

ROZDZIAŁ VI

ZWIĄZEK MIĘDZY ELEKTRONAMI I PROMIENIOWANIEM. TEORIA ELEKTROMAGNETYCZNA. TEORIA KWANTÓW

§ 32. Elektron i promieniowanie.

Badanie promieni katodowych i promieni X odsłoniło głęboki związek istniejący między tymi zjawiskami: energia kinetyczna elektronów zahamowanych na antykatodzie zamienia się częściowo na elektromagnetyczną energię emitowanych promieni X . Istota światła i promieni X jest identyczna, światło powstaje również kosztem energii kinetycznej elektronów rozmieszczonych w materii. Można przeto założyć istnienie bezpośredniego związku między emisją promieniowania i zmianą prędkości elektronu, czyli jego przyspieszeniem. W próbach wyjaśnienia tego zjawiska napotkano bardzo duże trudności, które doprowadziły do powstania teorii kwantów.

Elektromagnetyczna teoria światła formułuje w następujący sposób zagadnienie emisji i absorpcji promieniowania przez elektrony. Absorpcja polega na tym, że energia padającego promieniowania przechodzi w energię ruchu elektronów umieszczonych w elektrycznym polu fali; emisja wynika stąd, że elektron wytwarza zmienne pole elektromagnetyczne, zależne od jego przyspieszenia i rozchodzące się w przestrzeni jako fala. *Lorentz* pokazał, że teoria elektromagnetyczna pozwala obliczyć, w przypadku ciała czarnego, rozkład gęstości U wysyłanego promieniowania, tj. energii zawartej w jednostce objętości w zależności od długości fali oraz od temperatury. Okazuje się, że U jest odwrotnie proporcjonalne do λ , skąd wynikałoby, że gęstość energii dąży do nieskończoności, gdy λ dąży do zera. Natomiast z dokładnych pomiarów wynika, że $U d\lambda = f(\lambda) d\lambda$, gdzie $f(\lambda)$ jest to funkcja dążąca do zera w przypadku λ bardzo małego lub bardzo wielkiego i przechodząca przez maximum odpowiadające wartości λ odwrotnie proporcjonalnej do temperatury absolutnej. W celu uzasadnienia tego wzoru doświadczalnego *Planck* założył, że rezonator zawarty w materii może wysyłać promieniowanie tylko w sposób nieciągły: mianowicie emituje określone porcje, czyli *kwanty*, energii równe $h\nu$, gdzie ν jest to częstość rezonatora, h stała powszechna zwana *stałą Plancka*. W ten sposób nauka zyskała nową

stałą podstawową, której wartość obecnie przyjęta wynosi

$$6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \times \text{sek.}$$

Hipoteza *Plancka* opiera się na niezgodności między teorią klasyczną, która zna tylko pole elektromagnetyczne ciągłe w czasie, i dziedziną faktów doświadczalnych, których interpretacja wymaga koncepcji kwantów wyrażającej ideę nieciągłości.

Ta niezgodność nie jest odosobniona. Spotykamy ją również w innych okolicznościach. Weźmy np. pod uwagę promienie katodowe, które padając na antykatodę wytwarzają promieniowanie X. To promieniowanie z kolei wyzwala cząstki naładowane ujemnie posiadające energię i pęd tego samego rzędu wielkości, co elektrony pierwotne. Zgodnie z teorią klasyczną zahamowaniu elektronu odpowiada zaburzenie elektromagnetyczne o charakterze bardzo krótkotrwałego promieniowania, czyli tzw. *pulsacja* rozchodząca się w postaci fali z punktu, w którym elektron został zahamowany. Energia elektronu zostaje przekazana cienkiej *blonce* promieniowania; elektron ogarnięty tą błonką może otrzymać tylko niezmiernie drobną część całkowitej energii. Doświadczenie zaś wykazuje wprost przeciwnie, że energia może być przekazana całkowicie, że wszystko dzieje się tak, jak gdyby elektron pierwotny oddawał swą energię elektronowi wtórnemu za pośrednictwem pewnego toru prostoliniowego. Ten sposób udzielania energii skłania do przypisywania promieniowaniu budowy nieciągłej, mianowicie do założenia, że w indywidualnym akcie emisji mamy do czynienia z określonym *kwantem energii*. Z drugiej strony zjawiska dyfrakcji i interferencji mogą być wytłumaczone tylko jako objawy promieniowania wypełniającego przestrzeń w sposób ciągły. Liczne wysiłki zmierzające do ujęcia teorii klasycznej i teorii kwantów z jednolitego, syntetycznego punktu widzenia doprowadziły do powstania mechaniki falowej.

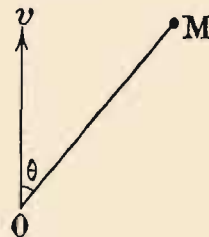
W następnej części tego rozdziału będzie mowa o niektórych zasadniczych sprawach dotyczących tego zagadnienia. Przypominamy, że mieliśmy już do czynienia z kwantami w ustępach poświęconych prawu *Einsteina* i teorii *Comptona* (§ 29 i 30).

§ 33. Bezwładność, masa i energia elektronu. Elektromagnetyczna teoria promieniowania.

J. J. Thomson pokazał, że istnienie masy elektronu jest bezpośrednią konsekwencją istnienia jego ładunku. W istocie razem z ruchem elektronu zjawia się w otaczającej go przestrzeni pole elektromagnetyczne, a zatem energia, którą można by nazwać energią ruchu, ponieważ jest zupełnie niezależna od energii pola elektromagnetycznego, otaczającego elektron w spoczynku. Obliczymy tę dodatkową energię w najprostszym przypadku, mianowicie w założeniu, że prędkość v jest stała i mała wobec prędkości światła. Rozkład pola dookoła elektronu

znajdującego się w O jest wówczas taki sam, jak w stanie spoczynku: wektor elektryczny h w punkcie M (rys. 56) ma kierunek wektora $OM = r$ i natężenie $h = e/k_0 r^2$ (k_0 oznacza stałą dielektryczną próżni). Wektor magnetyczny $H = ev \sin \theta / r^2$, gdzie θ jest to kąt MOv . Gęstość energii magnetycznej równa się $\mu_0 H^2 / 8\pi$ (μ_0 jest to zdolność magnetyczna próżni), w elemencie objętości $2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta$ mamy przeto energię $\mu_0 H^2 r^2 \sin \theta dr d\theta / 4 = \mu_0 e^2 v^2 \sin^3 \theta dr d\theta / 4r^2$, całkowita zaś energia W wynosi

$$W = \mu_0 / 4 \cdot e^2 v^2 \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_a^\infty \frac{dr}{r^2} = \mu_0 e^2 v^2 / 3a;$$



Rys. 56.

jako dolną granicę całkowania względem v obieramy promień a elektronu i zakładamy, że elektron jest kulisty, jego nabój zaś jest rozłożony równomiernie na powierzchni kuli. Widzimy zatem, że energii W możemy nadać postać $m_0 v^2 / 2$, gdzie

$$m_0 = 2\mu_0 e^2 / 3a.$$

Stąd wynika wniosek, że jeżeli prędkość v jest mała, elektronowi możemy przypisać masę niezależną od prędkości. Jest to dolna granica masy elektromagnetycznej, czyli tzw. masa spoczynkowa.

