

Contribution à la théorie quantique du rayonnement *

Albert EINSTEIN

(N 1921)

Physikalische Zeitschrift. (1917) †

Table des matières

1	Hypothèse de base de la théorie quantique.	
	Distribution canonique des états.....	2
2	Hypothèses sur le transfert d'énergie par rayonnement.....	2
	2.1. Émission spontanée	2
	2.2. Processus d'émission induit	2
3	Dérivation de la loi de rayonnement de PLANCK...	3
4	Méthode de calcul du mouvement des molécules dans le champ de rayonnement.....	4
5	Calcul de R.....	4
6	Calcul de $\overline{\Delta^2}$	6
7	Résultats	6

La similitude formelle entre la courbe de la distribution chromatique du rayonnement thermique et la loi de distribution de la vitesse de MAXWELL est trop frappante pour rester longtemps ignorée. En effet, W. WIEN dans l'important travail théorique dans lequel il a déduit sa loi de déplacement :

$$\rho = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (1)$$

a été conduit par cette similitude à une détermination plus poussée de la formule de rayonnement. Il est bien connu qu'il a alors trouvé la formule :

$$\rho = \alpha \nu^3 e^{\frac{h\nu}{kT}}, \quad (2)$$

qui est reconnue aujourd'hui comme étant la loi limite pour les grandes valeurs de ν/T (loi de rayonnement de WIEN). Nous savons aujourd'hui qu'aucune considération basée sur la mécanique et l'électrodynamique classiques ne peut nous donner une formule de rayonnement utilisable, et que la théorie classique conduit nécessairement à la formule de RAYLEIGH :

$$\rho = \frac{k\alpha}{h} \nu^2 T. \quad (3)$$

*D'abord publié dans les *Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft Zürich*. N° 18, 1916.

†Traduit de : EINSTEIN, A. *Zur Quantentheorie der Strahlung*, Physikalische Zeitschrift, 18, 121–128 (1917). (Bibcode : 1917PhyZ...18..121E, et mis en page par [Matthieu SCHNEIDER](#). Les données et notations ont été modernisées afin de faciliter la compréhension du lecteur.

a. NdT : $\alpha = \frac{8\pi^5 h}{15c^3}$.

b. A. EINSTEIN, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 18, 318 (1916).

Lorsque PLANCK, dans son étude fondamentale, a établi sa formule de rayonnement :

$$\rho = \alpha \nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}, \quad \text{a} \quad (4)$$

sur l'hypothèse d'éléments discrets d'énergie, à partir de laquelle la théorie quantique s'est rapidement développée, la réflexion de WIEN qui avait conduit à l'équation 2 est naturellement retombée dans l'oubli.

J'ai récemment trouvé une dérivation de la formule de rayonnement de PLANCK^b, basée sur les postulats fondamentaux de la théorie quantique, qui est liée à l'approche originale de WIEN. Cette dérivation met en évidence la relation entre la courbe de MAXWELL et la courbe de distribution chromatique. Elle mérite d'être notée non seulement pour sa simplicité, mais aussi parce qu'elle semble apporter un certain éclaircissement sur le processus encore obscur d'émission et d'absorption du rayonnement par la matière. En partant d'hypothèses proches de la théorie quantique sur l'émission et l'absorption de rayonnement par les molécules, j'ai montré que les molécules dont les états sont distribués selon la théorie quantique à l'équilibre thermodynamique sont en équilibre dynamique avec le rayonnement de PLANCK. De cette manière, la formule de PLANCK (4) a été obtenue d'une manière étonnamment simple et générale. Elle découle de la condition que la distribution des états de l'énergie interne des molécules, exigée par la théorie quantique, ne peut être établie que par l'absorption et l'émission de rayonnement.

