

423

LATVIJAS
UNIVERSITATES RAKSTI
ACTA UNIVERSITATIS LATVIENSIS

MATEMATIKAS UN DABAS ZINĀTŅU
FAKULTĀTES SERIJA

III SĒJUMS
TOMUS

№ 6—8

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

R I G Ā, 1 9 3 9

p. LIV
144B

8

LIBRARY
642.23.88

Überführungsenergien II.

B. Bružs.

In vorliegender Arbeit wird versucht, aus dem Komplex der thermoelektrischen Erscheinungen die experimentellen Tatsachen und die operativ definierbaren Probleme zu analysieren, die unter Zuhilfenahme von genau präzisierten und später zu analysierenden Postulaten einer quantitativ-thermodynamischen Behandlung zugänglich werden.

Eine Analyse dieser Art verlangt, abgesehen von einer korrekten Anwendung der thermodynamischen Hauptsätze, noch eine präzise physikalische Definition der zu analysierenden Systeme und Prozesse. Gerade hier wird oft gesündigt, besonders durch Verschweigen von Grenzbedingungen, von denen die Resultate gewöhnlich abhängen. Eine glückliche Definition der thermodynamisch zu behandelnden Systeme und Prozesse vereinfacht gewöhnlich der Charakter der hinzuzuziehenden Postulate. Lassen sich weiterhin die rechnerisch erhaltenen Resultate experimentell bestätigen, so können sie gewöhnlich als Beweise der benutzten Postulate gelten und die Postulate zum Rang einer Erfahrung erheben. Einen typischen Fall dieser Art stellt die weiter zu behandelnde Thomson'sche Theorie des Thermoelements¹ dar. Es handelt sich bei ihr um die Definition einer Reihe von physikalischen Gesetzen für die im System stattfindenden Prozesse und um das Postulat eines Gesetzes der gegenseitigen Abhängigkeit der Prozesse. Auf dieses System werden dann die thermodynamischen Hauptsätze angewandt um im Resultat zwei experimentell prüfbare und geprüfte Gleichungen abzuleiten. Stellt man sich auf den allgemein anerkannten Standpunkt, daß die Thomson'schen Gleichungen experimentell bestätigt sind, und daß die angewandten physikalischen Gesetze allgemein außer Zweifel sind, so folgt, daß die oben genannte (und nicht näher präzierte)

Annahme über die gegenseitige Abhängigkeit der Prozesse, die *Thomson* eingeführt hat, den Rang eines Gesetzes gewinnt. Von den Grenzen seiner Anwendbarkeit und von seiner Formulierung wird es abhängen, ob das Gesetz kinetischer oder allgemein-thermodynamischer Natur sein wird. Unsere Aufgabe wird darauf hinauslaufen, die Grenzen der Thomson'schen Annahme durch Analyse weiterer Tatsachen zu erweitern und zu präzisieren in der Hoffnung, in ihr die Grundlage einer allgemein-thermodynamischen Gesetzmäßigkeit zu finden.

Die wichtigste, neue Erkenntnisse erschließende, und von *Thomson* nicht analysierte Tatsache wird das Reziprozitätsphänomen sein. Im Falle der thermoelektrischen Erscheinungen äußert es sich darin, daß in bimetalischen Kreisen neben ihren charakteristischen Thermokräften

$$\Delta \epsilon_{\vartheta} = \frac{dE_{\vartheta}}{dT},$$

die durch Temperaturunterschiede hervorgerufen werden, noch „reziproke“ Verhältnisse existieren, in denen umgekehrterweise Temperaturunterschiede durch „äußere“ elektromotorische Kräfte hervorgerufen werden. Sendet man nämlich durch einen bimetalischen Kreis (Fig. 1b) einen Strom, so wird eine Lötstelle erwärmt, die andere gekühlt, bis sich ein stationärer Zustand einstellt, in dem der Temperaturunterschied proportional dem angelegten Potential wird. Wir erhalten also neben $\Delta \epsilon_{\vartheta}$ eine neue Beziehung (des reziproken Systems) $dE_r/dT = \zeta$, die im Laufe der Arbeit gedeutet werden soll.

Unser Material soll in drei Teile geteilt werden, um im ersten („Thermoelement“) die Reichweite der Thomson'schen Theorie genau zu analysieren und um dann im 2. Teil („Polarisiertes System“) die von der Thomson'schen Theorie ungelösten Probleme hervorzuheben und durch Erweiterung klassischer Ideen zu lösen. In diesen beiden Teilen soll rein induktiv vorgegangen werden, indem Probleme und Lösungen nur an der Hand experimenteller Situationen eingeführt werden sollen. Im dritten Teil soll der induktiv gewonnene Extrakt von Postulaten und Erfahrungen auf seine Gültigkeitsgrenzen geprüft werden.

THERMOELEMENT.

1. Physikalische Definition der im Thermoelement stattfindenden Prozesse.

Die im Thermoelement vorkommenden Energieumsätze sollen den folgenden, von der experimentellen Physik begründeten, Gesetzen gehorchen (stationäres lineares T -Gefälle und Elektronen-Leiter, also keine chemischen Prozesse, vorausgesetzt):

Wärmeleitung	$W_H = q/l \cdot \lambda dT$	(1a)
Peltier-Effekt	$W_P = \Delta \pi \cdot i$	(1b)
Thomson-Effekt	$W_T = \tau i dT$	(1c)
Reversible Motorarbeit	$W_A = i dE_{\vartheta}$	(1d)
Joule-Wärme	$W_J = i dE_j$	(1e)

Hier stellt W die Leistung des Effekts in Watt dar, λ , $\Delta \pi$ und τ die Koeffizienten der Wärmeleitung, des Peltier-Effekts und des Thomson-Effekts, q und l sind Querschnitt und Länge, dT und dE sind verschwindend kleine Temperatur und (elektrische) Potential-Differenzen, i ist der Strom, der im isothermen Draht dem Ohm'schen Gesetz

$$i = \frac{q}{l} \alpha dE \text{ (1f)}$$

gehört. Im allgemeinen Fall (wärmedurchflossener Draht) bleibt es unbestimmt, welche Größen für α und dE in die Ohm'sche Gleichung hineinzusetzen sind, jedenfalls wird durch i in die obigen Gleichungen der Formfaktor q/l eingeführt, sonst sollen die Materialkoeffizienten λ , $\Delta \pi$, τ und α explicite von i unabhängig sein.

Für die thermodynamische Lösung des Thermoelements ist weiter die Erkenntnis von oft unterschätzter Bedeutung, daß die elektrischen Effekte, die spontan in einem wärmedurchflossenen bimetalischen Kreise entstehen (*Seebeck*), eine charakteristische intensive Größe besitzen und zwar die einem bestimmten kleinen Temperaturunterschiede dT der Lötstelle entsprechende formunabhängige und dem Temperaturunterschiede proportionale dE_{ϑ} , die bei Stromlosigkeit zu messen ist. Wie Thomson erkannte, hat diese charakteristische *EMK* die Eigenschaft ein Wendepunkt der Stromrichtung des Kreises und damit auch des Zeichens von W_P , W_T und W_A , nicht aber von W_J zu sein. Als Gesetz formuliert lautet der eben besprochene

Seebeck-Effekt	$dE_{\vartheta} = \Delta \varepsilon_{\vartheta} dT$	(1g)
----------------	--	------

Hier soll $\Delta \varepsilon_{\vartheta}$ eine Materialkonstante (Thermokraft oder Seebeck-Koeffizient) und dE_{ϑ} also eine Größe sein, die von dT , nicht aber von den Formfaktoren des Systems q/l abhängt, also auch nicht von dem Wärmestrom W_H , der proportional q/l ist.

Durch das Symbol Δ in $\Delta \varepsilon_{\vartheta}$ und $\Delta \pi$ soll ausgedrückt werden, daß die Seebeck- ($\Delta \varepsilon_{\vartheta}$) und Peltier- ($\Delta \pi$) Koeffizienten sich als Differenz-Eigenschaften der beiden den Kreis bildenden Leiter erweisen. (Gesetze der Additivität der Spannungsreihe-Bequerel, und der π Reihe Lord Kelvin.) Wir bemerken gleich hier, daß Additivität der genannten Koeffizienten ohne Formunabhängigkeit derselben Koeffizienten nicht zu denken wäre.

Die Gesetze der Formunabhängigkeit und der Additivität der $\Delta \varepsilon_{\vartheta}$ und $\Delta \pi$ Koeffizienten sowie die anderen angeführten Gesetze sollen als durch die experimentelle Physik gegebene, definierende Elemente der thermoelektrischen Erscheinungen gelten. Es wird natürlich nicht behauptet, daß unsere Definition vollständig sei: z. B. wurde wohl gesagt, daß im stromdurchflossenen System gleichzeitig W_P , W_T , W_A und W_J Effekte auftreten, aber nur von den ersten drei kann vorerhand erwartet werden, daß sie bei veränderlichen Formfaktoren, aber konstantem dT einander proportional bleiben. Überlegungen betreffs gegenseitiger Beeinflussung der Effekte wollen wir, der historischen Entwicklung der Frage folgend, als Element der Theorie betrachten.

Von der Formulierung anderer Eigenschaften wie z. B. Rolle der Querschnittsänderungen (Thomson § 112 loc. cit.), Magnus' Gesetz oder Benedicks' Effekt, vektorielle Effekte usw., können wir, dem induktiven Charakter unserer Untersuchung verdankend, fürs erste absehen.

2. Die Thomson'sche Theorie des Thermoelements

(in unseren Zwecken angepaßter und vervollständigter Form).

Die Existenz der formunabhängigen Seebeck-Potentiale, die den Wendepunkt für den „positiven“ oder „negativen“ Ablauf einer Reihe von Prozessen (W_P , W_T , W_A) vorstellen, führt gleich zum Gedanken einer quantitativen Anwendung des zweiten Hauptsatzes (Potential-Satzes!), die auch *W. Thomson* (Lord *Kelvin*) dem Mitbegründer des Satzes gelang. Er geht von der Tatsache aus, daß im labilen stromlosen Zustande bei dem dE_{ϑ} beobachtet wird, die inneren „thermoelektrischen“ Kräfte durch äußere elektrische Kräfte balanciert werden. Um das Geheimnis der treibenden (inneren) Kräfte bzw. Prozesse zu

ermitteln, braucht man nur das System (Fig. I) durch kleine Änderungen der EMK dE_{ϑ} aus dem Gleichgewicht zu bringen und die durch diese Änderungen bedingten Prozesse zu beobachten. Die Prozesse, die ihr Zeichen bei dE_{ϑ} ändern, gehören zu dem reversiblen Mechanismus wie W_p , W_A , W_T , die Prozesse, die ihr Zeichen nicht ändern (W_r), sind als Reibungsprozesse aus der Potentialbilanz zu

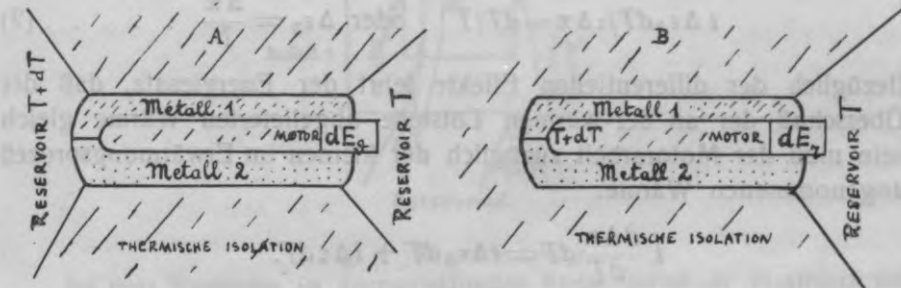


Fig. I.

Das „Thermoelement“ (1a) unterscheidet sich vom „Reziproken System“ (1b) hauptsächlich darin, daß in ihm der Wärmefluß vom Reservoir $T + dT$ und nicht vom Motor unterhalten wird, daß es stromlos ist und daß dE_{ϑ} kleiner ist als dE_r . Die Unabhängigkeit des Koeffizienten dE_{ϑ}/dT von Formfaktoren nennen wir den „Seebeck-Effekt“. Die Unabhängigkeit des Koeffizienten dE_r/dT ist ein Beispiel des Reziprozitätsphänomens. Die weiter folgenden Berechnungen sollen zeigen, daß $dE_r/dT = 2\varepsilon_{\vartheta}$ ist.

streichen, und die Wärmeleitung W_H als offenbar irreversibler Prozeß überhaupt nicht zu berücksichtigen. Erhöht man das äußere Potential über dE_{ϑ} , so entsteht ein erzwungener vom elektrischen Reservoir („Motor“) bestrittener Strom, der in der kälteren Lötstelle Wärme verbraucht ($i\pi$) und in der wärmeren abgibt

$$i \left(\pi + \frac{\partial \pi}{\partial T} dT \right).$$

Gleichzeitig entstehen in den homogenen Leitern großordnungsmäßig (mit den Peltier-Effekten verglichen) bedeutend kleinere Thomson-Effekte und Energieverluste des Motors

$$(i\tau dT \ll i\Delta\pi \text{ und } i\Delta\varepsilon_{\vartheta} dT \ll i\pi \text{ wegen } dT).$$

Alle reversiblen Effekte finden dem Strom proportional statt und ändern ihr Zeichen, sobald die EMK des Motors unter dE_{ϑ} sinkt und der Strom sich umkehrt (spontaner den Motor treibender Strom). Diese

Situation läßt sich mit Hilfe des Energie- und des Potentialsatzes leicht deuten. Z. B. im Falle des erzwungenen Stromes leistet der Motor die Arbeit $i dE_g$ (einziger Arbeitseffekt), und die Wärmemenge $i \Delta \pi$ wird von „kalt“ nach „warm“ übergeführt. Dann verlangt der Carnot'sche Satz (unter Vernachlässigung differentieller Wärmeeffekte), daß die Arbeit zur übergeführten Wärme sich wie dT zu T verhält:

$$i \Delta \varepsilon_g dT / i \Delta \pi = dT / T \quad \text{oder} \quad \Delta \varepsilon_g = \frac{\Delta \pi}{T} \dots \dots (2)$$

Bezüglich der differentiellen Effekte lehrt der Energiesatz, daß der Überschuß der an der warmen Lötstelle abgelieferten Wärme gleich sein muß der Motorarbeit zuzüglich der kleinen im Erwärmungsprozeß angenommenen Wärme:

$$i \frac{\partial \Delta \pi}{\partial T} dT = i \Delta \varepsilon_g dT + i \Delta \tau dT.$$

Der nachstehende Ausdruck ist nach (2) (differenziert) gleich.

$$i \Delta \varepsilon_g dT + iT \frac{\partial \Delta \varepsilon_g}{\partial T}.$$

Also muß für $\Delta \tau$ der Ausdruck

$$\Delta \tau = T \frac{\partial \Delta \varepsilon_g}{\partial T} \dots \dots \dots (3)$$

gelten. Gleichungen (2) und (3) sind die bekannten Thomson'schen Gleichungen, die die experimentell unabhängig bestimmbaren Koeffizienten $\Delta \varepsilon$, $\Delta \pi$ und τ untereinander verbinden und die Möglichkeit geben einen Rückschluß auf die benutzten Postulate zu machen. Bevor wir zu dieser Kritik der Thomson'schen Theorie schreiten, sei noch hinzugefügt, daß der Schöpfer der Theorie auch noch den weiteren Schritt tat, der aus einer Verneinung von Fernwirkungen bzw. aus dem Postulat eines materiellen Effekte-Trägers (Elektrizität) folgt. Soll nämlich die große Wärmemenge $i \pi$ an einer Lötstelle verschwinden und an einer anderen erscheinen, so muß es einen Energieträger geben, und die mit dem Strom linearen Effekte müssen, alle, Begleiterscheinungen von Zustandsänderungen darstellen, die der wandernde Energieträger erfährt. Schreibt man dem Peltier-Effekt die Bedingungen eines isotherm-isobaren reversiblen Phasenänderungsprozesses ($Q = T \Delta S$) und dem Thomson-Effekt die Bedingungen einer isobaren reversiblen Erwärmung zu ($Q = C dT$), so ergibt sich das in der Erläuterung zu

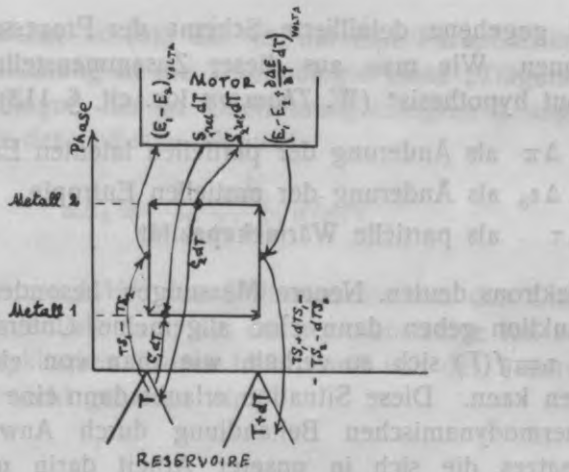


Fig. II. Thomson-Zyklus.

Bei ihrer Wanderung im thermoelektrischen Kreise sollen die Elektronen folgende reversible Prozesse ausführen: 1) Im ersten Prozeß werden sie isotherm und isobar aus Phase 2 in Phase 1 übergeführt und nehmen vom „kalten“ Reservoir Wärme zur Auffüllung der latenten Energie bis auf $T\bar{S}_1$ auf, und zwar $T\bar{S}_1 - T\bar{S}_2$. Zur Überführung bedarf es an elektrischer Energie $z\mathfrak{F}(E_1 - E_2)$ volta. 2) Im zweiten Prozeß findet isobare Erwärmung statt, für die $(\bar{C}_1 - \bar{S}_{1rel}) dT$ an Wärme von der Temperatur T und $\bar{S}_{1rel} dT$ an freier Energie vom Motor benötigt wird. Die Elektronen kommen in $T + dT$ mit $\bar{S}_1 T_1 + T d\bar{S}_1 + \text{Motorarbeit} (= \bar{S}_1 dT) = \bar{S}_1 T_1 + dT\bar{S}_1$ an. 3) Hier findet isotherm-isobarer Übergang in die Phase 2 statt, mit Abgabe von $T\bar{S}_1 + T d\bar{S}_1 - T\bar{S}_2 - T d\bar{S}_2 + \text{netto Motorarbeit} [= (\bar{S}_1 - \bar{S}_2) dT]$ an das heiße Reservoir. Der Motor leistet hier die Arbeit

$$z\mathfrak{F} \left(E_2 - E_1 + \frac{\partial(E_2 - E_1)}{\partial T} dT \right) \text{Volta.}$$

4) Der letzte Prozeß ist die isobare Abkühlung in Phase „zwei“, bei der $(\bar{C}_2 - \bar{S}_{2rel}) dT$ an das Reservoir T abgegeben wird und $\bar{S}_{2rel} dT$ dem Motor zugute kommt. Durchwandert also ein Äquivalent Elektronen den Thomson-Zyklus im besprochenen Sinn, so verliert Reservoir $T: T\Delta\bar{S} + \Delta\bar{C}_p dT$ an Wärme, Reservoir $T + dT$ gewinnt $T\Delta\bar{S} + dT\Delta\bar{S}$. Die Differenz $\Delta\bar{S} dT = (\Delta\bar{S}_{abs} + \Delta\bar{S}_{rel}) dT$ stammt vom Motor und wird als EMK $dE\mathfrak{F} = \Delta\varepsilon_{\mathfrak{F}} dT = \Delta\bar{S} dT / z\mathfrak{F}$ kompensatorisch beobachtet.

NB. \bar{S} steht immer für

$$\int_0^T \bar{C}_p d \ln T \text{ und } \bar{S}_{rel} \text{ für } \int_T^{T+dT} \bar{C}_p d \ln T.$$

Letztere Größe ist natürlich zahlenmäßig zu vernachlässigen.

Vorteilhaft ist es aus diesem Schema sich die Vorstellung geläufig zu machen, daß Wärme aus zwei Anteilen besteht, einem qualifizierten und einem unqualifizierten. Die Aufteilung in beide Anteile manifestiert sich, wenn Wärme von einem Träger übernommen wird; dann ist $\bar{S}T$ der unqualifizierte Anteil und $\bar{S} dT = -d\bar{F}$ der qualifizierte. Der Arbeitsumsatz des Thomson-Zyklus entsteht dadurch, daß derselbe Träger in verschiedenen Medien verschiedene \bar{S} besitzt.

Fig. II gegebene detaillierte Schema der Prozesse und der Energiefunktionen. Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, läßt sich „without hypothesis“ (*W. Thomson loc. cit. § 113*)¹

$$z\mathfrak{F} \cdot \Delta\pi \text{ als Änderung der partiellen latenten Energie } T\Delta\bar{S} \dots (4a)$$

$$z\mathfrak{F} \cdot \Delta\varepsilon_{\mathfrak{g}} \text{ als Änderung der partiellen Entropie } \Delta\bar{S} \dots (4b)$$

$$z\mathfrak{F} \cdot \tau \text{ als partielle Wärmekapazität } \bar{C}_p \dots (4c)$$

des Elektrons deuten. Neuere Messungen, besonders von τ als Temperaturfunktion geben dann eine allgemeine Unterstützung der Theorie indem $\tau=f(T)$ sich so verhält, wie man von einer Wärmekapazität erwarten kann. Diese Situation erlaubt dann eine weitere Ausdehnung der thermodynamischen Behandlung durch Anwendung des dritten Hauptsatzes, die sich in unserer Arbeit darin manifestiert, daß wir ständig mit einem Absolutwert von S (Entropie) operieren werden, besonders aber im letzten Abschnitt.

Wenig hervorgehoben scheint die Tatsache geblieben zu sein, daß das in Fig. 2 detailliert behandelte Schema der Zustandsänderungen des präsumierten Energieträgers einen ganz speziellen Fall eines zyklischen reversiblen Prozesses darstellt. Im Gegenteil zu andern und besonders Carnot's hat der Thomson'sche Zyklus folgende Eigentümlichkeiten. 1) Die einzelnen Prozesse sind wegen elektrischer Aufladung als unabhängige Prozesse experimentell nicht zu beobachten, außerdem sind sie im realen Thermoelement von irreversiblen Wärmeprozessen überlagert (die aber in die Bilanz von Fig. II nicht aufgenommen sind). 2) Die isobaren reversiblen Erwärmungsprozesse (2 und 4 in Fig. II), die die adiabatischen von Carnot ersetzen, sind in den Lehrbüchern der Thermodynamik selten erwähnte Prozesse. Sie führen übrigens dazu, daß im Zyklus vier verschiedene thermische Effekte auftreten.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß eine spezielle Formel für den Seebeck-Effekt als Funktion der thermodynamischen Eigenschaften des Elektrons aus (4b) zu gewinnen ist, wenn man noch die thermodynamische Bedingung $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ berücksichtigt:

$$dE_{\mathfrak{g}} = -\frac{1}{z\mathfrak{F}} \Delta \left(\frac{\partial \bar{F}_e}{\partial T} \right)_p \cdot dT \dots \dots \dots (6)$$

d. h. die *EMK* des Thermoelements mißt den Unterschied des Gibbs'schen Potentials (\bar{F}), der die Zirkulation des Trägers bewirken will und von der äußeren Kraft ($dE_{\mathfrak{g}}$) im Gleichgewicht gehalten wird.

In dieser Hinsicht ist (6), das ja nur eine Paraphrasierung der Thomson'schen Gleichung in die Terminologie eines „Trägers“ ist, ein vollkommenes Analogon der in Überführungsenergien I abgeleiteten Gleichung (11) für das Diffusionselement

$$dE_{\vartheta} = \frac{1}{z\mathcal{F}} \frac{\partial \bar{F}_{\pm}}{\partial \ln N} d \ln N,$$

welche besagt, daß die *EMK* des Diffusionselements den Unterschied des Gibbs'schen Potentials mißt, der das reaktionsfähige Ion zur Beteiligung an einem zyklischen Prozeß treibt, und von der äußeren Kraft (dE_{ϑ}) im Gleichgewicht gehalten wird¹⁰.

3. Analyse der Thomson'schen Theorie und Begründung einer „dynamischen“ Gleichung für den Seebeck-Koeffizienten.

In den Thomson'schen Resultaten bleibt zuallererst ein intrigierender Umstand ungeklärt und zwar die ungemein gute Übereinstimmung der Thomson'schen Formeln (2, 3) mit dem Experiment. Es fragt sich, inwiefern wir den Resultaten des „Thomson'schen Zyklus“ in ihrer Anwendung auf das Thermoelement eine, für wirkliche Gleichgewichtssysteme anerkannte, „Unfehlbarkeit“ zuschreiben dürfen. Ja, es entsteht die Frage einer „Unfehlbarerklärung“ der Thomson'schen Postulate selbst.

Diese Frage hat denn auch *L. Boltzmann*² schon 1888 aufgestellt ohne übrigens alle weiter zu besprechenden zwingenden Schlüsse explicite zu ziehen.

Als schwächste Stelle der Thomson'schen Theorie erkennt Boltzmann gerechterweise die Annahme der vollkommenen Unabhängigkeit der reversiblen elektrothermischen Effekte des Zyklus von anderen Effekten, im besonderen vom quantitativ alles überragenden Wärmefluß, eine Annahme, die Thomson selbst beunruhigte und die in bestimmter Hinsicht eine Deutung des Entstehens elektrischer Effekte aus thermischen Ressourcen überhaupt in Frage stellt. Entscheidend für die Wahl dieser Annahme dürfte die experimentell beobachtete Unabhängigkeit des $\Delta \varepsilon_{\vartheta}$ vom Wärmefluß und von der Verteilung des Wärmeflusses gewesen sein (insbesondere also von der weiter zu besprechenden Größe $z^* = q_1 l_2 / q_2 l_1$, Gl. 11 b). Bei flüchtiger Betrachtung scheint sogar Thomson's Superpositionsannahme, wie wir weiter sehen werden, nur

eine verkleidete Form des physikalischen Definitionselements der Formunabhängigkeit der Seebeck-Koeffizienten zu sein.

Würde das den Tatsachen entsprechen, so könnten Thomsons Formeln und auch Thomsons Annahmen den Rang exakter Gesetze beanspruchen. *L. Boltzmann* gelingt es aber den Nachweis zu führen, daß den thermodynamischen Prinzipien und den physikalischen Definitionen, einschließlich der Formunabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten eine Mannigfaltigkeit anderer Formeln auch genügt, oder, worauf es uns besonders ankommt, daß also Thomson's Grundannahmen dennoch Elemente der Theorie bzw. unerkannte Naturgesetze enthalten.

Boltzmann führt seinen Nachweis rein formell, indem er von Anfang an alle Effekte eines stromdurchflossenen Thermoelements in „einen Kessel“ wirft, um die thermodynamischen Prinzipien auf sie anzuwenden.

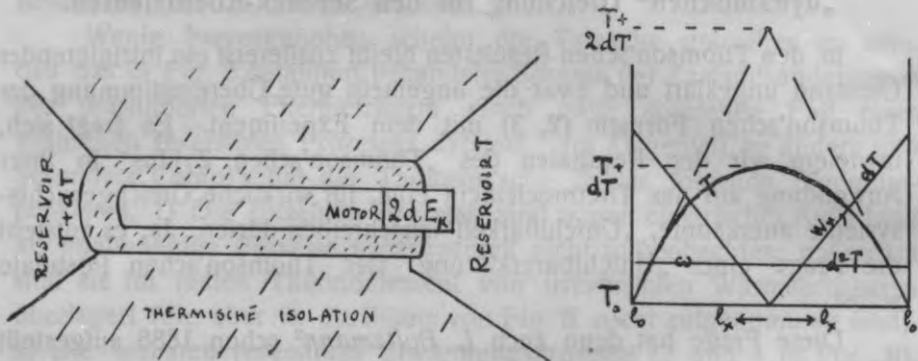


Fig. III (zur Seite 219).