Powyższy wzór pozwala obliczyć promień elektronu, ponieważ masę m_0 znamy na podstawie doświadczalnego oznaczenia e/m i e (§ 15). Kładąc $m_0 = 9,04 \cdot 10^{-28} \text{ g}$, $e = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ j.em}$, znajdujemy $a = 1,9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$. Rachunek przestaje być poprawny, jeżeli elektron porusza się ruchem jednostajnym z prędkością, która nie może być zaniedbana wobec prędkości światła; w tym przypadku należy wziąć pod uwagę okoliczność, że natężenia h i H zmieniają się w danym punkcie wskutek ruchu elektronu i że zgodnie z równaniami *Maxwella* zmiany jednego z tych pól są związane ze zmianami drugiego; rachunek staje się wówczas bardziej skomplikowany. *Lorentz* wprowadził pojęcie potencjałów opóźnionych (potencjał skalarny i potencjał wektorowy), służących do obliczania wartości h i H ; potencjały te, traktowane jako funkcje czasu t oraz współrzędnych $x y z$, gdzie oś x -ów jest zgodna z kierunkiem prędkości elektronu, czynią zadość równaniom różniczkowym o pochodnych cząstkowych. Stosując przekształcenie zmiennych zwane przekształceniem *Lorentza*

$$x' = (x - vt) / \sqrt{1 - \beta^2}; \quad y' = y; \quad z' = z; \quad t' = (t - x\beta/c) / \sqrt{1 - \beta^2},$$

gdzie β jest to stosunek prędkości elektronu v do prędkości światła c , znajdujemy, że w układzie zmiennych $x' y' z' t'$, gdzie t' jest to tzw. własny czas układu, pole elektromagnetyczne przybiera wartości odpowiadające stanowi spoczynku elektronu. Jeżeli wartościom h i H

w pierwszym układzie podporządkujemy w drugim wartości h' i H' , zdefiniowane na mocy równań *Maxwella*, otrzymamy, że $H' = 0$, oraz że h' jest to pole promieniste z niezmiennym w czasie natężeniem $e/k_0 r^2$. Na podstawie wzorów przekształcenia dających h i H jako funkcje h' i H' otrzymamy wartości natężeń pola w pierwszym układzie.

Pole h jest promieniste, pole H w punkcie M jest prostopadłe do płaszczyzny MOv ; natężenia odpowiadające znacznym wartościom v obliczamy mnożąc wartości charakteryzujące małą prędkość elektronu przez współczynnik f/β , $\theta = (1 - \beta^2)/(1 - \beta^2 \sin^2 \theta)^{3/2}$. To mnożenie zmniejsza natężenia pól w okolicy charakteryzowanej małymi wartościami $\sin \theta$ i wzmacnia pola tam, gdzie $\sin \theta$ jest zbliżony do jedności; widzimy zatem, że pole zagęszcza się w pobliżu płaszczyzny prostopadłej w 0 do kierunku elektronu (płaszczyzny równikowej). Zgęszczenie to jest tym większe, im prędkość jest większa. Prędkość elektronu nie może być równa prędkości światła, gdyby bowiem $\beta = 1$, pola w płaszczyźnie równikowej stałyby się nieskończenie wielkie. Jeżeli założymy, że w układzie $x'y'z't'$ elektron ma kształt kulisty i ładunek rozmieszczony równomiernie na powierzchni, to w układzie $xyzt$ elektron ma kształt spłaszczonej elipsoidy, której oś równoległa do kierunku ruchu jest mniejsza od osi poprzecznych w stosunku $\sqrt{1 - \beta^2} : 1$. To odkształcenie nazywamy skróceniem relatywistycznym *Lorentza*.

Przekształcenie zmiennych, pozwalające przejść od układu $x'y'z't'$ do układu $xyzt$ lub odwrotnie, stanowi podstawę teorii względności *Einsteina*, zgodnie z którą czas bezwzględny nie istnieje; natomiast układom poruszającym się jeden względem drugiego z prędkością względną v należy przypisać czasy własne t i t' . Między czasami własnymi obu układów istnieje zależność wyrażona wzorami przekształcenia *Lorentza*. Tylko czas własny jest wielkością obserwowaną w doświadczeniu; jeżeli wielkości fizyczne wyrażamy za pomocą współrzędnych $x'y'z'$ i za pomocą czasu własnego, powinniśmy otrzymać między tymi wielkościami związki w postaci równań niezależnych od układu odniesienia. Jest to podstawowy postulat tzw. ograniczonej teorii względności¹⁾.

W późniejszych pracach *Einstein* wykazał, że ta teoria stosuje się tylko do przestrzeni, w której pole grawitacyjne jest słabe; natomiast w przypadku silnego pola grawitacyjnego należy stosować uogólnioną teorię względności, zgodnie z którą istnieje związek między polem grawitacji i torami promieni świetlnych. W tym wykładzie będziemy się zajmowali tylko wynikami ograniczonej teorii względności.

Ograniczona teoria względności zmusza do uczynienia zmian w dynamice. *P. Langevin* wykazał, że można zbudować różne systemy dyna-

¹⁾ Przypominamy, że przyjęcie tej teorii stało się konieczne wskutek niepowodzenia prób wykrycia ruchu bezwzględnego, np. słynnego doświadczenia *Michelsona* i *Morleya*.

miki na podstawie tych czy innych założeń kinematycznych, związanych z zasadą zachowania energii. Kinematyka posługująca się pojęciem czasu bezwzględnego prowadzi do dynamiki *Newtona* (stałość masy, proporcjonalność energii kinetycznej do v^2 itp.). Kinematyka *Lorentza-Einsteina* prowadzi do innej dynamiki, zgodnie z którą masa jest proporcjonalna do energii wewnętrznej. Jeżeli m_0 jest to masa spoczynkowa, E_0 energia wewnętrzna w stanie spoczynku, mamy $E_0 = m_0 c^2$. W przypadku ciała poruszającego się z prędkością $v = \beta c$, masa m , energia całkowita E , energia kinetyczna W i pęd (ilość ruchu) g wyrażają się wzorami

$$m = m_0 / \sqrt{1 - \beta^2}; \quad E = E_0 / \sqrt{1 - \beta^2} = m_0 c^2 / \sqrt{1 - \beta^2};$$

$$W = E - E_0 = m_0 c^2 (1 / \sqrt{1 - \beta^2} - 1) \quad \text{ i } \quad g = mv = m_0 c \beta / \sqrt{1 - \beta^2}.$$

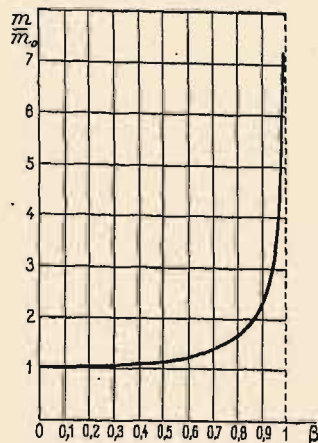
Dodajmy, że każdej zmianie energii ΔE odpowiada zmiana masy Δm , którą obliczamy na podstawie zależności $c^2 \Delta m = \Delta E$.