Si les hypothèses introduites sur l'interaction entre le rayonnement et la matière sont correctes, elles doivent alors aller au delà de la simple distribution statistique de l'énergie interne des molécules. En effet, lors de l'absorption et de l'émission de rayonnement, un transfert d'impulsion a également lieu vers les molécules. Cela conduit à une distribution de vitesse particulière de ces dernières due à la seule interaction entre le rayonnement et les molécules. Cette distribution doit de toute évidence être la même que la distribution de vitesse des molécules lorsqu'elles sont

uniquement soumises à des collisions mutuelles, c'est-à-dire qu'elle doit correspondre à la distribution de MAXWELL. Il faut imposer que l'énergie cinétique moyenne qu'une molécule (par degré de liberté) acquiert dans le champ de rayonnement de PLANCK de température T soit égale à $\frac{k_B T}{2}$; cela doit être valable indépendamment des fréquences qu'elle absorbe et émet. Dans cet article, nous voulons démontrer que cette exigence large est effectivement satisfaite de manière générale; cela sous-tend alors nos hypothèses simples sur les processus élémentaires d'émission et d'absorption.

Pour parvenir à ce résultat, il est nécessaire de compléter les hypothèses précédentes, qui se référaient uniquement à l'échange d'énergie. La question qui se pose est la suivante : la molécule reçoit-elle une impulsion lorsqu'elle absorbe ou émet de l'énergie E ? Considérons par exemple l'émission du point de vue de l'électrodynamique classique. Si un corps émet l'énergie E , il reçoit un recul (impulsion) $\frac{E}{c}$ si tout le rayonnement E est émis dans la même direction. Par contre, si l'émission se fait de manière isotrope, par exemple sous forme d'ondes sphériques, il n'y a pas de recul du tout. Cette alternative joue également un rôle dans la théorie quantique du rayonnement. Lorsqu'une molécule absorbe ou émet de l'énergie E sous forme de rayonnement lors d'une transition possible d'un état quantique à un autre, ce processus élémentaire peut être considéré soit comme un processus partiellement ou totalement dirigé, soit comme un processus symétrique (non-directionnel). Il s'avère maintenant que nous n'arrivons à une théorie cohérente que si nous supposons que chaque processus élémentaire est complètement directionnel. C'est le principal résultat des considérations suivantes.

1 Hypothèse de base de la théorie quantique. Distribution canonique des états.

Selon la théorie quantique, une molécule d'un type donné ne peut prendre – en dehors de son orientation et de son mouvement de translation – qu'un ensemble discret d'états $Z_1, Z_2, \dots, Z_i \dots$ avec des énergies (internes) $E_1, E_2, \dots, E_n \dots$. Si des molécules de ce type forment un gaz de température T , la probabilité relative W_i de ces états Z_i est donnée par la formule donnant la distribution canonique de la mécanique statistique :

$$W_i = g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}}. \quad (5)$$

Dans cette équation, $k_B = \frac{R}{N}$ est la fameuse constante de BOLTZMANN^c, et g_i un nombre caractéristique de la molécule et de son $n^{\text{ième}}$ état quantique, indépendant de T ; on peut l'appeler le *poïds* statistique de l'état. On peut dériver l'équation 5 soit à partir du principe de BOLTZMANN, soit par des moyens purement thermodyna-

miques. L'équation 5 exprime la plus grande généralisation de la loi de distribution des vitesses de MAXWELL. Les progrès importants réalisés récemment en théorie quantique concernent la détermination théorique des états Z_i théoriquement possibles et de leur poids g_i . Pour nos considérations sur les principes impliqués dans le rayonnement, nous n'avons pas besoin d'une détermination détaillée des états quantiques.

2 Hypothèses sur le transfert d'énergie par rayonnement

Soit Z_i et Z_j deux états quantiques possibles en théorie de la molécule de gaz; leurs énergies E_i et E_j satisfont l'inégalité $E_j > E_i$. La molécule peut passer de l'état Z_i à l'état Z_j en absorbant l'énergie radiative $E_j - E_i$; de même, une transition de Z_j à Z_i est possible lorsque cette énergie radiative est émise. Soit ν la fréquence du rayonnement absorbé ou émis par la molécule dans de telles transitions; elle est caractéristique de la combinaison (j, i) des indices.

Nous faisons quelques hypothèses sur les lois valables pour cette transition; elles sont obtenues en utilisant les relations connues de la théorie classique pour un résonateur de PLANCK, comme les relations de la théorie quantique qui sont encore inconnues.