Die Wärmequellung $\omega = W_0/l_0$ ist konstant im ganzen Leiter. Folglich ist der Wärmefluß $W_x = \pm \int \omega dl = \pm \omega l_x$, also linear mit l_x . Da andererseits rein physikalisch für jeden Querschnitt $W_x = \pm \lambda dT/dl_x$ ist, läßt sich durch Elimination von W_x die Temperaturverteilung (quadratisch in l) ermitteln:

$$dT = \pm \omega l_x dl_x / \lambda$$

$$T_x = \pm \omega l_0^2 / 2\lambda + \text{const}$$

$$T_0 = \pm \omega l_0^2 / 2\lambda + \text{const}$$

$$T_x = T_0 + \omega (l_0^2 - l_x^2) / 2\lambda$$

$$T_m = T_0 + \omega l_0^2 / 2\lambda$$

Bestimmen wir noch die für l_0 extrapolierte lineare T , aus der die gleichmäßige Wärme scheinbar kommt $dT_x/dl_0 = \pm \omega l_0 / \lambda$ und die Gerade $T(\text{lin}) = T_0 \pm \omega l_0 (l_x - l_0) / \lambda$ und $T_{\text{extrap.}} = T_0 + \omega l_0^2 / \lambda$ d. h. $dT_{\text{extrap.}} = 2 dT_m$. Der Thomsons Effekt führt eine Asymmetrie in die Kurven ein, ändert aber nichts am letzten Resultat.]

Den Beweisgang wollen wir nun in den für uns interessanten Punkten genauer wiedergeben.

Im durchströmten Thermoelement wird durch reine Wärmeleitung (λ_1 und λ_2 Wärmeleitungskoeffizienten, $L = \lambda_1 q_1 / l_1 + \lambda_2 q_2 / l_2$ Wärmeleitfähigkeit des Thermoelements) und durch Peltier-Effekt in der Zeiteinheit folgende Wärme von „heiß“ nach „kalt“ übergeführt:

$$W = LdT + i\Delta\pi \dots \dots (7 = \text{Boltzmann } 26a)$$

Für den Strom wird das Ohm'sche Gesetz in folgender Form angenommen (dE_m — thermoelektrische EMK und dE_x — EMK des Motors):

$$i = \frac{dE_m - dE_x}{R} \dots \dots (8 = \text{Boltzmann } 28)$$

Dann verlangt der zweite Wärmesatz, daß die Motorleistung kleiner ist als die mit dT/T multiplizierte Wärmeübertragung:

$$\frac{WdT}{T} - idE_x \geq 0 \dots \dots (9a)$$

Durch Elimination von W und i nach (7) und (8) erhalten wir die Bedingung:

$$\left. \begin{aligned} L \frac{(dT)^2}{T} + \Delta\pi \left(\frac{dE_m - dE_x}{R} \right) \frac{dT}{T} - \\ - \frac{dE_x dE_m - (dE_x)^2}{R} \geq 0 \end{aligned} \right\} (9b = \text{Boltzmann } 29)$$

$$\text{bzw. } LR + (\Delta\epsilon_m - \epsilon_x)(\Delta\pi - \epsilon_x T) \geq 0 \dots \dots (9c)$$

die wir als „Hauptausdruck“ benennen wollen.

Mit diesem Hauptausdruck sind aber die Aussagen des zweiten Wärmesatzes noch nicht erschöpft, denn in dem erhaltenen Ausdruck kommen zwei Größen $\epsilon_x = dE_x/dT$ und LR vor, die apparative Elemente enthalten. Andererseits ist die Näherung des Ausdrucks dem Werte Null von zwei Bedingungen abhängig — von der Reversibilität und von der Wahl apparativer Konstanten. Soll es nun unter extremen Umständen möglich werden das Thermoelement als Maschinerie von reversiblen Prozessen aufzufassen, so kann sich unser Hauptausdruck auf die Spezialform einer Gleichung reduzieren; es muß aber dann die Bedingung bestehen, daß die apparativen Konstanten so gewählt sein müssen, daß sie das von ihnen abhängige Minimum des Hauptausdrucks erschöpfen.

Da dE_x und LR ihrem physikalischen Sinn entsprechend unabhängige Größen sind, so läßt sich das von ihnen abhängige Minimum des Hauptausdrucks einzeln durch Differentiation und Gleichsetzung mit Null leicht ermitteln.

Für (dE_x) ergeben diese Operationen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta\pi dT}{T} - dE_m + 2dE_x \right) &= 0 \\ \text{bzw. } -\Delta\pi + \varepsilon_x T - T\Delta\varepsilon_m + T\varepsilon_x &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots (10a)$$

und

$$(dE_x)_0 = \frac{1}{2} dE_m + \frac{\Delta\pi dT}{2T} \quad \text{bzw. } (\varepsilon_x)_0 = \frac{1}{2} \Delta\varepsilon_m + \frac{\Delta\pi}{2T} \quad (10b)$$

Ähnlicherweise für

$$LR = \left(\frac{q_1 \lambda_1}{l_1} + \frac{q_2 \lambda_2}{l_2} \right) \left(\frac{l_1}{q_1 \kappa_1} + \frac{l_2}{q_2 \kappa_2} \right) = \frac{\lambda_1}{\kappa_1} + \frac{\lambda_2}{\kappa_2} + \frac{\lambda_1 l_2 q_1}{\kappa_2 l_1 q_2} + \frac{\lambda_2 l_1 q_2}{\kappa_1 l_2 q_1} \quad (11a)$$

welches eine Funktion von

$$z^* = q_1 l_2 / q_2 l_1 \quad \dots \dots \dots (11b)$$

ist,

$$z^{*2} \frac{\lambda_1}{\kappa_2} - \frac{\lambda_2}{\kappa_1} = 0 \quad \text{und} \quad z^* = \sqrt{\frac{\lambda_2 \kappa_2}{\lambda_1 \kappa_1}} \quad \dots \dots (11c)$$

Also wird

$$(LR)_0 = \left(\sqrt{\frac{\lambda_1}{\kappa_1}} + \sqrt{\frac{\lambda_2}{\kappa_2}} \right)^2 \quad \dots \dots \dots (11d)$$

In den Hauptausdruck eingesetzt:

$$\left(\sqrt{\frac{\lambda_1}{\kappa_1}} + \sqrt{\frac{\lambda_2}{\kappa_2}} \right)^2 + \frac{1}{4T} (\Delta\pi - T\Delta\varepsilon_m)^2 \geq 0$$

ergeben diese „optimalen“ Apparatkonstanten eine maximal zu erwartende Thermokraft für den Fall der Annäherung aller Prozesse an reversible Bedingungen, wenn man den Ausdruck:

$$\Delta\varepsilon_m \leq \frac{\Delta\pi}{T} + 2 \left(\sqrt{\frac{\lambda_1}{\kappa_1 T}} + \sqrt{\frac{\lambda_2}{\kappa_2 T}} \right) \quad (12 = \text{Boltzmann } 30)$$

als Gleichung auffaßt.

Dieses von Boltzmann erhaltene Resultat gewährt einen tiefen Einblick in die Grundlagen der Thomson'schen Theorie. Zuallererst zeigt es klar, daß die physikalischen Definitionselemente und die Thermodynamik zusammen nicht weiter als zu einer Ungleichung

führen können. In diese Behauptung wird das Phänomen der Formunabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten als physikalisches Definitionselement mit einbegriffen, denn, wie man leicht sieht, enthalten die Eliminationen von dE_x und besonders von LR in ihrem Resultat nichts weiter als die Elimination vom Formfaktoren. Man kann nämlich, wie eine einfache Abänderung der eben gegebenen Überlegungen zeigt, die Hinzuziehung der Eigenschaften reversibler Systeme in Boltzmann's Argument einfach durch Hinzuziehung des physikalischen Phänomens der Formunabhängigkeit ersetzen, ohne etwas an Ungleichung 12 zu ändern.

Boltzmann's Betrachtungen sprechen also dafür, daß die Thomson'sche Theorie, die ja nur Speziallösung von 12 ist, auf einem ganz speziellen Postulat aufgebaut ist. Da glücklicherweise Boltzmann's allgemein-thermodynamische Formel das Thomson'sche Glied als Summanden enthält, überzeugt man sich auch weiter leicht davon, daß es die Vernachlässigung der Wärmeleitung ist, die die Boltzmann'sche Formel auf die Thomson'sche reduziert. Denn nach der Thomson'schen Theorie ist in (7) die Wärmeleitung als irreversibler Prozeß zu streichen ($\lambda_1 = 0, \lambda_2 = 0$). Als Folge verschwinden dann auch in (12) die Glieder mit den dynamischen Koeffizienten.

Boltzmann schien es dann weiter, daß seine Ungleichung in bestimmter Hinsicht als Bekräftigung der Thomson'schen Theorie aufgefaßt werden kann. Sollte nämlich entgegen Thomson die Wärmeleitung in die Maschinerie des Thermoelements hineinspielen, so würden die Glieder $\sqrt{\lambda/xT}$ die Thermokraft mitbestimmen. Nun sind aber die Ausdrücke λ/xT die Wiedemann-Franz-Koeffizienten der Metalle, die bekanntlich den recht konstanten Wert von etwa 10^{-8} Volt²/Grad² besitzen. Also müßten auch die Thermokräfte die Größenordnung von 10^{-4} Volt/Grad besitzen, was die tatsächlichen Werte um eine bis zwei Zehnerpotenzen übersteigt. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, müßte man der spontan übergeleiteten Wärme im Vergleich zur Wärme, die vom Peltier-Effekt übergeführt wird, einen stark reduzierten „Wert“ zuschreiben und so zusammen mit dem Verzicht auf die Superpositionsannahme von Thomson in neue unübersehbare Schwierigkeiten geraten. Boltzmann schließt hieraus, daß seine Analyse für die allgemeine Gültigkeit des Thomson'schen Postulats spricht.

Ein wichtiger Einwand gegen die Boltzmann'sche Formel in der für die obigen Überlegungen benutzten Form ist aber Boltzmann ent-

gangen und zwar der, daß seine Formel der Bedingung der geometrischen Additivität der Seebeck-Koeffizienten nicht gerecht wird, was sich in der Summen-Form (an Stelle der Differenz-Form) des Klammersausdrucks äußert. Wie so oft mit rein mathematischen Berechnungen, die nicht auf vollständige Definition des Systems bedacht sind, hat auch in unserem Fall eine Unklarheit sich in die Formel unter dem Mantel der Quadratwurzel eingeschlichen, hinter der sich die Additivitätsfrage verbirgt. Schreibt man den Additivitätssatz formell einführend, der einen Quadratwurzel ein negatives, der anderen ein positives Zeichen zu, so erhält man eine Form der Bedingung

$$\Delta \varepsilon \leq \frac{\Delta \pi}{T} \pm 2 \Delta \left(\frac{\lambda}{\kappa T} \right)^{1/2} \dots \dots \dots (13)$$

die wegen der verkleinerten Größenordnung des Klammersausdrucks schon eher verlangen kann im Sinne des Boltzmann'schen Arguments als Alternative zur Thomson'schen Gleichung betrachtet zu werden.

Nun ist es möglich den physikalisch plausiblen Ansatz zu finden, der nicht nur diese Gleichung deutet, sondern auch interessante neue Resultate liefert und auf eigne Art die Thomson'schen Formeln von den bekannten Bedenken freimacht. Fängt man mit der Frage des Verhältnisses der elektrothermischen Effekte zum Wärmestrom an, so öffnet sich hier die Möglichkeit sie in Zusammenhang zu bringen ohne den Thomson'schen Zyklus der Effekte zu verletzen.

Entsprechend dem Umstande, daß die neue Deutung eine verwickeltere Lage zu behandeln hat als die Thomson'sche, da sie ja einen Zusammenhang der Wärmeleitung mit den reversiblen Effekten sucht, werden im allgemeinen neue Erklärungsmomente, neue Postulate hinzukommen müssen. Charakteristisch für unsere induktive Methode soll es aber sein, daß die neuen Erklärungsmomente sich eng an physikalische Beobachtungen halten werden, bzw. a posteriori geprüft werden sollen. Wir bedürfen zuallererst eines Bildes der ungestörten Wärmeleitung in den einzelnen Armen bei Abwesenheit eines Kontakts bzw. bei Kompensation der thermoelektrischen Kraft und daraus folgender elektrischer Stromlosigkeit. Ausführlich soll sie erst zum Schluß der Arbeit entwickelt und gerechtfertigt werden. Hier genügt es sich vorzustellen, daß Elektronen von „kalt“ nach „heiß“ durch thermomolekularen Druck getrieben werden, dessen Ursache darin liegt, daß die freie Energie jedes Stoffes in „heiß“ kleiner ist als in „kalt“ ($\partial \bar{F} = -\bar{S} \partial T$). Bei „heiß“ stauen sich die

Elektronen auf und werden von da auf Diffusions-Wegen nach „kalt“ zurückgetrieben. Diesmal ist die Ursache eine inelastische Kollision mit der heißen Wand, in deren Verlauf eine große Menge unqualifizierter Wärme, aber auch genügend freier Wärme höherer T aufgenommen wird, um den Weg bis „kalt“ zurückzulegen (elektronischer Gay-Lussac-Effekt). Bei „kalt“ wird in einer neuen inelastischen Kollision die unqualifizierte Wärme abgegeben (vgl. weiter den letzten Abschnitt) usw. Durch diesen zirkulatorischen Mechanismus soll die Wärme vom heißen Reservoir zum kalten durch Elektronen übertragen werden. Die beiden Arme des Thermoelements unterscheiden sich nur dadurch, daß die Elektronen in beiden Armen verschiedene Kapazität ($\bar{S}T$) für die zu übertragende Wärme im Sinne von Thomson (vgl. vorigen Abschnitt) sowie verschiedene dynamische Leitungseigenschaften (λ und κ) besitzen. Man bemerke, daß in jedem Leiter einzeln, hin und zurück wandernde Elektronen in gleicher Zahl vorhanden sein werden; andererseits werden die Stromdichten zirkulierender Elektronen in beiden Leitern verschieden sein. Nun müssen wir damit rechnen, daß im Sinne einer Abweichung von einer Universalkonstanz des Wiedemann-Franz-Koeffizienten die „thermo-molekulare“ und die „diffusive“ Komponente der Zirkulation in beiden Leitern nicht mit gleicher thermodynamischer Effizienz arbeiten werden und daß infolgedessen die Elektronen beim Herstellen eines Kontakts an den Enden der Leiter die Tendenz haben werden in einem Arm sich vorzugsweise „thermomolekular“, im anderen aber „diffusiv“ zu bewegen. Nach außen würde sich diese Tendenz als *EMK* bzw. als Strom manifestieren. Rein thermodynamisch können wir schon gleich voraussagen, daß nur solche eine Richtung der vorzüglichen „bimetallischen“ Zirkulation erlaubt sein wird, bei der am heißen Ende ein Wärme absorbierender Peltier-Effekt auftreten wird, was dann der Fall sein wird, wenn die Elektronen sich in das Medium mit größeren \bar{S} begeben werden, um in ihm vorzüglich zu diffundieren.

Um aus diesem Bilde ein quantitatives Resultat abzuleiten, ziehen wir die experimentell ermittelte Eigenschaft der Formunabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten heran. Der Seebeck-Koeffizient mißt die Tendenz zur bimetalischen Zirkulation und die Formunabhängigkeit dieser Tendenz bedeutet nichts anderes, als daß die thermoelektrische Kraft ihre Ursache in der verschiedenen Effektivität der beiden Bewegungsarten, nicht aber in einer gegenseitigen Beeinflussung der Pro-

zesse hat (Superposition). Das bedeutet auch, daß z. B. durch Querschnittsvergrößerung eines Armes über einen bestimmten Wert die thermoelektrische Strömung sich bei konstantem Querschnitt des anderen Arms nicht mehr vergrößern wird, weil dann z. B. alle wanderungsfähigen Elektronen des Arms mit konstantem Querschnitt schon in einer Richtung wandern werden und der Ersatz der Wanderungsrichtung (die einzige stromliefernde Ursache) verschwunden sein wird.

Der Seebeck-Effekt tritt also als „katalytischer“ oder spezieller als „promotorischer“ Nebeneffekt zu den „monometallischen“ Wärmeleitungsprozessen und beruht auf einer Akkommodation der Zirkulation in eine „bimetallische“ zum Zweck größerer Leistung. Nun ist der Beitrag beider Arme zu diesem promotorischen Effekt absolut genommen, immer gleich, denn im Gegensatz zu der monometallischen Zirkulation ist die Zahl der „bimetallisch“ zirkulierenden Elektronen in beiden Armen immer gleich. Der relative Beitrag zum promotorischen Effekt hängt aber von der absoluten zirkulatorischen Stromstärke des Armes ab. Nur in einem Fall wird der relative Beitrag beider Arme gleich und zwar dann, wenn die Formfaktoren beider Arme so ausgewählt sind, daß die zirkulatorischen Ströme beider Arme gleich sind. Mathematisch:

$$i_1 = i_2 : q_1 \kappa_1 \varepsilon_1 / l_1 = q_2 \kappa_2 \varepsilon_2 / l_2 \text{ oder } z^* = q_1 l_2 / q_2 l_1 = \kappa_2 \varepsilon_2 / \kappa_1 \varepsilon_1 \dots (11e)$$

ist aber einmal die Stromstärke beider Arme gleich, so wissen wir aus dem Thomson'schen Bild der Kapazität für Wärme, daß die in beiden Armen übertragenen Wärmen sich verhalten werden wie:

$$W_{H1} / W_{H2} = \bar{S}_1 / \bar{S}_2 = \varepsilon_1 / \varepsilon_2.$$

Da aber $W = q \lambda dT / l$ ist, folgt für den Formfaktor unseres Thermoelements die zweite Bedingung

$$z^* = \varepsilon_1 \lambda_2 / \varepsilon_2 \lambda_1 \dots \dots \dots (11f)$$

Durch Elimination von z^* aus beiden erhaltenen Gleichungen finden wir, daß die Seebeck-Koeffizienten zweier Metalle sich verhalten müssen wie die Quadratwurzeln ihrer Wiedemann-Franz-Koeffizienten oder, daß die Beziehung bestehen muß

$$\varepsilon = x^* \sqrt{\frac{\lambda}{\kappa T}} \dots \dots \dots (14)$$

in der x^* eine dimensionslose Universalkonstante sein muß.

Diese Erkenntnis sollte als erstaunlich wichtiges Resultat angesehen werden, insofern als sie die theoretischen Bedenken gegen die Thomson'schen Gleichungen, wie sie sich bei Boltzmann finden, aufhebt. Vergleicht man nämlich unsere Gleichung mit der korrigierten Boltzmann'schen (13), so sieht man, daß man Thomson's Grundformel gewinnt, wenn (14) bzw. (15) in (13) eingesetzt werden. Wir schließen daraus, daß Thomson's Postulat der Zusammenhangslosigkeit thermoelektrischer und wärmeleitender Prozesse falsch ist, wie es Thomson ja selbst ahnte, und daß andererseits die Annahme der Superposition der Effekte und die Aufklärung der Zusammenhänge der reversiblen Effekte, die wir Thomson verdanken, nicht nur angenähert, sondern auch streng genommen richtig sein müssen. Boltzmann hatte diesen Schluß in seiner endgültigen Form nicht erhalten, weil er mit der ganzen Wärmeleitung rechnete, wo er doch nur mit dem „promotorisch“ tätigen Anteil hätte rechnen sollen. Übrigens sei bemerkt, daß der von uns errechnete Wert des Formfaktors für Gleichströmigkeit

$$z^{*2} = \lambda_2 \alpha_2 / \lambda_1 \alpha_1,$$

wie er sich bei Elimination von ϵ aus 11e und 11f ergibt, mit dem Boltzmann'schen (11c), physikalisch unbegründeten, identisch ist.

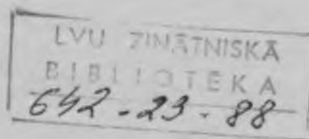
Ist unser Bild der thermoelektrischen Prozesse richtig, so dürfen wir, um vollständige Harmonie mit Thomson und Boltzmann zu erhalten

$$\alpha^* = 1 \text{ und folglich } \epsilon = \sqrt{\lambda / \alpha T} \dots \dots \dots (15)$$

setzen, wie wir es übrigens schon im ähnlichen Fall des Diffusionselements (Überführungsenergien I) getan haben. Einen Einwand gegen diese Gleichung werden wir im 8. Abschnitt besprechen.

Eine interessante Bestätigung findet Gleichung (14 bzw. 15) dadurch, daß ihr Analogon in Form einer Gleichung, die das Diffusionspotential (Hittorf Koeffizient) mit dynamischen Koeffizienten (α und δ) verbindet, auf ähnliche Weise abgeleitet wird und sich als allgemeine Form einer von Nernst gefundenen und experimentell bewiesenen Gleichung erweist (Überführungsenergien I, Gl. 18).

Unsere neue Gleichung hat übrigens Liebenow⁵ schon 1899 erraten, und Jäger und Diebelhorst⁶ haben sie experimentell zu prüfen gesucht. Die große Bedeutung der Gleichung dürfte einer Erkenntnis noch harren und soll im weiteren emphatisch befürwortet werden. Von experimenteller Seite spricht eben zu ihren Gunsten der Umstand, daß $\lambda / \alpha T = f(T)$ einen ähnlichen Verlauf bei niedriger T aufweist, wie man es von einem Quadrat der Entropie erwarten kann^{13, 14}.



Verschaffelt⁸ hat diese von mir⁷ im weiten Rahmen der stationären Zustände erstmalig begründete Gleichung wohl als wahrscheinlich anerkannt, aber die Beweisführung beanstandet, weil ich damals die prinzipielle Möglichkeit eines Metalls postulierte, das am Ende der thermoelektrischen Reihe stehend, einen verschwindenden Wiedemann-Franz-Koeffizient besitzen würde und darum bei großer elektrischer Leitfähigkeit verschwindend wenig Wärme leiten würde. Da die vorliegende Beweisführung ohne dieses Postulat auskommt und zum selben Resultat führt, dürfte auch mein damals gewählter Weg einer a posteriori Prüfung auf unabhängige Weise bestätigt sein. Eine kinetische Rechtfertigung der früheren Annahme findet sich im letzten Abschnitt dieser Arbeit.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die durch vorliegende Arbeit eröffnete Möglichkeit Elektronenentropien zu bestimmen, im Zusammenhang mit C_p — Bestimmungen von Metallen und deren Abweichungen von idealen Bedingungen prinzipiell erlaubt die Zahl freier Elektronen abzuschätzen.

DAS REZIPROKE SYSTEM.

4. Definition des reziproken Systems und die Grenzen der Superpositionsannahme.

Wir sahen, daß die Boltzmann'sche Analyse doppelte Bedeutung besitzt. An erster Stelle lehrt sie uns, daß der Thomson'sche Ansatz, der den experimentellen Tatsachen in so erstaunlicher Weise gerecht wird, vom Standpunkt der heutigen Thermodynamik nur eine Hypothese darstellt.

Das zweite interessante Resultat enthält das zweite Glied der Boltzmann'schen Ungleichung (12 bzw. der im Sinne der Additivität korrigierten 13), welches ebenso wie das erste eine „Thermokraft“ (thermoelektrische Spannung: Volt/Grad) vorstellt, aber im Gegensatz zum ersten Glied aus rein dynamischen, irreversible Prozesse charakterisierenden, Koeffizienten besteht. Daß beide Glieder unabhängig auftreten und daß das zweite bei Vernachlässigung der Wärmeleitung als eines arbeitsliefernden Vorgangs verschwindet, spricht vom rein formellen Grunde sehr zu Gunsten der Thomson'schen Theorie und nur der Neugierige fragt sich nach dem physikalischen Sinn des zweiten Gliedes, für den Fall, daß eine prinzipielle wenn auch praktisch verschwindende Beeinflussung reversibler Prozesse den-

noch bestünde. Außer Boltzmann scheint sich kein anderer um diese Frage des Neugierigen gekümmert zu haben und, wie es scheint, aus einem tieferliegenden Grunde: die meisten Forscher beschränken sich mit dem stromlosen Thermoelement ohne Rücksichtnahme auf andere dieselben Elementareffekte enthaltenden Systeme, weil ja eine quantitative Anwendung des 2. Wärmesatzes eine Suspension der eigentlichen Prozesse verlangt und damit auf Aussagen über dynamische Größen verzichtet. Wir werden nun zeigen, daß bei dieser, für den 2. Wärmesatz charakteristischen Schrankensetzung, außer den im vorigen Kapitel besprochenen noch weitere wichtige, rein phänomenologische Umstände unberücksichtigt bleiben.

Entfernt man nämlich beim Thermoelement (Fig. I) das unbegrenzte Reservoir der konstanten Temperatur $T + dT$, so entsteht ein neues System das „polarisierte“ oder „reziproke“ System (Fig. Ib). Hier verschwindet der, die *EMK* bedingende, vom Wärmereservoir $T + dT$ belieferte Wärmestrom und an seine Stelle tritt ein Wärmestrom der von der äußeren Arbeitsquelle („Motor“) bedingt wird. Man findet leicht, daß auch im neuen System Thomson's Annahme uns behilflich sein kann, aber man findet auch weiter, daß nicht alle experimentellen Eigentümlichkeiten mit seinem Ansatz allein gelöst werden können.

Hat man bei dem betreffs thermoelektrischer Prozesse im Gleichgewicht befindlichen (also stromlosen) Thermoelement (Fig. Ia) das Reservoir $T + dT$ entfernt (Fig. Ib), so fängt Lötstelle $T + dT$ an abzukühlen, die *EMK* fällt und ein vom Motor gespeist elektrischer Strom mit der ganzen Folge thermoelektrischer Effekte entsteht. Bleibt die *EMK* des Motors unverändert, so wird sich ein stationärer Zustand einstellen in dem die Lötstelle $T + dT$ zwar kälter als bevor, aber dennoch wärmer als T sein wird. Wollen wir aber, daß die anfängliche Temperaturdifferenz dT erhalten bleibt, so müssen wir die *EMK* bis auf dE_r (Subskript für „Reststrom“ und reziprok) bringen. Berücksichtigen wir die thermische Isolation, so können wir folgende Fragen mit der Thomson'schen Annahme lösen:

Im stationären Kreise existiert eine thermoelektrische Spannung dE_g . Wenigstens gegen diese Spannung muß der Motor den Strom treiben. Der entsprechende Teil der Arbeit des Motors idE_g bewirkt, daß die im Verhältnis zur Arbeit um T/dT größere Wärmemenge (also $idE_g T/dT = i\pi$) in Form eines Peltiereffekts von „kalt“ nach „warm“ übertragen wird. Die im Vergleich zum Peltier-

effekt differentiellen Effekte: Motorarbeit idE_g und Thomson-Effekt $i\tau dT$ stellen zusammen den Überschuß des Peltiereffekts „warm“ über den Peltiereffekt „kalt“ dar:

$$idE_g + i\tau dT = i \frac{\partial \pi}{\partial T} dT$$

und können neben $i\pi$ vernachlässigt werden.

Die Thomson'sche Annahme führt genau wie im Thermoelement dahin, daß die eben beschriebenen Effekte in Summa den Mechanismus erklären, der die Wärme an der warmen Lötstelle erzeugt und den Wärmestrom speist. Nach dem ersten Satz muß dann weiter die durch den Peltiereffekt übergeführte Wärme $i\pi$ gleich dem Wärmefluß $W_H = LdT$ sein (L — Wärmeleitfähigkeit des Systems). Im Gegensatz zur Boltzmann'schen voraussetzungsfreien thermodynamischen Theorie behauptet hier die Superpositionsannahme ebenso wie beim Thermoelement, daß der Wärmefluß W_H die elektrischen Effekte nicht beeinflußt (weder was die Koeffizienten noch was die Gesetze der Effekte, Gll. 1a bis 1f, anbetrifft).

Wie man aber weiter leicht sieht, wird an den Grenzen, der für die Theorie des Thermoelements genügenden Superpositionsannahme geändert, wenn man behauptet, daß alle eben besprochenen Effekte auch von der Existenz eines endlichen Stroms, der im stationären System, im Gegensatz zum Thermoelement, ständig fließt, nicht beeinflußt werden. Hat man diese Erweiterung (NB: im Gegensatz zu Liebenow!)⁵ angenommen, so lassen sich auch die für das reziproke System hinzukommenden charakteristischen Effekte thermodynamisch präzisieren. Diese Effekte sind dann die Joule-Wärme und der ihr nach dem ersten Satze gleichgroße Verlust des Motors an irreversibler Reibungsarbeit.

Wie man bei aufmerksamer Betrachtung sieht, wird durch die erweiterte Superpositionsannahme eine verwickelte Kette von reversiblen und irreversiblen Effekten in eine den ersten und zweiten Wärmesatz ausnutzende kausale Verbundenheit gebracht. Es folgt nämlich, daß der gesamte Energieverlust des Motors idE_r sich aus zwei Teilen zusammensetzt: aus der „reversibel“ zum Bewirken des Peltier-Effekts verbrauchten Energie (Polarisationsarbeit), die wir schon eben besprochen haben, und aus der zur Reibungs-Überwindung verbrauchten Energie.