Ten wynik ma wielkie znaczenie w rozważaniach dotyczących wewnętrznej energii atomów (§ 21).

Pomiary e/m i prędkości v promieni katodowych i promieni β wykazały, że masa zmienia się wraz z prędkością zgodnie z wzorem *Einsteina* $m = m_0 / \sqrt{1 - \beta^2}$.

Na krzywej na rys. 57 jest przedstawiony stosunek m/m_0 jako funkcja β . Wartości liczbowe tego stosunku są podane na tablicy IV Przypisów. Jeżeli $\beta < 0,1$, m różni się od m_0 o mniej niż 0,5%; m wzrasta wraz ze wzrostem β najpierw powoli, następnie bardzo szybko i dąży do nieskończoności, gdy β dąży do 1. Elektron poruszający się z prędkością światła posiadałby masę nieskończenie wielką; prędkość c stanowi zatem nieprzekraczalną i nieosiągalną granicę.

Elektron poruszający się ze stałą prędkością v wytwarza dookoła siebie pole elektromagnetyczne, którego rozkład przestrzenny wyjaśniliśmy poprzednio: to pole ma charakter *bruzdy* posuwającej się w ślad za elektronem. Natężenia h i H w punkcie M są odwrotnie proporcjonalne do odległości tego punktu od punktu, w którym znajdował się elektron w chwili powstania tych pól. Pole rozchodzi się w postaci fali kulistej, której czoło ma powierzchnię proporcjonalną do r^2 ; natomiast energia każdego z pól, obliczona na jednostkę objętości, jest odwrotnie proporcjonalna do r^4 . Weźmy pod uwagę dwie kule odpowiadające w tej samej chwili dwóm kolejnym położeniom elektronu O i O' , bardzo zbliżonym do siebie; obszar zawarty między nimi nazwiemy *blonką* (rys. 58). Energia umiej-

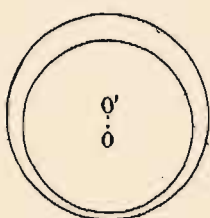


Rys. 57.

scowiona w błonce zmniejsza się odwrotnie proporcjonalnie do r^2 , gdy błonka oddala się od środka emisji; energia ta dąży zatem do zera ze wzrostem odległości; błonka nie unosi energii; innymi słowy w tym przypadku nie zachodzi promieniowanie energii.

Zgodnie z teorią elektromagnetyczną promieniowanie może mieć miejsce tylko wtedy, gdy istnieje przyspieszenie elektronu.

Ruch, którego przyspieszenie nie jest zbyt wielkie, może być traktowany jako ruch niby stateczny. Rozumiemy przez to, że pole elektryczne związane z daną chwilową prędkością oblicza się w ten sam



Rys. 58.

sposób, co w przypadku prędkości stałej. Na to pole tworzące falę prędkości, nakłada się pole uwarunkowane przyspieszeniem i rozchodzące się jako fala przyspieszenia. Natężenie tego ostatniego pola jest odwrotnie proporcjonalne do r , błonka oddalająca się od źródła w nieskończoność unosi zatem skończoną ilość energii, mianowicie energię promieniowania.

Rozkład przestrzenny fali przyspieszenia w przypadku małej prędkości elektronu może być opisany w następujący sposób. Niech $O\gamma$ będzie to kierunek przyspieszenia (rys. 59). Pole h jest zawarte w płaszczyźnie $MO\gamma$ i w punkcie M jest prostopadłe do wektora OM , pole H jest prostopadłe do płaszczyzny $MO\gamma$ i skierowane w głąb tej płaszczyzny; oba pola są prostopadłe do siebie i do wektora OM , ich natężenia są

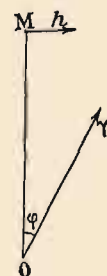
$$h = \mu_0 e \gamma \sin \varphi / r, \quad H = e \gamma \sin \varphi / rc.$$

Oba pola znikają wzdłuż prostej mającej kierunek przyspieszenia, tj. tam gdzie $\varphi = 0$ i osiągają największą wartość w płaszczyźnie prostopadłej do γ ; natężenie zmienia się w sposób ciągły między tymi granicami. Energia przenoszona przez błonkę w jednostce czasu, czyli energia wypromieniowana, równa się $2\mu_0 e^2 \gamma^2 / 3c$. Promieniowanie jest rozmieszczone w przestrzeni symetrycznie względem γ .

Jeżeli zarówno prędkość v elektronu jak i przyspieszenie γ są wielkie, wyniki te ulegają zmianie; rozkład promieniowania jest dysymetryczny; energia E błonki, podobnie jak zawarta w niej ilość ruchu G , skupia się w części czołowej, położonej względem elektronu po tej stronie, w którą ruch się odbywa; mamy przy tym $G = \beta E/c$.

Koniecznym następstwem straty energii przez promieniowanie jest strata masy w ilości $\Delta m = \Delta E/c^2$.

Na szczególną uwagę zasługują wnioski z teorii promieniowania w następujących przypadkach:



Rys. 59.

1°. Elektron wykonywający prostolinijne drganie harmoniczne lub obiegający periodycznie orbitę kołową albo eliptyczną jest źródłem promieniowania, którego okres jest równy okresowi ruchu (oscylator lub rezonator); promieniowanie jest spolaryzowane, charakter polaryzacji może być obliczony teoretycznie. W ten sposób teoria objaśnia emisję światła, której źródłem są elektrony zawarte w materii.

2°. Elektron ulegający nagłemu zahamowaniu w materii wysyła błonkę promieniowania o grubości $c\tau$, gdzie τ jest to czas trwania zderzenia. To zaburzenie rozłożone na szereg *Fouriera* z wyrazami wielkiej częstości stanowi matematyczny obraz emisji promieni X.

Obecnie wiemy, że wnioski sformułowane w tej postaci muszą ulec zmianie. Decydującym argumentem jest z jednej strony konieczność wprowadzenia do nauki o promieniowaniu pierwiastka nieciągłości, z drugiej strony zbyt wielka ilość energii, którą drgający elektron musiałby utracić wskutek promieniowania.

Zwróćmy wreszcie uwagę na efekt polaryzacji przewidziany przez teorię elektromagnetyczną w przypadku promieni X rozpraszanych przez radiator. Ten efekt wynika stąd, że natężenie promieni i ich kierunek są zależne od kierunku ruchu elektronu rozpraszającego. Częściowa polaryzacja została zaobserwowana w przypadku radiatorów o małym ciężarze atomowym, które rozpraszają promienie X nie zmieniając ich częstości w sposób dostrzegalny.

§ 34. Zastosowanie teorii kwantów do nauki o promieniowaniu.

Teoria Bohra.

Teoria *Bohra* została zbudowana w celu znalezienia teoretycznej interpretacji wzorów *Rydberga* stosujących się do widm prążkowych. Metoda obrana przez *Bohra* opiera się z jednej strony na klasycznych pojęciach mechaniki i elektrodynamiki, z drugiej zaś strony na niektórych hipotezach związanych z koncepcją kwantów.

