

Narodziny teorii kwantów (I)

Prof. dr Iwo BIAŁYNICKI-BIRULA,
członek korespondent PAN

Gdybyśmy zechcieli dziś wymienić tylko z nazwy wszystkie te zjawiska, których opis za pomocą teorii klasycznej prowadzi do wniosków sprzecznych z doświadczeniem, musielibyśmy poświęcić na to całą książkę. Na początku XX wieku jednak, gdy odkrywano zarysy teorii kwantów, sytuacja wyglądała zgoła odmiennie. Wyniki zaledwie paru doświadczeń nie mieściły się w ramach fizyki klasycznej. Zanim omówimy te doświadczenia, określimy, co oznaczają terminy teoria klasyczna lub fizyka klasyczna, których tu użyliśmy.

Przymiotnikiem *klasyczny* przyjęto w fizyce obdarzać całą teorię przedkwantową. Nawet teoria względności jest obecnie zaliczana do fizyki klasycznej. Fizykę klasyczną tworzą zatem mechanika klasyczna wraz z mechaniką ośrodków ciągłych, elektrodynamika klasyczna, klasyczna mechanika statystyczna z termodynamiką i teoria grawitacji.

Odkrytą przez Einsteina teorię względności zaliczamy też do fizyki klasycznej, ponieważ wszystkie wymienione powyżej działy fizyki można przeformułować tak, aby były zgodne z zasadami szczególnej i ogólnej teorii względności.

Pierwszym krokiem na drodze do sformułowania teorii kwantów było odkrycie przez Maxa Plancka w 1900 roku kwantu działania. Wielkość kwantu działania określona jest przez stałą Plancka h . Stała Plancka jest uniwersalną stałą przyrody nie mniej podstawową niż prędkość światła w próżni, czy też stała grawitacyjna.

Ma ona wymiar działania, to znaczy wymiar iloczynu energii przez czas lub iloczynu pędu przez długość, zaś jej wartość wynosi:

$$h = 6,626176 (\pm 0,000036) \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sek.}$$

Jak się później okazało, stała Plancka jest wielkością charakterystyczną dla całej teorii kwantowej. Jej występowanie we wzorach świadczy zawsze o tym, że opisywane zjawiska rozważane są w ramach fizyki kwantowej, podobnie jak występowanie we wzorach prędkości światła jest przejawem stosowania teorii względności.

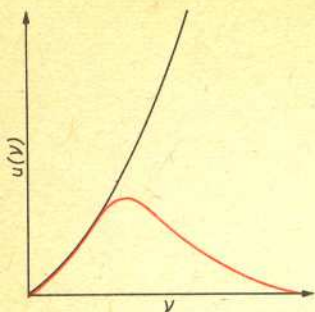
Planck odkrył kwant działania próbując teoretycznie uzasadnić obserwowany rozkład widmowy promieniowania wysyłanego przez rozgrzane ciało. Wcześniejsze próby rozwiązania tego problemu w ramach elektrodynamiki klasycznej i klasycznej mechaniki statystycznej prowadziły do wyników stojących w jawnej sprzeczności z doświadczeniem.

Zagadnienie rozkładu widmowego promieniowania (zależności gęstości energii promieniowania na jednostkę częstości i na jednostkę objętości od częstości) w teoretycznie wyidealizowanej formie otrzymało nazwę zagadnienia promieniowania ciała doskonale czarnego. Promieniowanie ciała doskonale czarnego jest to z definicji promieniowanie elektromagnetyczne pozostające w równowadze termodynamicznej z ogrzanym ciałem. Oczywiście, aby utrzymać promieniowanie elektromagnetyczne w skończonej objętości, należy je zamknąć ze wszystkich stron nieprzepuszczalnymi ściankami z ogrzanej substancji tworząc zamkniętą wnękę. Na to, by móc promieniowanie to analizować, robi się w jednej ściance maleńki otwór. Słusznie sądzono (potwierdzały to zresztą wyniki doświadczeń), że stan pola elektromagnetycznego znajdującego się w kontakcie cieplnym z wnęką ogrzaną do temperatury T jest wyznaczony przez własności samego pola i będzie zależał tylko od temperatury, a nie od materiału i kształtu wnęki. Funkcja $u(\nu)$ opisująca zależności gęstości energii ciała doskonale czarnego od częstości byłaby więc uniwersalną funkcją fizyczną zawierającą jedynie częstość, temperaturę i stałe uniwersalne. Ten właśnie uniwersalny, absolutny charakter praw opisujących promieniowanie ciała doskonale czarnego był dla wielu fizyków, a w szczególności dla Plancka, źródłem szczególnej fascynacji. W swojej autobiografii naukowej Planck napisze później: „... poszukiwanie praw absolutnych zawsze uważałem za najbardziej wzniosły cel działalności naukowej”.