2.1 Émission spontanée

Il est bien connu qu'un résonateur de PLANCK vibrant émet selon l'énergie de HERTZ indépendamment du fait qu'il soit excité par un champ extérieur ou non. En conséquence, il est possible pour une molécule d'effectuer sans stimulation externe une transition de l'état Z_j à l'état Z_i tout en émettant l'énergie de rayonnement $E_j - E_i$ de fréquence ν . Soit la probabilité dW que cela se produise effectivement dans l'intervalle de temps dt :

$$dW = A_{ij} dt, \quad (A)$$

où A_{ij} est une constante caractérisée par la combinaison des indices considérés.

La loi statistique supposée ici correspond à la loi d'une réaction radioactive, et le processus élémentaire supposé ici correspond à une réaction dans laquelle seuls des rayons γ sont émis. Il n'est pas nécessaire de supposer que ce processus se déroule instantanément; ce temps doit seulement être négligeable par rapport aux temps pendant lesquels la molécule est dans les états Z_1, \dots .

2.2 Processus d'émission induit

Si un résonateur de PLANCK se trouve dans un champ de rayonnement, l'énergie du résonateur peut être modifiée par le transfert d'énergie du champ électromagnétique vers le résonateur; cette énergie peut être positive ou négative

c. NdT : Contrairement à son article de 1905, EINSTEIN utilise ici la constante de BOLTZMANN (k_B) et non plus $\frac{R}{N}$.

en fonction des phases du résonateur et du champ oscillant. En conséquence, nous introduisons l'hypothèse théorique quantique suivante. Sous l'influence d'une densité de rayonnement ρ de fréquence ν , une molécule peut passer de l'état Z_i à l'état Z_j en absorbant l'énergie radiative $E_j - E_i$, et la loi de probabilité pour ce processus est la suivante :

$$dW = \rho B_{ij} dt. \quad (B)$$

De même, une transition $Z_j \rightarrow Z_i$, peut également être possible sous l'influence du rayonnement ; dans ce processus, l'énergie radiative $E_m - E_n$ sera libérée selon la loi de probabilité :

$$dW = \rho B_{ji} dt. \quad (B')$$

Les constantes B_{ij} et B_{ji} sont des constantes. Ces deux processus sont appelés *changements d'état induits par le rayonnement*.

La question qui se pose maintenant est la suivante : quelle est la quantité de mouvement transférée à la molécule lors de ces changements d'état ? Commençons par les processus induits. Si un faisceau de lumière de direction bien définie agit sur un résonateur de PLANCK, l'énergie correspondante est prélevée sur le faisceau. Selon la loi de conservation de la quantité de mouvement, ce transfert d'énergie correspond également à un transfert de quantité de mouvement du faisceau vers le résonateur. Le résonateur est donc soumis à l'action d'une force dans la direction du faisceau. Si l'énergie transférée est négative, l'action de la force sur le résonateur se fait également dans la direction opposée. Dans le cas de l'hypothèse quantique, cela signifie clairement ce qui suit. Si l'irradiation par un faisceau de lumière induit une transition $Z_i \rightarrow Z_j$, la quantité de mouvement $\frac{E_j - E_i}{c}$ est transférée à la molécule dans la direction de propagation du faisceau. Dans la transition induite $Z_j \rightarrow Z_i$, la quantité de mouvement transférée a la même magnitude mais est dans la direction opposée. Nous supposons que dans le cas où la molécule est soumise simultanément à plusieurs faisceaux de lumière, l'énergie totale $E_j - E_i$, d'un processus élémentaire est absorbée ou ajoutée à l'un de ces faisceaux, de sorte que, dans ce cas également, la quantité de mouvement $\frac{E_j - E_i}{c}$ est transférée à la molécule.

Dans le cas d'un résonateur de PLANCK, lorsque l'énergie est émise par un processus d'émission spontanée, aucune quantité de mouvement n'est transférée au résonateur, puisque, selon la théorie classique, l'émission se fait sous la forme d'une onde sphérique. Cependant, nous avons déjà noté que nous ne pouvons obtenir une théorie quantique cohérente qu'en supposant que le processus d'émission spontanée est également dirigé. Dans ce cas, à chaque processus élémentaire d'émission spontanée ($Z_j \rightarrow Z_i$), une quantité de mouvement de l'ordre de $\frac{E_j - E_i}{c}$ est transférée à la molécule. Si la molécule est isotrope, nous devons supposer que toutes les directions d'émission sont également probables. Si la molécule n'est pas isotrope, nous arrivons à la même conclusion si l'orientation change

de manière aléatoire dans le temps. Nous devons, bien sûr, faire une hypothèse similaire pour les lois statistiques (B) et (B') pour les processus induits, car sinon les constantes devraient dépendre de la direction, mais nous pouvons éviter cela en supposant l'isotropie ou la pseudo-isotropie (par la moyenne temporelle) de la molécule.