Teoria przybiera najprostszą postać w przypadku atomu wodoru, który składa się z jądra posiadającego jeden ładunek elementarny, czyli z protonu oraz z jednego elektronu. *Bohr* założył, że elektron może poruszać się dookoła jądra tylko na tzw. torach statecznych, wyróżniających się tym, że elektron krążący po którymkolwiek z tych torów nie jest źródłem emisji promieniowania. Elektron może utracić część swej energii w postaci promieniowania określonej częstości tylko wtedy, gdy przechodzi z jednego toru na inny, przy czym energia potencjalna układu musi ulegać zmniejszeniu. Najprostsze założenie jest następujące. Tory stateczne są to koła, w których środku znajduje się jądro i po których elektron porusza się z prędkością stałą. W celu wyznaczenia toru statecznego posługujemy się zmiennymi używanymi w metodzie *Hamiltona*. Niech q będzie to parametr o charakterze współrzędnej uogól-

nionej, jednoznacznie określającej położenie elektronu na danym torze, p —odpowiadający mu moment. Zakładamy, że na torze statecznym

$$\oint p dq = nh,$$

gdzie całka jest rozciągnięta na pełny obszar krążenia, tj. na jeden całkowity okres ruchu; h jest to stała *Plancka*, n zaś dowolna liczba całkowita dodatnia, zwana liczbą kwantową. W najprostszym przypadku toru kołowego możemy obrać jako q kąt θ między promieniem chwilowego położenia elektronu i jakimś promieniem stałym: energia kinetyczna równa się $T = ma^2\theta'^2/2$, gdzie a jest to promień koła, m = masa elektronu, $\theta' = d\theta/dt$; mamy wówczas $p = dT/dq = ma^2\theta' = mav$;

$$\oint p dq = \int_0^{2\pi} mav d\theta = 2\pi mav = nh.$$

W ten sposób teoria kwantów przepisuje związek między prędkością v i promieniem a toru statecznego. Inna zależność między tymi dwiema wielkościami wynika z mechaniki, ponieważ przyciąganie wywierane przez jądro na elektron musi być zrównoważone siłą odśrodkową. Jeżeli liczba atomowa wynosi Z , mamy (w układzie elektrostatycznym)

$$Ze^2/a^2 = mv^2/a \text{ lub } mv^2a = Ze^2, \text{ gdzie } e \text{ oznacza nabój elementarny.}$$

Z tych dwóch równań otrzymujemy

$$v = 2\pi Ze^2/nh, \quad a = n^2h^2/4\pi^2 mZe^2.$$

Zgodnie z tymi wzorami promień toru statecznego jest proporcjonalny do n^2 , natomiast prędkość jest odwrotnie proporcjonalna do n . Obierzmy jako zerowy stan energii stan, w którym elektron znajduje się w wielkiej odległości od jądra i nie posiada prędkości. Energia potencjalna stanu, w którym elektron opisuje tor o promieniu a , równa się wówczas $U = -Ze^2/a$, energia kinetyczna równa się $T = mv^2/2 = Ze^2/2a$. Energia całkowita równa się zatem $-E = U + T = -Ze^2/2a$.

W celu oderwania od atomu elektronu krążącego po tym torze i odrzucenia go bez prędkości na znaczną odległość od jądra, musimy dostarczyć dodatnią ilość energii E , tzw. energię poziomu odpowiadającą danemu torowi. Odwrotnie, jeżeli elektron przybywający z nieskończoności usadawia się na torze statecznym, którego poziom jest E , *Bohr* zakłada, że wyzwolona przy tym energia E zostaje zużytkowana całkowicie na emisję promieniowania jednorodnego, którego częstość ν wyraża się wzorem $E = h\nu$. W podobny sposób samorzutnemu przejściu elektronu z poziomu $E_{n'}$ na poziom E_n towarzyszy promieniowanie, którego częstość obliczamy z równania $h\nu = E_n - E_{n'}$. Mamy

$$E_n = Ze^2/2a_n = 2\pi^2 mZ^2e^4/n^2h^2, \quad E_{n'} = Ze^2/2a_{n'} = 2\pi^2 mZ^2e^4/n'^2h^2,$$

gdzie liczby kwantowe n i n' charakteryzują tory kołowe o promieniach a_n i $a_{n'}$. Otrzymujemy przeto

$$\nu = 2\pi^2 mZ^2e^4(1/n^2 - 1/n'^2)/h^3$$

lub

$$\nu = \nu_0(1/n^2 - 1/n'^2) \text{ gdzie } \nu_0 = 2\pi^2 mZ^2e^4/h^3$$

Wzór ten ma dokładnie tę samą postać co wzór przedstawiający serię *Balmera*. Kładąc $e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ j.es}$ i $Z = 1$, $e/m = 5,3 \cdot 10^{17} \text{ j.es}$, $h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \times \text{sek}$ otrzymujemy doskonałą zgodność liczbową między stałą *Rydberga* oznaczoną doświadczalnie i wyliczoną teoretycznie na podstawie wzorów *Bohra*. Prążki serii *Balmera* interpretujemy jako wynik przejścia elektronu z jakiejkolwiek orbity rzędu wyższego od 2 ($n' = 3, 4 \text{ itd.}$) na orbitę 2 elektronu ($n = 2$).

Seria *Balmera* jest położona w widzialnej części widma. W emisyjnym widmie wodoru wykryto jednak również serie, których końcowe orbity są rzędu 1 (seria *Lymana*) oraz 3 (seria *Paschena*). Pierwsza z nich jest położona w dalekim ultrafiolecie, druga w podczerwieni. Każda z seryj posiada częstość graniczną, czyli granicę serii stanowiącą punkt zbieżności prążków, których n' dąży do nieskończoności, oraz początek serii, czyli najmniejszą częstość należącą do prążka serii, wysyłanego w przejściu na orbitę końcową z orbity, której rząd jest o 1 większy. W serii *Lymana* początkiem serii jest prążek $\lambda = 1215,7 \text{ Å}^0$, którego częstość wynosi $\nu = \nu_0(1 - 1/4)$, granicą zaś serii jest $\nu_0 = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ sek}^{-1}$, czyli $\lambda = 912 \text{ Å}$. Promień orbity podstawowej, $n = 1$, równa się $5,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$.