Bei der Auswertung letzterer stehen zwei Wege zur Verfügung. Nach dem gewöhnlichen nimmt man an, der Überschuß der beob-

achteten Spannung über die reversible $dE_r - dE_{\vartheta}$ stelle die Strombestimmende Spannung dar (dE_d), auf die man dann den Ohm'schen Satz anwendet. Nach dem zweiten Weg gibt es kein strombestimmendes elektrisches Potential, da der Strom nur vom Abfluß der Wärme von der heißen Lötstelle bestimmt wird und der genannte Überschuß der Potentiale stellt eine spezifische Spannungsgröße dar, die den Energieverbrauch des irreversiblen Prozesses charakterisiert (dE_j). Wir werden diesen zweiten Weg im nächsten Kapitel besonders begründen, geben aber schon jetzt die beiden Formelreihen, die für die verschiedenen Wege resultieren wieder. Die Formeln des ersten gewöhnlichen Weges werden mit einem (?) neben der Nummer der Formel versehen.

Bei Anwendung des Ohm'schen Gesetzes (mit Rals elektrischem Widerstand des Kreises vgl. Gl. 11a und $dE_d \equiv iR$ (16?) als strombestimmendem Potential) erhalten wir für den Motorverlust

$$idE_r = idE_{\vartheta} + i^2R \dots\dots\dots (16a?)$$

sonst ist er, für den zweiten Auswertungsweg

$$idE_r = idE_{\vartheta} + idE_j = i(\Delta\varepsilon + \xi) dT \dots\dots\dots (16)$$

mit $dE_j = \xi dT$ als irreversiblen Überführungspotential.

Nun haben wir bei Einführung des ersten Satzes, wegen Gleichheit von Peltier-Wärme und Wärmefluß, die Bedingung:

$$i\Delta\pi = LdT \dots\dots\dots (17)$$

die es erlaubt i oder dT aus 16 zu eliminieren. Wir erhalten so für den Koeffizienten des reziproken Systems durch Elimination von i :

$$\frac{dE_r}{dT} = \left(\Delta\varepsilon + \frac{RL}{\Delta\pi} \right) \dots\dots\dots (18?)$$

und durch Elimination von dT

$$dE_r = iR \left(1 + \frac{\Delta\pi \cdot \Delta\varepsilon}{RL} \right) \dots\dots\dots (19?)$$

oder für den zweiten Auswertungsweg

$$\frac{dE_r}{dT} = \Delta\varepsilon + \xi \quad \text{und} \quad dE_d \equiv iR = \frac{RLdT}{\Delta\pi} \dots\dots (19,16)$$

Wir werden nun zeigen, daß, so unanfechtbar auch die Gleichungen 16?, 18? und 19? erscheinen, in ihre Ableitung doch ein voreiliger Schluß sich eingeschlichen haben muß.

5. Reziprozitätsphänomen und irreversible Überführungswärme.

Im vorhergehenden Kapitel haben wir die Frage des reziproken Systems vom Standpunkt der im Abschnitt I gegebenen Definitionselemente behandelt, und können nun feststellen, daß wir hierbei unser System mangelhaft definiert haben müssen, denn ähnlich dem Falle von Boltzmann (dE_m in Gl. 9b) haben wir für dE_r in 18? einen Ausdruck erhalten der Formfaktoren enthält. Tatsächlich aber ist dE_r ebenso wie dE_ϑ eine reine Temperaturfunktion und der Koeffizient dieser Funktion $(\Delta\varepsilon + \xi) = dE_r/dT$ ist ebenso wie $\Delta\varepsilon_\vartheta$ ein typischer Materialkoeffizient.

Dies behauptet das öfters genannte und benutzte, aber wohl kaum genügend präzierte und in seiner Bedeutung erkannte Reziprozitätsphänomen, laut dem für eine große Anzahl von stationären Systemen reziproke Paare von Effekten existieren, die durch den Austausch von Quellen der Energie entstehen wie z. B. in unsrem Fall: Thermoelement, in dem der Wärmefluß eine EMK erzeugt und polarisiertes System, in dem der elektrische Strom einen Temperaturunterschied erzeugt (Fig. I).

Wir kennen übrigens auch schon den genauen Ort an dem wir ein Berechnungselement eingeführt haben an dem ein Zweifel erlaubt ist. Es ist dies die Gleichung $(dE_r - dE_\vartheta)/R = i$ für den Strom in einem anisothermen stationären System, in dem der Strom tatsächlich von der Geschwindigkeit des Abflusses der Wärme von der Lötstelle bestimmt ist, und in dem das strombestimmende rein „rechnerische“ Potential $dE_d = iR$ nicht mit dem experimentell beobachteten $dE_r - dE_\vartheta$ identisch zu sein braucht. Unterscheidet man die beiden Potentiale so erhält man die schon oben gegebenen Gleichungen (16—19) in denen nur dE_d formabhängig ist.

Bei thermoelektrischen Erscheinungen scheint das Reziprozitätsphänomen weniger bekannt zu sein als beim Diffusionselement, wo (wie in Überführungsenergien I dargelegt) mit einem solchen wenn auch in revisionsbedürftiger Form ständig gerechnet wird.

Die prinzipiellen Eigentümlichkeiten die durch das Reziprozitätsphänomen eingeführt werden und die für eine Erkenntnis thermodynamischer Erscheinungen von Bedeutung sind, lassen sich leicht durch sukzessive Änderung unserer experimentellen Anordnung für das polarisierte System (Fig. Ib) erkennen. Wir brauchen in dieser Anordnung z. B. nur die thermische Isolation an der Lötstelle zu verkleinern („ther-

misches Leck⁴⁾) und nach den Folgen für die Energie-Bilanz des Systems zu fragen, wenn wir z.B. die Bedingung auferlegen, daß dT ebenso groß bleibt wie im thermisch isolierten Fall.

Wir sehen leicht, daß durch ein Leck, welches durch eine vergrößerte thermische Leitfähigkeit L' des Systems bei gleichbleibendem R charakterisiert werden kann, der Wärmefluß im Verhältnis L'/L vergrößert wird. Gleichzeitig werden offenbar alle reversiblen elektrothermischen Effekte, die ja den Wärmefluß speisen, im selben Verhältnis erhöht und zwar einfach durch Erhöhung des Stromes zu $i' = iL'/L$, denn dT soll nicht geändert werden. Es fragt sich hauptsächlich darum, wie sich die Joule-Wärme und dE_r ändern. Nun ist leicht zu sehen, daß wenigstens zwei Alternativen möglich sind. Nach der gewöhnlichen ersten, gehorcht die Joule-Wärme des stationären Systems der schon früher benutzten Gleichung $i^2 R$, d. h. sie wächst proportional $(L'/L)^2$. Andererseits ist ohne Verletzung irgendeines unserer definierenden Elemente auch der Fall möglich, daß die Joule-Wärme ähnlich allen anderen Effekten nur proportional L'/L anwächst, d. h. daß im Falle des Lecks wohl der Strom entsprechend Gl. 17, nicht aber dE_r sich ändert (dT unverändert vorausgesetzt).

Die zweite Alternative hat folgende wichtige Vorteile im Vergleich zur ersten Alternative: sie bindet den Begriff der Reibungswärme an den Energieträger und läßt die Reibungswärme proportional werden der transportierten Menge des Trägers und unabhängig von der Geschwindigkeit. Damit setzt sie uns in den Stand $dE_r - dE_\varphi = dE_j$ die Rolle eines Überführungspotentials, das unabhängig von der Stromstärke ist, zuzuschreiben und somit aus ihm durch Multiplikation mit $z\mathfrak{F}$ auch direkt die irreversible Überführungsenergie zu bestimmen und zum Rang einer thermodynamischen Größe zu erheben, die direkt in eine Potential-Bilanz der Effekte eingeführt werden kann. Schließlich ist diese zweite Alternative die einzige Annahme, die mit dem Reziprozitätsphänomen und seiner Bedingung der Formunabhängigkeit von dE_r/dT verträglich ist. Sie zwingt uns wohl die einfache Gleichung $i = (dE_r - dE_\varphi)/R$ aufzugeben und zwei Arten von Potentialen zu unterscheiden, aber diese Lage wird dadurch erleichtert, daß auch in allen anderen Fällen, wo das Reziprozitätsphänomen besteht, ähnliche Unterscheidungen eingeführt werden müssen.

Wegen der wenig erforschten Frage des Reziprozitätsphänomens müssen wir uns scheinbar auf den Weg der Spekulation begeben, wenn wir weitere Schlüsse aus unseren Überlegungen ziehen wollen, aber

andererseits sind diese Schlüsse so überraschend leicht aus früheren Erfahrungen auf diesem Gebiet zu ziehen und sie sind so verträglich mit schon gelösten ähnlichen Problemen, daß wir glauben, sie ohne Furcht ziehen zu dürfen, besonders wenn wir die Absicht haben, sie nicht ungeprüft zu lassen. Es handelt sich nämlich weiter nur noch darum der neuerkannten Größe einen bestimmten Wert zuzuschreiben.

Ist $dE_j = dE_r - dE_g$ wirklich ein formunabhängiges und stromunabhängiges Maß für den Reibungsprozeß, so ist $z\mathfrak{F}(dE_r - dE_g)$ die irreversible Überführungswärme des Elektrons von „kalt“ nach „heiß“ in einem Arm und zurück im anderen Arm. In Übereinstimmung mit unserer früheren Erfahrung können wir hier mit keinen neuen Stoffkonstanten rechnen und dürfen direkt auf die schon erhaltene und weiter näher begründete Regel zurückgreifen, nach der dE_j auch unabhängig von der Stromrichtung und sonst proportional $-\partial\bar{F}/\partial T$ ist. Es ist also (vgl. gl. 6)

$$dE_j = -\sum \frac{\partial \bar{F}}{\partial T} dT / z\mathfrak{F} = \sum \varepsilon dT \dots \dots \dots (20)$$

und

$$dE_r = 2\varepsilon dT \dots \dots \dots (21)$$

wo $\varepsilon = \varepsilon_g$ sich auf die größere der Thermokräfte bezieht.

Sollte es sich doch um eine neue Materialkonstante handeln, so muß man für

$$dE_j = \sum \alpha \varepsilon dT \dots \dots \dots (20a)$$

setzen und für

$$dE_r = \sum \alpha \varepsilon dT + \Delta \varepsilon dT \dots \dots \dots (21a)$$

Zwei experimentelle Wege stehen offen zur Prüfung des Reziprozitätsphänomens und der Theorie der irreversiblen Überführungsenergien. Nach dem ersten, vollständigen, bestimmt man die dE_r/dT der reziproken Systeme und untersucht sie auf Formunabhängigkeit und Unempfindlichkeit für Isolationsfehler in solchen Grenzen, in denen dT von einer Linearität nicht merklich abweicht. Nach dem zweiten, auf die Prüfung von 21 gerichteten, nimmt man eine Reihe von Kombinationen verschiedener Metalldrähte und findet, ob für eins der Metalle dE_r/dT unabhängig wird vom zweiten Metall. Es hat dann dieses Metall die größte Thermokraft und der Reziprozitätssatz ist erwiesen, besonders wenn die Sachlage sich mit Änderung des angewandten Potentials nicht ändert.

Die weitere Absicht der vorliegenden Arbeit soll es sein, die theoretische Wahrscheinlichkeit unseres Befundes an allgemein physikalischen Erfahrungen zu prüfen. Die rein experimentelle Prüfung soll einer anderen Arbeit vorbehalten bleiben.

Wir wollen zuerst nachweisen, daß unsere letzten Annahmen mit den im 3. Abschnitt benutzten Ansätzen durchaus harmonieren und mit den dort benutzten Methoden weiter geklärt werden können. Im reziproken System findet faktische Wärmeübertragung statt (im Gegensatz zu nur „möglichen“ Prozessen in allen Fällen auf die der zweite Wärmesatz ohne Hilfsannahmen angewandt wird), und für diese Wärmeübertragung wird neben dem reinen Polarisationsaufwand (zur Überwindung des „promotorischen“ Effekts des 3. Abschnitts $z \oint \Delta \epsilon dT = \Delta S dT$) noch der Arbeitsaufwand $z \oint \Sigma \epsilon dT$ zur Reibungsüberwindung gebraucht und zwar ganz unabhängig von der speziellen Auswahl der Formfaktoren des Systems (z^* Gl. 11 b). Der kausal drauffolgende Prozeß im reziproken System ist der spontane Wärmefluß zurück nach „kalt“, der in empfindlicher Weise vom genannten Formfaktor abhängt und der nach dem im 3. Abschnitt beschriebenen monometallischen Zirkulationsmechanismus stattfindet. Dieser Abfluß der Wärme diktiert das rein rechnerische „strombestimmende“ Potential dE_d (vgl. Gl. 16), welches aus genannten Gründen natürlich im allgemeinen formabhängig ist und kein eigentliches Potential vorstellt.

Im allgemeinen Fall (wenn der Formfaktor z^* zufällig gewählt ist) besteht kein Zusammenhang zwischen der monometallischen Zirkulation (Wärmeleitung) und der bimetallichen Zirkulation (Wärmeüberführung), im speziellen Fall, wenn der Formfaktor den Wert $z^{*2} = \lambda_2 \kappa_2 / \lambda_1 \kappa_1$ besitzt, wissen wir aber, schon aus dem 3. Abschnitt, daß die Wärmeleitung (Superpositionsannahme vorausgesetzt) in beiden Armen, was die Zahl der Träger anbetrifft gleich ist, und zwar ist die Zahl der Träger, die pro Zeiteinheit einen Querschnitt passiert, auf Grund des Thomson'schen Bildes $N_m = W_H / (S_1 + S_2) T = L dT / z \oint T \Sigma \epsilon$ (a). Die Zahl der bimetallich zirkulierenden Elektronen ist natürlich immer in beiden Armen gleich, und in unserem speziellen Fall ist sie außerdem in einem besonders einfachen Verhältnis zur Zahl der monometallisch zirkulierenden Elektronen, denn die bimetallich zirkulierenden Elektronen sind ja die einzige Quelle der monometallisch geleiteten Wärme. Da pro Äquivalent bimetallich zirkulierender Elektronen $z \oint T \Delta \epsilon$ Wärme übertragen wird, pro Äquivalent in einem Arm zirkulierender Elektronen aber zusammen $z \oint T \Sigma \epsilon$ Wärme geleitet wird, verhalten

sich die bimetallisch zirkulierenden zu den monometallisch zirkulierenden Elektronen wie $N_b : N_m = \Sigma \varepsilon : \Delta \varepsilon$ (b). Schließlich berechnet sich die Zahl der bimetallisch zirkulierenden Elektronen $N_b = i/z \mathfrak{F}$ aus dem irreversiblen Potential und dem Widerstand zu $N_b = \Sigma \varepsilon dT/Rz \mathfrak{F}$ (c). Setzt man a und c in b ein, so erhält man

$$(RL)_{\text{Spez}} = T \Sigma \varepsilon \Delta \varepsilon.$$

Wir können sagen, daß bei diesem Spezialwert von RL alle Prozesse so abgestimmt sind, daß im System nicht nur kein äußeres Wärmeleck, sondern auch kein inneres Wärmeleck vorhanden ist. Bei allen anderen Werten von RL bzw. z^* wird immer einer der Arme eine relativ zu große monometallische Zirkulation aufweisen und somit als inneres Leck wirken, den Zusammenhang zwischen Wärmeleitung und Joule-Wärme verschleiern und „unnützlich“ Strom verlangen. Dessenungeachtet werden die Werte von dE_r , dE_β und dE_j ungeändert bleiben, da sie ja intensive Größen darstellen. dE_d aber wird formabhängig werden, weil es ja mit dE_j nur im Falle einer vollkommenen Abstimmung identisch wird und nur dann als „Potential“ angesprochen werden kann, wie bei der Aufstellung der Gleichung (c).

Vergleicht man im Lichte der eben gefundenen Gleichung für $(RL)_{\text{Spez}}$ den Unterschied der Gleichungen 16, 19 und 16?, 18?, 19?, so sieht man leicht, daß sie für den speziellen Fall eines abgestimmten Systems (also ohne Leck) zu gleichen Resultaten führen, weil dann die Gleichung (16?) einen Sinn gewinnt (c). Hiermit ist also unsere spezielle Annahme $\xi = \Sigma \varepsilon$ für den Koeffizienten des irreversiblen Reibungspotentials kinetisch gerechtfertigt.

6. Das Problem des elektrisch geheizten Drahts von Kohlrausch.

Das Thermoelement und das reziproke thermoelektrische System sind nicht die einzigen thermoelektrischen Systeme die formunabhängige Verhältnisse für dE/dT ergeben. Kohlrausch hat nämlich bei der Untersuchung der Temperaturverteilung eines stromdurchflossenen Drahts oder „Stabs“ mit seitlicher thermischer Isolation, theoretisch und experimentell festgestellt, daß die in der Mitte des Drahts beobachtbare maximale Temperatur nur vom angelegten Potential und vom Material des Drahts abhing, nicht aber von der Länge des Drahts bzw. von der Stromstärke. Er faßt seine Untersuchung mit der Feststellung einer „naturgegebenen Beziehung“ zwischen Temperatur und EMK zusammen^{3b}.

Es ist nun lehrreich dieses dritte formunabhängige Verhältnis, das dieses Mal sich auf ein einziges Material bezieht, näher zu untersuchen, in Zusammenhang mit unseren früheren Erkenntnissen zu bringen und zu sehen, ob wir auch hier mit unseren früheren Koeffizienten auskommen, oder mit anderen Worten, ob wir im Problem des geheizten Drahts ohne neue Effekte und auch ohne eine unerwartete gegenseitige Beeinflussung der Effekte auskommen können. Sollte Beeinflussung doch stattfinden, so wären wir gezwungen die Allgemeingültigkeit der Superpositions Annahme aufzugeben. Zur Lösung dieser Aufgabe werden wir Kohlrausch's Gleichung auf einem Wege ableiten, der hauptsächlich auf die Beleuchtung der physikalischen Hintergründe hinzielen wird. Die neue Ableitung darf darum weder die Allgemeinheit noch die Eleganz Kohlrausch'scher Argumentierung beanspruchen, sie wird speziell der Aufdeckung der Zusammenhänge des „Kohlrausch'schen Systems“ mit dem Thermoelement dienen.

Wir konstruieren zu diesem Zweck ein allgemeineres System als den geheizten Draht (Fig. III) S. 202 und zwar ein System von zwei Drähten die zwei „unendliche“ Reservoirs von den vorgegebenen Temperaturen T und $T + dT$ verbinden. Schaltet man nun durch den Motor einen elektrischen Strom ein, so bildet sich in den Drähten Joule-Wärme, die wegen thermischer Isolation sich „staut“ indem sie den sonst fast linearen Temperaturgradienten krümmt. Ändert man das angelegte Potential (allgemein dE_x), so findet man einen bestimmten Wert für das Potential: $2dE_k$ (k für Kohlrausch), bei dem die Joule-Wärme allein die ganze Wärmeleitfähigkeit der Drähte in Anspruch nimmt. Die Enden der Drähte können nun vom Verband mit dem Reservoir der höher temperierten Wärme gelöst werden ohne den erreichten stationären Zustand zu stören. Dies ist der Spezialfall von Kohlrausch für den „geheizten Draht“.

In der Erläuterung zu der Figur sind die Verhältnisse im Draht gegeben wie sie aus den physikalischen Gesetzen folgen und aus ihnen läßt sich ganz einfach eine Bilanz ziehen die die Formunabhängigkeit von dE_k/dT beweist: wir haben nämlich rein physikalisch für die Joule-Wärme

$$W_j = \frac{q}{l} \cdot \kappa \cdot (dE)^2 \dots \dots \dots (22)$$

und für die Wärme die durch den, am Ende des Drahts liegenden Querschnitt in das Reservoir T fließt:

$$W_H = \frac{q}{l} \cdot \lambda \cdot 2 dT \dots \dots \dots (23)$$

Der Koeffizient 2 stammt aus der Überlegung die der Figur 3 beigelegt ist, und erweist, daß der Temperaturgradient am Stabende das doppelte der beobachteten und durch die Länge dividierten Temperaturdifferenz dT ist.

Nun ist wegen Abwesenheit anderer Effekte, nach dem ersten thermodynamischen Satz $W_j = W_H$ und, durch Einsetzen der erhaltenen Werte

$$(dE_k)^2 = 2 \frac{\lambda}{\kappa} dT \dots \dots \dots (24)$$

Dieser Ausdruck, aus dem Formfaktoren verschwunden sind, stellt die wichtige Kohlrausch'sche Gleichung dar. Die Formunabhängigkeit der erreichten Höchsttemperatur ist leicht zu verstehen, wenn man sich z. B. eine Verdoppelung der Länge der Drähte bei konstanten $2dE_k$ in Fig. 3 vorstellt. Durch diese Verlängerung wächst der Widerstand R um's doppelte, der Strom und die Joule-Wärme aber fallen um's doppelte. Gleichzeitig bleibt dT ungeändert, weil ja wegen der zweimal kleineren Wärmeleitung die verkleinerte Joule-Wärme genau wieder genügt für die Unterhaltung des stationären Zustandes.

Wie schon gesagt, ist Kohlrausch selbst sich der Eigentümlichkeit der Formel (24) bewußt gewesen. Zu ihrer Ableitung wird neben physikalischen Definitionselementen nur noch der erste Satz angewandt und dennoch verbindet die erhaltene Gleichung Potentialgrößen mit Materialkoeffizienten. Interessant ist natürlich, daß die Materialkoeffizienten dieses mal dynamischer Natur sind.

Nun sind wir in der Lage nachzuweisen, daß für das Problem des geheizten Drahts eine zweite Gleichung besteht, die keine dynamischen Koeffizienten enthält und die aus einer Interpretation des geheizten Drahts im Sinne der Superpositionsannahme und der Theorie irreversibler Überführungswärmen folgt.

Wir bemerken zuerst, daß Gleichung (22) in der Form $dE = W_j/i$ geschrieben und mit der Bedingung des 1.ten Satzes $W_j = W_H$ kombiniert auch $dE = W_H/i$ ergibt, d. h. daß dE offenbar ein intensives Maß der beiden physikalisch unterscheidbaren Prozesse ist: der Joule-Reibung (W_j) und des Wärmeflusses (W_H). Wir brauchen also nur die Charakteristik dieses Potentials im Sinne der Überführungstheorie zu deuten und dürfen erwarten, daß beiden Prozessen nur Zustandsänderungen eines Trägers zugrunde liegen. Hierzu führen wir einen Vergleich durch zwischen den schon analysierten Systemen und dem geheizten Draht. Thermodynamisch im Sinne des 2. Satzes beleuchtet,

ist im Thermoelement der Motorverlust für den einzelnen Arm $W'_A = idE_{\vartheta} = i\bar{S}dT/z\mathfrak{F}$ sehr klein im Vergleich zur Überführungsfähigen Wärme $W'_H = i\bar{S}T/z\mathfrak{F}$, weil ja eine kleine Menge qualifizierter Energie große Wärmemengen überführen kann, besonders wenn dT klein ist. Aus dem reziproken System wissen wir weiter, daß im Falle faktischer dauernder Wärmeüberführung das Verhältnis sich nur gering ändert, denn hier wird für einen Motorverlust $W' = i2\bar{S}dT/z\mathfrak{F}$ dieselbe Wärmemenge $W''_H = i\bar{S}T/z\mathfrak{F}$ übergeführt. Die Verdoppelung des Motorverlusts entsteht durch den irreversiblen Übertragungseffekt.

Geht man nun zum geheizten Draht über, so merkt man leicht, daß in ihm der reversible Peltier-Effekt mit Hilfe dessen die Wärme früher übertragen wurde, durch die beiden Homogen-Effekte (Polarisation und Überführung) ersetzt worden ist. Thermodynamisch ist die Sachlage insofern geändert, als der Motor sich nicht ausschließlich als Quelle einer Wärmeüberführung sondern als Quelle einer Wärmeschaffung betätigt. Um die quantitative Abschätzung dieser Situation durchzuführen, nehmen wir einen neuen Extremfall: der Motor werde so betätigt, daß er durch unabhängigen Kurzschluß direkt Joule-Wärme am heißen Ende schafft und in dieser Art den Wärmefluß speist. In diesem neuen Fall entspricht offenbar dem Motorverlust von z. B. $W'''_A = i\bar{S}T/z\mathfrak{F}$ ein Wärmefluß genau derselben Größe $W'''_H = i\bar{S}T/z\mathfrak{F}$. Es ist nun leicht zu sehen, daß der geheizte Draht ein Mittelding zwischen dem reziproken und rein irreversiblen darstellt, denn in ihm wird Wärme zwar erzeugt und nicht übergeführt; andererseits wird, wie man aus der die Figur 3 begleitenden Analyse sieht, nur ein kleiner Teil der Wärme bei dT_{\max} geschaffen und nur ein Teil des Drahts voll durchflossen, der andere quillt bei bedeutend niedrigeren Temperaturen. Auch aus dem gebildeten Temperaturgefälle sieht man leicht, daß reversible Momente zugegen sind. Wir wählen ohne Bedenken die zur richtigen Auswertung geeignete Bedingung: das Potential des geheizten Drahts ist das mittlere quadratische zwischen einem reziproken und einem irreversiblen Potential

$$dE_k = \sqrt{dE_{\text{rez.}} \cdot dE_{\text{irrev.}}} = \frac{1}{z\mathfrak{F}} \sqrt{\bar{S}T \cdot 2\bar{S}dT} = \left. \begin{aligned} & \dots \dots (25) \\ & \frac{\bar{S}}{z\mathfrak{F}} \sqrt{2TdT} = \frac{\bar{S}}{z\mathfrak{F}} \sqrt{dT^2} \end{aligned} \right\}$$

Eine kinetische Erklärung des der Bedingung zugrundeliegenden Mechanismus soll später gegeben werden. Wir unterstreichen hier nur

den wichtigen Umstand, daß die eben erhaltene Gleichung, die die versprochene thermodynamische Gleichung für das geheizte Draht vorstellt, dadurch „thermodynamisch“ geworden ist, daß wir in unseren Überlegungen der im Problem entscheidenden irreversiblen Überführungswärme (auf Grund unserer Theorie) einen Wert zugeschrieben haben, der in direktem Zusammenhang mit der rein thermodynamischen vom zweiten Satz definierten freien Energie steht.

Übrigens ergibt Gleichung (25) theoretisch nichts neues, denn ein Vergleich mit der Gleichung von Kohlrausch und Elimination von dE_k liefert

$$\bar{S}/z\mathfrak{F} = \sqrt{\lambda z/T}.$$

d. h. die uns schon bekannte Gleichung (15), was nur weiter unterstreicht, daß in unseren Überlegungen keine prinzipiellen Fehler unterlaufen sind.

Wir wiederholen: auch das experimentell untersuchte Verhalten eines geheizten Drahts spricht zugunsten der Ansicht, daß alle (reversiblen und irreversiblen) elektrischen Prozesse als Zustandsänderungen eines Trägers gedeutet werden können und speziell, daß die irreversible Überführungswärme durch die thermodynamischen Funktionen des 2. Satzes ausgedrückt werden kann.

ÜBERFÜHRUNGSTHEORIE.

7. Reversible und irreversible Überführungsenergien.

Die vorhergehenden Abschnitte dürfen es klar gemacht haben, daß theoretische Ansätze von der Art der Thomson'schen Annahmen nicht zureichend sind um Probleme zu lösen, die auch nur in geringem Maße von der experimentellen Beschränkung: „Stromlosigkeit“ abweichen. Welcher Art die erweiterten Annahmen sein müssen, wird natürlich von der phänomenologischen Grenzstreckung abhängen, wenn man nicht gerade von Anfang an sich auf einen rein deduktiven Standpunkt stellen will, wie es die meisten modernen Theorien tun.

Verzichten wir also auf den deduktiven Weg und richten wir uns nach rein experimentellen, gemeinsame Deutung verlangenden Erfahrungen, so erkennen wir, daß der allernächste Schritt einer theoretischen Meisterung des erweiterten Gebiets in Ansätzen über Energieträger und über den Prozeß der faktischen Überführung bestanden hat („Überführungstheorie“).

Wir sahen schon im Abschnitt 2, daß die ersten Schritte in dieser Richtung *Thomson* selbst unternommen hat, indem er die thermoelektrischen reversiblen Prozesse in einen Zyklus von Zustandsänderungen der „Elektrizität“ hineinkombiniert hat. Unsere modernere Ansicht ist nur insoweit verschieden, als wir unter „Elektrizität“ viel konkreter „Elektronen“ verstehen. Bedeutend für uns ist der Umstand, daß im Rahmen der Thomson'schen Problemstellung (also „stromloses Thermoelement“) kein elektrothermischer Prozeß zurückbleibt, der nicht als Zustandsänderung des Elektrons aufgefaßt werden könnte.

