

W pracy Einsteina najpierw pojawia się hipoteza o istnieniu fotonów, oparta na obserwacji, że entropię promieniowania ciała doskonale czarnego, w zakresie częstości opisywanych wzorem Wiena, można wyrazić takim samym wzorem jak entropię gazu doskonałego złożonego z cząsteczek o energii $h\nu$ każda. Dopiero w dalszej części pracy Einstein zastanawiał się, co wynika z jego hipotezy zastosowanej dla niektórych zjawisk rozchodzenia się i powstawania światła, takich jak np. zjawisko fotoelektryczne. Słuszność wzoru Einsteina na maksymalną energię wybitego elektronu $E = h(\nu - \nu_0)$ została potwierdzona doświadczalnie w 1917 roku przez R.A. Millikana.

Sformułowanie i zastosowanie teorii istnienia fotonów nie było jedynym wkładem Einsteina w budowę teorii kwantów, ale miało najbardziej fundamentalne znaczenie w budowaniu jej podstaw.

Fale materii de Broglie'a

W 1924 roku L.V. de Broglie w swojej pracy doktorskiej wysunął hipotezę, że nie tylko światło może mieć dwoistą – falową i korpuskularną – naturę, lecz także cząstkom materii można przypisać pewne „fale fazowe” (traktowane przez de Broglie'a jeszcze jako konstrukcje czysto matematyczne).

W swojej hipotezie de Broglie oparł się na postulacie Plancka (p. artykuł *Małe h, wielka teoria*) oraz na szczególnej teorii względności Einsteina wiążącej energię oraz pęd cząstki w jedną wielkość – czteropęd. Sama zaś hipoteza była następująca: każdej cząstce o energii E i pędzie \mathbf{p} odpowiada fala o częstotliwości ν i wektorze falowym \mathbf{k} określonymi następująco:

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{h}\mathbf{p}.$$

Pomysł ten mógł się wydawać początkowo absurdalny, a w dodatku nie poparty żadnymi przesłankami doświadczalnymi. Jednak już wkrótce – w 1925 roku – zaobserwowano dyfrakcję (a więc zjawisko czysto falowe) wiązki elektronów przechodzącej przez kryształ.

Hipoteza de Broglie'a została potwierdzona. Brakujące elementy, tzn. fizyczną interpretację „fal fazowych” oraz równanie opisujące ich propagację, podał w 1926 roku E. Schrödinger, formułując podstawy mechaniki kwantowej.

E. Cz.

Rozkład Maxwella

W połowie XIX wieku teoria molekularnej budowy materii była już dobrze rozwinięta. Ciągłe jeszcze pozostawało nierozwiązane zagadnienie, jak znane fenomenologiczne prawa termodynamiki mają się do cząsteczkowej struktury gazu. W 1821 roku J. Herapath zaczął rozważać hipotezę, mówiącą że ciśnienie gazu wynika z nieustannego bombardowania powierzchni przez cząstki. Analizując ruch n nieoddziałujących cząstek o prędkości v i masie m poruszających się w naczyniu o objętości V oraz zakładając, że zderzenia cząstek ze ściankami naczynia są doskonale sprężyste, otrzymał on, że $pV = \frac{1}{3}nmv^2$. A więc jeśli prędkość cząsteczek jest stała, iloczyn pV ma stałą wartość. Zgodnie z fenomenologicznym prawem Boyle'a–Mariotte'a fakt ten zachodzi dla gazu o stałej temperaturze. Stąd przesłanka, że temperaturę można w jakiś sposób powiązać z prędkością, np. z energią kinetyczną cząsteczki $\frac{1}{2}mv^2$. Herapath przyjął jednak, że temperatura wiąże się z pędem cząsteczki. W 1846 r. J.W. Waterson dokonał analogicznych obliczeń jak Herapath, przyjmując jednak, że temperatura wiąże się z energią kinetyczną. Praca Watersona została uznana początkowo za „czysty nonsens”. W 1848 r. Joule wykorzystał teorię Herapatha do wyznaczenia prędkości cząsteczek

gazu. Jego rozważania kontynuował Clausius, wprowadzając dodatkowo zderzenia między cząsteczkami. Wprowadził on też pojęcie średniej i średniej kwadratowej prędkości, ale wciąż przyjmował upraszczające założenie, że prędkości wszystkich molekuł są jednakowe. Dopiero Maxwell, w latach 1858–1860, wprowadził element różnicowania prędkości molekuł; uważał on, że zderzenia między cząsteczkami prowadzą nie do wyrównywania się ich prędkości, ale do pewnego określonego rozkładu prędkości. W odróżnieniu od swoich poprzedników skupił się on na odstępstwach prędkości cząsteczek od prędkości średniej, zamiast zakładać, że cząsteczki poruszają się mniej więcej z tymi samymi prędkościami. Wyprowadził on rozkład prędkości cząsteczek, zwany obecnie rozkładem Maxwella, rozważając prawdopodobieństwa zderzeń między cząsteczkami.

Ze swojego rozkładu prędkości Maxwell wyprowadził znane termodynamiczne prawa zachowania się gazów: równanie dyfuzji i przewodnictwa cieplnego, oraz przeanalizował zjawisko lepkości gazów. Prace Maxwella kontynuował Boltzmann (p. artykuł *Boltzmann i prawdopodobieństwo*, str. 6), tworząc podstawy mechaniki statystycznej.

E. Cz.