Orbitom kolejnych rzędów odpowiadają poziomy coraz to mniejszej energii $E = h\nu_0/n^2$, gdzie n oznacza rząd orbity, czyli jej liczbę kwantową. W normalnym stanie atomu elektron znajduje się na orbicie «najniższej», $n = 1$. Ten stan nie może być początkowym stanem emisji promieniowania. Koniecznym warunkiem emisji jest dostarczenie energii potrzebnej do przeniesienia elektronu z poziomu normalnego na poziom, którego energia E jest mniejsza. Energia może być doprowadzona bądź drogą zderzenia z innym elektronem, bądź drogą absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. W obu przypadkach energia przybywająca z zewnątrz musi być co najmniej równa różnicy energii poziomów. Jeżeli tę energię charakteryzujemy za pomocą równoważnego potencjału, mówimy, że jest to potencjał rezonansowy, natomiast potencjał odpowiadający oderwaniu elektronu znajdującego się na poziomie normalnym nazywamy potencjałem jonizacyjnym. Potencjały te mogą być obliczone teoretycznie, tak np. znajdujemy, że potencjał jonizacyjny wodoru wynosi $h\nu_0/e$, czyli 13,54 woltów. Potencjał rezonansowy odpowiadający emisji prążka 1215,7 Å wynosi 10,1 woltów. Te wyniki są zgodne z doświadczeniem, ponieważ jednak wodór w zwykłych warunkach znajduje się w stanie drobinowym, jonizację musi poprzedzić dysocjacja i dlatego doświadczalnie mierzony potencjał jonizacyjny wodoru zawiera wyraz dodatkowy, reprezentujący energię dysocjacji drobin, który należy dodać do wyrazu przedstawiającego jonizację atomu. Suma obu wyrazów wynosi około 17 woltów.

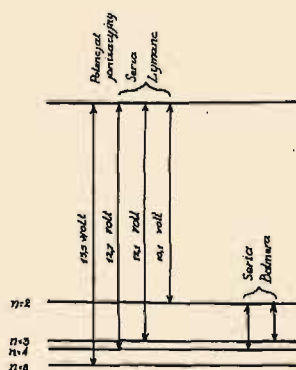
Na rys. 60 są przedstawione w jednostkach dowolnych różnice energii odpowiadające poziomom o różnej liczbie kwantowej n . Wartość $E = 0$

charakteryzuje poziom $n = \infty$. Strzałki wskazują jonizację atomu, emisję 3 prążków serii *Lymana* i 2 prążków serii *Balmera*.

Wpływ ruchu jądra. W celu dokładniejszego wyliczenia częstości ν_0 jest rzeczą konieczną wziąć pod uwagę ruch jądra wodoru. W rzeczywistości bowiem zarówno jądro jak i proton wykonywają ruch dookoła środka masy układu. Rozumując w ten sam sposób, co w zagadnieniu ruchów planetarnych, dochodzimy do wniosku, że masę m elektronu należy zastąpić wyrażeniem $mM/M + m$, gdzie M jest to masa jądra. Zamiast częstości ν_0' należy napisać ν_0 według wzoru

$$\nu_0' = \nu_0 / (1 + m/M).$$

Atomy pierwiastków różnych od wodoru mogą posiadać więcej niż jeden elektron. Zagadnienie orbit jest w tym przypadku bardziej skomplikowane i na ogół nie może być rozwiązane. Jednakże w niektórych przypadkach obserwowane widma są analogiczne do widma wodoru. Widmo tego ro-



Rys. 60.

dzaju wysyłają np. atomy zjonizowanego helu, posiadające tylko jeden elektron. Dla obliczenia częstości ν wystarcza we wzorach dotyczących wodoru zastąpić ν_0 przez $4\nu_0$; biorąc ściślej należy ponadto wprowadzić poprawkę, mnożąc stałą ν_0 przez wyraz reprezentujący wpływ ruchu na jądro. Dokładność pomiarów spektroskopowych jest taka wielka, że na podstawie porównania eksperymentalnej wartości stałej *Rydberga* dotyczącej wodoru i helu można wyliczyć masę elektronu. Znajdujemy, że stosunek masy protonu do masy elektronu wynosi 1838, e/m elektronu równa się zatem $1,77 \cdot 10^7$ j.em.

Przypadek ogólny. Atom zawierający wiele elektronów. Teoria w swej postaci pierwotnej zakładała, że elektrony są rozmieszczone symetrycznie i poruszają się na statecznych torach kołowych, położonych w tej samej płaszczyźnie i mających wspólny środek w jądrze. Ruch każdego z elektronów opisujących określoną orbitę odbywa się zgodnie z prawem kwantowym, podobnie jak w przypadku jednego tylko elektronu. Siła działająca na każdy elektron składa się jednak w układzie wielu elektronów z dwóch wyrazów: z przyciągania Ze^2/a^2 pochodzącego od jądra i z odpychania wywieranego przez elektrony należące do tej samej orbity. Działania elektronów umieszczonych na orbitach bliższych środka znajdują wyraz w ten sposób, że ich całkowity ładunek odejmujemy od ładunku jądra. Co się zaś tyczy elektronów umieszczonych na orbitach dalszych, przyjmujemy, że ich działania kompensują się wzajemnie i znoszą się. Z tych rozważań wynika, że w wyrazach serii $\nu = \nu_0 Z^2/n^2$, stosujących się do jednego elektronu, należy zastąpić Z przez

$Z - \sigma$, gdzie liczba σ wyraża efekt *ekranu elektrostatycznego*, czyli działanie wywierane na dany elektron przez pozostałe elektrony tego samego atomu. Wyrazom serii odpowiada następująca wartość poziomu energii

$$E = h\nu_0 (Z - \sigma)^2/n^2 \text{ } ^1),$$

równoważny zaś potencjał V obliczamy kładąc $E = eV$.

Każdemu poziomowi odpowiada nieciągłość absorpcji oraz — w układzie pierwiastków — wykres *Moseleya* dający $\sqrt{\nu}$ w zależności od Z ; na podstawie nachylenia prostej wyliczamy liczbę kwantową n ; odcięta początkowa pozwala wyliczyć σ . Częstość każdego prążka może być wyrażona jako różnica dwóch wyrazów serii (zasada kombinacji). Pierścień jednokwantowy położony najbliżej jądra nazywamy pierścieniem K , następny, dwukwantowy, L itd. Prążki serii K powstają wskutek powrotu elektronu z jednego z pierścieni zewnętrznych na pierścień K (pozbawiony jednego ze swych elektronów). Z tego punktu widzenia należy traktować pierwszy prążek widma *Lymana* w wodorze jako prążek $K\alpha$, natomiast pierwszy prążek serii *Balmera* jako $L\alpha$. W miarę jak rośnie liczba atomowa, prążki te przesuwają się i wkraczają w dziedzinę wielkich częstości (promienie X). Wyniki doświadczalne prowadzą do wniosku, że pierścień K zawiera 2 elektrony, a pierścień L 8 elektronów, jeżeli oba pierścienie są całkowicie obsadzone²⁾.

Ten prosty schemat okazał się nie wystarczający. Daje on liczbę poziomów mniejszą od liczby znalezionej doświadczalnie. Niektóre prążki traktowane dawniej jako proste, są w rzeczywistości złożone, np. prążki $K\alpha$, $L\alpha$ są podwójne (dwójki). *Debye* założył, że w przypadku elektronu, którego ruch jest szybki, należy wziąć pod uwagę zmienność masy. *Sommerfeld* wprowadził koncepcję torów eliptycznych, w których ognisku znajduje się jądro. Taka orbita posiada dwa stopnie swobody zamiast jednego, a zatem dwie liczby kwantowe, mianowicie liczbę kwantową całkowitą n oraz tzw. liczbę kwantową azymutalną l .