Diesen, für die Deutung der Fundamentalformeln von Thomson nicht unentbehrlichen Ansatz hat dann *Kohlrausch*^{2a} etwas weiter ausgebaut, indem er sich speziell für die thermische Energie ($\bar{S}T$) interessierte, die man betrachten konnte als von Elektronen mitgeführt, und die sich in ihren Eigenschaften als latente Energie $\bar{S}T$ besonders deutlich manifestierte, wenn der Energieträger eine Phasen-Änderung erlitt. (Peltiereffekt in der „Mitführungstheorie“ von Kohlrausch.)

Es dürfte klar sein, daß diese Elemente der Theorie die wir Thomson und Kohlrausch verdanken auch ohne Zwang unseren Ansätzen genügen, denn die Grenzen der Ansätze erstrecken sich nicht über den Zyklus von reversiblen Prozessen und können auch weder aufklärend noch hemmend wirken bei einem Versuch die Joule Wärme zu deuten. Darum hat auch z. B. Kohlrausch seine Mitführungstheorie zur Deutung der von ihm selbst gefundenen „naturgegebenen“ Beziehung zwischen dE_k und dT nicht als konstruktives Element benutzen können.

Eine neue Belebung der Theorie versprach die *Eastman'sche*⁴ Definition einer reversiblen Überführungswärme (Q^* Theorie) indem sie offenbar dem Bedürfnis nach einer Erweiterung der theoretischen Ansätze entsprach. Das Mißgeschick der Theorie aber bildete mit der Zeit die unklare phänomenologische Definition des Grundeffekts. Da die Theorie sich besonders dazu zu eignen schien einen hypothetischen Zusatzeffekt zu $T\Delta S$ für den Peltiereffekt zu deuten (vgl. besonders *E. Lange*⁹), der jeden endlichen Strom begleiten sollte, muß man die Eastman'sche Theorie als mit der „speziellen“ Thomson'schen (Zyklus von Zustandsänderungen) im Widerspruch befindlich erkennen und unsrem Standpunkt entsprechend als falsch hinstellen.

Daß auch die Thomson'sche Theorie (bzw. Helmholtz'sche für das Diffusionselement) spezielle homogene Effekten erlaubt, die besonders unter Bedingungen der Stromeinschaltung entstehen, ist an ande-

rem Ort beschrieben.^{7b} Sie dürfen mit den Effekten der strengen Eastman'schen Theorie nicht verwechselt werden.

Das grundsätzlich Neue vorliegender Arbeit, daß unserer Ansicht nach für eine Erweiterung der Theorie der Überführungsphänomene unentbehrlich ist, ist die Erkenntnis der Existenz einer homogenen spezifischen Überführungswärme, die dann in Erscheinung tritt, wenn der Stoff einen faktischen homogenen Transport durchmacht aber im Gegensatz zu Eastman keine reversiblen und heterogenen sondern eigentümliche Eigenschaften besitzt.

Die Existenz dieser irreversiblen Überführungsenergie wird im Gegensatz zu Eastman nicht einfach postuliert, sondern sie wird mit ihren a priori nicht voraussehbaren Eigenschaften als zwingende Notwendigkeit des durchaus verkannten bzw. unerkannten „Reziprozitätsphänomens“ hingestellt. Die Erkenntnis des Reziprozitätsphänomens als Quelle neuer experimenteller Koeffizienten ist der eigentliche Grundstein der vorliegenden Theorie der Überführung. Ist man einmal im Besitz des neuen Begriffs der „irreversiblen Überführungswärme“ mit ihren eigentümlichen Eigenschaften, so ist weiterhin eine nun schon rein deduktive Lösung vieler Probleme auch auf neuen Gebieten ganz bedeutend erleichtert.

Wie die induktive Untersuchung gezeigt hat, muß man unter irreversibler Überführungsenergie die gegenüber den reversiblen Effekten zusätzliche Energie verstehen, die in Form von Wärme erscheint, wenn der Energieträger von einem Ort zu einem anderen wandert. Die hinzugezogenen experimentellen Erfahrungen scheinen zu verlangen, daß die irreversible Überführungswärme:

- 1) proportional der übergeführten Menge des Trägers,
- 2) unabhängig von der Überführungsgeschwindigkeit,
- 3) proportional der Änderung des Gibbs'schen Potentials (\bar{F}) des Trägers auf der durchwanderten Strecke,
- 4) unabhängig vom Zeichen dieser Änderung (\pm) also unabhängig von der Transportrichtung,
- 5) unabhängig auch von der räumlichen Krümmung des grad \bar{F} , und
- 6) unabhängig von den parallel laufenden reversiblen Prozessen (Superposition d. Effekte) ist.
- 7) aus einer Betrachtung der Quellen der irreversiblen Überführungswärme gilt schließlich, daß der Proportionalitätsfaktor der Bedingung 3, welcher formell in unseren Gleichungen als α auftritt, gleich eins gesetzt werden kann, denn die irreversible Überführungswärme entsteht

entweder aus einem Verbrauch qualifizierter Energie äußerer Quelle oder aus einem Verbrauch der freien Energie (Gibbs'schen Potentials) des Trägers selbst, wenn der Prozeß spontan ist. Letztere Bedingung in Zusammenhang mit Bedingung 4 verlangt dann $\alpha = 1$, es sei denn daß $\alpha \neq 1$ für Aufspeicherungsprozesse gilt, und daß man dann verschiedene Überführungswärmen zu postulieren hat, wovon wir aber vorläufig absehen wollen, wegen der Unwahrscheinlichkeit solcher Annahme.

Besprechen wir die Bedingungen in ihren wichtigsten Zusammenhängen.

Die Bedingungen 1 und 2 zusammen unterscheiden unsere Theorie von der unkritischen Verallgemeinerung, die irreversible Reibungswärme sei eine quadratische Funktion der Geschwindigkeit des Prozesses (²). Dieser Irrtum entsteht dadurch, daß im Ohm'schen Ausdruck i^2R für die Joule-Wärme eines isothermen Leiters, iR mit $dE = d\bar{F}/z\mathfrak{F}$ der Elektronen übereinstimmt. Dieses trifft aber in nichtisothermen Systemen nicht mehr zu und darum ist auch i^2R als Ausdruck der irreversiblen Wärme nicht unkritisch zu verallgemeinern.

Bedingung 3 bringt die Überführungswärme in Übereinstimmung mit dem Ohm'schen Gesetz als einem typischen Beispiel rein irreversibler Prozesse und zeigt interessanterweise daß tatsächlich die irreversible Überführungswärme gerechnet pro „Mol“ Elektronen ($z\mathfrak{F}dE = d\bar{F}$) unabhängig ist von der Überführungsstrecke und von der Stromstärke, denn bei beliebigen (nicht zu kleinen) Widerständen und folglich beliebigen Geschwindigkeiten (i), bleibt $z\mathfrak{F}dE$ konstant.

Bedingung 4, daß das (Joule'sche) Freiwerden von Wärme bei Verlust von freier (Gibbs'scher) Energie auch in einem Freiwerden von genau entsprechender Wärme bei der Überführung eines Trägers auf höheres Potential als Mehraufwand an Arbeit ein Analogon hat sieht man erst aus der Analyse des reziproken Systems.

Bedingung 5 erkennt man aus experimentell sichergestellten Verhältnissen im geheizten, thermisch isolierten, Draht; sie soll aber noch näher geprüft werden.

Bedingung 6 bestätigt nur wie fruchtbar Thomson's Superpositions-Annahme auch auf irreversiblen Gebiet bleibt, wenn man sie richtig formuliert.

Die in diesem Abschnitt skizzierte „Überführungstheorie“ soll die Aufgabe haben die klassischen Ansätze zur Lösung stationärer Zustände wie sie von Thomson für das Thermoelement, von Helmholtz für das

Diffusionselement, von van't Hoff für den Soret-Effekt usw. entwickelt worden sind, zu klären und zu verallgemeinern, und es ist darum angebracht, in breiten Zügen die neue Theorie in ihrem Verhältnis zu der alten allgemein zu beleuchten. Der größte Vorwurf und gleichzeitig ein Kriterium für die Tragweite der alten Theorie erwächst aus einer Erweiterung des zur Betrachtung gewählten phänomenologischen Gebiets stationärer Zustände. Man sieht hier gleich, daß die klassische Theorie sich auf kompensierte, stromlose also quasi im Gleichgewicht befindlichen Systeme beschränkt und andere Systeme, die ähnliche Fragen aufwerfen, nicht berücksichtigt hat. Versucht man mit den klassischen Ansätzen sie zu lösen, so kommt man zu keinem befriedigenden Resultat, wenn man nicht neue Annahmen hinzuzieht (Kohlrausch's erhitztes Draht, van't Hoff's Gleichung für den Soret-Effekt, Nernst's Bewegungsgleichungen).

Ein anderer Einwand bezieht sich speziell auf den Thomson und Helmholtz gemeinsamen Ansatz, daß die immer gegenwärtigen irreversiblen Prozesse (Wärmeleitung und Diffusion) in keinem kausalen Zusammenhang mit den elektrischen Erscheinungen sein sollen. Dieser Ansatz ist offenbar einer geänderten Formulierung bedürftig, denn es ist einerseits schwer sich vorzustellen, daß die Wärmeleitung und die elektrothermischen Prozesse vollständig zusammenhangslose Erscheinungen darstellen können, andererseits ist er von keiner Hilfe bei der Lösung neuer Probleme, weil man dort der bekannten Form des Ansatzes („Wärmeleitung streichen“) folgend, auf eine Antwort überhaupt verzichten muß, und zwar in Fällen, wo eine Antwort rein phänomenologisch existieren muß.

Neben diesen Nachteilen haben die genannten Theorien den großen Vorteil, daß sie Gleichungen von fundamentaler und offenbar strenger Gültigkeit faktisch gefunden haben. Wollen wir zu dieser Sachlage im Lichte der neuen Erfahrungen Stellung nehmen, so müssen wir anerkennen, daß die klassischen Theorien als wichtigsten Kern ein Element besitzen, das wir Superpositionsannahme nannten und das darin bestand, daß unter verschiedenen Bedingungen verlaufende physikalische Elementarphänomene, wie wir sie im 1 Abschnitt definiert haben, ihre Integrität nicht verlieren. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin verborgen, daß die Prozesse, auf welche die klassische Theorie die Superpositionsannahme anwendet, durchweg mögliche Zustandsänderungen eines Energieträgers darstellen. Nun darf man auf Grund speziell unserer neuen Erfahrungen noch behaupten, daß die Zahl der

Prozesse, auf die die Superpositionsannahme anwendbar ist, sich nicht auf reversible Prozesse beschränkt, sondern auch auf irreversible Prozesse erweitert werden kann. Auch in diesem Fall ist der Grund derselbe: auch irreversible Prozesse werden durch die thermodynamischen Zustandsfunktionen bestimmt, und zwar im besonderen durch Änderungen der freien Energie. Diese durchaus neue Erkenntnis ist vielleicht darum nicht früher gewonnen worden, weil der Zusammenhang der irreversiblen Größen mit der freien Energie kein vektorieller ist, und vielleicht auch darum, weil man geneigt war, nach einem Zusammenhang mit der Entropie zu suchen¹². Hat man aber die eigentümliche nicht vektorielle Überführungswärme erkannt, so ergibt sich auch, wie wir sahen, die Möglichkeit, sich von dem störenden Element der klassischen Theorie freizumachen, der irreversible aber offenbar kausal verbundene Prozesse aus einer Betrachtung ausschloß.

Die neue Theorie erreicht durch die Klärung der Unvollkommenheiten der klassischen Theorie das am Anfang der Arbeit besprochene Stadium, wo die Postulate der Theorie den Rang von allgemeinen Gesetzen gewinnen. Wir wollen uns noch nicht für eine bindende lakonische Formulierung entschließen, weisen aber nur auf zwei Bedingungen hin, die als rechnerische Erscheinungen des Postulats angesehen werden können und deren Anwendung kaum durch Nebenbedingungen beschränkt sein dürfte.

Die Erkenntnis der Rolle des Energieträgers in beliebigen Prozessen erlaubt es für die einzelnen Prozesse jedesmal eine Gleichung aufzustellen, die die Zahl der Energieträger ergibt. Im stationären Zustand des Systems müssen dann die so errechneten Zahlen miteinander gleich sein bzw. in einfachem Verhältnis stehen. Besonders interessant wird dieser Fall, wenn der eine Prozeß irreversibel ist. So ist die Zahl der wärmetragenden Elektronen im Thermoelement bestimmbar aus der Wärmeleitung

$$W_H = \lambda \frac{q}{l} \cdot dT$$

und aus der Kapazität für Wärmeübertragung ($z \mathfrak{F} \pi$), sie ist gleich (vgl. Gl. a. S. 217)

$$\frac{q \lambda dT}{l \cdot z \mathfrak{F} \pi}$$

Andrerseits ist die Zahl auch erhältlich aus dem möglichen elektrischen Strom

$$i = \kappa \frac{q}{l} \cdot \varepsilon_0 dT$$

und der elektrischen Kapazität ($z\mathfrak{F}$) und gleich (vgl. Gl. c. S. 218)

$$\frac{q \kappa \varepsilon_{\mathfrak{F}} dT}{l \cdot z \mathfrak{F}}$$

Aus der Bedingung der Identität der Träger folgt $\varepsilon \pi = \lambda / \kappa$ d. h. unsere Gleichung (15).

Eine zweite mathematisch verwendbare Bedingung folgt aus der Überlegung, daß die irreversible Überführungswärme durch Verbrauch von freier Energie entsteht. Dadurch wird der Gradient der freien Energie bestimmter Art zu einer treibenden Kraft. Ist ein Träger im Gleichgewicht als Folge zweier wirkender Kräfte, so sind die Kräfte unter sich gleich. Im Falle des Thermoelements, ist die auf ein Mol Elektronen thermisch wirkende Kraft gleich-grad $\bar{F} = -\bar{S}$ grad T und die elektrische Kraft $-z\mathfrak{F}$ grad $E = z\mathfrak{F} \varepsilon_{\mathfrak{F}}$ grad T . Gleichsetzung ergibt $\varepsilon_{\mathfrak{F}} = \bar{S} / z\mathfrak{F}$ (vgl. 4b).

8. Mechanismus der Wärmeleitung in Metallen (Mittführungstheorie).

Wir geben nur noch kurz die im Abschnitt 3 versprochene Deutung metallischer Wärmeleitung im Lichte der neuen Theorie.

Beschränken wir unser Bild vom Mechanismus der metallischen Wärmeleitung auf einen einzigen Träger: die Elektronen, so kann Wärmetransport offenbar nur durch eine Zirkulation von Elektronen erreicht werden. Es müssen also Kräfte vorhanden sein, die die Elektronen einmal nach „heiß“ das andere Mal zurück nach „kalt“ treiben. Für das Treiben nach „heiß“ kommt nach unseren Ansichten nur die bei „heiß“ gegenüber „kalt“ verminderte Gibbs'sche freie Energie der Elektronen in Frage und zwar in der Form von

$$-\frac{\partial \bar{F}}{\partial T} dT = \bar{S} dT.$$

Wir erweitern hier am liebsten die Vorstellung des zweiten Wärmesatzes dahin (vgl. Thomson's Zyklus), daß wir die Energie, die an einen transportablen Stoff gebunden ist, als aus zwei Komponenten bestehend betrachten, wie sie sich aus einer Analyse einer reversiblen Stofferwärmung ergeben: zur reversiblen Erwärmung eines Stoffes um dT kann man nämlich wie die Thermodynamik lehrt mit $(\bar{C}_p - \bar{S}_{rel}) dT$ in Form von gewöhnlicher Wärme der Umgebung (T) auskommen, gleichzeitig muß man aber qualifizierte Energie im Be-

trage von $\bar{S}_{\text{rel}} dT$ hinzugehen, dann ist die vom Stoff getragene Enthalpie \bar{H} genau um den nötigen Betrag $d\bar{H}$, der ihm bei höherer Temperatur eigen ist, erhöht. Kehrt der Stoff von der höheren T zurück, so kann er maximal $\bar{S}_{\text{rel}} dT$ als mechanische Energie wiedergeben, oder aber bei spontaner Wanderung als dequalifizierte Wärme freimachen.

Das Vorhandensein von qualifizierter thermischer Energie in Form von $\bar{S}_{\text{rel}} dT$ (gerechnet pro $\bar{S}_{\text{rel}} T$ Einheiten unqualifizierter Wärme) im heißen Ende des Leiters wirkt also auf ein Mol von Elektronen mit der Kraft $-d\bar{F} = \bar{S}_{\text{rel}} dT = z\mathfrak{F} d\mathfrak{z}_{\text{p}} \cdot dT$ und führt die Elektronen nach „heiß“ über („thermomolekularer Druck“ bei Gasen). Das Elektron nimmt auf diesem Wege $\bar{C}_p dT - \bar{S}_{\text{rel}} dT$ als unqualifizierte und $\bar{S}_{\text{rel}} dT$ als qualifizierte Wärme auf. Dieser Prozeß ist im Gleichgewichts- und im stationären Zustande als reversibel zu betrachten und ist frei von einer irreversiblen Überführungswärme.

Der Grund hierzu ist der, daß mit der thermomolekularen Wanderung ein Konzentrationsgradient von Elektronen sich ausbildet, der gerade dem thermomolekularen Druck die Waage hält und das Gibbs'sche Potential ausgleicht: $(\partial\bar{F})_{EMK} = (\partial\bar{F})_T$. Ohne Änderung des Gibbs'schen Potentials gibt es aber keine Überführungswärme.

Der für die Wärmeleitung entscheidende Prozeß ist in den Kollisionen mit der Wand zu suchen, denn hier erhält der eben beschriebene ausgeglichene Zirkulationsmechanismus eine neue Kraftkomponente, die eine irreversible Zirkulation hervorruft. Im Gleichgewichtszustande verschwinden die Erscheinungen der Kollisionen mit der Wand, wahrscheinlich hauptsächlich wegen dem ungeordneten Charakter der Kollision. Im anisothermen Fall (und stationären Zustand) ändert sich die Lage kraß. Die Kollisionen (vielleicht sogar alle) werden geordnet und in ihren Begleiterscheinungen vektoriell, denn nun finden sie alle mit der heißen Wand nur unter Wärmeaufnahme statt und zwar (gerechnet pro Äquivalent) von $\bar{S}T$ unqualifizierter Wärme und $\bar{S}dT$ qualifizierter Wärme, wobei letztere gleich benötigt wird für Wanderungszwecke nach „kalt“ und Überwindung der Reibung entgegenwandernder „thermomolekularer“ Elektronen. In diesem Prozeß wird $\bar{S}dT$ in unqualifizierte Wärme degradiert (und fließt in Abhängigkeit von unseren Bedingungen in die Umgebung oder im adiabatischen Fall zusammen mit der unqualifizierten Wärme dem Reservoir T zu, unter leichter Krümmung von $\text{grad } T$). Der Wandprozeß ist irreversibel und gerade darum auf eine Richtung beschränkt.

An der kalten Wand finden wieder geordnete Kollisionen statt, diesmal unter Abgabe von $\bar{S}T$ Wärme an die Wand und Richtungsumkehr.

(NB: Dieses Schema läßt sich auf homogene Einzelkollisionen anwenden. Die eben beschriebene Effekte-Folge ergibt sich dann aus einer Integration der Einzeleffekte.)

Wir wollen den Wandprozeß den (vektoriellen) Mitführungsprozeß nennen und erinnern daran, daß für neutrale Systeme er schon seit 1807 als Gay-Lussac-Effekt bekannt ist¹¹; heterogen bei der Ausdehnung von Gasen entsteht, und als großer Effekt neben dem Joule-Thomson-Effekt auftritt. Wir können ihn übrigens auch als absoluten Peltier-Effekt deuten, wie er in einem homogenen Medium zu erwarten ist, und wie er formell auch aus Thomson's Gleichung $z\mathfrak{F}\pi = T\bar{S}$ (4a) folgt. Seine Erkenntnis ist Kohlrausch scheinbar entgangen, obwohl die Mitführungswärme ($\bar{S}T$) sich in seine Mitführungstheorie ohne weiteres einbauen läßt. Behilflich zwar ist die neue Erkenntnis der Rolle der Überführungswärme $\bar{S}dT$ und die Untersuchung der Rolle beider im gewöhnlichen Wärmeleitungsprozeß.

Wir ziehen in ein paar Worte unser Bild der Wärmeleitung zusammen. „Heiße“ Elektronen diffundieren getrieben von der Kraft SdT nach „kalt“ und absorbieren beim Verlassen von „heiß“ $ST + \bar{S}dT$ Wärmeeinheiten. Sie besaßen schon bei ihrer Ankunft $\bar{C}dT$ also treten sie ihre Wanderung an mit $\bar{S}T + d\bar{S}T$ Energie. Auf dem Wege nach „kalt“ geben sie $\bar{S}dT$ an die Umgebung und $\bar{C}dT$ als Abkühlungswärme entgegenwandernden Elektronen ab. Bei ihrer Ankunft in kalt „desorbieren“ sie den großen Rest $\bar{S}T$ und treten ihren Weg nach „heiß“ als Reaktions-Prozeß an (die Aktion ist „Diffusion“ unter der Kraft $\bar{S}dT$).

Daß dieses Bild mit unserer Fundamentalgleichung (15) übereinstimmt, sehen wir leicht aus folgender Berechnung. Die Zahl wandernder Elektronen läßt sich auf zweierlei Art berechnen. Einerseits ist sie gleich dem Wärmetransport dividiert durch die Kapazität des Trägers für Wärme ($\bar{S}T$) also $W_H/\bar{S}T = q\lambda dT/lz\mathfrak{F}\pi$, andererseits ist sie gleich dem elektrischen Strom dividiert durch die elektrische Kapazität des Trägers also $i/z\mathfrak{F} = q\kappa\varepsilon_0 dT/lz\mathfrak{F}$. Zur Übereinstimmung beider Berechnungsarten muß also $\varepsilon\pi = \lambda/\kappa$ oder unsere Gleichung (15) gelten.

Untersucht man den eben benutzten Weg der zu (15) führt, so sieht man, daß ein Einwand gegen diese Gleichung erhoben werden kann. Unter λ wird nämlich in unseren Ableitungen nur der Anteil der Wärmeleitung berücksichtigt, der durch die Elektronen besorgt

wird. Es ist nun möglich, daß auch die unbeweglichen Metallionen zur Wärmeleitung beitragen (Gitterleitung), dann wird natürlich die Quadratwurzel aus dem Wiedemann-Franz-Koeffizienten nicht mehr den Seebeck-Koeffizienten ergeben und man wird prüfen müssen durch Benutzung der in Abschnitt 5 beschriebenen Methode, die ja einen direkten Weg zur Bestimmung des absoluten Seebeck-Koeffizienten vorstellt, zu welchen Teilen beide Mechanismen der Wärmeleitung beitragen.

Daß die Bestimmung absoluter Seebeck-Koeffizienten nach der im 5. Abschnitt beschriebenen Methode von der Existenz einer Gitterleitung der Wärme unabhängig ist, ist damit zu erklären, daß die Gitterleitung als thermisches Leck wirkt, letzteres aber (in mäßigen Grenzen, also ohne starke Krümmung von $\text{grad } T$) den Wert von dE_r nicht beeinflusst.

Es ist im Zusammenhang mit der Mitführungswärme interessant auf die Lösung des alten Streites²⁾ über den Sitz der thermoelektromotorischen Kraft im Lichte der neuen Theorie hinzuweisen. Aus dem Bilde der metallischen Wärmeleitung und seiner Anwendung auf den Zyklus von Thomson folgt, daß die homogenen Effekte nur zu einer Größenordnung $\bar{S}_{\text{rel}}/z\mathfrak{F}$ der *EMK* führen können. Die beobachteten *EMKK* sind aber immer von der Größenordnung $\Delta\bar{S}/z\mathfrak{F}$, wo S ohne Subskript sich auf absolute Werte der Entropie bezieht. Solche Werte können nur die Peltierwärmern ergeben und der Sitz der *EMK* muß in der Lötstelle gesucht werden, und zwar im reinen Volta-Effekt: die Elektronen besitzen verschiedene freie Energie (\bar{F}) in verschiedenen Metallen, beim Kontakt wird die Tendenz des Übergangs durch elektrische Aufladung (Volta-Potential) in Waage gehalten: Beim Durchströmen der Lötstelle ist die Peltier-Wärme $T\Delta\bar{S}$ und die Motorarbeit $\Delta\bar{F} = z\mathfrak{F}(\Delta E)$ Volta. Der Seebeck Effekt ist

$$\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T} \text{ volta } dT.$$

Unser Bild der Wärmeleitung und der Entstehung thermoelektrischer Potentiale erlaubt es auch einige Schlüsse über die thermoelektrische Reihe zu ziehen. Wir sahen eben, daß gute Wärmeleitung durch große Wärmemitführung gefördert wird, also durch große $\bar{S}T$. Nun bedeutet ein großes $\bar{S}T$ auch großes \bar{S} und also große Thermokraft $\bar{S}/z\mathfrak{F}$. Wir bemerken weiter, daß alle besprochenen Effekte ohne Beschleunigung stattfinden, also entsprechen allen großen Thermokräften große Widerstände (der thermomolekular wandernden Elektronen). Zusammenge-

nommen also ist betreffs Gl. 15 $\bar{S}^2 = \lambda/\kappa T z^2 \mathfrak{F}^2$ anzunehmen, daß auch einzeln λ/T und $1/\kappa$ symbar mit \bar{S} sein werden.

Tatsächlich sieht man ja am extremen Beispiel der Elektronen im Vacuum, daß wir hier höchste \bar{S} (wegen verdünntem Zustand) und gleichzeitig höchste elektrische Widerstände erwarten können. Fällt \bar{S} , so fallen elektrische Widerstände und thermische Leitfähigkeiten, denn bei kleinem \bar{S} ist betreffs letzterer zu erwarten, daß sie verschwunden sein wird wegen verschwundener Kapazität für Wärmemitführung. Es scheint, daß dieses Verhalten bei niedrigen T sich wird leicht nachweisen lassen, man wird aber natürlich nur mit elektronischer Wärmeleitung operieren dürfen.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Möglichkeit thermodynamische Methoden auszudehnen zur Erlangung neuer grundsätzlicher Zusammenhänge zwischen experimentellen Koeffizienten dynamischer und thermodynamischer Natur wird am Beispiel des Thermoelements nachgewiesen.

1) Eine ausführliche Analyse der Thomson'schen Theorie erlaubt es die schon von *Thomson* gefühlte Unzulänglichkeit der Theorie in Fragen des Zusammenhanges von Wärmeströmung und elektromotorischer Tätigkeit zu beseitigen durch Aufdeckung und Erklärung einer Beziehung von dynamischen Koeffizienten zu Gleichgewichts-Koeffizienten (Gl. 15).

2) Es wird das Reziprozitätsphänomen definiert und aus ihm die Existenz eines neuen charakteristischen Stoffkoeffizienten: der irreversiblen Überführungswärme, deduziert (Gl. 20).

3) Die Eigenschaften der irreversiblen Überführungswärme werden auf Grund experimenteller Erfahrungen festgesetzt.

4) Es wird eine experimentelle Methode angegeben, Thermokräfte einzelner Stoffe zu bestimmen.

5) Die neue Theorie wird von früheren und besonders von statistisch-mechanischen Theorien abgegrenzt und der der neuen Theorie zugrundeliegende phänomenologische Charakter unterstrichen.

6) Die Joule-Wärme in anisothermen Leitern, das Kohlrausch-Problem des geheizten Drahts und der Mechanismus der metallischen Wärmeleitung werden mit Hilfe der neuen Theorie in eine allgemeine Theorie thermoelektrischer Erscheinungen zwanglos einverleibt.

7) Es wird ein Weg angegeben die Wärmeleitung des Gitters und der Elektronen zu unterscheiden.

LITERATURNACHWEIS.