Kilka miesięcy przed odkryciem Plancka Lord Rayleigh opublikował pracę, w której wykazywał, że na mocy teorii Maxwella oraz zasady ekwipartycji energii w mechanice statystycznej gęstość energii promieniowania $u(\nu)$ dana jest wzorem

$$u(\nu) = \frac{8\pi^2 \nu^2 k T}{c^3}.$$

Wzór ten podałem tu w poprawnej formie. Lord Rayleigh bowiem pomylił się w swoich obliczeniach otrzymując 8 razy większy współczynnik. Poprawny wynik podał pięć lat później J. H. Jeans i dlatego wzór ten nosi obecnie nazwę wzoru Rayleigha-Jeansa. Wzór ten był nie tylko



Porównanie wzoru Plancka z obserwowaną gęstością energii promieniowania będącego w równowadze termicznej z materią. Czarna krzywa przebiega zgodnie ze wzorem Rayleigha-Jeansa.

wyraźnie sprzeczny z doświadczeniem (porównaj wykres), ale tak dalece paradoksalny, iż ochrzczono go później mianem katastrofy w ultrafiolecie. Według wzoru Rayleigha-Jeansa bowiem gęstość energii promieniowania rośnie ze wzrostem częstotliwości i w rezultacie pełna energia promieniowania na jednostkę objętości, określona całką względem częstotliwości, jest nieskończona:

$$U = \int_0^{\infty} u(\nu) d\nu = \infty.$$

Nieskończoną wartość energii, jaką otrzymujemy ze wzoru Rayleigha-Jeansa, można zrozumieć, jak to zauważył w 1910 roku Lorentz, jeżeli zdać sobie sprawę z tego, że pole elektromagnetyczne (nawet zamknięte w objętości o skończonych rozmiarach) jest układem fizycznym o nieskończonej liczbie stopni swobody. Dla każdej skończonej wartości energii przypadającej na jeden stopień swobody, w wyniku zasady ekwipartycji energii, otrzymamy nieskończoną pełną energię. Zasada ekwipartycji energii, odkryta przez Maxwella, głosi bowiem, że w stanie równowagi termodynamicznej średnia energia kinetyczna przypadająca na każdy stopień swobody równa się $1/2 kT$, gdzie k jest stałą Boltzmanna, a T temperaturą absolutną.

Wzór Rayleigha-Jeansa nie był jedynym wzorem na rozkład energii ciała doskonale czarnego, wyprowadzonym w teorii klasycznej. W roku 1884 Wien wykazał, że z zasad termodynamiki wynika, iż zależność gęstości energii $u(\nu)$ od temperatury i częstotliwości można wyrazić przez funkcję tylko jednej zmiennej

$$u(\nu) = F(\nu/T).$$

W dwa lata po otrzymaniu wzoru Wien próbował wyznaczyć teoretycznie postać funkcji F otrzymując w wyniku rozumowania zawierającego wątpliwe argumenty zależność wykładniczą:

$$u(\nu) = a\nu^3 \exp\left(-\frac{b\nu}{T}\right).$$

Ponieważ zgodność wykładniczego wzoru Wiena z doświadczeniem była dobra, Planck podjął początkowo próbę uzasadnienia tego wzoru w lepszy sposób niż uczynił to Wien, ale nowe wyniki doświadczalne uzyskane jesienią 1900 roku radykalnie zmieniły sytuację. Pomiary przeprowadzone przez H. Rubensa i F. Kurlbauma wykazały, że dla małych częstotliwości i wysokich temperatur wzór Rayleigha-Jeansa, a nie wzór Wiena, jest poprawny. Ponieważ wzór Wiena obowiązywał jednak nadal dla większych częstotliwości i niskich temperatur, Planck uświadomił sobie, że poprawny wzór winien mieć postać podaną przez Wiena z funkcją rosnącą jak T/ν dla małych wartości argumentu i malejącą wykładniczo dla dużych wartości. Dokonując prostej interpolacji we wzorach na pochodne entropii, którymi posługiwał się w swoich rozważaniach termodynamicznych, prawie natychmiast po zapoznaniu się z nowymi danymi doświadczalnymi Planck podał następujący wzór na gęstość energii promieniowania:

$$u(\nu) = \frac{A\nu^3}{\exp\left(\frac{B\nu}{T}\right) - 1}.$$

Zgodność wzoru Plancka z doświadczeniami była uderzająca. Był to początkowo wzór czysto empiryczny, nie oparty na żadnych trwałych podstawach teoretycznych. Odkrycie wzoru Plancka było wynikiem prostej interpolacji, jakiej Planck dokonał we wzorach opisujących własności promieniowania ciała czarnego przy małych i przy dużych częstotliwościach. Gdyby Planck dysponował jedynie wzorami Rayleigha-Jeansa i Wiena na gęstość energii promieniowania w tych dwóch obszarach częstotliwości, to odgadnięcie poprawnego wzoru interpolującego byłoby chyba niemożliwe. Planck jednak chętnie prowadził swoje rozważania na gruncie termodynamiki, której był wybitnym znawcą, i tam właśnie dostrzegł możliwość bardzo prostej interpolacji. Zauważył on bowiem, że druga pochodna entropii S względem energii U dla wzorów Rayleigha-Jeansa i Wiena ma odpowiednio postać:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\text{const}}{U^2} \quad \text{Rayleigh-Jeans,}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\text{const}}{U} \quad \text{Wien.}$$

Ponieważ małe częstotliwości (wysokie temperatury) odpowiadają dużym wartościom U , zaś duże częstotliwości (niskie temperatury) odpowiadają małym wartościom U , Planck zastąpił oba wzory na pochodne entropii jednym wzorem interpolującym

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{a}{U(U+b)},$$

który po scałkowaniu doprowadził do wzoru na gęstość energii promieniowania.

Ze względów dydaktycznych dokonałem pewnych uproszczeń w opisie rozumowania, które doprowadziło Plancka do jego wzoru. Bardziej szczegółową i dogłębną analizę historii i odkrycia teorii kwantów można znaleźć w monografii Krzysztofa Szymborskiego „Relacje teorii i eksperymentu w genezie fizyki kwantowej”, Ossolineum 1980.

W ciągu niespełna dwóch miesięcy po odgadnięciu poprawnego wzoru na promieniowanie udało się Planckowi znaleźć jego uzasadnienie teoretyczne. W uzasadnieniu tym wykorzystał on wzór Boltzmanna wyrażający zależność między entropią a liczbą dopuszczalnych stanów, w których może znajdować się układ. Do tego klasycznego rozumowania wprowadził Planck zupełnie nowy element nie dający się żadną miarą pogodzić z fizyką klasyczną. Przyjął on mianowicie, że energię przypadającą na atomy wnetki drgające z częstością ν (atomy takie w modelu Plancka pochłaniały i wysyłały promieniowanie o częstości ν) można dzielić pomiędzy poszczególne atomy tylko w ten sposób, by każdy atom otrzymał wielokrotność energii $h\nu$, nazwaną przez Plancka kwantem energii. Posługując się dostosowanym do nowej sytuacji wzorem Boltzmanna obliczył Planck entropię, a następnie średnią energię przypadającą na jeden atom.

Wykorzystując na zakończenie wyprowadzony przez siebie wcześniej związek między średnią energią atomu drgającego z częstością ν i gęstością energii promieniowania $u(\nu)$ otrzymał Planck swój sławny wzór na promieniowanie ciała czarnego w postaci

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}$$

Z porównania swego wzoru z danymi doświadczalnymi otrzymał Planck dla stałej h wartość $6,55 \times 10^{-27}$ erg · sek, mniejszą zaledwie o 1 procent od wartości znanej obecnie.