Jeżeli traktujemy masę jako wielkość stałą, pierwsza liczba wystarcza do scharakteryzowania energii poziomu. Jeżeli natomiast bierzemy pod uwagę zmienność masy, znajdujemy, że orbity nie są dokładnie eliptyczne i że każdy poziom rzędu n rozszczepia się na n poziomów o zbliżonej energii, z których każdemu odpowiada inna liczba azymutalna. W ten sposób otrzymujemy w pierwszym przybliżeniu wytłumaczenie złożonej budowy niektórych widm. Chcąc zdać sobie sprawę

¹⁾ Wyraz ten można również interpretować w sposób uwydatniający jego analogię do używanego w optyce wyrazu *Rydberga* $R/(n + a)^2$.

²⁾ Różnica między emisją promieni X i świetlnych polega nie tylko na tym, że pierwsze mają krótszą falę, lecz również na tym, że powstają wskutek przejścia elektronu na poziom końcowy z jednej z orbit, istniejących w normalnym atomie, gdy tymczasem w widmach świetlnych poziom początkowy jest to poziom wzbudzony, tj. powstaje dopiero wskutek doprowadzenia energii do atomu. (Przyp. tłumacza).

z magnetycznych własności atomu musimy uzupełnić teorię nowymi założeniami¹⁾.

Traktując ruch elektronu jako odbywający się w przestrzeni nie zaś w płaszczyźnie, musimy wprowadzić trzecią liczbę kwantową, charakteryzującą nachylenie orbity. Można dowieść, że w polu magnetycznym możliwe są tylko orbity posiadające pewne określone orientacje. Każdej orbicie odpowiada określony moment magnetyczny. Ponadto zakładamy, że elektron wiruje dookoła swej osi i z tego powodu posiada własny moment obrotowy, tzw. «spin» oraz własny moment magnetyczny. Jednostką momentu obrotowego jest wielkość kwantowa $\hbar/2\pi$, momenty magnetyczne mierzymy w magnetonach Bohra, których wartość wynosi $eh/4\pi mc$ (m —masa spoczynkowa elektronu, e — ładunek, h — stała Plancka, c — prędkość światła).

Każdemu elektronowi należącemu do atomu przypisujemy 4 liczby kwantowe: liczbę całkowitą n , charakteryzującą w pierwszym przybliżeniu energię danego poziomu K, L, M itd.; liczbę azymutalną l , przybierającą wartości całkowite: $0, 1, 2 \dots (n-1)$, równą momentowi obrotowemu wyrażonemu w jednostkach $\hbar/2\pi$ i wyróżniającą wyrazy S, P, D, F itd. seryj optycznych; liczbę spinową równą $\pm 1/2$ (tj. momentowi spinu w jednostkach $\hbar/2\pi$); wreszcie liczbę magnetyczną m , wyznaczającą moment magnetyczny elektronu w atomie. Momenty wyrażone liczbami l i s traktujemy jako wektory, ich sumę geometryczną charakteryzujemy (w mechanice falowej) liczbą kwantową «wewnętrzzną» j ; liczba m jest (w obranych jednostkach) długością rzutu wektora j na kierunek pola magnetycznego. Niekiedy dla scharakteryzowania elektronu posługujemy się liczbami kwantowymi n, l, j i m .

Doświadczenie pokazuje, że niektórym kombinacjom poziomów na ogół nie odpowiada emisja żadnego promienia. Fakt ten znajduje interpretację w tzw. regułach wyboru ograniczających możliwości przejścia z jednego poziomu na inne. Reguły wyboru ustanowione najpierw w sposób empiryczny zostały następnie uzasadnione teoretycznie. W przeskoku kwantowym związanym z emisją promienia liczba l może zmieniać się tylko o ± 1 , liczba j o 0 lub ± 1 (wszelako przejście $0 \rightarrow 0$ jest wzbronione), liczba m o 0 lub ± 1 .

Zgodnie z tzw. regułą wyłączenia Pauliego dwa elektrony w tym samym atomie nie mogą mieć wszystkich liczb kwantowych jednakowych, lecz muszą się różnić co najmniej wartościami jednej z tych liczb.

Przyjmujemy obecnie, że istnieje jeden poziom K , trzy poziomy L , pięć poziomów M , siedem poziomów N itd. W atomie zawierającym największą liczbę elektronów, tj. w atomie uranu, przypisujemy kolejnym warstwom następujące liczby kwantowe n oraz liczby elektronów p w każdej warstwie

	K	L	M	N	O	P	Q
n	1	2	3	4	5	6	
p	2	8	18	32	18	8	

¹⁾ Zagadnienia te są ujęte w tym ustępie z punktu widzenia dawnej teorii kwantów. W nowszych pracach, zwłaszcza Diraca, rozszczepienie poziomów oraz własności magnetyczne atomu znajdują wspólny wyraz w słynnym równaniu Diraca, które wynika z podstawowego równania mechaniki falowej (równania Schrödingera) przez relatywizację, tj. wprowadzenie postulatów zasady względności. Podobnie teoria Sommerfelda stanowi «relatywizację» teorii Bohra. (Przyp. tłumacza).

Warstwy tworzą się i uzupełniają się w miarę jak Z wzrasta. Na ogół zwiększeniu Z o 1 odpowiada przyłączenie jednego elektronu do warstwy zewnętrznej, co powtarza się dopóty, dopóki ta warstwa nie stanie się zupełna; okazało się jednak rzeczą konieczną założyć, że w niektórych przypadkach mamy do czynienia z uzupełnianiem się warstwy położonej bezpośrednio pod warstwą zewnętrzną. Gazy szlachetne: hel, neon, argon, krypton, ksenon i radon, stanowiące zakończenie okresów (p. tabl. V Przypisów) w klasyfikacji pierwiastków, posiadają wysoce symetryczny układ elektronów. Zgodnie z teorią wartościowości warstwa zewnętrzna każdego gazu szlachetnego, należącego do kolumny 0, jest utworzona z ośmiu elektronów; atomy innych pierwiastków posiadają na zewnątrz tej warstwy elektrony wartościowości, których liczba wzrasta prawidłowo od 1 do 7 wraz z numerem kolumny w szeregach charakteryzujących się normalnym okresem 8.

Warstwa zupełna zawiera $p = 2n^2$ elektronów. Tylko warstwy K , L , M i N osiągają stan zupełnego obsadzenia, natomiast następne warstwy są we wszystkich znanych atomach niezupełne. Oprócz poziomów trwale obsadzonych istnieją także w atomie poziomy małej energii (poziomy optyczne), na których elektrony mogą znajdować się tylko chwilowo.

Przyglądając się wykresom *Moseleya* (rys. 53) stwierdzamy, że każdy z nich jest w przybliżeniu prostolinijny w przedziale wartości Z należących do atomów, w których dana warstwa jest zupełna, natomiast w okolicy wartości Z , poniżej której warstwa elektronowa staje się niezupełna, dostrzegamy zmianę kierunku krzywej. Tak np. wykres poziomu L wykazuje zmianę kierunku w punkcie $Z = 10$, tj. począwszy od neonu. Zauważmy wreszcie, że rozgraniczenie warstw O, P, Q jest mniej wyraźne niż warstw wewnętrznych K i L , posiadających małą liczbę elektronów i wielkie różnice energii.