- 1) *W. Thomson* (später Lord *Kelvin*) hat seine Arbeiten schon 1851—54 teilweise gleichzeitig mit *R. Clausius* veröffentlicht. Man findet sie im *Mathematical and physical papers* vol. 1 (1882) und vol. 2 (1884) Cambridge, University Press. § 113 "Without hypothesis, but by an obvious analogy, we may call the elements σ_1, σ_2 & c. the specific heats of electricity in the different metals, since they express the quantities of heat absorbed or evolved by the unit of current electricity in passing from cold to hot, or from hot to cold, between localities differing by a degree of temperature in each metal respectively." Die anderen Zusammenhänge ergeben sich zwanglos, sind aber von Thomson nicht erwähnt.
- 2) *L. Boltzmann*. Sitz. b. d. k. Akademie d. Wiss. Wien **96**, 2, 1258, 1888.
- 3) a) *F. Kohlrausch*. Pog. Ann. 156,601, 1875 Wied. Ann. **23**, 477 (1884) **67**, 630 (1899).
b) *F. Kohlrausch*. Ann. d. Phys. **1**, 132, 1900.
- 4) *E. D. Eastman*. J. Am. Chem. Soc. **48**, 1482, 1926, **49**, 792, 1927, **50**, 283, 292, 1928.
- 5) *C. Liebenow*. Ann. d. Phys. **2**, 636, 1900. Liebenow war seiner Ableitung nicht sicher und rechnete mit variablen λ und κ .
- 6) *W. Jaeger* und *H. Diesselhorst*. Wiss. Abh. d. PTR **3**, 269—424, 1900: "ergibt sich ein positives Resultat, welches über die Bestätigung der Grössenordnung hinausginge, für die Liebenow'sche Theorie nicht." Schlagen dann für den Koeffizienten θ , der unserem x^* entspricht, Werte zwischen 0 und 1 vor.
- 7) a) *B. Bružs*. Proc. R. Soc. A. **151**, 640, 1935.
b) *B. Bružs*. Acta Univ. Latv. M. un D. serija II, 6.
- 8) *J. E. Verschaffelt*. Wis-en Natuurk. Tijdschr. **7**, 217, 1935.
- 9) *E. Lange*. Zt. f. Elektrochemie **39**, 515, 1933.
- 10) Die Parallelität der thermoelektrischen und diffusionselektrischen Gleichungen, die wohl erstmalig von mir klar erkannt und durch Ableitung neuer Gleichungen bewiesen wurde, hat *R. H. Fowler* durch Befürwortung meiner Arbeit positiv beurteilt und als durchaus neu anerkannt. In einer flüchtigen Unterredung hat ein Großmeister auf diesem Gebiet, ohne Kenntnisnahme meiner Arbeit, seine Zweifel an der Möglichkeit einer tiefergehenden Parallelität geäußert. Ich führe diesen Fall als Zeichen dessen an, daß die gefundene Parallelität als durchaus neue Erkenntnis anzusehen ist.
- 11) *Gay-Lussac*. Mémoires d'Arcueil **1**, 180, 1807.
- 12) *G. N. Lewis* u. *M. Randall*. Thermodynamik. Wien 1927 S. 157.
- 13) *E. Grüneisen* u. *E. Goens*. Zt. f. Phys. **44**, 615, 1927.
- 14) *W. Meissner*. Jahrb. d. Radiokt. **17**, 229, 1921.
- 15) Die Konstanz des *Wiedemann-Franz-Koeffizienten* scheint eine verkleidete Form der Trouton-Regel zu sein.

Vorgelegt der Fakultät im Januar 1939.

Pārvešanas enerģijas II.

B. Bružs.

Iepriekšējā darbā (Pārvešanas enerģijas I) iesāktā jauna termodinamiska principa meklēšana tiek turpināta, analizējot termoelektriskās teorijas pamatpostulātus. Klasiskās Lorda *Kelvina* teorijas robežu atrašanai tiek izpētītas jaunas stacionaras termoelektriskās sistēmas, it īpaši polarizētais termoelements un elektriski sildītais, termiski izolētais vads. Analīze apstiprina iepriekšējā darba atziņas un ved bez tam pie šādiem konkrētiem rezultātiem:

1) Kelvina teorijas neapmierinošo postulatū par termoelektrisku efektu neatkarību no siltumvadīšanas izdodas aizstāt ar jaunu postulatū, kura pamatā guļ jaunatrats sakars starp sistēmas dinamiskiem un līdzsvara koeficientiem.

2) Tiek definēts reciprocitātes fenomens, un no tā tiek deducēts jauns īpatnējs vielas koeficients: irreversiblais pārvešanas siltums.

3) Irreversiblā pārvešanas siltuma īpašības tiek atvasinātas no eksperimentāliem pieredzējumiem.

4) Tiek aprakstīta metode atsevišķu vielu termospēku noteikšanai.

5) Jaunā teorija tiek norobežota no vecām, it īpaši statistiski-mechaniskām, un tiek pasvītrots tās fenomenoloģiskais raksturs.

6) Ar jaunās teorijas palīdzību Joule'a siltums anisotermos vados, Kohlrausch'a karsētā vada problēma un metaliskās siltumvadīšanas mehānismi tiek bez grūtībām ietilpināti kopējā termoelektrisku parādību teorijā.

7) Tiek aprakstīts ceļš ionālo un režģa siltumvadīšanu atšķiršanai.

Nākamajā darbā paredzēts papildināt siltumvadīšanas teoriju ar neitralām binārām sistēmām un it īpaši motivēt jaunu nolīdzinājumu Soret' koeficientam $\sigma = d \ln N / dT = \epsilon / \chi$ un jaunus nolīdzinājumus additīvam molekularspiediena (Knudsen) koeficientam $\varphi = dP / dT = S / \mathfrak{B} = (\lambda \bar{V} / T \rho)^{1/2}$, kur ρ ir spiediena izplatīšanās koeficients un $\mathfrak{B} = P(\partial V / \partial P)$ attiecas uz līdzsvara gāzi.

Différentiation et intégration des fonctions presque-périodiques de plusieurs variables réelles.

Par N. Brauers.

Introduction.

Les faits essentiels de la théorie, due à M. Harald Bohr [4],¹ des fonctions p. p.² d'une variable réelle ont été généralisés par M. Franklin [9] pour le cas de deux variables. M. Bochner [1], indépendamment du ce dernier auteur, a étendu ladite théorie aux fonctions à infinité de variables.

Ce présent travail contient quelques suppléments sur la théorie des fonctions p. p. à deux variables.

D'abord, deux théorèmes sur la dérivation des fonctions p. p. y sont démontrés. Le premier théorème nous montre la possibilité de différentier formellement les séries de Fourier des fonctions p. p. Le second théorème, en généralisant pour le cas des deux variables une proposition, démontrée par Bochner [2] pour les fonctions d'une variable, fait ressortir, à son tour, un symptôme, permettant de reconnaître si la dérivée partielle d'une fonction p. p. est elle-même p. p.

Plus bas, on trouve deux démonstrations du théorème concernant l'intégration formelle des fonctions p. p. (§ 3). Ce théorème est une généralisation de celui qui a été établi par M. Bohr, pour le cas d'une variable.

Le théorème suivant (§ 4) permet de juger de la presque-périodicité d'une fonction d'après les dérivées partielles.³ Ce théorème n'est

¹ Voir l'Index bibliographique à la fin de l'article.

² p. p. — presque-périodique(s).

³ La démonstration de ce théorème a paru sous forme abrégée dans les *Commentarii Mathematici Helvetici* [5].

qu'une généralisation de la proposition suivante qui se rapporte à des fonctions d'une variable:

Si l'intégrale d'une fonction p. p. est bornée, elle est p. p.

M. Bohr⁴ a démontré cette dernière par la méthode empruntée à un travail de M. Bohl [3], tandis que M. Favard [7] y est parvenu en faisant usage de la normalité des fonctions p. p.

Le théorème, généralisé pour deux variables, est démontré dans cet article des deux manières susmentionnées. A la fin on fait constater l'impossibilité de restreindre les conditions du théorème.

Tous les théorèmes de ce travail peuvent être étendus, sans difficulté, aux fonctions à n variables. Dans le but de simplifier l'exposé, toutes les démonstrations sont fournies pour les fonctions p. p. de deux variables. Cependant, pour souligner la possibilité de ladite extension, on a fait usage des variables x_1 et x_2 au lieu de x et y . Seule, la définition du théorème du § 4 est aussi donnée pour n variables.

M. Bochner, sur l'ouvrage duquel je m'appuie principalement dans mon article, a donné dans son travail [1] les démonstrations pour le cas des fonctions p. p. à infinité de variables. Ses raisonnements, bien entendu, sont justes pour les fonctions p. p. à deux ou à n variables. Cependant, partout où la clarté pourrait y gagner, je m'en rapporte aussi au livre de M. Favard [8].

Remarquons que dans cet article la convergence uniforme doit être comprise uniformément dans tout le domaine tel que $-\infty < x_1 < +\infty$, $-\infty < x_2 < +\infty$.

C'est pour moi un agréable devoir de remercier bien cordialement MM. H. Bohr, J. Favard, B. Jessen et W. Fenchel de leurs précieux conseils et observations critiques, ce qui a grandement contribué à la refonte de ce travail. En outre, j'exprime toute ma gratitude à M. Bohr qui m'a indiqué comment démontrer le théorème du § 4, en se servant de la méthode de M. Bohl.

⁴ Bohr [4, t. 45, p. 123—126].

I Différentiation.

§ 1.

Théorème. Si la dérivée partielle d'une fonction p. p. $f(x_1, x_2)$ est elle-même p. p., son développement de Fourier s'obtient par dérivation formelle de la série de Fourier de cette fonction.

Démontrons ce théorème, par exemple, pour la dérivée partielle $\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1}$.

On peut obtenir la série de Fourier de la fonction $f(x_1, x_2)$

$$f(x_1, x_2) \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} \quad (1)$$

de la manière suivante.

Considérons $f(x_1, x_2)$ comme fonction p. p. d'une variable x_1 .⁵ La série de Fourier devient:

$$f(x_1, x_2) \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} M_{x_1} \{ f(x_1, x_2) e^{-i\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1} \} e^{i\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1}. \quad (2)$$

Les coefficients de Fourier y sont des fonctions p. p. d'une variable x_2 . Les développements de Fourier de ces fonctions sont:⁶

$$M_{x_1} \{ f(x_1, x_2) e^{-i\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1} \} \sim \sum_{n_2=1}^{\infty} A_{n_1, n_2} e^{i\Lambda_{n_2}^{(2)} x_2}. \quad (3)$$

Il s'ensuit de là que le développement (1) s'obtient en remplaçant formellement dans la formule (2) le premier membre de la formule (3) par son développement en série.

D'après la supposition, la dérivée $\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1}$ est une fonction p. p., elle l'est aussi d'une variable x_1 . Par conséquent, nous pouvons différentier formellement la formule (2) [4, t. 45, p. 122 et 123]:

$$\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1} \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} i\Lambda_{n_1}^{(1)} M_{x_1} \{ f(x_1, x_2) e^{-i\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1} \} e^{i\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1}$$

ou

⁵ Bochner [1, page 394], Favard [8].

⁶ Bochner [1, p. 398 et 399], Favard [8].

$$\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1} \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} M_{x_1} \left\{ i\Lambda_{n_1}^{(1)} f(x_1, x_2) e^{-i\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1} \right\} e^{i\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1}. \quad (4)$$

Puisque on a

$$M_{x_1} \left\{ i\Lambda_{n_1}^{(1)} f(x_1, x_2) e^{-i\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1} \right\} \sim \sum_{n_2=1}^{\infty} i\Lambda_{n_1}^{(1)} A_{n_1, n_2} e^{i\Lambda_{n_2}^{(2)} x_2}, \quad (3')$$

nous parvenons à la série de Fourier de la dérivée $\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1}$ de la fonction p. p. à deux variables x_1 et x_2 , en remplaçant formellement dans la série (4) le premier membre de la formule (3') par son développement:

$$\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1} \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} i\Lambda_{n_1}^{(1)} A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)}. \quad (5)$$

Mais, ce résultat n'est que la dérivée formelle par rapport à x_1 de la formule (1), ce qui démontre le théorème.

§ 2.

Théorème. *Si la dérivée partielle d'une fonction p. p. $f(x_1, x_2)$ est uniformément continue, elle est aussi p. p.*

Démontrons, par exemple, ce fait pour la dérivée $\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1}$. Supposons la fonction $f(x_1, x_2)$ réelle.

Choisissons une suite de nombres réels $h_1, h_2, \dots, h_m, \dots$ qui tendent vers zéro. Considérons la suite des fonctions:

$$\varphi_m(x_1, x_2) = \frac{f(x_1 + h_m, x_2) - f(x_1, x_2)}{h_m} = f'_{x_1}(x_1 + \Theta_m h_m, x_2),$$

$$0 < \Theta_m < 1, \quad \Theta_m = \Theta_m(x_1, x_2),$$

où $\varphi_m(x_1, x_2)$ est p. p. comme différence des deux fonctions p. p.

La fonction $f'_{x_1}(x_1, x_2)$ étant uniformément continue, on peut trouver pour chaque ε donné un nombre δ tel que, lorsque $|x'_1 - x_1| \leq \delta$, $|x'_2 - x_2| \leq \delta$, on ait

$$|f'_{x_1}(x'_1, x'_2) - f'_{x_1}(x_1, x_2)| \leq \varepsilon.$$

Mais, les nombres h_m tendent vers zéro; on peut trouver un indice M , tel que pour $m \geq M$, on ait $|h_m| \leq \delta$ et aussi $|\Theta_m h_m| \leq \delta$. A partir de cet indice, on aura donc:

$$|\varphi_m(x_1, x_2) - f'_{x_1}(x_1, x_2)| \leq \varepsilon.$$

Les fonctions $\varphi_m(x_1, x_2)$ tendent donc uniformément vers $f'_{x_1}(x_1, x_2)$ et ces fonctions sont p. p. Il en est de même de $f'_{x_2}(x_1, x_2)$ [1, p. 391].

Lorsque la fonction $f(x_1, x_2)$ n'est pas réelle, le résultat précédent est valable pour sa partie réelle et sa partie imaginaire. Il s'ensuit que le théorème est juste même pour la fonction $f(x_1, x_2)$ complexe.

II Intégration.

§ 3.

Proposition inverse au théorème du § 1:

Si la dérivée partielle d'une fonction p. p. $f(x_1, x_2)$ est aussi p. p., le développement de Fourier de cette fonction s'obtient en intégrant formellement le développement de Fourier de sa dérivée.

1. Pour en obtenir la démonstration, remarquons que le développement de Fourier de la fonction $f(x_1, x_2)$

$$f(x_1, x_2) \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} B_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} \quad (6)$$

donne d'après le § 1 (si $\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1}$ est une fonction p. p.):

$$\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1} \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} i\Lambda_{n_1}^{(1)} B_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)}. \quad (7)$$

Posons $i\Lambda_{n_1}^{(1)} B_{n_1, n_2} = A_{n_1, n_2}$. On a $B_{n_1, n_2} = \frac{1}{i\Lambda_{n_1}^{(1)}} A_{n_1, n_2}$, si $\Lambda_{n_1}^{(1)} \neq 0$.

Dans le cas exceptionnel $\Lambda_{n_1}^{(1)} = 0$ (désignons cette valeur spéciale de l'indice n_1 par ν_1) il est impossible de déterminer, en partant des coefficients de la série (7), les quantités correspondantes de la série (6). Pour souligner cette impossibilité, désignons $B_{\nu_1, n_2} = C_{n_2}$.

Or, les séries (6) et (7) s'écrivent:

$$f(x_1, x_2) \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \frac{1}{i\Lambda_{n_1}^{(1)}} A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} + \sum_{n_2=1}^{\infty} C_{n_2} e^{i\Lambda_{n_2}^{(2)} x_2}, \quad (6')$$

$$\frac{\partial f(x_1, x_2)}{\partial x_1} \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)}. \quad (7')$$

(Les accents, placés après les symboles de sommation dans les formules précédentes, signifient qu'il faut omettre les termes dont l'indice n_1 prend la valeur ν_1 , c'est-à-dire les termes ayant $\Lambda_{n_1}^{(1)} = 0$.)

Donc, la série de Fourier (6') de la fonction $f(x_1, x_2)$ s'obtient en intégrant formellement la série de Fourier (7') de la dérivée partielle, ce qu'il fallait démontrer.

La démonstration dont nous venons de parler est faite pour la dérivée partielle par rapport à x_1 . Bien entendu, le même raisonnement est applicable pour la dérivée par rapport à x_2 .

Comme corollaire, il s'ensuit que la série de Fourier de la dérivée $f'_{x_1}(x_1, x_2)$ ne contient pas de termes non triviaux⁷ sans x_1 , tandis que la série de la dérivée $f'_{x_2}(x_1, x_2)$ n'en contient pas sans x_2 .

2. La deuxième démonstration du théorème ne fait pas usage du théorème du § 1 sur la dérivation formelle de la série de Fourier.

L'expression du coefficient de la série de Fourier⁸ peut être transformée, si $\Lambda_{n_1}^{(1)} \neq 0$, de la manière suivante:

$$\begin{aligned}
 B_{n_1, n_2} &= \lim_{\substack{T_1 \rightarrow \infty \\ T_2 \rightarrow \infty}} \frac{1}{T_1 T_2} \int_0^{T_1} \int_0^{T_2} f(x_1, x_2) e^{-i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} dx_1 dx_2 = \\
 &= \lim_{\substack{T_1 \rightarrow \infty \\ T_2 \rightarrow \infty}} \frac{1}{T_1 T_2} \int_0^{T_2} \left[\int_0^{T_1} f(x_1, x_2) e^{-i\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1} dx_1 \right] e^{-i\Lambda_{n_2}^{(2)} x_2} dx_2 = \\
 &= \lim_{\substack{T_1 \rightarrow \infty \\ T_2 \rightarrow \infty}} \frac{1}{T_1 T_2} \int_0^{T_2} \left[\frac{f(T_1, x_2) e^{-i\Lambda_{n_1}^{(1)} T_1} - f(0, x_2)}{-i\Lambda_{n_1}^{(1)}} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{i\Lambda_{n_1}^{(1)}} \int_0^{T_1} \frac{\partial f}{\partial x_1} e^{-i\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1} dx_1 \right] e^{-i\Lambda_{n_2}^{(2)} x_2} dx_2 = \\
 &= \lim_{\substack{T_1 \rightarrow \infty \\ T_2 \rightarrow \infty}} \left[\frac{1}{T_1 T_2} \int_0^{T_2} \frac{f(T_1, x_2) e^{-i\Lambda_{n_1}^{(1)} T_1} - f(0, x_2)}{-i\Lambda_{n_1}^{(1)}} e^{-i\Lambda_{n_2}^{(2)} x_2} dx_2 + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{T_1 T_2} \frac{1}{i\Lambda_{n_1}^{(1)}} \int_0^{T_1} \int_0^{T_2} \frac{\partial f}{\partial x_1} e^{-i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} dx_1 dx_2 \right].
 \end{aligned}$$

⁷ C'est-à-dire de termes dont les coefficients ne sont pas égaux à zéro.

⁸ Bochner [1, p. 398 et 399], Favard [8].

Puisque la fonction $f(x_1, x_2)$, étant p. p., est bornée [1, p. 390 et 391], c'est-à-dire $|f(x_1, x_2)| \leq M$, on a :

$$\begin{aligned} \lim_{\substack{T_1 \rightarrow \infty \\ T_2 \rightarrow \infty}} \left| \frac{1}{T_1 T_2} \int_0^{T_2} \frac{f(T_1, x_2) e^{-i\Lambda_{n_1}^{(1)} T_1} - f(0, x_2) e^{-i\Lambda_{n_2}^{(2)} x_2}}{-i\Lambda_{n_1}^{(1)}} dx_2 \right| &\leq \\ &\leq \lim_{\substack{T_1 \rightarrow \infty \\ T_2 \rightarrow \infty}} \frac{1}{T_1 T_2} \int_0^{T_2} \frac{2M}{\Lambda_{n_1}^{(1)}} dx_2 = \lim_{\substack{T_1 \rightarrow \infty \\ T_2 \rightarrow \infty}} \frac{1}{T_1 T_2} \frac{2M}{\Lambda_{n_1}^{(1)}} T_2 = \lim_{\substack{T_1 \rightarrow \infty \\ T_2 \rightarrow \infty}} \frac{2M}{T_1 \Lambda_{n_1}^{(1)}} = 0. \end{aligned}$$

De là,

$$\begin{aligned} B_{n_1, n_2} &= \frac{1}{i\Lambda_{n_1}^{(1)}} \lim_{\substack{T_1 \rightarrow \infty \\ T_2 \rightarrow \infty}} \frac{1}{T_1 T_2} \iint_0^{T_1 T_2} \frac{\partial f}{\partial x_1} e^{-i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} dx_1 dx_2 = \\ &= \frac{1}{i\Lambda_{n_1}^{(1)}} A_{n_1, n_2}, \end{aligned}$$

c'est-à-dire, dans les cas $\Lambda_{n_1}^{(1)} \neq 0$, les termes de la série de Fourier de la fonction $f(x_1, x_2)$ s'obtiennent par intégration des termes correspondants de la série de la dérivée partielle $f'_{x_1}(x_1, x_2)$.

Mais, la série de $f(x_1, x_2)$ peut avoir des termes non-triviaux même si $\Lambda_{n_1}^{(1)} = 0$, c'est-à-dire, les termes sans x_1 . Par contre, il n'existe pas de termes de cette espèce dans la série de $f'_{x_1}(x_1, x_2)$, ce que nous allons établir par ce qui suit.

Envisageons $f'_{x_1}(x_1, x_2)$ comme fonction p. p. de x_1 seulement. Son intégrale $f(x_1, x_2)$ est aussi p. p. de x_1 seul. Par conséquent, le développement de Fourier de $f'_{x_1}(x_1, x_2)$ en x_1 n'a pas de terme constant (par rapport à x_1) [4, t. 45, p. 122], c'est-à-dire n'a pas de terme non-trivial sans x_1 . En appliquant les considérations du § 1, on voit que le développement de $f'_{x_1}(x_1, x_2)$ par rapport aux deux variables x_1 et x_2 n'a pas de termes sans x_1 .

Donc, les formules (6') et (7') se confirment, et le théorème est démontré dans le cas de la dérivée partielle par rapport à x_1 de la fonction $f(x_1, x_2)$.

§ 4.

Théorème. *Si les dérivées partielles $\frac{\partial F}{\partial x_1}$ et $\frac{\partial F}{\partial x_2}$ de la fonction bornée $F(x_1, x_2)$ des deux variables réelles sont p. p., ladite fonction est également p. p.*

1. La démonstration de ce théorème, au moyen de la méthode de M. Favard, repose sur deux lemmes dont nous nous occuperons tout d'abord.

Lemme. Si $f^*(x_1, x_2)$ est la limite d'une suite uniformément convergente des fonctions *p. p.*

$$f(x_1 + h_m^{(1)}, x_2 + h_m^{(2)}) \sim \sum A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} h_m^{(1)} + \Lambda_{n_2}^{(2)} h_m^{(2)})} \cdot e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)}, \quad (8)$$

$$m = 1, 2, 3, \dots$$

la série de Fourier de ladite fonction $f^*(x_1, x_2)$, qui est également *p. p.* [1, p. 391], s'écrit :

$$f^*(x_1, x_2) \sim \sum A_{n_1, n_2} e^{iH_{n_1, n_2}^*} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)}, \quad (9)$$

où

$$H_{n_1, n_2}^* \equiv \lim_{m \rightarrow \infty} (\Lambda_{n_1}^{(1)} h_m^{(1)} + \Lambda_{n_2}^{(2)} h_m^{(2)}) \pmod{2\pi}.^9 \quad (10)$$

Remarque. Dans la série de Fourier de la fonction $f(x_1, x_2)$, on doit considérer seulement tous les termes non-triviaux.

La démonstration est la suivante. D'après la convergence uniforme de la suite (8), la série de Fourier de la fonction $f^*(x_1, x_2)$ possède les mêmes exposants de Fourier que les fonctions de la suite (8), tandis que les quantités

$$A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} h_m^{(1)} + \Lambda_{n_2}^{(2)} h_m^{(2)})}$$

tendent vers des limites finies pour toutes les valeurs de n_1 et n_2 , si $m \rightarrow \infty$ [1, p. 400].

Désignons leurs limites par $A_{n_1, n_2} e^{iH_{n_1, n_2}^*}$. De là, nous parvenons aux formules (9) et (10).

Lemme inverse. Si une suite (8) de fonctions *p. p.* satisfait à la relation (10), la suite (8) converge uniformément vers la fonction $f^*(x_1, x_2)$ dont le développement de Fourier est de la forme (9).

Pour le démontrer, il suffit d'établir que la suite (8) converge en moyenne. En effet, la suite mentionnée est majorisable [1, p. 392] et, par conséquent, sa convergence en moyenne entraîne sa convergence uniforme [1, p. 402 et 403]. En désignant sa fonction-limite par

⁹ $\lim_{m \rightarrow \infty} a_m \equiv a \pmod{2\pi}$ signifie $\lim_{m \rightarrow \infty} e^{ia_m} = e^{ia}$.

$f^*(x_1, x_2)$, on voit, en vertu du lemme précédent, qu'elle est p. p. et que son développement est de la forme (9), ce qui devait être démontré.

La convergence en moyenne de la suite (8) s'établit de la manière suivante.

En appliquant l'égalité de Parseval [1, p. 400] à la fonction $f(x_1 + h_{m_1}^{(1)}, x_2 + h_{m_1}^{(2)}) - f(x_1 + h_{m_2}^{(1)}, x_2 + h_{m_2}^{(2)})$, on a :

$$M\{|f(x_1 + h_{m_1}^{(1)}, x_2 + h_{m_1}^{(2)}) - f(x_1 + h_{m_2}^{(1)}, x_2 + h_{m_2}^{(2)})|^2\} = \\ = \sum |A_{n_1, n_2}|^2 |e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} h_{m_1}^{(1)} + \Lambda_{n_2}^{(2)} h_{m_1}^{(2)})} - e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} h_{m_2}^{(1)} + \Lambda_{n_2}^{(2)} h_{m_2}^{(2)})}|^2.$$

La même égalité, appliquée à la fonction $f(x_1, x_2)$, montre que la suite double $\sum |A_{n_1, n_2}|^2$ converge. Donc, on peut trouver, pour chaque ε donné aussi petit que l'on veut, un nombre N tel, qu'il soit

$$\sum_{n_1 + n_2 > N} |A_{n_1, n_2}|^2 \leq \varepsilon.$$

De plus, en considérant (10), on peut trouver au même ε un m tel, qu'il soit

$$\sum_{n_1 + n_2 \leq N} |A_{n_1, n_2}|^2 |e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} h_{m_1}^{(1)} + \Lambda_{n_2}^{(2)} h_{m_1}^{(2)})} - e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} h_{m_2}^{(1)} + \Lambda_{n_2}^{(2)} h_{m_2}^{(2)})}|^2 \leq \varepsilon$$

pour m_1 et $m_2 \geq m$.

Les deux dernières inégalités donnent :

$$M\{|f(x_1 + h_{m_1}^{(1)}, x_2 + h_{m_1}^{(2)}) - f(x_1 + h_{m_2}^{(1)}, x_2 + h_{m_2}^{(2)})|^2\} \leq 4\varepsilon + \varepsilon = 5\varepsilon,$$

si m_1 et $m_2 \geq m$. Puisque ε peut être choisi aussi petit que l'on veut, la suite (8) converge en moyenne, ce qui suffit pour établir notre proposition.

2. Pour démontrer le théorème de ce paragraphe, supposons $F(x_1, x_2)$ réelle; mais on verra dans la suite, qu'il s'applique aussi au cas où $F(x_1, x_2)$ est imaginaire.

Désignons par b et B les bornes inférieure et supérieure de la fonction $F(x_1, x_2)$:

$$b \leq F(x_1, x_2) \leq B.$$

Nous pouvons supposer $b < B$, car autrement nous aurions le cas trivial $F(x_1, x_2) = \text{const.}$

Ecrivons les séries de Fourier des dérivées partielles $\frac{\partial F}{\partial x_1} = f_1(x_1, x_2)$ et $\frac{\partial F}{\partial x_2} = f_2(x_1, x_2)$ suivantes :

$$f_1(x_1, x_2) \sim \sum a_{n_1, n_2} e^{i(\lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} \quad (11a)$$

$$f_2(x_1, x_2) \sim \sum b_{n_1, n_2} e^{i(\mu_{n_1}^{(1)} x_1 + \mu_{n_2}^{(2)} x_2)} \quad (11b)$$

Ici, et dans la suite, la sommation comprend seulement tous les termes non-triviaux.