3 Dérivation de la loi de rayonnement de Planck

Nous cherchons maintenant la densité de rayonnement ρ qui doit être présente pour que l'échange d'énergie entre le rayonnement et les molécules selon les lois statistiques (A), (B) et (B') ne perturbe pas la distribution (5) des molécules. Pour cela, il faut et il suffit qu'il se produise en moyenne par unité de temps autant de processus élémentaires de type (B) que de types (A) et (B') combinés. Cette combinaison conduit, en raison de (5), (A), (B) et (B'), à l'équation suivante pour les processus élémentaires correspondant à la combinaison d'indices (j, i) :

$$g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}} \rho B_{ij} = g_j e^{\frac{-E_j}{k_B T}} (\rho B_{ji} + A_{ji}).$$

Si, en outre, ρ croît à l'infini avec T, comme nous le supposons, la relation suivante doit exister entre les constantes B_{ij} et B_{ji} :

$$g_i B_{ij} = g_j B_{ji}. \quad (6)$$

Nous obtenons alors de notre équation la condition suivante pour l'équilibre dynamique :

$$\rho = \frac{A_{ji}}{B_{ji}} \frac{1}{e^{\frac{E_j - E_i}{k_B T}} - 1}. \quad (7)$$

Il s'agit de la dépendance de la densité de rayonnement par rapport à la température selon la loi de PLANCK. Il découle immédiatement de la loi de WIEN sur le déplacement que :

$$\frac{A_{ji}}{B_{ji}} = \alpha \nu^3, \quad (8)$$

et

$$E_j - E_i = h\nu, \quad (9)$$

ou α et h sont des constantes.

Pour trouver la valeur numérique de la constante α , il faudrait disposer d'une théorie exacte des processus électrodynamiques et mécaniques. Nous restons ici provisoirement réduit au traitement du cas limite de RAYLEIGH à haute température, pour lequel la théorie classique demeure valable.

L'équation 9 est, bien sûr, la deuxième hypothèse principale de la théorie des spectres de BOHR. théorie des spectres de BOHR dont nous pouvons déjà affirmer, après que SOMMERFELD et EPSTEIN l'aient complétée, qu'elle fait partie des acquis de notre science. Elle contient implicitement, comme je l'ai montré, la règle d'équivalence photochimique.

4 Méthode de calcul du mouvement des molécules dans le champ de rayonnement

Nous passons maintenant à l'étude des mouvements que nos molécules exécutent sous l'influence du rayonnement. Pour ce faire, nous utilisons une méthode bien connue de la théorie du mouvement brownien, que j'ai déjà utilisée à maintes reprises pour des calculs numériques de mouvements dans le rayonnement. Pour simplifier les calculs, nous ne les effectuons que pour le cas où le mouvement n'a lieu que dans une seule direction, la direction X de notre système de coordonnées. Nous nous limiterons par ailleurs à calculer la valeur moyenne de l'énergie cinétique du mouvement de translation, et ne fournirons donc pas la preuve que ces vitesses v sont distribuées selon la loi de MAXWELL. La masse M de la molécule est suffisamment grande pour que les puissances supérieures de $\frac{v}{c}$ sont négligées par rapport aux plus faibles; on peut alors appliquer la mécanique ordinaire à la molécule. De plus, sans réelle perte de généralité, nous pouvons effectuer nos calculs comme si les états d'indices m et n étaient les seuls que la molécule puisse prendre.