Atom, którego elektron (lub kilka elektronów) został przeniesiony z poziomu normalnego na poziom o mniejszej energii, posiada nadmiar energii; mówimy, że atom znajduje się w stanie wzbudzonym. Powrotowi do stanu normalnego może towarzyszyć emisja promieniowania. *Klein* i *Rosseland* wysunęli hipotezę, że przywrócenie równowagi może również odbyć się inaczej, mianowicie nadmiar energii może być przekazany jednemu z zewnętrznych elektronów, który w ten sposób uzyskuje energię kinetyczną. Jest to tzw. zderzenie drugiego rodzaju. *P. Auger* posługując się metodą *Wilsona* pokazał, że atom po utraceniu jednego z wewnętrznych elektronów może powrócić do stanu normalnego bez promieniowania; energia przejścia może być zużyta na oderwanie od atomu elektronów, położonych dalej od jądra; na ich miejsce przychodzą z kolei elektrony związane jeszcze słabiej (efekt fotoelektryczny złożony, p. tabl. V rys. 3). Wzbudzone atomy i drobiny mogą również oddawać wyzwoloną w przejściu energię sąsiednim drobinom, które wskutek tego przechodzą w stan wzbudzenia. Zgodnie z poglądami współczesnej chemii teoretycznej stan wzbudzenia drobin jest niezbędnym warunkiem reakcyj chemicznych.

§ 35. Mechanika kwantowa.

Dwoistość dostrzeżona w zjawiskach świetlnych, polegająca na tym, że światło zachowuje się niekiedy jak ciąg fal, niekiedy zaś jak rój pocisków, nasunęła myśl, że podobna dwoistość może również znaleźć wyraz we własnościach cząstek materialnych. *L. de Broglie* założył, że każdej cząstce odpowiada fala towarzysząca jej ruchowi, tak np. razem z elektronem posiadającym masę m i prędkość v przenosi się zjawisko o charakterze periodycznym i długości fali $= h/mv$. Podobnie światło lub promienie X składają się z fal o częstości ν , towarzyszących atomom promieniowania, czyli fotonom, którym przypisujemy masę $h\nu/c^2$ i energię $h\nu$. W obu przypadkach rozmieszczenie przestrzenne cząstek stanowiących skupienia masy i energii jest uzależnione od rozchodzenia się fal związanych z tymi cząstkami.

Wychodząc z tego założenia *Schrödinger* rozwinął teorię tzw. «falowej» mechaniki; była to pierwsza próba racjonalnej interpretacji zjawisk rządzonych teorią kwantową. Zostały również opracowane inne systemy mechaniki kwantowej, prowadzące inną drogą do tych samych wyników (*Heisenberg*, *Dirac* itd.). Zespół tych badań zmierza ku podporządkowaniu mechaniki i teorii elektromagnetycznej klasycznej ideom kwantowym.

Doświadczenie potwierdziło hipotezę fal związanych z elektronami; mianowicie odkryto zjawiska dające się opisać jako dyfrakcja tych fal (§ 25). Jeżeli do wzoru $\lambda = h/mv$, gdzie $m = m_0/\sqrt{1-\beta^2}$ i $v = c\beta$, dodamy wzór wyrażający energię elektronu $eV = m_0c^2/\sqrt{1-\beta^2}$, otrzymamy:

$$\lambda = hc/\sqrt{e^2V^2 + 2eVm_0c^2}.$$

Wzór ten sprowadza się do $\lambda = hc/eV$, jeżeli V jest bardzo wielkie i do $\lambda = h/\sqrt{2em_0V}$, jeżeli V jest małe wobec wyrazu $2m_0c^2/e$ wynoszącego 1020 kilowoltów. W tym ostatnim przypadku możemy napisać $\lambda = 12,25/\sqrt{V}$, gdzie λ jest wyrażone w Å, V w woltach, np. $\lambda = 1,225$ Å jeżeli $V = 100$ woltów.

Rozważając falę związaną z elektronem rozróżniamy prędkość fazową $u = c^2/v$ (większą od prędkości światła) oraz prędkość v przenoszenia energii równą prędkości elektronu. Pomiedzy u i v istnieje ten sam związek, co w optyce między prędkością fazową grupy fal o zbliżonych częstościach oraz prędkością grupową. Promienie, wzdłuż których biegnie fala, odpowiadają torom elektronu, jeżeli λ jest małe wobec promienia krzywizny toru; w tym przypadku możemy ruch opisać za pomocą metod klasycznych, stosowanych do badania ruchu cząstek naładowanych. Z chwilą jednak, gdy λ przybiera wartość porównywalną z promieniem krzywizny, posługiwanie się pojęciem fali¹⁾ staje się rzeczą nieodzowną. *Schrödinger* powiązał mechanikę falową z zasadami klasycznej mechaniki analitycznej. Falę związaną z cząstką przedstawiamy za pomocą funkcji $\varphi(x, y, z, t)$,

¹⁾ Ten warunek jest spełniony w atomie wodoru, gdzie promień orbity podstawowej wynosi $5,3 \cdot 10^{-9}$ cm, długość zaś fali *de Broglie'a* elektronu krążącego po tej orbicie $3,10 \cdot 10^{-9}$ cm.

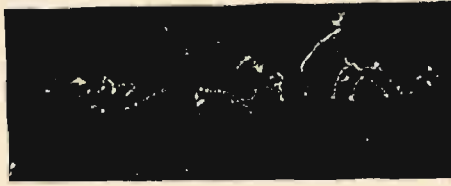


Fig. 1.

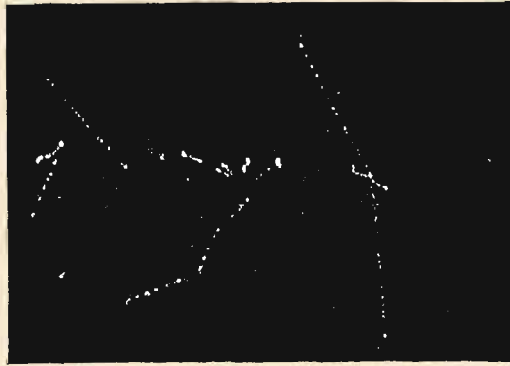


Fig. 2.

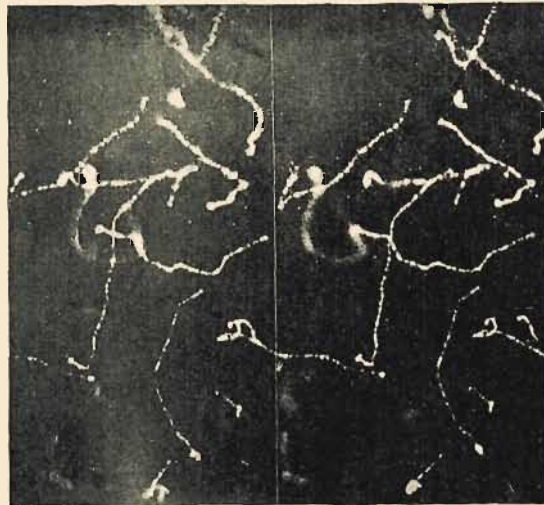


Fig. 3.