La fonction $F(x_1, x_2)$ s'écrit sous forme d'intégrale curviligne, prise le long d'un contour ordinaire, dont la valeur ne dépend que des limites de l'intégration [6]:

$$F(x_1, x_2) = \int_{(0,0)}^{(x_1, x_2)} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2 + F(0, 0). \quad (12)$$

3. Première démonstration du théorème (application de la méthode de M. Favard).

3₁. En vertu de la normalité des fonctions p. p. [1, p. 392], il est possible d'extraire de chaque suite double

$$H_1^{(1)}, H_1^{(2)}; H_2^{(1)}, H_2^{(2)}; \dots; H_m^{(1)}, H_m^{(2)}; \dots \quad (13)$$

une suite partielle

$$h_1^{(1)}, h_1^{(2)}; h_2^{(1)}, h_2^{(2)}; \dots; h_m^{(1)}, h_m^{(2)}; \dots \quad (14)$$

telle, que les suites de fonctions

$$f_1(x_1 + h_m^{(1)}, x_2 + h_m^{(2)}), f_2(x_1 + h_m^{(1)}, x_2 + h_m^{(2)}), m = 1, 2, 3, \dots \quad (15)$$

convergent uniformément.

En effet, la normalité de la fonction p. p. $f_1(x_1, x_2)$ permet d'extraire de la suite (13) une suite partielle

$$H_{\mu_1}^{(1)}, H_{\mu_1}^{(2)}; H_{\mu_2}^{(1)}, H_{\mu_2}^{(2)}; \dots; H_{\mu_m}^{(1)}, H_{\mu_m}^{(2)}; \dots$$

telle, que la suite de fonctions $f_1(x_1 + H_{\mu_m}^{(1)}, x_2 + H_{\mu_m}^{(2)})$, $m = 1, 2, 3, \dots$ soit uniformément convergente. De ladite suite double des nombres, il est possible d'en extraire une nouvelle suite partielle que nous avons indiquée plus haut (14), ayant la propriété de rendre la suite de fonctions $f_2(x_1 + h_m^{(1)}, x_2 + h_m^{(2)})$, $m = 1, 2, 3, \dots$ uniformément conver-

gente. De même, la suite $f_1(x_1 + h_m^{(1)}, x_2 + h_m^{(2)})$, $m = 1, 2, 3 \dots$, étant partielle d'une suite convergente, tend uniformément vers une fonction-limite.

Désignons les fonctions-limites des suites (15) par $f_1^*(x_1, x_2)$ et $f_2^*(x_1, x_2)$.

En vertu des formules (11a) et (11b), le lemme de ce paragraphe donne:

$$\left. \begin{aligned} f_1^*(x_1, x_2) &\sim \sum a_{n_1, n_2} e^{iH_{n_1, n_2}^{(a)}} e^{i(\lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} \\ f_2^*(x_1, x_2) &\sim \sum b_{n_1, n_2} e^{iH_{n_1, n_2}^{(b)}} e^{i(\mu_{n_1}^{(1)} x_1 + \mu_{n_2}^{(2)} x_2)} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

où

$$\left. \begin{aligned} \lim_{m \rightarrow \infty} (\lambda_{n_1}^{(1)} h_m^{(1)} + \lambda_{n_2}^{(2)} h_m^{(2)}) &\equiv H_{n_1, n_2}^{(a)} \\ \lim_{m \rightarrow \infty} (\mu_{n_1}^{(1)} h_m^{(1)} + \mu_{n_2}^{(2)} h_m^{(2)}) &\equiv H_{n_1, n_2}^{(b)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{mod. } 2\pi) \quad (17)$$

3₂. L'expression

$$f_1(x_1 + h_m^{(1)}, x_2 + h_m^{(2)}) dx_1 + f_2(x_1 + h_m^{(1)}, x_2 + h_m^{(2)}) dx_2$$

est une différentielle totale. Ceci peut être vérifié en prenant les dérivées partielles de la fonction $F(x_1 + h_m^{(1)}, x_2 + h_m^{(2)})$ par rapport à x_1 et à x_2 . Donc l'intégrale curviligne

$$\int f_1(x_1 + h_m^{(1)}, x_2 + h_m^{(2)}) dx_1 + f_2(x_1 + h_m^{(1)}, x_2 + h_m^{(2)}) dx_2,$$

prise le long d'un contour fermé ordinaire quelconque, est nulle.¹⁰

Il en est de même de l'intégrale

$$\int f_1^*(x_1, x_2) dx_1 + f_2^*(x_1, x_2) dx_2,$$

parce que les suites (15) convergent uniformément vers $f_1^*(x_1, x_2)$ et $f_2^*(x_1, x_2)$. Par conséquent, l'expression

$$f_1^*(x_1, x_2) dx_1 + f_2^*(x_1, x_2) dx_2$$

est une différentielle totale.¹⁰

¹⁰ Courant [6]. Le théorème cité conserve sa valeur également sans les suppositions sur la continuité de a_y et b_x . Comme domaine B , nous avons dans ce cas tout le plan $-\infty < x_1 < +\infty$, $-\infty < x_2 < +\infty$.

Pour cette raison, le système

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x_1} &= f_1^*(x_1, x_2) \\ \frac{\partial u}{\partial x_2} &= f_2^*(x_1, x_2) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

admet des solutions. Sa solution générale se présente sous forme d'intégrale, prise le long d'un contour ordinaire, dont la valeur dépend seulement des limites de l'intégration :

$$u = \int_{(0,0)}^{(x_1, x_2)} f_1^*(x_1, x_2) dx_1 + f_2^*(x_1, x_2) dx_2 + C. \quad (19)$$

3^o. Les nombres $F(k_m^{(1)}, k_m^{(2)})$, étant bornés, ont au moins une limite; extrayons de la suite (14) une autre suite

$$k_1^{(1)}, k_1^{(2)}; k_2^{(1)}, k_2^{(2)}; \dots; k_m^{(1)}, k_m^{(2)}; \dots \quad (20)$$

telle, que les nombres $F(k_m^{(1)}, k_m^{(2)})$, $m = 1, 2, 3, \dots$ aient une limite F^* . Les suites de fonctions

$$f_1(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}), f_2(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}), m = 1, 2, 3, \dots$$

convergent uniformément vers $f_1^*(x_1, x_2)$ et $f_2^*(x_1, x_2)$.

Donc, la solution générale du système (18) prend la forme :

$$\begin{aligned} u &= \int_{(0,0)}^{(x_1, x_2)} \lim_{m \rightarrow \infty} f_1(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}) dx_1 + \lim_{m \rightarrow \infty} f_2(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}) dx_2 + C \\ &= \lim_{m \rightarrow \infty} \int_{(0,0)}^{(x_1, x_2)} f_1(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}) dx_1 + f_2(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}) dx_2 + C \\ &= \lim_{m \rightarrow \infty} [F(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}) - F(k_m^{(1)}, k_m^{(2)})] + C \\ &= \lim_{m \rightarrow \infty} F(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}) - F^* + C. \end{aligned}$$

En choisissant $C = F^*$, nous avons la solution $F^*(x_1, x_2)$, qui, pour $x_1 = 0$ et $x_2 = 0$, a la valeur $F^* = F^*(0, 0)$:

$$F^*(x_1, x_2) = \lim_{m \rightarrow \infty} F(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}). \quad (21)$$

Puisque les bornes des fonctions $F(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)})$ sont b et B ,

les bornes b' et B' de la solution spéciale $F^*(x_1, x_2)$ du système (18) satisfont aux inégalités

$$b \leq b', \quad B' \leq B. \tag{22}$$

3₄. Mais, on peut choisir pour point de départ la fonction $F^*(x_1, x_2)$.

Les suites

$$f_1^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}), f_2^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}), \quad m = 1, 2, 3, \dots \tag{15'}$$

convergent uniformément vers $f_1(x_1, x_2)$ et $f_2(x_1, x_2)$. En effet, les formules (16) donnent:

$$\left. \begin{aligned} & f_1^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}) \sim \\ & \sim \sum a_{n_1, n_2} e^{iH_{n_1, n_2}^{(a)}} e^{-i(\lambda_{n_1}^{(1)} k_m^{(1)} + \lambda_{n_2}^{(2)} k_m^{(2)})} e^{i(\lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} \\ & f_2^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}) \sim \\ & \sim \sum b_{n_1, n_2} e^{iH_{n_1, n_2}^{(b)}} e^{-i(\mu_{n_1}^{(1)} k_m^{(1)} + \mu_{n_2}^{(2)} k_m^{(2)})} e^{i(\mu_{n_1}^{(1)} x_1 + \mu_{n_2}^{(2)} x_2)}, \end{aligned} \right\}$$

et de là, en employant le lemme inverse de ce paragraphe, il s'ensuit:

$$\left. \begin{aligned} & \lim_{m \rightarrow \infty} f_1^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}) \sim \\ & \sim \sum a_{n_1, n_2} e^{iH_{n_1, n_2}^{(a)}} e^{-iH_{n_1, n_2}^{(a)}} e^{i(\lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} \\ & \lim_{m \rightarrow \infty} f_2^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}) \sim \\ & \sim \sum b_{n_1, n_2} e^{iH_{n_1, n_2}^{(b)}} e^{-iH_{n_1, n_2}^{(b)}} e^{i(\mu_{n_1}^{(1)} x_1 + \mu_{n_2}^{(2)} x_2)}. \end{aligned} \right\}$$

En réduisant les exposants, on a, d'après les formules (11a) et (11b) et en tenant compte du théorème d'unicité [1, p. 402]:

$$\left. \begin{aligned} & \lim_{m \rightarrow \infty} f_1^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}) = f_1(x_1, x_2) \\ & \lim_{m \rightarrow \infty} f_2^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}) = f_2(x_1, x_2) \end{aligned} \right\}$$

Extrayons de la suite $-k_m^{(1)}, -k_m^{(2)}, m = 1, 2, 3, \dots$ une suite partielle $-\kappa_m^{(1)}, -\kappa_m^{(2)}, m = 1, 2, 3, \dots$ telle, que les nombres $F^*(-\kappa_m^{(1)}, -\kappa_m^{(2)}), m = 1, 2, 3, \dots$ aient une limite F_1 . Il s'ensuit que le système

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial u}{\partial x_1} = f_1(x_1, x_2) \\ & \frac{\partial u}{\partial x_2} = f_2(x_1, x_2) \end{aligned} \right\} \tag{18'}$$

admet une solution spéciale $u = F_1(x_1, x_2)$, qui, pour $x_1 = 0$ et $x_2 = 0$, prend la valeur $F_1 = F_1(0, 0)$:

$$F_1(x_1, x_2) = \lim_{m \rightarrow \infty} F^*(x_1 - \alpha_m^{(1)}, x_2 - \alpha_m^{(2)}). \quad (21')$$

Les bornes b'' et B'' de la fonction $F_1(x_1, x_2)$ satisfont aux inégalités

$$b' \leq b'', \quad B'' \leq B'. \quad (22')$$

3₅. Si nous comparons (22) et (22'), nous aurons: $b \leq b''$, $B'' \leq B$.

Mais, le système (18') admet une seule solution dont les bornes sont b et B : $u = F(x_1, x_2)$. Toutes les autres solutions étant de la forme $F(x_1, x_2) + C$, ont ou la borne supérieure plus grande que B ou la borne inférieure plus petite que b . De là, on a:

$$b = b'', \quad B = B'' \quad (23)$$

et $F_1(x_1, x_2) = F(x_1, x_2)$.

Les relations (22), (22') et (23) donnent:

$$b = b', \quad B = B', \quad (24)$$

c'est-à-dire le système (18) admet une solution $u = F^*(x_1, x_2)$ qui a les mêmes bornes b et B , que $F(x_1, x_2)$. C'est la solution unique, de cette espèce, du dernier système, parce que, même dans ce cas, toutes les autres solutions sont de la forme $F^*(x_1, x_2) + C$.

Cette solution est définie par la valeur $F^* = \lim_{m \rightarrow \infty} F(k_m^{(1)}, k_m^{(2)})$ qu'elle prend pour $x_1 = 0$ et $x_2 = 0$, et ceci nous montre que l'extraction des nombres $k_m^{(1)}$, $k_m^{(2)}$ dans la suite $h_m^{(1)}$, $h_m^{(2)}$, $m = 1, 2, 3, \dots$ est inutile, car, si les nombres $F(h_m^{(1)}, h_m^{(2)})$ avaient plus d'une limite, le raisonnement précédent s'appliquerait pour chacune d'elles et l'on en déduirait plusieurs solutions du système (18) ayant les bornes b et B , ce qui est impossible.

3₆. Il reste à démontrer que la convergence de $F(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)})$ vers $F^*(x_1, x_2)$ est uniforme dans tout le domaine $-\infty < x_1 < +\infty$, $-\infty < x_2 < +\infty$. De là, on parvient à la normalité de $F(x_1, x_2)$ [1, p. 392]. En effet, la suite (13) a été choisie arbitrairement. En extrayant de celle-ci une suite partielle (20), la suite de fonctions $F(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)})$, $m = 1, 2, 3, \dots$ convergerait uniformément, ce qui démontrerait la normalité de la fonction $F(x_1, x_2)$.

De plus, en observant que toute fonction normale est p. p. [1, p. 392], nous en démontrerions la presque-périodicité de la fonction $F(x_1, x_2)$.

Raisonnons par l'absurde, en supposant que la convergence uniforme de la suite

$$F(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}), \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad (25)$$

ne soit pas réalisée. Il en résulterait qu'on pourrait déterminer:

- a) un nombre positif α ,
- b) deux suites infinies d'indices

$$M_1, M_2, \dots, M_m, \dots, \\ N_1, N_2, \dots, N_m, \dots,$$

- c) une suite double de nombres

$$x_{M_1}^{(1)}, x_{M_1}^{(2)}; x_{M_2}^{(1)}, x_{M_2}^{(2)}; \dots; x_{M_m}^{(1)}, x_{M_m}^{(2)}; \dots,$$

tels que

$$\left| F(x_{M_m}^{(1)} + k_{M_m}^{(1)}, x_{M_m}^{(2)} + k_{M_m}^{(2)}) - F(x_{N_m}^{(1)} + k_{N_m}^{(1)}, x_{N_m}^{(2)} + k_{N_m}^{(2)}) \right| \geq \alpha. \quad (26)$$

Des deux suites d'indices nous pouvons extraire deux autres suites μ_m et ν_m de telle sorte que

$$\text{et } \left. \begin{array}{l} \text{a) } f_1(x_1 + x_{\mu_m}^{(1)} + k_{\mu_m}^{(1)}, x_2 + x_{\mu_m}^{(2)} + k_{\mu_m}^{(2)}) \\ f_2(x_1 + x_{\mu_m}^{(1)} + k_{\mu_m}^{(1)}, x_2 + x_{\mu_m}^{(2)} + k_{\mu_m}^{(2)}) \end{array} \right\} m = 1, 2, 3, \dots \quad (27)$$

convergent uniformément vers ${}^{(1)}f_1^*(x_1, x_2)$ et ${}^{(1)}f_2^*(x_1, x_2)$;

$$\text{et } \left. \begin{array}{l} \text{b) } f_1(x_1 + x_{\nu_m}^{(1)} + k_{\nu_m}^{(1)}, x_2 + x_{\nu_m}^{(2)} + k_{\nu_m}^{(2)}) \\ f_2(x_1 + x_{\nu_m}^{(1)} + k_{\nu_m}^{(1)}, x_2 + x_{\nu_m}^{(2)} + k_{\nu_m}^{(2)}) \end{array} \right\} m = 1, 2, 3, \dots \quad (28)$$

convergent uniformément vers ${}^{(2)}f_1^*(x_1, x_2)$ et ${}^{(2)}f_2^*(x_1, x_2)$;

$$\text{et } \left. \begin{array}{l} \text{c) } F(x_{\mu_m}^{(1)} + k_{\mu_m}^{(1)}, x_{\mu_m}^{(2)} + k_{\mu_m}^{(2)}) \\ F(x_{\nu_m}^{(1)} + k_{\nu_m}^{(1)}, x_{\nu_m}^{(2)} + k_{\nu_m}^{(2)}) \end{array} \right\} m = 1, 2, 3, \dots \quad (29)$$

convergent vers ${}^{(1)}F^*$ et ${}^{(2)}F^*$.

En effet, grâce à la normalité des fonctions p. p., il est possible d'extraire de la suite d'indices M_m , $m = 1, 2, 3, \dots$ une suite partielle M_m , $m = m_1, m_2, m_3, \dots$ telle, que les suites de fonctions

$$\left. \begin{array}{l} f_1(x_1 + x_{M_m}^{(1)} + k_{M_m}^{(1)}, x_2 + x_{M_m}^{(2)} + k_{M_m}^{(2)}) \\ f_2(x_1 + x_{M_m}^{(1)} + k_{M_m}^{(1)}, x_2 + x_{M_m}^{(2)} + k_{M_m}^{(2)}) \end{array} \right\} m = m_1, m_2, m_3, \dots$$

convergent uniformément. Pour la même raison, il est possible d'extraire de la dernière suite partielle une nouvelle suite partielle M_m , $m = m'_1, m'_2, m'_3, \dots$ telle, que les fonctions

$$\left. \begin{aligned} f_1(x_1 + x_{M_m}^{(1)} + k_{N_m}^{(1)}, x_2 + x_{M_m}^{(2)} + k_{N_m}^{(2)}) \\ f_2(x_1 + x_{M_m}^{(1)} + k_{N_m}^{(1)}, x_2 + x_{M_m}^{(2)} + k_{N_m}^{(2)}) \end{aligned} \right\} m = m'_1, m'_2, m'_3, \dots$$

convergent uniformément. Si nous désignons les suites d'indices $M_{m'_1}, M_{m'_2}, M_{m'_3}, \dots$ et $N_{m'_1}, N_{m'_2}, N_{m'_3}, \dots$ par $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ et $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$, les formules (27) et (28) se confirment. D'après 3_3 et 3_5 , les suites (29) convergent aussi (les limites sont désignées par $(1)F^*$ et $(2)F^*$).

En vertu de 3_5 , pour $x_1 = 0$ et $x_2 = 0$ les solutions des systèmes

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x_1} = (1)f_1^*(x_1, x_2) \\ \frac{\partial u}{\partial x_2} = (1)f_2^*(x_1, x_2) \end{aligned} \right\} \text{ et } \left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x_1} = (2)f_1^*(x_1, x_2) \\ \frac{\partial u}{\partial x_2} = (2)f_2^*(x_1, x_2) \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

prennent les valeurs $(1)F^*$ et $(2)F^*$, si ces solutions ont les bornes b et B .

Mais, les fonctions $(1)f_1^*(x_1, x_2)$ et $(2)f_1^*(x_1, x_2)$ sont identiques. En effet, puisque la suite $f_1(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)})$ est uniformément convergente, pour chaque ε ($\varepsilon > 0$), choisi aussi petit que l'on veut, nous aurons:

$$\left| f_1(x_1 + k_{\mu_m}^{(1)}, x_2 + k_{\nu_m}^{(2)}) - f_1(x_1 + k_{\nu_m}^{(1)}, x_2 + k_{\mu_m}^{(2)}) \right| \leq \varepsilon,$$

à partir de m suffisamment grand. De là:

$$\left| f_1(x_1 + x_{\mu_m}^{(1)} + k_{\mu_m}^{(1)}, x_2 + x_{\nu_m}^{(2)} + k_{\mu_m}^{(2)}) - f_1(x_1 + x_{\nu_m}^{(1)} + k_{\nu_m}^{(1)}, x_2 + x_{\mu_m}^{(2)} + k_{\nu_m}^{(2)}) \right| \leq \varepsilon$$

pour les mêmes m . De plus, en tenant compte des relations qui existent à partir de m suffisamment grand:

$$\left| f_1(x_1 + x_{\mu_m}^{(1)} + k_{\mu_m}^{(1)}, x_2 + x_{\nu_m}^{(2)} + k_{\mu_m}^{(2)}) - (1)f_1^*(x_1, x_2) \right| \leq \varepsilon,$$

$$\left| f_1(x_1 + x_{\nu_m}^{(1)} + k_{\nu_m}^{(1)}, x_2 + x_{\mu_m}^{(2)} + k_{\nu_m}^{(2)}) - (2)f_1^*(x_1, x_2) \right| \leq \varepsilon,$$

on a

$$\left| (1)f_1^*(x_1, x_2) - (2)f_1^*(x_1, x_2) \right| \leq 3\varepsilon,$$

d'où l'on tire

$${}^{(1)}f_1^*(x_1, x_2) = {}^{(2)}f_1^*(x_1, x_2).$$

D'une manière analogue, on arrive à :

$${}^{(1)}f_2^*(x_1, x_2) = {}^{(2)}f_2^*(x_1, x_2).$$

Il en découle que les deux systèmes (30) se montrent identiques. Par conséquent ${}^{(1)}F^* = {}^{(2)}F^*$. Mais ceci est en contradiction avec l'inégalité (26).

La suite (25) est donc uniformément convergente.

4. Seconde démonstration (méthode de M. Bohl)¹¹.

4₁. Soit ε un nombre positif quelconque plus petit que $B - b$.

Choisissons arbitrairement deux points $(x_1^{(1)}, x_2^{(1)})$ et $(x_1^{(2)}, x_2^{(2)})$ satisfaisant aux inégalités :

$$F(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}) < b + \frac{\varepsilon}{6}, \quad F(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}) > B - \frac{\varepsilon}{6}. \quad (31)$$

Désignons le plus grand des nombres $|x_1^{(1)} - x_1^{(2)}|$ et $|x_2^{(1)} - x_2^{(2)}|$ par d .

Puisque $f_1(x_1, x_2)$ et $f_2(x_1, x_2)$ sont des fonctions p. p., on peut trouver, pour chaque $\varepsilon_1 > 0$, une longueur $L(\varepsilon_1)$ telle, que tout carré de côté $L(\varepsilon_1)$, et à côtés parallèles aux axes, contienne au moins l'extrémité d'un vecteur presque-période (τ_1, τ_2) relativement à ε_1 , commun à deux fonctions $f_1(x_1, x_2)$ et $f_2(x_1, x_2)$ [8].

4₂. Choisissons ε_1 égal à $\frac{\varepsilon}{12d}$ et posons $l_0 = L\left(\frac{\varepsilon}{12d}\right)$.

Soit à montrer qu'il est possible de trouver, dans chaque carré dont les côtés sont de longueur $L_0 = l_0 + 2d$ et les sommets sont

$$(\alpha_1, \alpha_2), (\alpha_1 + L_0, \alpha_2), (\alpha_1, \alpha_2 + L_0), (\alpha_1 + L_0, \alpha_2 + L_0), \quad (32)$$

α_1 et α_2 étant arbitraires, deux points $(z_1^{(1)}, z_2^{(1)})$ et $(z_1^{(2)}, z_2^{(2)})$, satisfaisant aux inégalités

$$F(z_1^{(1)}, z_2^{(1)}) < b + \frac{\varepsilon}{2}, \quad F(z_1^{(2)}, z_2^{(2)}) > B - \frac{\varepsilon}{2}. \quad (33)$$

Raisonnons comme suit.

D'après la définition de la quantité l_0 , on peut trouver un vecteur presque-période (τ_1, τ_2) relativement à $\frac{\varepsilon}{12d}$, commun aux fonc-

¹¹ Cette démonstration est développée suivant les indications que M. Bohr m'a bien aimablement fournies.

tions $f_1(x_1, x_2)$ et $f_2(x_1, x_2)$, tel que le point $(x_1^{(1)} + \tau_1, x_2^{(1)} + \tau_2) = (z_1^{(1)}, z_2^{(1)})$ se trouve dans le carré formé par les droites :

$$x_1 = \alpha_1 + d, \quad x_1 = \alpha_1 + l_0 + d, \quad x_2 = \alpha_2 + d \quad \text{et} \quad x_2 = \alpha_2 + l_0 + d.$$

Il s'ensuit que les deux points

$$(x_1^{(1)} + \tau_1, x_2^{(1)} + \tau_2) = (z_1^{(1)}, z_2^{(1)}) \quad \text{et} \quad (x_1^{(2)} + \tau_1, x_2^{(2)} + \tau_2) = (z_1^{(2)}, z_2^{(2)})$$

se trouvent dans le susdit carré (32) entre les droites :

$$x_1 = \alpha_1, \quad x_1 = \alpha_1 + L_0, \quad x_2 = \alpha_2 \quad \text{et} \quad x_2 = \alpha_2 + L_0.$$

En utilisant l'expression de la fonction $F(x_1, x_2)$ sous forme de l'intégrale curviligne (12), on parvient à la relation :

$$\begin{aligned} F(z_1^{(2)}, z_2^{(2)}) - F(z_1^{(1)}, z_2^{(1)}) &= \int_{(z_1^{(1)}, z_2^{(1)})}^{(z_1^{(2)}, z_2^{(2)})} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2 = \\ &= F(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}) - F(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}) + \\ &+ \int_{(z_1^{(2)}, z_2^{(2)})}^{(x_1^{(2)}, x_2^{(2)})} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2 - \int_{(z_1^{(1)}, z_2^{(1)})}^{(x_1^{(1)}, x_2^{(1)})} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2 = \\ &= F(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}) - F(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}) + \\ &+ \int_{(x_1^{(2)}, x_2^{(2)})}^{(x_1^{(1)}, x_2^{(1)})} [f_1(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - f_1(x_1, x_2)] dx_1 + [f_2(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - \\ &- f_2(x_1, x_2)] dx_2. \end{aligned}$$

Cette dernière intégrale étant désignée par J , on a l'inégalité :

$$F(z_1^{(2)}, z_2^{(2)}) - F(z_1^{(1)}, z_2^{(1)}) \geq F(x_1^{(2)}, x_2^{(2)}) - F(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}) - |J|. \quad (34)$$

Pour apprécier la quantité $|J|$, nous prenons comme chemin d'intégration les deux droites $x_2 = x_2^{(1)}$ et $x_1 = x_1^{(2)}$. Par ce procédé on trouve :

$$|J| \leq \left| \int_{x_1^{(1)}}^{x_1^{(2)}} [f_1(x_1 + \tau_1, x_2^{(1)} + \tau_2) - f_1(x_1, x_2^{(1)})] dx_1 \right| + \left| \int_{x_2^{(1)}}^{x_2^{(2)}} [f_2(x_1^{(2)}, x_2) - f_2(x_1^{(1)}, x_2)] dx_2 \right|$$

$$+ \left| \int_{x_2^{(1)}}^{x_2^{(2)}} [f_2(x_1^{(2)} + \tau_1, x_2 + \tau_2) - f_2(x_1^{(2)}, x_2)] dx_2 \right| \leq \\ \leq \frac{\varepsilon}{12d} \cdot d + \frac{\varepsilon}{12d} \cdot d = \frac{\varepsilon}{6}.$$

Si l'on substitue ce résultat et les formules (31) dans l'inégalité (34), on a:

$$F(z_1^{(2)}, z_2^{(2)}) - F(z_1^{(1)}, z_2^{(1)}) > B - \frac{\varepsilon}{6} - \left(b + \frac{\varepsilon}{6}\right) - \frac{\varepsilon}{6} = B - b - \frac{\varepsilon}{2}. \quad (35)$$

En se rappelant le sens des quantités B et b , il découle que pour l'existence de l'inégalité (35), les relations (33) sont nécessaires.

Il s'ensuit que les inégalités (33) sont vraies en effet.

4₃. Choisissons maintenant ε_1 égal à $\frac{\varepsilon}{4L_0}$.

Je dis que tout vecteur presque-période (τ_1, τ_2) relativement à $\frac{\varepsilon}{4L_0}$, commun aux fonctions $f_1(x_1, x_2)$ et $f_2(x_1, x_2)$, est un vecteur presque-période de la fonction $F(x_1, x_2)$, relatif à ε . Autrement dit, le vecteur (τ_1, τ_2) , dont nous venons de parler, satisfait à l'inégalité

$$|F(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - F(x_1, x_2)| \leq \varepsilon \quad (36)$$

pour toutes les valeurs de x_1 et x_2 . Puisque tout carré de côté $L\left(\frac{\varepsilon}{4L_0}\right)$ et à côtés parallèles aux axes contient au moins l'extrémité d'un tel vecteur, la fonction $F(x_1, x_2)$ se trouve être p. p.

Justifions l'assertion ci-dessus, en démontrant à part les inégalités „unilatérales“:

$$F(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - F(x_1, x_2) \geq -\varepsilon \quad (36-a)$$

et

$$F(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - F(x_1, x_2) \leq \varepsilon. \quad (36-b)$$

a) Pour constater (36-a), faisons correspondre à un point quelconque (x_1, x_2) , un point $(z_1^{(1)}, z_2^{(1)})$ situé dans le carré, dont les sommets sont:

$$(x_1, x_2), (x_1 + L_0, x_2), (x_1, x_2 + L_0) \text{ et } (x_1 + L_0, x_2 + L_0),$$

et qui satisfait à la condition $F(z_1^{(1)}, z_2^{(1)}) < b + \frac{\varepsilon}{2}$.