L'impulsion Mv d'une molécule est modifié de deux façons dans le court laps de temps τ . Bien que le rayonnement soit le même dans toutes les directions, en raison de son mouvement, la molécule subit une force agissant dans la direction opposée à son mouvement et provenant du rayonnement. Cette force est égale à Rv , où R est une constante à calculée ultérieurement. Cette force amènerait la molécule au repos si l'irrégularité des effets du rayonnement n'avait pas pour conséquence de transmettre à la molécule, pendant le temps τ , une impulsion Δ de signe et de grandeur variables; cette influence non systématique s'opposera à la force mentionnée plus haut et maintiendra un certain mouvement de la molécule. Á la fin de la courte période τ , que nous considérons, la quantité de mouvement de la molécule aura la valeur suivante :

$$Mv - Rv\tau + \Delta.$$

Comme la distribution des vitesses doit rester la même dans le temps, cette grandeur doit avoir la même grandeur moyenne absolue que Mv ; par conséquent, les carrés moyens de ces deux grandeurs, moyennés sur une longue période ou sur un grand nombre de molécules, doivent être égaux l'un à l'autre :

$$\overline{(Mv - Rv\tau + \Delta)^2} = \overline{(Mv)^2}.$$

Comme nous avons pris en compte séparément l'influence systématique de v sur la quantité de mouvement de la molécule, nous devons négliger la moyenne $\overline{\Delta v}$. En développant le côté gauche de l'équation, nous obtenons alors :

$$\overline{\Delta^2} = 2RM\overline{v^2\tau}. \quad (10)$$

La valeur moyenne de $\overline{v^2}$ que le rayonnement de la température T produit sur nos molécules par son interaction avec elles doit être aussi grande que la valeur moyenne $\overline{v^2}$ qui correspond à la molécule de gaz selon les lois des gaz à la température T de la théorie cinétique des gaz. Sinon, la présence de nos molécules perturberait l'équilibre thermodynamique entre le rayonnement du corps noir et gaz quelconque de même température. Nous devons alors avoir :

$$\frac{1}{2}\overline{Mv^2} = \frac{1}{2}k_B T. \quad (11)$$

L'équation (10) devient alors :

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2Rk_B T. \quad (12)$$

L'étude doit maintenant se dérouler comme suit. Pour un rayonnement donné $\rho(\nu)$, nous pouvons calculer $\overline{\Delta^2}$ et R avec nos hypothèses sur l'interaction entre le rayonnement et les molécules. En insérant ces résultats dans (12), cette équation doit être satisfaite à l'identique si ρ est fonction de ν et si T est exprimée par l'équation de PLANCK (4).

5 Calcul de R

Soit une molécule du type considéré se déplaçant uniformément avec une vitesse v le long de l'axe X du système de coordonnées K. Nous cherchons la quantité de mouvement moyenne transférée par le rayonnement à la molécule par unité de temps. Pour pouvoir l'évaluer, nous devons considérer le rayonnement dans un système de coordonnées K' au repos par rapport à la molécule considérée, car nous n'avons formulé nos hypothèses d'émission et d'absorption que pour des molécules au repos. La transformation vers le système K' a souvent été donnée dans la littérature et surtout avec précision dans la thèse de MOSENGEIL^d. Dans un souci d'exhaustivité, je vais cependant répéter les considérations simples.

Dans le repère K, le rayonnement est isotrope, c'est-à-dire que nous avons pour le rayonnement par unité de volume dans une gamme de fréquence $d\nu$ et se propageant dans une direction à l'intérieur d'un angle solide infinitésimal donné dk :

$$\rho d\nu \frac{dk}{4\pi}, \quad (13)$$

où ρ ne dépend que de la fréquence ν , mais pas de la direction. Ce rayonnement particulier correspond dans le système de coordonnées K à un rayonnement particulier, qui est également caractérisé par une gamme de fréquences $d\nu'$ et un certain angle solide k' . La densité volumique de ce rayonnement particulier est :

$$\rho'(\nu', \phi') d\nu' \frac{dk'}{4\pi}. \quad (13')$$

d. K. VON MOSENGRIL, Ann. Physik 22, 867 (1907).

Ceci définit ρ' . Il dépend de la direction qui est définie de manière habituelle par l'angle ϕ' avec l'axe X' et l'angle ψ' de la projection Y' Z' avec l'axe Y'. À ces angles correspondent les angles ϕ et ψ , qui déterminent de manière analogue la direction de dk par rapport à K.