- Fig. 1. Fotoelektrony wytworzone w argonie pod ciśnieniem atmosferycznym (*P. Auger*).
 Fig. 2. Fotoelektrony wytworzone przez promienie X o energii 70 ekv. w ksenonie z nadmiarem wodoru (*P. Auger*).
 Fig. 3. Fotoelektrony wytworzone w powietrzu przez promienie K srebra. Ciśnienie 53 cm Hg (*C. T. R. Wilson*).

gdzie $x y z$ są to współrzędne, t — czas. Równanie falowe ma postać następująca

$$\Delta\varphi = \frac{1}{u^2} \frac{d^2\varphi}{dt^2}, \text{ gdzie } u = E/\sqrt{2m(E-U)}.$$

E jest to energia całkowita, U energia potencjalna układu. To równanie różniczkowe posiada rozwiązania w postaci funkcji periodycznej:

$$\varphi = \psi e^{2\pi i \nu t}, \text{ gdzie } i = \sqrt{-1},$$

czyniące zadość równaniom

$$\Delta\psi + 8\pi^2 m (E - U) \psi / h^2 = 0; \quad \nu = E/h.$$

Każde rozwiązanie ψ_n równania w ψ określa funkcję własną układu oraz częstość własną ν_n . W niektórych przypadkach rozwiązania skończone i jednoznaczne są możliwe tylko wtedy, gdy E posiada niektóre określone wartości, tzw. wartości własne energii; ten wynik jest równoważny wynikowi otrzymanemu w dawnej teorii kwantów drogą wprowadzenia w dowolny sposób warunków kwantowych. W przypadku atomu wodoru kładziemy $U = e^2/r$ (r — odległość od jądra posiadającego ładunek e); jeżeli $E < 0$, wartości własne energii odpowiadające możliwym rozwiązaniom są identyczne z wartościami energii poziomów *Bohra*. Jeżeli $E > 0$, mamy rozwiązania niekwantowe, odpowiadające emisji widma ciągłego.

Równanie *Schrödingera* prowadzi zatem do liczb kwantowych odgrywających tę samą rolę, co w dawnej teorii kwantów, istnienie jednak tych liczb jest bezpośrednią konsekwencją samego równania.

Należy zaznaczyć, że równanie *Schrödingera* przybiera nieco inną postać w przypadku, gdy bierzemy pod uwagę zmienność masy wraz z prędkością.

Fizyczne znaczenie funkcji ψ polega na tym, że określa ona prawdopodobną gęstość ładunku elektrycznego w danym punkcie i w danej chwili. Jeżeli określona w ten sposób gęstość zmienia się w czasie, zakładamy, że zachodzi zmiana stanu atomowego, której może towarzyszyć emisja promieniowania według praw zgodnych w ogólnych zarysach z teorią elektromagnetyczną klasyczną. Prawa te pozwalają wyliczyć natężenia i stany polaryzacji wysyłanych rodzajów promieniowania oraz uzasadnić reguły wyboru rządzące przejściami.

Zasada nieoznaczoności. Przedstawienie cząstek materialnych za pomocą fal nie daje możliwości wyznaczenia prędkości oraz położenia tych cząstek, jak to czynimy w mechanice klasycznej. *Heisenberg* sformułował istotę tej trudności w następujący sposób. Niechaj p i q będą to parametry określające w danej chwili położenie cząstki na torze oraz jej pęd. Jest rzeczą niemożliwą dokładnie wyznaczyć p i q w tej samej chwili. Jeżeli jeden z tych parametrów jest dokładnie określony, to drugi jest mniej lub więcej nieoznaczony. Relacja nieoznaczoności *Heisenberga* opiewa, że $\Delta p \times \Delta q = h$. Niemożliwość jednoczesnego wyznaczenia p i q wynika stąd, że stała h posiada wielkość skończoną, gdyż ta wielkość równa się iloczynowi niepewności z jaką znamy p i q .

Podobne związki nieoznaczoności istnieją również między innymi zmiennymi, których iloczyn ma wymiary stałej h .

Zasady statystyki. Metody statystyczne znajdują szerokie zastosowanie w mechanice falowej; w tych metodach stała h odgrywa rolę elementu nieciągłości.

Zazwyczaj charakteryzujemy stan układu za pomocą parametrów *Hamiltona* p i q ; pierwszy z nich jest to parametr położenia, czyli «współrzędna uogólniona», drugi zaś to «moment sprzężony», określony jak w § 34. Prawdopodobieństwo, że układ zależny od n współrzędnych znajduje się w stanie, w którym wartości p i q są zawarte w przedziałach $p, p + dp$ i $q, q + dp$, jest proporcjonalne do wielkości elementu $d\tau = dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n$ noszącego nazwę elementu rozciągłości fazowej. Jeżeli nie stoimy na gruncie teorii kwantów, możemy uważać ten element za nieskończenie mały. Natomiast w teorii kwantów $d\tau$ ma wielkość skończoną, mianowicie każdej grupie parametrów odpowiada iloczyn $dp_i dq_i = h$.

Wszystkie punkty leżące wewnątrz elementu $d\tau$ odpowiadają stanom układu, które możemy traktować jako identyczne.

Wyłoniła się również konieczność poddania rewizji pojęcia «równych prawdopodobieństw», tj. liczby jednakowo prawdopodobnych rozkładów, charakteryzujących wszystkie możliwe stany układu złożonego z oddzielnych elementów. Rozpatrzmy na przykład rozkłady dwóch cząsteczek identycznych a i b w dwóch komórkach. Statystyka klasyczna traktuje a i b jako różne przedmioty; istnieją przeto cztery jednakowo prawdopodobne rozkłady, mianowicie (a, b) , (b, a) , $(ab, 0)$, $(0, ab)$. W statystyce *Bosego-Einsteina* nie rozróżniamy cząsteczek a i b , interesujemy się tylko liczbą cząsteczek w każdej komórce, mamy zatem tylko 3 różne rozkłady, mianowicie $(1, 1)$, $(2, 0)$, $(0, 2)$. W statystyce *Fermiego* zakładamy, że komórka może być tylko albo pusta, albo zajęta przez jedną cząsteczkę i mamy tylko jeden możliwy rozkład, mianowicie $(1, 1)$.

Można dowieść, że statystyka *Bosego-Einsteina* stosuje się do fotonów; w istocie na podstawie tej statystyki otrzymujemy zgodną z doświadczeniem wartość gęstości promieniowania w środowisku, w którym istnieje równowaga cieplna (§ 32). Ta sama statystyka rządzi również zachowaniem się cząstek α zawartych w jądrze atomowym, sądzimy bowiem, że w jądrze może istnieć pewna liczba cząstek α znajdujących się w jednakowym stanie, a zatem posiadających jednakową energię (rozdz. XXI). Natomiast w przypadku elektronów stosujemy statystykę *Fermiego*; statystyka ta znajduje wyraz w zasadzie *Pauliego*, zgodnie z którą dwa elektrony należące do tego samego atomu nie mogą znajdować się w tej samej «komórce» lub, innymi słowy, stany tych elektronów nie mogą być identyczne pod każdym względem.