Dzień 14 grudnia 1900 roku, w którym Planck wygłosił sławny odczyt w Towarzystwie Fizycznym w Berlinie podając swój wzór na gęstość promieniowania, uznany został za dzień narodzin teorii kwantów. Symbolem tej teorii stała się wielkość h nosząca imię swego odkrywcy. Wraz z prędkością światła w próżni c , ładunkiem elementarnym e i stałą grawitacyjną G , stała Plancka tworzy czwórkę podstawowych uniwersalnych stałych przyrody. Początkowo odkrycie Plancka nie spotkało się z ogólnym uznaniem. Można wymienić kilka źródeł sceptycyzmu, z jakim ówczesni fizycy powitali teorię Plancka. Przede wszystkim teoria ta tłumaczyła, i to za cenę drastycznych zmian w istniejącym klasycznym obrazie świata, tylko jedną krzywą doświadczalną. W dodatku zmiany, które Planck wprowadzał, dotyczyły ogólnie uznanych i sprawdzonych teorii: mechaniki statystycznej i teorii Maxwella. Pewne znaczenie miał również fakt, iż stała Plancka ma wymiar działania, które nie podlega, w przeciwieństwie do energii, prawom zachowania. Ze względu na wyróżnioną rolę, jaką odgrywa energia w mechanice statystycznej (zasada ekwipartycji energii), hipoteza Plancka wydawałaby się ówczesnym fizykom bardziej naturalna, gdyby to właśnie energia była przekazywana w stałych (niezależnych od częstości) porcjach. Dopiero rozszerzenie hipotezy kwantów na inne zjawiska i wytłumaczenie za jej pomocą wielu zagadkowych, z punktu widzenia fizyki klasycznej, prawidłowości, doprowadziło do powszechnej akceptacji teorii kwantowej.

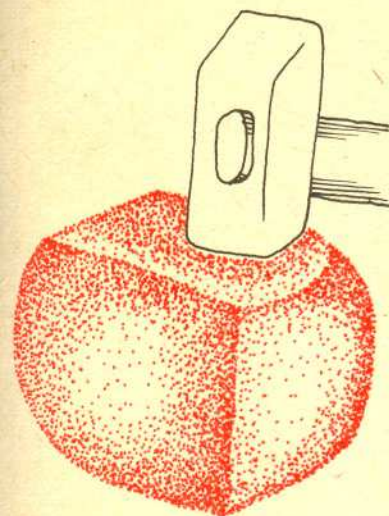
Ogromnie doniosłą rolę w rozwoju teorii kwantów we wczesnym okresie jej istnienia odegrał Albert Einstein. W tym samym roku, w którym ukazała się jego praca o szczególnej teorii względności, Einstein ogłosił artykuł zatytułowany „O pewnym heurystycznym punkcie widzenia dotyczącym wytwarzania i przemiany światła”. W pracy tej Einstein wprowadził następujące założenie, które dziś nazwalibyśmy hipotezą o istnieniu fotonów: „... energia promieniowania świetlnego... nie rozprzestrzenia się w sposób ciągły na cały powiększający się obszar, lecz składa się ze skończonej liczby zlokalizowanych w przestrzeni niepodzielnych kwantów energii, pochłanianych i wysyłanych zawsze tylko w całości”.

Nazwę foton wprowadził dopiero w roku 1926 G. N. Lewis, toteż w pracy Einsteina termin ten nie pojawia się.

W swojej pracy Einstein zwraca uwagę na to, że entropię tej części promieniowania elektromagnetycznego, dla której obowiązuje prawo Wiena ($h\nu/kT \gg 1$), można wyrazić takim samym wzorem jak entropię gazu doskonałego złożonego z punktowych molekuł o energii $h\nu$. Na podstawie tej zbieżności wzorów na entropię Einstein przypisał promieniowaniu elektromagnetycznemu, traktowanemu zawsze do tego czasu jak ośrodek ciągły, pewną strukturę ziarnistą.

W dalszym ciągu swojej pracy Einstein zajął się odpowiedzią na pytanie: Jaką postać miałyby niektóre znane podówczas prawa rządzące powstawaniem i przekształcaniem się światła, gdyby składało się ono z takich właśnie kwantów promieniowania?