Tout d'abord, il est clair que la loi de transformation entre (13) et (13') doit être la même que pour les amplitudes carrées A^2 et A'^2 d'une onde plane de direction correspondante. Par conséquent, dans le cadre de cette approximation, nous avons :

$$\frac{\rho'(\nu', \phi') d\nu' dk'}{\rho(\nu) d\nu dk} = 1 - 2\frac{v}{c} \cos \phi, \quad (14)$$

ou

$$\rho'(\nu', \phi') = \rho(\nu) \frac{d\nu}{d\nu'} \frac{dk}{dk'} \left(1 - 2\frac{v}{c} \cos \phi\right). \quad (14')$$

La théorie de la relativité donne en outre la formule suivante, également valable dans le cadre de notre approximation :

$$\nu' = \nu \left(1 - \frac{v}{c} \cos \phi\right), \quad (15)$$

$$\cos \phi' = \cos \phi - \frac{v}{c} + \frac{v}{c} \cos^2 \phi, \quad (16)$$

$$\psi = \psi'. \quad (17)$$

En faisant la même approximation sur (15) il s'en suit :

$$\nu = \nu' \left(1 + \frac{v}{c} \cos \phi'\right).$$

Et en poursuivant :

$$\rho(\nu) = \rho \left(\nu' + \frac{v}{c} \nu' \cos \phi'\right),$$

ou encore :

$$\rho(\nu) = \rho(\nu') + \frac{\partial \rho(\nu')}{\partial \nu} \frac{v}{c} \cos \phi'. \quad (18)$$

De plus d'après (15), (16) et (17), nous avons :

$$\begin{aligned} \frac{d\nu}{d\nu'} &= 1 + \frac{v}{c} \cos \phi', \\ \frac{dk}{dk'} &= \frac{\sin \phi d\phi d\psi}{\sin \phi' d\phi' d\psi'} = \frac{d \cos \phi}{d \cos \phi'} = 1 - 2\frac{v}{c} \cos \phi'. \end{aligned}$$

En utilisant ces deux relations et (18), nous obtenons de (14') :

$$\rho(\nu', \phi') = \left[\rho(\nu) + \frac{v}{c} \nu' \cos \phi' \frac{\partial \rho(\nu)}{\partial \nu} \right] \left(1 - 3\frac{v}{c} \cos \phi'\right). \quad (19)$$

À partir de (19) et de notre hypothèse concernant l'émission spontanée et les processus induits de la molécule, nous pouvons facilement calculer la quantité de mouvement moyenne transférée par unité de temps à la molécule. Avant de procéder à ce calcul, nous devons toutefois justifier la méthode utilisée. On peut objecter que les équations

(14), (15) et (16) sont basées sur la théorie de MAXWELL du champ électromagnétique qui est incompatible avec la théorie quantique. Cette objection touche cependant à la forme plutôt qu'à l'essence de la question. Quelle que soit la forme de la théorie des processus électromagnétiques, il est certain que le principe de DOPPLER et la loi d'aberration resteront valables, et donc aussi les équations (15) et (16). En outre, la validité de la relation d'énergie (14) dépasse certainement celle de la théorie ondulatoire ; cette loi de transformation est, par exemple, également valable selon la théorie de la relativité pour la densité d'énergie d'une masse ayant une masse au repos infinitésimale et se déplaçant à la (quasi-) vitesse de la lumière. On peut donc affirmer la validité de l'équation 19 pour toute théorie du rayonnement.

Le rayonnement correspondant à l'espace dk' conduira selon B par seconde à :

$$B_{ij} \rho'(\nu', \phi') \frac{dk'}{4\pi}$$

induisant les processus élémentaire du type $Z_i \rightarrow Z_j$, permettant que la molécule soit ramené à l'état Z_i immédiatement après chacun de ces processus élémentaire. En réalité, cependant, le temps passé par seconde dans l'état Z_i est, d'après (5), égal à :

$$\frac{1}{S} g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}},$$

où :

$$S = g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}} + g_j e^{\frac{-E_j}{k_B T}}. \quad (20)$$

En réalité, le nombre de ces processus par seconde est En réalité, le nombre de ces processus par seconde est donc :

$$\frac{1}{S} g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}} \rho' B_{ij}(\nu', \phi') \frac{dk'}{4\pi}.$$

