l'énergie, du moins celle d'une partie des quanta d'énergie de la lumière productrice, n'était jamais cédée qu'à un seul électron. Si l'on ne fait pas cette hypothèse, la plus simple à concevoir, on obtient à la place de l'équation précédente :

$$\Pi E + P' \leq R\beta v.$$

h. Si l'on suppose que l'électron doive être arraché par la lumière à une molécule neutre, et qu'il faille pour cela dépenser un certain travail, il n'est pas nécessaire de modifier en quoi que ce soit la relation ici déduite; il suffit de considérer que P' est la somme de deux termes.

i. P. Lenard, *Ann. d. Phys.*, vol. VIII, 1902, p. 165 et 184, tableau I, fig. 2.

j. P. Lenard, *ibid.*, p. 150 et 166-168.

18. Einstein utilise le système CGS électrostatique. Dans le système MKSA, on a : $E = 9,6.10^4$; Π donne alors directement le potentiel. Le 10^{-6} provient du facteur 10 sur E et de ce que, dans le système CGS, R a une valeur 10^7 fois plus grande que celle en système MKSA. Dans les deux systèmes, on trouve la même tension en volts. 19. Lire $\Pi.10^{-8} = 4,3$ volts (et non $\Pi.10^7$).

20. Cette propriété ne fut vérifiée qu'en 1916 par Millikan. R. Millikan, «A direct photoelectric determination of Planck's constant "h"», *Physical Review*, vol. VII, 1916, p. 355-388.

52 L'HYPOTHÈSE DES QUANTA DE LUMIÈRE

Pour la luminescence cathodique qui constitue le processus inverse du précédent, on obtient, par des considérations analogues à celles développées plus haut :

$$\Pi E + P' \geq R\beta\nu.$$

21. Il faut lire ΠE .

Dans le cas des substances étudiées par M. Lenard, PE^{21} est toujours considérablement plus grand que $R\beta\nu$, puisque la tension que doivent avoir traversé les rayons cathodiques pour pouvoir tout juste produire de la lumière visible atteint, selon les cas, des centaines ou des milliers de volts^k. Il faut donc supposer que l'énergie cinétique d'un électron est employée à produire de nombreux quanta d'énergie lumineuse.

§ 9. Ionisation des gaz par la lumière ultraviolette

Nous allons supposer que, lors de l'ionisation d'un gaz par de la lumière ultraviolette, tout quantum d'énergie lumineuse absorbé est effectivement employé à l'ionisation d'une seule molécule de gaz. On en conclut d'abord que le travail d'ionisation (c'est-à-dire le travail théoriquement nécessaire à l'ionisation) ne peut être plus grand que l'énergie d'un quantum d'énergie lumineuse absorbé et efficace. Si nous notons par J le travail (théorique) d'ionisation par équivalent-gramme, nous devons avoir :

$$R\beta\nu \geq J.$$

Mais, d'après les mesures de Lenard, la plus grande longueur d'onde efficace est, dans le cas de l'air, de l'ordre de $1,9.10^{-5}$ cm; on a donc :

$$R\beta\nu = 6,4.10^{12} \text{ ergs} \geq J.$$

On obtient aussi une limite supérieure au travail d'ionisation à partir des tensions d'ionisation des gaz raréfiés. D'après J. Stark^l, la plus faible tension mesurée dans le cas de l'air (au niveau d'anodes de platine) est d'environ 10 volts^m. Ce qui donne donc comme limite supérieure de J : $9,6.10^{12}$, du même ordre de grandeur que celle trouvée ci-dessus. On en déduit une autre conséquence, qu'il me semble très important de soumettre au verdict de l'expérience : si chaque quantum de lumière absorbé ionise une molécule, il doit exister, entre la quantité de lumière absorbée L et le nombre j de molécules de gaz qu'elle ionise, la relation :

$$j = \frac{L}{R\beta\nu}.$$

k. P. Lenard, *Ann. d. Phys.*, vol. XII, 1903, p. 469.

l. J. Stark, *Die Elektrizität in Gasen*, Leipzig, 1902, p. 57.

m. A l'intérieur des gaz, le potentiel d'ionisation pour des ions négatifs est cinq fois plus grand.

Si notre conception correspond bien à la réalité, cette relation doit être vérifiée pour tous les gaz qui (à la fréquence considérée) ne présentent pas d'absorption notable qui ne soit accompagnée d'ionisation.

*Berne, le 17 mars 1905.
[Reçu le 18 mars 1905.]*