Przy pomocy kwantów promieniowania Einstein wyjaśnił trzy zjawiska z dziedziny promieniowania, których wytłumaczenie na gruncie fizyki klasycznej nie było znane. Były to: reguła Stokesa, zjawisko fotoelektryczne oraz zjawisko jonizacji gazów światłem ultrafioletowym. Reguła Stokesa głosi, że linie widmowe światła wysyłanego przez ośrodek w procesie luminescencji są przesunięte w kierunku dłuższych fal w porównaniu ze światłem pobudzającym ośrodek do luminescencji. W zjawisku fotoelektrycznym światło (najczęściej fioletowe) pada na powierzchnię metalu wybijając z niej elektrony. Podobny charakter ma zjawisko jonizacji gazów polegające na odrywaniu elektronów od atomów lub molekuł przez światło ultrafioletowe. W obu zjawiskach zaobserwowano występowanie częstości granicznych, zależnych od materiału. Światło o częstości mniejszej niż częstość graniczna nie wywołuje fotoefektu i jonizacji. Ogólne własności tych zjawisk wyjaśnił Einstein bardzo prosto na gruncie teorii kwantów promieniowania, wykorzystując w rozumowaniu właściwie tylko zasadę zachowania energii w elementarnych procesach oddziaływania promieniowania z materią.



Narzekania z początków stulecia

W jednej ze szkół angielskich ok. 1910 roku pojawiło się na jakimś (nie wiemy bliżej jakim) egzaminie następujące zadanie:

Wyciągnąć pierwiastek kwadratowy z liczby:

$$7 + 3\sqrt{3} + 4\sqrt{9\sqrt{3}} - 15.$$

Zostało ono tak oto skomentowane na łamach *The Mathematical Gazette* (1912 r.).

Czy Towarzystwo Matematyczne nie powołałoby misjonarzy mogących nawrócić egzaminatorów w Komisji Edukacji na bardziej nowoczesne idee? Jestem pewny, że sztuczny charakter prac matematycznych członków Komisji jest znaczną przyczyną niesmaku, z jakim przedmiot ten jest traktowany przez naszych wieczorowych studentów.

Przyp. redakcji *Delt*y (1983).
Rozwiązać powyższe zadanie.
Odpowiedź w numerze.

We wszystkich trzech przypadkach energią, którą możemy wykorzystać w każdym akcie oddziaływania, jest energia fotonu $h\nu$. Ponieważ część tej energii zostaje na ogół rozproszona zamieniając się na energię kinetyczną ruchu termicznego, energia obserwowana na końcu w formie energii fotonów światła luminescencyjnego będzie mniejsza od energii fotonów padających (reguła Stokesa). W zjawisku fotoelektrycznym i w procesie jonizacji pewna stała (zależna oczywiście od rodzaju substancji) część energii fotonów musi zostać dodatkowo zużyta na zerwanie wiązania elektronu w metalu lub w atomie. Oprócz wyprowadzenia nierówności wynikających z zasady zachowania energii Einstein przewidział, że omawiane trzy zjawiska przebiegają w zasadzie jednakowo dla różnych natężeń padającego promieniowania, gdyż energia pojedynczych fotonów nie zależy od natężenia promieniowania. Ze zmianą natężenia zmienia się jedynie liczba wysyłanych fotonów luminescencji czy też elektronów.

Rola Einsteina w budowie teorii kwantów nie ograniczyła się do sformułowania i zastosowania hipotezy fotonów. W dwa lata później ogłosił on następny artykuł nieco rzadziej obecnie wspomniany, ale nie mniej ważny dla rozwoju teorii kwantów. W pracy tej Einstein pomyślnie rozszerzył hipotezę kwantów energii na zjawiska wchodzące w zakres kinetycznej teorii budowy materii. Była to pierwsza praca, w której udowodniono, że pojęcie kwantów energii można stosować do opisu zjawisk innych niż promieniowanie elektromagnetyczne. Einstein objaśnił w niej zaobserwowane w doświadczeniach zmniejszanie się ciepła właściwego ciał stałych wraz z obniżaniem temperatury. Klasyczna fizyka statystyczna prowadzi do prawa Dulonga-Petita dla ciepła właściwego:

$$c_v = \text{const} = 6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Prawo to wynika z prostego modelu, w którym do harmonicznym drgań sieci krystalicznej stosuje się zasadę ekwipartycji energii. Prawo Dulonga-Petita zgadza się dobrze z doświadczeniem, dla temperatur pokojowych i wyższych, dla ogromnej większości ciał stałych.