Dans chaque processus la quantité de mouvement :

$$\frac{E_j - E_i}{c} \cos \phi'$$

, est transférés à la molécule dans la direction de l'axe X' positif. De même, nous trouvons, en utilisant (B') que le nombre correspondant de processus élémentaires induits du type $Z_j \rightarrow Z_i$, par seconde est de :

$$\frac{1}{S} g_j e^{\frac{-E_j}{k_B T}} \rho' B_{ji}(\nu', \phi') \frac{dk'}{4\pi}.$$

et dans chacun de ces processus élémentaires, la quantité de mouvement :

$$-\frac{E_j - E_i}{c} \cos \phi'$$

, est transférée à la molécule. La quantité de mouvement totale transférée par unité de temps à la molécule au cours des processus induits est donc, si l'on prend (6) et (9) en compte, la suivante :

$$-\frac{h\nu}{cS} g_i B_{ij} \left(e^{\frac{-E_i}{k_B T}} - e^{\frac{-E_j}{k_B T}} \right) \int \rho'(\nu', \phi') \cos \phi' \frac{dk'}{4\pi},$$

où l'intégration se fait sur tous les éléments de l'angle solide. En effectuant l'intégration, nous obtenons, en utilisant (19), la valeur :

$$-\frac{h\nu}{c^2S} \left(\rho - \frac{1}{3}\nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) v g_i B_{ij} \left(e^{\frac{-E_i}{k_B T}} - e^{\frac{-E_j}{k_B T}} \right).$$

Ici, nous avons désigné la fréquence impliquée par ν (au lieu de ν').

Cette expression représente cependant la quantité de mouvement moyenne totale transférée par unité de temps à une molécule se déplaçant avec une vitesse v ; car il est clair que les processus d'émission spontanée qui ont lieu sans l'action du rayonnement n'ont pas de direction préférentielle, considérés dans le système K' , de sorte qu'ils ne peuvent en moyenne transférer aucune quantité de mouvement à la molécule. Nous obtenons donc comme résultat final de nos considérations :

$$R = \frac{h\nu}{c^2S} \left(\rho - \frac{1}{3}\nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) g_i B_{ij} e^{\frac{-E_j}{k_B T}} \left(1 - e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \right). \quad (21)$$

6 Calcul de $\overline{\Delta^2}$

Il est beaucoup plus simple de calculer l'influence de l'irrégularité des processus élémentaires sur le comportement mécanique de la molécule, car nous pouvons baser ce calcul sur une molécule au repos dans l'approximation que nous avons utilisée depuis le début.

Qu'un événement quelconque entraîne le transfert d'une quantité de mouvement α dans la direction X à une molécule. Que cet élan ait un signe et une ampleur variables selon les cas, mais qu'il existe une loi statistique telle pour λ la valeur moyenne de λ s'annule. Soit maintenant $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ les valeurs de la quantité de mouvement dans la direction X transférée à la molécule par plusieurs causes agissant indépendamment, de sorte que le transfert résultant de la quantité de mouvement Δ soit donné par :

$$\Delta = \sum \lambda_\nu. \quad (22)$$

Comme la valeur moyenne $\overline{\lambda_\nu}$, disparaît pour les λ_ν séparés, nous devons avoir :

$$\overline{\Delta^2} = \sum \overline{\lambda_\nu^2}. \quad (22a)$$

Selon notre hypothèse, dans chaque processus élémentaire, induit ou spontané, la quantité de mouvement :

$$\lambda = \frac{h\nu}{c} \cos \phi$$

est transféré à la molécule. Ici ϕ est l'angle entre l'axe X et une direction choisie au hasard. Nous avons donc :

$$\overline{\lambda^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2. \quad (23)$$

Comme nous supposons que nous pouvons considérer que tous les processus élémentaires qui ont lieu, sont

indépendants les uns des autres, nous pouvons appliquer (22a). Dans ce cas, l est le nombre de tous les processus élémentaires qui ont lieu pendant le temps τ . C'est le double du nombre de processus induits $Z_i \rightarrow Z_j$ pendant le temps τ . Nous avons donc :

$$l = \frac{2}{S} \rho \tau g_i B_{ij} e^{\frac{-E_i}{k_B T}}. \quad (24)$$

Nous obtenons de (23), (24) et (22) :

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{2}{3S} \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 \rho g_i B_{ij} e^{\frac{-E_i}{k_B T}}. \quad (25)$$

7 Résultats

Pour prouver maintenant que les moments transférés par le rayonnement aux molécules conformément à nos hypothèses ne perturbent jamais l'équilibre thermodynamique, il suffit de substituer les valeurs (25) et (21) par $\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau}$ et R que nous avons calculées après avoir utilisé (4) pour remplacer dans (21) la quantité :

$$\left(\rho - \frac{1}{3}\nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) \left(1 - e^{\frac{h\nu}{k_B T}} \right)$$

par $\frac{\rho h\nu}{3k_B T}$. Il s'avère alors immédiatement que notre équation fondamentale (12) est identiquement satisfaite.