En agissant comme dans 4₂, on trouve:

$$F(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - F(x_1, x_2) = F(z_1^{(1)} + \tau_1, z_2^{(1)} + \tau_2) - F(z_1^{(1)}, z_2^{(1)}) + \\ + \int_{(x_1, x_2)}^{(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2)} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2 - \int_{(z_1^{(1)}, z_2^{(1)})}^{(z_1^{(1)} + \tau_1, z_2^{(1)} + \tau_2)} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2.$$

Soit J la différence de ces deux dernières intégrales. En ajoutant à chacune d'elles

$$\int_{(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2)}^{(z_1^{(1)}, z_2^{(1)})} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2,$$

on a:

$$J = \int_{(x_1, x_2)}^{(z_1^{(1)}, z_2^{(1)})} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2 - \int_{(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2)}^{(z_1^{(1)} + \tau_1, z_2^{(1)} + \tau_2)} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2 = \\ = - \int_{(x_1, x_2)}^{(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2)} [f_1(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - f_1(x_1, x_2)] dx_1 + [f_2(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - f_2(x_1, x_2)] dx_2.$$

L'appréciation de J se fait d'une manière analogue au cas de l'intégrale semblable de 4₂:

$$|J| < \frac{\varepsilon}{4L_0} \cdot L_0 + \frac{\varepsilon}{4L_0} \cdot L_0 = \frac{\varepsilon}{2}.$$

En vertu de ce résultat et de la première inégalité (33), la relation (36-a) se confirme:

$$F(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - F(x_1, x_2) = \\ = F(z_1^{(1)} + \tau_1, z_2^{(1)} + \tau_2) - F(z_1^{(1)}, z_2^{(1)}) + J > \\ > b - (b + \frac{\varepsilon}{2}) - |J| > -\frac{\varepsilon}{2} - \frac{\varepsilon}{2} = -\varepsilon.$$

b) Pour démontrer l'inégalité (36-b), choisissons dans le carré qui a les sommets

$$(x_1, x_2), (x_1 + L_0, x_2), (x_1, x_2 + L_0) \text{ et } (x_1 + L_0, x_2 + L_0),$$

un point $(z_1^{(2)}, z_2^{(2)})$, satisfaisant à la condition $F(z_1^{(2)}, z_2^{(2)}) > B - \frac{\varepsilon}{2}$.

Cela posé, on arrive, comme dans le cas a):

$$F(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - F(x_1, x_2) = F(z_1^{(2)} + \tau_1, z_2^{(2)} + \tau_2) - F(z_1^{(2)}, z_2^{(2)}) + \\ + \int_{(x_1, x_2)}^{(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2)} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2 - \int_{(z_1^{(2)}, z_2^{(2)})}^{(z_1^{(2)} + \tau_1, z_2^{(2)} + \tau_2)} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2 =$$

$$= F(z_1^{(2)} + \tau_1, z_2^{(2)} + \tau_2) - F(z_1^{(2)}, z_2^{(2)}) + \\ + \int_{(x_1, x_2)}^{(z_1^{(2)}, z_2^{(2)})} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2 - \int_{(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2)}^{(z_1^{(2)} + \tau_1, z_2^{(2)} + \tau_2)} f_1(x_1, x_2) dx_1 + f_2(x_1, x_2) dx_2 <$$

$$< B - \left(B - \frac{\varepsilon}{2} \right) +$$

$$+ \left| \int_{(x_1, x_2)}^{(z_1^{(2)}, z_2^{(2)})} [f_1(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - f_1(x_1, x_2)] dx_1 + [f_2(x_1 + \tau_1, x_2 + \tau_2) - f_2(x_1, x_2)] dx_2 \right| <$$

$$< \frac{\varepsilon}{2} + 2 \frac{\varepsilon}{4 L_0} L_0 = \varepsilon.$$

Notre théorème est donc démontré.

5. La démonstration est faite de deux manières différentes pour une fonction réelle $F(x_1, x_2)$. Mais, ce théorème conserve aussi sa valeur dans le cas, où la fonction $F(x_1, x_2)$ est complexe.

En effet, partageons la fonction $F(x_1, x_2)$ en sa partie réelle $F_1(x_1, x_2)$ et sa partie imaginaire $F_2(x_1, x_2)$:

$$F(x_1, x_2) = F_1(x_1, x_2) + i F_2(x_1, x_2).$$

La fonction $F(x_1, x_2)$ étant bornée, ses parties $F_1(x_1, x_2)$ et $F_2(x_1, x_2)$ doivent l'être aussi. Puisque, en outre,

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = \frac{\partial F_1}{\partial x_1} + i \frac{\partial F_2}{\partial x_1} \quad \text{et} \quad \frac{\partial F}{\partial x_2} = \frac{\partial F_1}{\partial x_2} + i \frac{\partial F_2}{\partial x_2},$$

les premières dérivées partielles des fonctions $F_1(x_1, x_2)$ et $F_2(x_1, x_2)$ sont p.p., s'il en est de même pour les dérivées de la fonction

$F(x_1, x_2)$. D'après le théorème démontré tout à l'heure, les fonctions $F_1(x_1, x_2)$ et $F_2(x_1, x_2)$ se montrent p. p. Par conséquent, $F(x_1, x_2)$ est également p. p., et le théorème est démontré dans son cas général.

6. Corollaire. Maintenant, nous allons trouver les relations entre les exposants et les coefficients des séries de Fourier de $\frac{\partial F}{\partial x_1}$ et $\frac{\partial F}{\partial x_2}$.

Posons

$$F(x_1, x_2) \sim \sum A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)}. \quad (37)$$

La dérivation formelle (§ 1) de cette série donne:

$$\left. \begin{aligned} f_1(x_1, x_2) &= \frac{\partial F}{\partial x_1} \sim \sum i \Lambda_{n_1}^{(1)} A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} \\ f_2(x_1, x_2) &= \frac{\partial F}{\partial x_2} \sim \sum i \Lambda_{n_2}^{(2)} A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)} \end{aligned} \right\} \quad (11')$$

En comparant ce résultat avec les formules (11-a) et (11-b), on a (après avoir accordé les indices des exposants de Fourier):

$$\left. \begin{aligned} \Lambda_{n_1}^{(1)} &= \lambda_{n_1}^{(1)}, \quad \Lambda_{n_2}^{(2)} = \lambda_{n_2}^{(2)} \quad \text{et} \quad i \Lambda_{n_1}^{(1)} A_{n_1, n_2} = a_{n_1, n_2}, \quad \text{si} \quad \Lambda_{n_1}^{(1)} \neq 0; \\ \Lambda_{n_1}^{(1)} &= \mu_{n_1}^{(1)}, \quad \Lambda_{n_2}^{(2)} = \mu_{n_2}^{(2)} \quad \text{et} \quad i \Lambda_{n_2}^{(2)} A_{n_1, n_2} = b_{n_1, n_2}, \quad \text{si} \quad \Lambda_{n_2}^{(2)} \neq 0. \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Cependant, dans les cas, où $\Lambda_{n_1}^{(1)} = 0$, on a: $i \Lambda_{n_1}^{(1)} A_{n_1, n_2} = 0$. Par conséquent, dans la série (11-a) de la fonction $f_1(x_1, x_2)$, il manque les termes pour lesquels $\Lambda_{n_1}^{(1)} = 0$, c'est-à-dire les termes sans x_1 , ce que nous avons déjà établi dans le § 3. De même, le développement (11-b) de la fonction $f_2(x_1, x_2)$ n'a pas de termes sans x_2 .

7. Il est possible de constater qu'aucune condition n'est superflue pour formuler le théorème.

Premièrement, on ne peut pas rejeter la condition que la fonction $F(x_1, x_2)$ doit être bornée. En effet, la fonction $F(x_1, x_2) = x_2$ n'est pas p. p., quoique ses premières dérivées partielles satisfassent à la définition de presque-périodicité.

Deuxièmement, il est impossible de se contenter de demander la presque-périodicité d'une seule dérivée partielle de premier ordre, par exemple celle de $F'_{x_1}(x_1, x_2)$. Pour s'en convaincre, on peut choisir pour $F(x_1, x_2)$ une fonction bornée d'une seule variable x_2 qui ne serait pas p. p. de x_2 . La dérivée partielle $F'_{x_1}(x_1, x_2) = 0$ d'une telle

fonction, satisfait à la définition de presque-périodicité, mais la fonction $F(x_1, x_2)$ même, étant bornée, n'est cependant pas p. p. [1, p. 394].

Comme exemple des fonctions considérées, prenons $F(x_1, x_2) = \frac{1}{1+x_2^2}$. Il est clair, qu'elle n'est pas p. p., parce que pour cette

fonction $F(x_1, 0) - F(x_1, x_2) > \frac{1}{2}$, si $|x_2| > 1$, et par conséquent il n'existe aucun vecteur presque-période (τ_1, τ_2) , relatif à $\varepsilon < \frac{1}{2}$, qui ait $|\tau_2| > 1$.

Dans ma Note abrégée [5] j'ai choisi l'exemple suivant de la susdite fonction:

$$F(x_1, x_2) = \cos \sqrt{|x_2|}.$$

Qu'il ne s'agit pas ici d'une fonction p. p. de la variable x_2 , on le verra dans ce qui suit¹².

Si $\cos \sqrt{|x|}$ était une fonction p. p., on pourrait trouver, pour le nombre 1, une presque-période τ , qu'on pourrait choisir supérieure à tout nombre positif donné à l'avance et pour lequel l'inégalité

$$|\cos \sqrt{|x+\tau|} - \cos \sqrt{|x|}| \leq 1 \quad (39)$$

existerait pour toutes les valeurs de x .

Essayons de trouver les valeurs de x non-négatives, pour lesquelles $\cos \sqrt{x} = \pm 1$. Ce sont $x_k = k^2 \pi^2$, $k = 0, 1, 2, \dots$. D'où:

$$x_{k+1} - x_k = (2k+1)\pi^2 \quad \text{et} \quad x_k - x_{k-1} = (2k-1)\pi^2. \quad (40)$$

Si l'on prenait τ plus grand que $x_1 - x_0 = \pi^2$, on pourrait trouver un k tel, qu'on ait

$$x_k - x_{k-1} < \tau \leq x_{k+1} - x_k. \quad (41)$$

D'après (40), la relation entre ce k et τ s'établirait:

$$\frac{\tau}{2\pi^2} - \frac{1}{2} \leq k < \frac{\tau}{2\pi^2} + \frac{1}{2}. \quad (42)$$

Puis, τ étant choisi suffisamment grand, le nombre k pourrait être fait supérieur à tout nombre positif donné à l'avance.

Les valeurs positives de x , pour lesquelles $\cos \sqrt{x} = 0$, sont $x_{k+\frac{1}{2}} = \left(k + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2$. Plus bas, il sera montré que la différence

¹² Une démonstration, différente de celle qui va suivre, s'obtient en se basant sur une remarque du travail de M. Bohr [4. t. 45, p. 56 et 57].

$x_{k+\frac{1}{2}} - x_k = \left(k + \frac{1}{4}\right)\pi^2$ serait inférieure à τ , si k satisfaisait à (42) et si, de plus, $k > 1$. Ces deux dernières conditions étant satisfaites, on aurait $x_{k+\frac{1}{2}} - x_k < \tau \leq x_{k+1} - x_k$ ou $x_{k+\frac{1}{2}} < x_k + \tau \leq x_{k+1}$. Par suite, nous aurions

$$|\cos \sqrt{x_k + \tau} - \cos \sqrt{x_k}| > 1,$$

ce qui est en contradiction avec (39), et par cela, nous voyons que la fonction $\cos \sqrt{x}$ n'est pas p. p.

Il resterait à démontrer l'inégalité $\left(k + \frac{1}{4}\right)\pi^2 < \tau$, ou la formule $k < \frac{\tau}{\pi^2} - \frac{1}{4}$ qui en est équivalente. Mais cette dernière formule résulterait de la relation

$$k < \frac{\tau}{2\pi^2} + \frac{1}{2} \quad (42')$$

d'où l'on tirerait

$$2k - \frac{5}{4} < \frac{\tau}{\pi^2} - \frac{1}{4}.$$

En effet, le nombre entier k serait restreint par la condition $k > 1$, et de là on aurait $k < 2k - \frac{5}{4}$.

8. Le théorème de ce paragraphe peut être généralisé pour le cas des fonctions à n variables:

Si les dérivées partielles $\frac{\partial F}{\partial x_1}, \frac{\partial F}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial F}{\partial x_n}$ de la fonction bornée $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ à n variables sont p. p., ladite fonction est également p. p.

La démonstration s'obtient avec les deux méthodes différentes, analogiquement au cas de deux variables.

Il est également possible de constater que même dans le cas de n variables, aucune des conditions du théorème n'est superflue. Voici les fonctions, propres à en montrer l'évidence:

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n) = x_n$$

et

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{1 + x_i^2}, \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Annexes

ajoutées pendant la correction des épreuves.

1. M. Jessen m'a fait observer qu'il est possible d'utiliser les fonctions $\varphi_m(x_1, x_2)$ du § 2 pour la démonstration du théorème du § 1, de la manière suivante :

Si la dérivée partielle $f'_{x_1}(x_1, x_2)$ d'une fonction p. p. $f(x_1, x_2)$ est elle-même p. p., c'est-à-dire si elle satisfait à la condition du théorème du § 1, cette dérivée est aussi uniformément continue [1, p. 390]. Il s'ensuit de là que le procédé du théorème du § 2 est applicable à cette fonction $f(x_1, x_2)$. En désignant son développement de Fourier par (1), on a [1, p. 400] :

$$\varphi_m(x_1, x_2) \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \frac{e^{i\Lambda_{n_1}^{(1)} h_m} - 1}{h_m} A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)}.$$

La série de Fourier de la fonction-limite de la suite $\varphi_m(x_1, x_2)$, $m = 1, 2, 3, \dots$ s'exprime comme limite formelle des séries de Fourier des fonctions $\varphi_m(x_1, x_2)$ [1, p. 400] :

$$f'_{x_1}(x_1, x_2) \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{e^{i\Lambda_{n_1}^{(1)} h_m} - 1}{h_m} A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)}.$$

Mais

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{e^{i\Lambda_{n_1}^{(1)} h_m} - 1}{h_m} = \left[\frac{d}{dx} e^{i\Lambda_{n_1}^{(1)} x} \right]_{x=0} = i\Lambda_{n_1}^{(1)}.$$

Par conséquent

$$f'_{x_1}(x_1, x_2) \sim \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} i\Lambda_{n_1}^{(1)} A_{n_1, n_2} e^{i(\Lambda_{n_1}^{(1)} x_1 + \Lambda_{n_2}^{(2)} x_2)}, \quad (5)$$

ce qui démontre le théorème du § 1.

2. M. Jessen m'a indiqué qu'on peut constater la convergence uniforme des suites (15') dans le théorème du § 4 d'une manière plus simple, sans application des séries de Fourier:

Puisque les suites

$$f_1(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}), \quad f_2(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)}), \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

convergent uniformément vers $f_1^*(x_1, x_2)$ et $f_2^*(x_1, x_2)$, il existe, pour chaque ε ($\varepsilon > 0$), choisi aussi petit que l'on veut, les inégalités

$$\left. \begin{aligned} |f_1^*(x_1, x_2) - f_1(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)})| &\leq \varepsilon \\ |f_2^*(x_1, x_2) - f_2(x_1 + k_m^{(1)}, x_2 + k_m^{(2)})| &\leq \varepsilon \end{aligned} \right\}$$

à partir d'une certaine valeur de m . En substituant dans ces formules $x_1 - k_m^{(1)}$ et $x_2 - k_m^{(2)}$ au lieu de x_1 et x_2 , on a

$$\left. \begin{aligned} |f_1^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}) - f_1(x_1, x_2)| &\leq \varepsilon \\ |f_2^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}) - f_2(x_1, x_2)| &\leq \varepsilon \end{aligned} \right\}$$

ce qui exprime la convergence uniforme des suites

$$f_1^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}), \quad f_2^*(x_1 - k_m^{(1)}, x_2 - k_m^{(2)}), \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (15')$$

vers $f_1(x_1, x_2)$ et $f_2(x_1, x_2)$.

Présenté à la Faculté le 12 mai 1939.

Si les dérivées partielles $\frac{\partial F}{\partial x_1}, \frac{\partial F}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial F}{\partial x_n}$ de la fonction bornée $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ à n variables sont p. p. continue et également p. p.

La décomposition en séries de Fourier des fonctions continues, analogiquement au cas de deux variables.

Il est également possible de constater que même dans le cas de n variables, aucune des conditions du théorème n'est superflue. Par conséquent les fonctions, propres à en montrer l'évidence:

$$(6) \quad f_1(x_1, x_2) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{l^2 m^2} \cos(l x_1) \cos(m x_2)$$

et $f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \dots \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{l^2 m^2 \dots n^2} \cos(l x_1) \cos(m x_2) \dots \cos(n x_n)$ ce qui démontre le théorème du § 1.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

1. Bochner (S.) — Beiträge zur Theorie der fastperiodischen Funktionen. II Teil. Funktionen mehrerer Variablen. *Math. Annalen*, t. 96, 1927.
2. Bochner (S.) — Properties of Fourier series of almost periodic functions. *Proc. Math. Soc. London*, 2-e série, t. 26, 1927, p. 442.
3. Bohl (P.) — Über eine Differentialgleichung der Störungstheorie. *Journal de Crelle*, t. 131, 1906, p. 283.
4. Bohr (H.) — Zur Theorie der fastperiodischen Funktionen. *Acta Math.*, t. 45 (1925) et t. 46 (1925).
5. Brauers (N.) — Sur l'intégration des fonctions presque-périodiques des deux variables indépendantes. *Commentarii Mathematici Helvetici*, t. 11, 1939, p. 330—335.
6. Courant (R.) — Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung II. Berlin, Julius Springer, 1929, p. 239 et 240.
7. Favard (J.) — Sur les équations différentielles linéaires à coefficients presque-périodiques. *Acta Math.*, t. 51, 1928, p. 43—46.
8. Favard (J.) — Leçons sur les fonctions presque-périodiques. Paris, Gauthier-Villars, 1933, p. 23—27.
9. Franklin (Ph.) — Deux Notes: „The elementary theory of almost periodic functions of two variables“ et „The fundamental theorem of almost periodic functions of two variables.“ *Journal of Mathematics and Physics of the Massachusetts Institute of Technology*, vol. 5, 1926.

Vairāku reālo mainīgo gandrīz-periodisko funkciju diferencēšana un integrēšana.

N. Brauers.

Kopsavilkums.

Haralda Bohr'a viena reālā mainīgā gandrīz-periodisko funkciju teorijas galvenos izvedumus *Franklin's* ir vispārinājis diviem mainīgiem, bet *Bochner's* — bezgala daudziem mainīgiem.

Šinī darbā ir doti daži papildinājumi divu mainīgo gandrīz-periodisko funkciju teorijai.

Vispirms ir pierādītas divas teoremas par gandrīz-periodisko funkciju diferencēšanu. Pirmā (§ 1) izteic iespēju formāli diferencēt gandrīz-periodisko funkciju Furje rindas. Turpretim otrā (§ 2) rāda vienu pazīmi, kas dod iespēju noteikt, vai gandrīz-periodiskas funkcijas parciālais atvasinājums ir gandrīz-periodisks; tas ir vienas teoremas vispārinājums diviem mainīgiem, ko *Bochner's* ir pierādījis viena mainīgā funkcijām.

Tālāk doti divi pierādījumi teoremai par gandrīz-periodisko funkciju formālo integrēšanu (§ 3). Šo teoremu viena mainīgā gadījumam jau agrāk bija devis *Bohr's*.

Nākošā teorema (§ 4) dod iespēju spriest par funkcijas gandrīz-periodicitāti pēc gandrīz-periodiskiem parciāliem atvasinājumiem. Tas ir vispārinājums šādai viena mainīgā gandrīz-periodisko funkciju teoremai:

Ja gandrīz-periodiskai funkcijai integrāls ir ierobežota funkcija, tad arī tas ir gandrīz-periodisks.

Šo viena mainīgā teoremu *Bohr's* ir pierādījis ar metodi, ko viņš ir aizguvis *Bohl'a* (Rīgā) 1906. gadā publicētajā darbā. *Favard's* šo pašu teoremu ir pierādījis, lietojot gandrīz-periodisko funkciju normalitātes īpašību.

Diviem mainīgiem vispārināta, teorema šinī darbā ir pierādīta ar abām metodēm. Tālāk konstatēts, ka teoremas nosacījumi nav sašaurināmi.

Visas šī darba teoremas bez grūtībām tālāk vispārinamas n mainīgo gandrīz-periodiskām funkcijām. Lai tas būtu labāk pārredzams, mainīgiem lietoti apzīmējumi x_1 un x_2 , bet nevis x un y . Tomēr, nepārska-
tamības dēļ, pierādījumi nav doti n mainīgo gadījumam. Vienīgi § 4 teoremai beigās dots formulējums arī n mainīgo gandrīz-periodiskām funkcijām.

Bemerkungen über die Natur der Supraleitfähigkeit I.

Von A. Jentsch

I. Einleitung

Die vorliegende Ausführung ist keinesfalls als eine Lösung des Problems der Supraleitfähigkeit aufzufassen, wohl aber als ein Hinweis auf eine neue Lösungsmöglichkeit. Zurückzuführen läßt es sich feststellen, daß selten über eine physikalische Erscheinung soviel und mit so wenig Erfolg Theorien aufgestellt worden sind, als über diese schon 28 Jahre bekannte und viel untersuchte Phänomene der Elektrizitätsleitung.

Die bisher bekanntesten Theorien, wie die von Bloch¹⁾ (die Supraleitfähigkeit als eine Orientierung dem Metall eigener, permanenter Ströme), die Kronig²⁾ (die Supraleitfähigkeit als freie Bewegung der starren, von freien Elektronen aufgebauten, Elektronketten durch das Atomgitter der Metalle) und zuletzt von Frenkel³⁾ (die Supraleitfähigkeit als magnetische Wechselwirkung der freien Elektronen), geben wohl Anschluß über einige charakteristische Eigenschaften des Suprazustandes, aber für die totale Beschreibung der Erscheinung sind sie unzulänglich. Die neueste Theorie von Slater⁴⁾ (die Supraleitfähigkeit als Folge einer Wechselwirkungsphase der freien Elektronen) enthält viele anregende Aspekte für die Deutung des Suprazustandes, aber ihre exakte Ausarbeitung steht erst bevor. Die anderen Theorien über den Suprazustand, wie die thermodynamische und die elektromagnetische von Gorter und Casimir⁵⁾ und F. u. H. London⁶⁾ sind phänomenologische Natur und daher für unsere Zwecke, für das Verstehen des Mechanismus der Erscheinung, von geringerer Bedeutung.

Bemerkungen über die Natur der Supraleitfähigkeit I.

Von A. Apinis.

1. Einleitung.

Die vorliegende Ausführung ist keinesfalls als eine Lösung des Problems der Supraleitfähigkeit aufzufassen, wohl aber als ein Hinweis auf eine neue Lösungsmöglichkeit. Zurückschauend läßt es sich feststellen, daß selten über eine physikalische Erscheinung so viel und mit so wenig Erfolg Theorien aufgestellt worden sind, als über diese, schon 28 Jahre bekannten und viel erforschten Phänomene der Elektrizitätsleitung.

Die bisher bekanntesten Theorien, wie die, von Bloch¹ (die Supraleitfähigkeit als eine Orientierung dem Metall eigener, permanenter Ströme), de Kronig² (die Supraleitfähigkeit als freie Bewegung der starren, von freien Elektronen aufgebauten, Elektronenketten durch das Atomgitter der Metalle) und zuletzt von Frenkel³ (die Supraleitfähigkeit als magnetische Wechselwirkung der freien Elektronen), geben wohl Aufschluß über einige charakteristische Eigenschaften des Suprazustandes, aber für die totale Beschreibung der Erscheinung sind sie unzulänglich⁴. Die neueste Theorie von Slater⁴ (die Supraleitfähigkeit als Folge einer Wechselwirkungsphase der freien Elektronen) enthält viele anregende Aspekte für die Deutung des Suprazustandes, aber ihre exakte Ausarbeitung steht erst bevor. Die anderen Theorien über den Suprazustand, wie die thermodynamische und die elektromagnetische von Gorter und Casimir⁵ und F. u. H. London⁶ sind phänomenologischer Natur und daher für unsere Zwecke, für das Verstehen des Mechanismus der Erscheinung, von geringerer Bedeutung.

Es wurde früher schon vermutet, daß für die Beschreibung der Supraleitfähigkeit die Einkörpermethoden nicht genügen, aber daß sie eine typische Eigenschaft des Vielkörpersystems ist. Auch die Theorie von Slater basiert auf diesem Gedanken. Trotzdem werden wir sehen, daß wir doch mit Hilfe spezieller Einschränkungen, die Theorie nur in großen Zügen illustrierend, Anschluß an die früheren Einkörpermethoden finden können. Das Bild, welches wir jetzt entwerfen wollen, wird noch einige Vorstellungen der bisherigen Theorien enthalten, und wird deshalb in gewissem Sinne als eine Verschmelzung der früheren, „partiellen“ Theorien aufzufassen sein.

2. Das Modell.

Unsere Hypothese stützt sich auf die Annahme, daß in gewisser Art im Metall ein Elektronengitter existiert. Diese Haber'schen Gedanken zur Erklärung der Supraleitfähigkeit hat schon de Kronig² ausgenützt. Wie Beth¹ hingewiesen hat, bereitet die Existenz des aus freien Elektronen aufgebauten Elektronengitters der Theorie erhebliche Schwierigkeiten. Unser weiterer Schritt in dieser Richtung ist nun das starre Elektronengitter durch ein dynamisches Elektronengitter zu ersetzen, und die Entstehungsbedingungen des letzteren, als auch die Folgerungen dieser Annahme zu untersuchen.

Bei der Entstehung des Elektronengitters ist folgendes zu beachten. Erstens, man darf die Wechselwirkungsenergien der Elektronen im Vergleich zu ihren kinetischen Energien nicht außer Acht lassen. Zweitens, die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen darf wohl als klein betrachtet werden, doch darf sie nie vernachlässigt werden. Drittens, die kinetischen Energien in dem Fall fester Bindung sind, wie gewöhnlich, proportional den Austauschintegralen zwischen den Atomen (die aber zugleich als Bestandteile der Bindungsenergie des Metalls aufzufassen sind). Von den Wechselwirkungskräften zwischen den Atomen und Elektronen behalten wir nur die größeren, d. h., die Coulomb'schen und die Austauschkräfte. Allgemein, wenn die Wechselwirkungsenergie der Elektronen größer ist als die Störungsenergie, dann bildet das Elektronensystem ein Gitter. Der großen Bedeutung des Austauschintegrals wegen, spielen hier die Spinkräfte eine bedeutende

Rolle und gerade diese gestatten uns eine tiefere Einsicht in den Strömungsvorgang der Elektronen.

Dem Austauschgitter sind einige interessante Eigenschaften eigen, z. B., Starrheit: die Elektronen sind räumlich koordiniert; gleichzeitig Gashaftigkeit: die Elektronen können sich frei bewegen. Das Elektronengitter ist darum mit örtlichen (d. h., statischen), sowie mit dynamischen (mit koordinierten Elektronenbewegungen) Eigenschaften begabt. Die statistische Periodizität der Ladungsverteilung des Kristalls ist dennoch so gering, daß man es mit röntgenoptischen Mitteln nicht konstatieren kann.

Beide Gitter, sowohl das Elektronen-, als auch das Atomgitter beeinflussen sich stark gegenseitig. Die richtige Definition dieser Wechselwirkung ist nun die Hauptaufgabe für die Erklärung der Supraerscheinung, denn von der Wechselwirkung hängt nicht nur der Sprungpunkt, sondern auch die Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur und andere Eigenschaften des Suprazustandes ab. Wir wollen keine neuen Kräfte für die Wechselwirkung einführen, sondern bei den üblichen zwischen den Elektronen und Elektronen, Elektronen und Atomen herrschenden Coulomb'schen und Austauschkräften bleiben. Die Austauschwirkung ist, wie gewöhnlich, negativ, d. h., die Spinnomente der Kristallatome sind gesättigt, der Grundzustand ist bei der kleinsten Multiplizität.