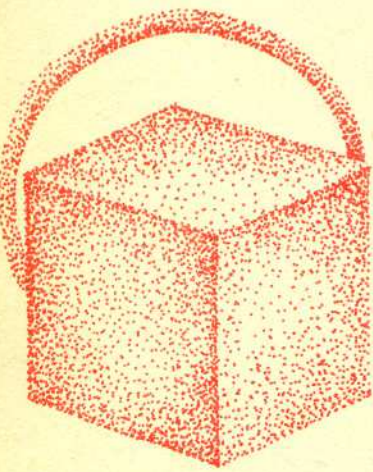
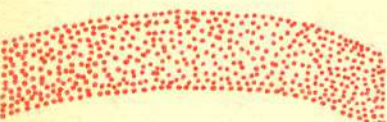
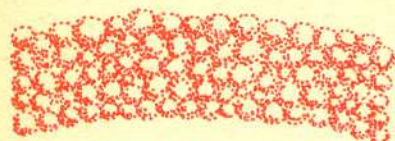
Einstein założył, że energia drgań sieci krystalicznej podlega takim samym prawom kwantowania jak energia drgań pola elektromagnetycznego i uzyskał wzór

$$c_v = \frac{3R(h\nu/kT)^2 \exp(h\nu/kT)}{[\exp(h\nu/kT) - 1]^2},$$

przechodzący w prawo Dulonga-Petita dla dużych T i opisujący spadek ciepła właściwego do zera, gdy $T \rightarrow 0$. Ze współczesnego punktu widzenia można powiedzieć, że w 1907 roku Einstein odkrył fonony – elementarne wzbudzenia drgań sieci krystalicznej.

W roku 1911 Walter Nernst, który początkowo odnosił się bardzo krytycznie do teorii kwantów, w pracy przedstawionej w Akademii Berlińskiej oświadczył: „Mimo iż teoria kwantowa obecnie jest w istocie tylko przepisem rachunkowym o dziwnym, można by powiedzieć nawet groteskowym charakterze, to dzięki pracom Plancka dotyczącym promieniowania i pracom Einsteina dotyczącym mechaniki molekularnej okazała się ta teoria być tak owocna, że jest obowiązkiem nauki potraktować ją poważnie i poddać szczegółowej analizie”. Ciekawe natomiast, że sam Planck w rozbudowie swojej teorii nie brał udziału, a nawet wręcz przeciwko rozszerzaniu hipotezy kwantów na inne zjawiska. W przedmowie do drugiego wydania swej książki „Teoria promieniowania cieplnego” napisanej w roku 1912 Planck pisał na ten temat: „Nie ma prawdopodobnie nic gorszego dla pomyślnego rozwoju nowej hipotezy jak wykroczenie poza granice jej stosowalności”.

Jak widać z naszego opisu, pierwsze dziesięciolecie teorii kwantowej upłynęło pod znakiem zastosowań tej teorii do drgań harmonicznym: drgań pola elektromagnetycznego i drgań sieci krystalicznej. Drugi okres, którym zajmiemy się w drugiej części artykułu, można scharakteryzować jako okres zastosowań teorii kwantów do widm atomowych.



Siatka dyfrakcyjna dla morskich fal

Zespół inżynierów z Centralnego Instytutu Badań Przemysłowych w Norwegii zaproponował budowę gigantycznej siatki dyfrakcyjnej na morzu. Cel takiej budowy ilustruje rysunek. Siatka ogniskując fale w wybranym miejscu wybrzeża może, zwiększając ich amplitudę do 100 m (jak twierdzą autorzy) wpompować wodę do wyżej położonego zbiornika. Dalej konwencjonalna elektrownia wodna może dostarczać energii elektrycznej.