Les considérations qui sont maintenant terminées soutiennent fortement les hypothèses données dans la section 2 sur l'interaction entre la matière et le rayonnement par des processus d'absorption et d'émission, c'est-à-dire par des processus de rayonnement spontané et induit. J'ai été conduit à ces hypothèses par ma tentative de postuler aussi simplement que possible un comportement théorique quantique des molécules qui serait similaire au comportement d'un résonateur de PLANCK de la théorie classique. J'ai alors obtenu de manière naturelle, à partir de l'hypothèse quantique générale pour la matière, la deuxième règle de BOHR (9) ainsi que la formule du rayonnement de PLANCK.

Le résultat le plus important me semble toutefois être celui qui concerne la quantité de mouvement transférée à la molécule dans les processus de radiation spontanée ou induite. Si l'une de nos hypothèses concernant ce transfert de quantité de mouvement était modifiée, cela conduirait à une violation de l'équation (12); il semble difficilement possible de rester en accord avec cette relation qui est requise par la théorie de la chaleur autrement que sur la base de nos hypothèses. Nous pouvons donc considérer que ce qui suit a été prouvé avec une certaine certitude.

Si un rayon lumineux fait absorber ou émettre à une molécule qui en est affectée, par un processus élémentaire, une quantité d'énergie $h\nu$ sous forme de rayonnement (processus de rayonnement induit), la quantité de mouvement $\frac{h\nu}{c}$ est toujours transférée à la molécule, et de telle sorte que la quantité de mouvement est dirigée dans le sens de la propagation du rayon si l'énergie est absorbée, et dans le sens opposé, si l'énergie est émise. Si la molécule est

soumise à l'action de plusieurs rayons lumineux dirigés, toujours un seul d'entre eux participera à un processus élémentaire induit ; ce rayon seul définit alors la direction de la quantité de mouvement transférée à la molécule.

Si la molécule subit une perte d'énergie de l'ordre de $h\nu$, sans influence extérieure, en émettant cette énergie sous forme de rayonnement (émission spontanée), ce processus est également dirigé. Il n'y a pas d'émission dans les ondes sphériques. La molécule subit dans le processus élémentaire spontané un recul de l'ordre de $\frac{h\nu}{c}$ dans une direction qui, dans l'état actuel de la théorie, n'est déterminée que par *hasard*.

Ces propriétés des processus élémentaires requis par l'équation 12 rendent pratiquement inévitable la construction d'une théorie essentiellement quantique du rayonnement. La faiblesse de la théorie réside, d'une part, dans le fait qu'elle ne rapproche pas la connexion avec la théorie ondulatoire et, d'autre part, dans le fait qu'elle laisse au *hasard* le moment et la direction des processus élémentaires ; néanmoins, j'ai une confiance totale dans la fiabilité de la

méthode utilisée ici.

Une remarque plus générale peut encore être faite ici. Pratiquement toutes les théories du rayonnement du corps noir sont basées sur l'étude de l'interaction entre le rayonnement et les molécules. Cependant, en général, on se limite à considérer l'échange d'énergie, sans tenir compte de l'échange de quantité de mouvement. Cela se justifie aisément car la petitesse des moments transférés par le rayonnement implique que ces moments sont pratiquement toujours en réalité négligeables par rapport à d'autres processus provoquant un changement de mouvement. Cependant, pour la discussion théorique, ces petites actions doivent être considérées comme tout aussi importantes que les actions évidentes de l'échange d'énergie par rayonnement, car l'énergie et la quantité de mouvement sont étroitement liées ; on ne peut donc considérer une théorie comme justifiée que lorsqu'il est démontré que, selon elle, les quantités de mouvement transférées par le rayonnement à la matière conduisent à un mouvement tel que celui requis par la théorie de la chaleur.