Dieses Vielkörperproblem wird in der Regel folgendermaßen gelöst: man reduziert das System auf das Einkörperproblem, wobei die Wellenfunktionen des totalen Systems der Elektronen wie folgt wären

$$u_i = u_1(x_1) u_2(x_2) \cdot \cdot \cdot \cdot u_n(x_n) \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$$

Hier bezeichnen wir mit u_1, u_2, \dots, u_n die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen. Doch erhalten wir die echten Werte der Energie auf solche Weise nicht, auch wenn wir für die Wechselwirkung der Elektronen das Pauliprinzip einführen, und auch bei weiterer Rechnung der Methode von Hartree-Fock folgen. Der tatsächliche, niedrigste Zustand der Energie ist noch tiefer zu suchen.

Weiter nehmen wir an, daß unser System der Elektronen als stark verbunden aufzufassen ist. Dann werden sich alle schwingenden Bestandteile des Elektronengitters in Resonanz befinden. Dabei muß man hier nicht nur die 2-Elektronen-, sondern auch 3, 4, 8, ... Elektronenresonanz als wichtig ansehen. Da aber auch die

verschiedenen Resonanzen untereinander verbunden sind, ist das ganze System als ein, mit Coulomb'schen und Austauschkräften verbundenes, in Resonanz befindliches Kontinuum der Elektronen aufzufassen. Der Austausch höherer Ordnung ist deswegen nicht zu verwerfen, weil die Austauschwirkung sich nicht in rein exponentieller Weise mit dem Abstand vermindert. Wegen des Zusammenhanges der zwischen den 2, 3, 4, ... Körpern wirkenden Kräfte, ändert sich bei Änderung der Wechselwirkung höherer Ordnung auch die Wechselwirkung niedrigerer Ordnung. Bei kleinen Temperaturdifferenzen ist die Änderung dieser Kräfte gering, doch bei größeren Temperaturdifferenzen ist sie schon zu berücksichtigen.

3. Der Suprastrom.

Charakteristisch für den Suprastrom ist in diesem Falle, daß die Elektronen nicht individuell, wohl aber sich unter dem Einfluß des elektrischen Feldes **z u s a m m e n h ä n g e n d**, in großer Zahl, bewegen. Auch ein einzelnes Elektron kann den Strom erzeugen, aber eine Änderung seiner Bewegung ist eng mit den Änderungen vieler mit ihm gekoppelten Elektronenbewegungen verbunden. Diese Änderungen können dreidimensional sein, aber erforderlich sind bloß die eindimensionalen, d. h., Änderungen in der geschlossenen, linearen Elektronenkette. Der Suprastrom wird dann die stationäre zyklische Bewegung der ganzen oder teilweisen Elektronenkette sein. Wegen der großen Gliederzahl des Systems, bilden die Energieniveaus der Elektronen ein Kontinuum. Dagegen befindet sich ein Elektron in einem bestimmten diskreten Energiezustand und sein einzelner Übergang auf ein höheres Energieniveau ist praktisch nicht möglich. Daher ist im Suprastrom erforderlich, entweder auf das in dem Metall befindliche System der Elektronen als solches einzuwirken, oder aber von außen den Energiezustand des Suprastromes mit Elektronen bestimmter Energien aufzufüllen. Weiter ist charakteristisch, daß die stationäre Zustände der Metallatome in Bezug auf diese geschlossene Elektronenkette ausgeartet sind.

Als Beispiel betrachten wir eine Elektronenkette, welche von $2N$ Elektronen besteht. Nehmen wir an, daß bei den Atomen 1, 3, 5, ..., $(2N-1)$ der Spin rechts, bei den Atomen 2, 4, 6, ..., $(2N)$ links gerichtet ist. Somit kann man die Austauschwirkung ebenso gut mit der Austausch der daneben befindlichen Elektronen, wie auch

mit der zyklischen Bewegung der Elektronen beschreiben, d. h., durch die Verschiebung der ganzen Elektronenkette nach rechts oder links. Doch das wird erst im Falle des streng gekoppelten Elektronenaustausches möglich sein. Wenn wir auch den Austausch höherer Ordnungen berücksichtigen, dann können die Bewegungen der Elektronengruppen ein größeres dicht belegtes Energieintervall durchgehen. Bei einzelnen Elektronen bedeutet dieses, daß ihre Energie sich zwischen diesen Grenzen kontinuierlich ändert. Den Fall starker Kopplung dürfen wir, wegen der Nähe der nichtbesetzten Energiezustände nicht als einen stromlosen Zustand auffassen. Wie dieses nichtbesetzte Kontinuum der Energiezustände möglich ist, erläutern wir später. Diese Vorstellung erscheint der Vorstellung gewöhnlicher Stromleitung ähnlich. Die Verschiedenheit beruht jedoch nur darauf, daß die Elektronen ihre kinetischen Energien nicht in willkürlicher Weise ändern können, und daß die strombildende Elektronenkette dem stationären Zustand des Metalles angehört.

Jetzt betrachten wir dieses Elektronengitter, einfachheitshalber *e i n d i m e n s i o n a l*, in der Bewegung durch das Atomgitter. Da die Sache nur als eine Illustration des Supramodells und nicht als eine exakte Theorie aufzufassen ist, können wir mehrere Vereinfachungen einführen. Das Potential V zwischen der Elektronenkette und dem Ionengitter des Metalles ist annähernd durch die Summe der drei Bestandteile gegeben. Erstens, von einem konstanten Potential V_1 des Kristalls, was auf die qualitative Bestimmung der Elektronenenergie keinen Einfluß hat. Zweitens, durch das periodische Coulomb'sche Potential V_2 des Atoms. Drittens, durch das Spinpotential V_3 .

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \quad (2)$$

Hier nehmen wir an, daß in dem Spinpotential auch schon ein Teil des Coulomb'schen Potentials vorhanden ist, und gerade derjenige Teil, der sich in das Coulomb'sche Potential bei der Entstehung der Kopplung ändert. Dadurch wird ein Teil der Fehler, welche durch die Annahme der Form (1) für die Wellenfunktion des Systems gemacht sind, berücksichtigt. Aus Einfachheitsgründen wählen wir ein Metall, welches in der metallischen Bindung sich mit zwei freien Elektronen beteiligt. In jeder Hinsicht, hat das Potential keine so einfache Form wie oben. Eine wichtige Rolle spielt hier gewisser-

maßen auch die van der Waal'sche Kraft, die Wechselwirkung mit dem Atomrumpf und andere Effekte der Leitungselektronen. Doch das Wesentliche für uns können wir auch ohne diese Kräfte zu berücksichtigen, erkennen.

Nehmen wir das Verhalten der beiden Elektronen als gleichwertig an. Unser Problem wird dadurch erleichtert und das entspricht auch annähernd den wirklichen Verhältnissen. Da das Potential V_1 nur den Zustand des Energienullpunktes ändert, lassen wir es fort. Das Coulomb'sche Potential hat die Form

$$V_2(x_i) = \sum_{s=1}^{\infty} A_s e^{\frac{2\pi i s x_i}{d}} \dots \dots \dots (3)$$

wobei A_s — die Fourier'schen Amplituden des Potentials, x_i — die Koordinate des i -ten Elektrons und d — die Kristallstrukturkonstante bezeichnet. Die Lösung der Wellengleichung dieses Potentials ist allgemein bekannt, und sie gibt uns für die erlaubten Werte der Energie ein System von Banden. Das dritte Glied des Potentials ist für uns das Wesentlichste. Auch dieses ist periodisch mit dem Atomgitter. Die Entwicklung dieses Potentials in die Fourier'sche Reihe ist

$$V_3(x_i) = \sum_{k=1}^{\infty} B_k e^{\frac{2\pi i k x_i}{d}} \cdot f(t) \dots \dots \dots (4)$$

B_k — ist die Amplitude des Spinpotentials, d — die Gitterkonstante des Elektronengitters, die wir der atomaren gleichsetzen und $f(t)$ — ein zeitabhängiger Faktor. Statt (4) begnügen wir uns mit der angenäherten Form

$$V_3(x_i) = \left[B_0 + B_1 \cos \frac{2\pi x_i}{d} \right] \cdot f(t) \dots \dots \dots (5)$$

die hauptsächlich die Spinwechselwirkung zwischen der Atom- und Elektronenkette charakterisiert. Wenn im metallischen Grundzustand die Spinmomente zwischen den daneben befindlichen Atomen gesättigt sind, müssen sie auch stets so bleiben. Es ist möglich den Zeitfaktor $f(t)$ der Potentialfunktion, der eine periodische Funktion der Geschwindigkeit der Elektronenkette ist, darzustellen als eine

räumliche Funktion, nämlich, als eine periodische Funktion $p(\varphi)$ der Phase φ der Elektronenkette gegen die Phase der Atomkette. Diese Vereinfachung des Spinpotentials, wie der Vergleich der Form (5) mit der viel genaueren Form von Wigner und Seitz⁸ für die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronen zeigt, ist nur rohe Annäherung, was hauptsächlich eine Asymmetrie des gleichen oder ungleichen Spins in dem Potential zur Folge hat.

Mit der Abhängigkeit des Potentials von der Phase ist folgendes verbunden: wenn ein Metallatom die Austauschenergie β des ersten Elektrons α hat, dann ist die Energie des zweiten Elektrons phasenabhängig von dem ersten. Da die Austauschenergie mit streng gebundenen Elektronen proportional ihrer Geschwindigkeit ist, ändert sich auch die Energieverteilung der Elektronen bei der Entstehung der Austauschkopplung.

Im streng periodischen Coulomb'schen Feld bewegen sich die Elektronen frei, ohne Widerstand, ebenso im periodischen Spinpotential, denn das beeinflusst wohl die Geschwindigkeit der Elektronen, ruft aber (abgesehen von speziellen Fällen) keine Zerstreuung hervor. Die Wellengleichung des Elektrons im Spinpotential wäre

$$\Delta u + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[E - \left(B_0 + B_1 \cos \frac{2\pi x_i}{d} \right) \cdot p(\varphi) \right] u = 0 \dots (6)$$

mit m — als Maße und E — Energie des Elektrons, und Δ — als Laplace'schen Operator. Hier nehmen wir an, daß der Einfluß des periodischen Coulomb'schen Feldes auf die Energie des Elektrons schon darin enthalten ist. Dieses beachtend unterscheiden wir zwei Fälle: 1) Die Wellenlänge des Elektrons ist gleich L/n , d. h., ähnlich wie bei der Bragg'schen Reflexionsbedingung, wo L die Länge der Elektronenkette und n eine ganze positive Zahl ist. 2) Außerhalb dieser Bedingung. Wir betrachten nur den zweiten Fall, dabei darf die Änderung der Energie bei Einführung des periodischen Spinpotentials diese Bedingung nicht beeinflussen. Für ein festes φ erhalten wir die Differentialgleichung

$$\Delta u + a \left(E - B_0' + B_1' \cos \frac{2\pi x_i}{d} \right) u = 0 \dots (7)$$

$$\text{wobei } \left. \begin{aligned} a &= \frac{8\pi^2 m}{h^2} \\ B_0' &= B_0 p(\varphi) \\ B_1' &= B_1 p(\varphi) \end{aligned} \right\} \dots (8)$$

bezeichnet. In dem wir diese Differentialgleichung in der üblichen Weise lösen¹, können wir die Energiedifferenz, durch welche die beiden Zustände, das gewöhnliche und das supraleitende, getrennt sind, gewinnen. Diese, schon für das Coulomb'sche Potential gelöste Gleichung gibt uns auch für das Spinpotential eine ähnliche Lösung für den Zusammenhang der Energie mit der Wellenzahl. Sie superponiert sich der Lösung des Coulomb'schen Feldes. Bei zweiter Näherung ist der Energieunterschied durch

$$\Delta E = \pm \sum_{N=1}^N \left(E_0^N + \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \int_0^d V(x_{iN}) e^{\frac{2\pi i s x_{iN}}{d}} \cdot p(\varphi) dx_{iN} \right|^2}{d^2 (E_0^N - E_s^N)} \right) \dots \dots (9)$$

gegeben. E_0^N bedeutet die von dem Spinpotential ungestörte Energie und E_s^N die Energie der Kettenelektronen in der s-ten Fourieramplitude des Störungspotentials. Durch sachgemäß ausgewählten Parametern ist es möglich, den Ausdruck (9) näher an die Erfahrung anzuschließen.

Wir sehen in diesem speziellen Fall des Suprastromes, daß wir durch die Einführung des Spinpotentials, die totale Energie des eindimensionalen Systems vermindern können. Wenn die Störungsenergie des Coulomb'schen Feldes genügend klein ist, sind diese neue Zustände der Energie die stationären Zustände des Systems. Bezüglich des Prozesses individueller Zusammenstöße, wird eine größere Energie als die Bindungsenergie der einzelnen Elektronen im Elektronengitter aufgenommen werden können, denn die Festigkeit des Elektronengitters ist größer als die Festigkeit des Atomgitters. Das stationäre System wird erst dann zerfallen, wenn die Summe der Perturbationsenergien größer als die Energie der „Kristallisation“ des Elektronengitters wird.

Die Energie der Elektronen hat zwei wichtige Veränderungsmöglichkeiten: 1) durch Phasenwechsel und 2) durch Änderung der kinetischen Energie. Für uns ist das Wichtigste die Abhängigkeit der Energie von der Phase, resp., im Ausdruck der potentiellen Energie der Faktor φ . Mit Rücksicht auf den Einfluß des periodischen Coulomb'schen Potentials der Atomkette auf die Bewegungsfreiheit der Elektronen, kann die letztere durch die vom Spinpotential hervorgerufenen Veränderungen vertieft, geschwächt

oder gar vernichtet werden. In dem letzteren Fall befinden sich die Elektronen in den metastabilen Zuständen. Ein solches Metall wird in jedem Zustand leitend sein. Doch ist in diesem Zustande die Energie des Metalls höher als wenn die beiden Energien im gleichen Sinne wirken.

Allgemein entscheidet, ob Supraleitfähigkeit vorhanden ist oder nicht, folgendes. Zuerst, muß beim Sprungpunkt eine Änderung in der Fermi'schen Energieverteilung der freien Elektronen eintreten. Bei Veränderung der Austauschenergie wird sich das vor allen Dingen als Massenveränderung der Elektronen auswirken. Zweitens, spielt bei der Entstehung des Suprazustandes eine sehr wichtige Rolle die Koordination des Austausches der Elektronen. In dem normalen Zustand besteht die Austauschkoordination in dem Fermi'schen Elektronengas nur zwischen den Nachbarn, bei großen Entfernungen dagegen sind die Austausche unkoordiniert; das letztere findet statt nur unter dem Sprungpunkt. Hinsichtlich dessen steht die Erscheinung der Supraleitfähigkeit sehr nahe den übrigen kooperativen Phänomenen, besonders dem Ferromagnetismus und den inneren Erscheinungen der Kristallstruktur. Drittens, ist für die Supraleitfähigkeit in der Nähe besetzter Energiezustände ebenfalls eine gewisse Zahl von unbesetzten Energiezuständen erforderlich.

Der Mechanismus der Energieänderung des Elektronensystems besitzt einen komplexen Charakter. Wegen der Koordination der Elektronenbewegungen ist die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Überganges der Elektronen in den Stromzustand und umgekehrt keineswegs mit der Multiplikation individueller Übergangswahrscheinlichkeiten gegeben. In dem koordinierten Gitter sind diese Übergangswahrscheinlichkeiten unabhängig von der Zahl der Elektronen beim Übergang.

Die Bewegungen der Elektronen geschehen nur in ausgewählten Richtungen. Der Einfluß kleiner Winkel in der Elektronenzerstreuung, dem bei den meisten Leitfähigkeitstheorien eine so große Widerstandserhöhung zugeschrieben wird, spielt in diesem Falle eine untergeordnete Rolle. Von großer Bedeutung für den Strombildungsprozeß ist der Umstand, daß der Energiezustand des Elektronengases beim absoluten Nullpunkt ausgeartet ist. Dieses hat den geschlossenen zyklischen Charakter des Suprastromes zur Folge.

Wesentlich ist auch das Vorhandensein des Spinpotentials selbst. Das verlangt bei dem Metallatom mindestens zwei Elektronen, deren Energien ungefähr von gleicher Größenordnung sind. Damit ist allerdings nicht gesagt, daß die beiden Elektronen sich immer in S Zustand befinden müssen. Im Grundzustand kann ein Teil der Elektronen sich auch in P, D, Zuständen befinden. Hieraus wird es uns verständlich, daß die supraleitenden Elemente in der ersten Gruppe des periodischen Systems der Elemente, wo das Atom nur ein freies Elektron besitzt, fehlen. Der Unterschied ist jedoch bloß quantitativer Natur. Aus ähnlichen quantitativen Gründen sind auch die ganz leichten Metalle nicht supraleitfähig, denn die Störungsenergie des Atomgitters ist hier verhältnismäßig groß.

4) Die spezifische Wärme.

In dem Sprungpunkt selbst ist die Definition des Zustandes von unserem Standpunkt außerordentlich verwickelt. Die Änderung der spezifischen Wärme, welche Bremer und de-Haas⁷ beobachtet haben, dürfte ebenso von einer Änderung der spezifischen Wärme der Elektronen, wie auch von der Änderung der spezifischen Wärme des Atomgitters stammen. Die Anteile, welche durch die beiden wetteifernden Gitter representiert werden, sind von der Bindungsenergie des Elektronengitters, der Debye'schen Temperatur des Atomgitters und der Wechselwirkungsenergie beider Gitter abhängig.

Über die Wechselwirkung beider Gitter läßt es sich nur sagen, daß die Wahrscheinlichkeit des individuellen Zusammenstoßes der Elektronen mit dem Atomgitter beim Sprungpunkt sich in erster Näherung kontinuierlich ändert. Wenn die Zeit des Energieausgleiches beim Zusammenstoß viel kleiner ist als die mittlere Zusammenstoßperiode, ist der Widerstand der Wärme- und Elektrizitätsleitung unabhängig von der Zahl der Elektronen in der Elektronenkette.

Sehr interessant ist die Untersuchung der Verteilung der Energie auf die Schwingungen des Elektronengitters. Die Amplituden dürfen wir, wegen der großen Zahl erlaubter Energieniveaus, quasi-klassisch betrachten.

Die Schärfe des Sprungpunktes erhalten wir, wenn wir in der potentiellen Energie des Elektronengitters einen Faktor in der Form von

$$P = A_1 \sin^2 u_1 + A_2 \sin^2 u_2 + \dots + A_1' \sin^4 u_1' + \dots \quad (10)$$

eingeführen, wobei $A_1, A_2, \dots, A_1', \dots$ die maximalen Amplituden und $u_1, u_2, \dots, u_1', \dots$ die Entfernungen vom Gleichgewichtszustand in der 1, 2, .. Elektronenschwingung bedeuten. Mit so einer potentiellen Energie ist es möglich nicht nur die Schärfe des Schmelzpunktes, sondern auch die makroskopische Symmetrie des Elektronengitters zu erklären. Es ist noch zu beachten, daß man die höheren Schwingungen nicht weglassen kann, z. B., die totale Energie einer 120 Elektronen enthaltenden Kette, würde einer Summe von 120 Einelektronen-, 60 Zweielektronen-, u. s. w. und einer 120 - Elektronen - Schwingung gleich sein. Die Energie des Elektronengitters verteilt sich über alle Schwingungsamplituden, dabei proportional den maximal möglichen Werten dieser Amplituden.

Eine andere Möglichkeit den Zustand im Sprungpunkt zu beschreiben, kann uns auch die Betrachtung der Austauschkoordination geben. Den Sprungpunkt kann man als Moment ansehen, bei welchem, im Übergang von der normalen zu der Supraphase, die Koordination der Elektronenbewegungen in großen Entfernungen entsteht. In der normalen Phase ist nur die Koordination der Nachbarn zu finden.

Wie schon gesagt, haben wir es mit dem streng gebundenen, in Resonanz befindlichen Elektronengitter zu tun, aber können hieraus nicht auf viel größere Wärmeleitfähigkeit als im normalen Zustand schließen. Obgleich die Entstehung des Suprazustandes große Veränderungen der makroskopischen Eigenschaften des Metalls hervorruft, sind die Veränderungen der Feinstruktur des Metalls sehr gering. Oberhalb der kritischen Temperatur sind durch die Koordination der Nachbarn (Spin rechts oder links) die Gebiete von der Größenordnung ρ^3 schon koordiniert, wobei ρ die mittlere freie Weglänge des Elektrons bezeichnet. Die Veränderungen der Eigenschaften, die durch das Entstehen der Koordination großer Entfernungen in diesem Metallteil entstehen können, sind mit $\left(\frac{\rho-2}{\rho}\right)^3$ gegeben. Wenn wir beachten, daß ρ groß ist ($\rho \sim 100$ d), ist die Änderung der Wärmeleitfähigkeit auch sehr klein.

Das Elektronengitter hat eine makroskopische Struktur, die jedoch wegen seiner geringen Ladungsdichte in der Grobstruktur der übrigen Atomelektronen röntgenoptisch nicht feststellbar ist. In der Absorption längerer Lichtwellen müssen doch die Sprungpunktveränderungen in dem Aussehen der Bandenstruktur des Spektrums erkennbar sein. Die Banden können sich sowohl verbreitern, als auch verengen, je nach Abhängigkeit vom Einfluß des Störungspotentials. Die spezifische Wärme des Elektronengitters ändert sich mit der Temperatur ähnlicherweise wie diejenige des Atomgitters. Es besteht da kein lineares Glied, was auch einige Experimente nachgewiesen haben⁹. Dank dem Gascharakter des Elektronengitters, muß der Ausdruck der spezifischen Wärme ein von der Temperatur unabhängiges Glied enthalten.

Zusammenfassung.

Folgende Ursache wird für das Entstehen der Supraleitfähigkeit angenommen. Bei der Annahme, daß in gewisser Art im Metall ein dynamisches Elektronengitter existiert, wird der Ursprung der Erscheinung in der Bewegungskoordination aller Elektronen gesucht. Die Bewegungskoordination der Nachbarn besteht schon im Normalzustande des Metalls. In dem Suprazustande erweitert sich diese Koordination auf große Entfernungen. Die die Koordination erzeugenden Kräfte sind Austauschkräfte, bei welchen die Resonanzerscheinung von großer Bedeutung ist. Die Supraleitfähigkeit wird durch einen eindimensionalen Kristall näher illustriert. Weiter werden andere Eigenschaften des Suprazustandes, besonders der spezifischen Wärme besprochen.

Der Fakultät vorgelegt März, 1939.

LITERATUR.

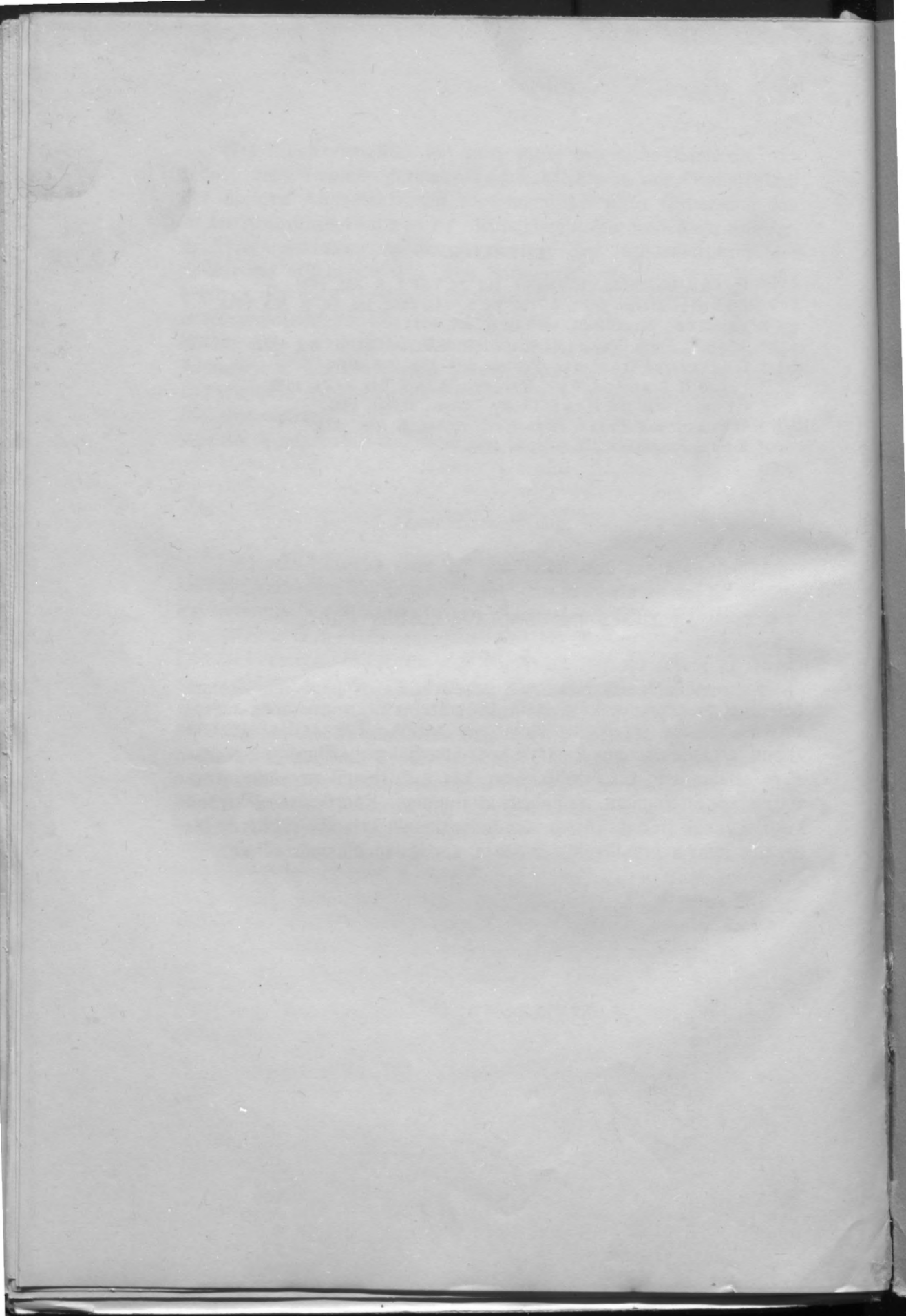
- ¹ Bethe, Handbuch der Physik, Bd. 24 Teil 2, S. 333, 1933.
- ² Kronig, Ztschr. f. Phys., Bd. 78, S. 744, 1932, Bd. 80, S. 203, 1932.
- ³ Frenkel, Phys. Rev., vol. 43, p. 907, 1933.
- ⁴ Slater, Phys. Rev., vol. 51, p. 195, 1937, vol. 52, p. 214, 1937.
- ⁵ Gorter und Casimir, Physica, vol. I, p. 305, 1934.
- ⁶ F. und H. London, Proc. Roy. Soc. A., vol. 149, p. 71, 1935.
- ⁷ Bremer und de Haas, Leiden Comm., 214(d), 1931.
- ⁸ Wigner und Seitz, Phys. Rev., vol. 46, p. 505, 1934.
- ⁹ Kock, Physica, vol. I, p. 1103, 1934.

Piezīmes par supravadišanas dabu.

A. Apinis.

Šajā mēģinājumā izskaidrot supravadišanas parādību pamatā tiek likts pieņēmums, ka metalā, pie pārejas no normalā uz supravokli, pēkšņi izveidojas elektronu režģis. Tas rodas metala atomu ārējo elektronu kustību koordinācijai paplašinoties no maziem attālumiem, t. i. attālumiem, kas salīdzināmi ar atomu savstarpējiem attālumiem, uz lieliem attālumiem. Koordinētu elektronu kustība tuvāk tiek diskutēta viendimensionalā kristalā. Tālāk ir iztirzātas citas supravokļa īpašības, sevišķi specifiskais siltums.

1939. g. martā.

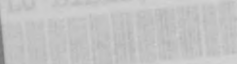


LATVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA



0509079458

LU bibliotēka



220041776

249456

0.50

P. L. V.
144d

LUR mat. III.	AUL math. III.
Nr. 6. B. Bružs. Überführungsenergien II	193
Pārvešanas enerģijas II	234
Nr. 7. N. Brauers. Différentiation et intégration des fonctions presque-périodiques de plusieurs va- riables réelles	235
Vairāku reālo mainīgo gandrīz-periodisko funk- ciju diferencēšana un integrēšana	262
Nr. 8. A. Apinis. Bemerkungen über die Natur der Supraleitfähigkeit I	265
Piezīmes par supravadišanas dabu	272e