

Wojciech Sady

## **Jak Max Planck, mechanicysta, zdołał wprowadzić kwanty do fizyki?<sup>1</sup>**

- Wstęp. Czynna rola języka w poznaniu a mechanizm rewolucji naukowych
- Część pierwsza. Kinetyczna teoria ciepła a nieodwracalność procesów termodynamicznych
- § 1. Mechanika klasyczna a badania nad ciepłem przed 1850 r.
  - § 2. Kinetyczna teoria ciepła a problem nieodwracalności procesów cieplnych
  - § 3. Rudolf Clausius i prawo wzrostu entropii
  - § 4. Kinetyczna teoria ciepła Ludwiga Boltzmanna
  - § 5. Paradoks Loschmidta
  - § 6. Reakcja Boltzmanna: ku statystycznej analizie zjawisk cieplnych
  - § 7. Max Planck odrzuca atomizm
  - § 8. Boltzmann o chaosie molekularnym
  - § 9. Planck o promieniowaniu zamkniętym we wnęce z rezonatorem
  - § 10. Planck o promieniowaniu naturalnym
- Część druga. Problem promieniowania ciała czarnego
- § 11. Prawo Kirchhoffa
  - § 12. Ku eksperymentalnemu wyznaczeniu funkcji Kirchhoffa
  - § 13. Od prawa Michelsona do prawa Wiena
  - § 14. Krótkotrwały sukces prawa Wiena
  - § 15. Planck „wyprowadza” teoretycznie wzór Wiena
  - § 16. Dane eksperymentalne dla dużych  $\lambda T$  nie zgadzają się ze wzorem Wiena
  - § 17. Planck poprawia prawo Wiena
  - § 18. Statystyczne obliczenie entropii rezonatora a kwanty energii
- Komentarz filozoficzno-metodologiczny

---

<sup>1</sup> Tekst został przygotowany w ramach realizacji projektu badawczego nr rej. 1 H01A 009 29.

**WSTĘP**  
**CZYNNA ROLA JĘZYKA W POZNANIU**  
**A MECHANIZM REWOLUCJI NAUKOWYCH**

Problem filozoficzny, nadający sens poniższym rozważaniom, jest następujący. Przyjmuję tezę o czynnej roli języka w poznaniu: sposoby, na jakie postrzegamy świat, a także na jakie myślimy o świecie, są kształtowane przez nabyte wcześniej języki. Nie ma, jak sądzę, w używanych przez ludzi językach niczego uniwersalnego, żadnych koniecznych sądów syntetycznych *a priori* w rozumieniu Kanta. To poznawcze *a priori*, które kształtuje postrzeganie i myślenie jednostki, jest wytworem Fleckowskiego kolektywu myślowego i podlega nieustannym przemianom.

Jednak w historii nauki zachodzą też zmiany rewolucyjne, w wyniku których ulegają przebudowie podstawy całej dyscypliny. Zdaje się to podważać tezę o czynnej roli języka w poznaniu: oto ktoś zdołał pomyśleć coś, co radykalnie wykracza poza schematy myślowe wyznaczone przez przyswojone wcześniej style myślenia. Zwykle kogoś takiego określa się mianem „geniusza”. Jeśli nawet myślenie „zwykłych” ludzi uwarunkowane jest przez to, czego nauczyli się od starszych członków swego kolektywu myślowego, to geniusz jest w stanie przedrzeć się niejako przez granice swego kulturowego dziedzictwa i pomyśleć coś, co nie podlega jego społecznym uwarunkowaniom. Jak to jest możliwe?

Ludwik Fleck i Thomas Kuhn, którzy akceptowali tezę o czynnej roli języka w poznaniu, przedstawili w tej kwestii wyjaśnienia nader cząstkowe.

Zdaniem Flecka, źródłem nowych form teoretycznych — elementów czynnych stylu myślenia — jest *ciąg nieporozumień*, do jakich dochodzi w trakcie kolektywnej wymiany myśli. Naukowiec, będąc członkiem ezoterycznego kręgu danego kolektywu myślowego, bywa też zwykle członkiem egzoterycznych kręgów innych kolektywów, a to sprawia, że — zwłaszcza w epoce ogólnego zamieszania społecznego — rozumie słowa wypowiedane przez swoich kolegów po fachu nieco inaczej niż oni. Niekiedy też próbuje stosować idee pochodzące z innych stylów we własnej pracy. Gdy takie nieporozumienia i interkolektywne wpływy odpowiednio nałożą się na siebie, może powstać nowa idea, która nie ma właściwie autora, a „daje nowe możliwości odkrywcze i stwarza nowe fakty”<sup>2</sup>.

Kuhn z kolei zauważał, że twórcy nowych wzorców uprawiania nauki są zwykle *młodzi* lub *od niedawna pracują* w danej dziedzinie<sup>3</sup> — sugerując jak gdyby, że w takich przypadkach warunkowanie myślenia przez nabyte języki jest jeszcze niezbyt silne, tak że pozostawia pewne pole intelektualnej swobody. A przede wszystkim czynnikiem wyzwalającym potencjał twórczy staje się, jego zdaniem, seria nie-

<sup>2</sup> Ludwik Fleck, *Powstanie i rozwój faktu naukowego. Wprowadzenie do nauki o stylu myślowym i kolektywie myślowym*, Lublin 1986, Wydawnictwo Lubelskie, rozdz. IV.3. Przedruk w: Ludwik Fleck, *Psychosocjologia poznania naukowego*, Lublin 2006, Wydawnictwo UMCS, s. 31-163.

<sup>3</sup> Thomas S. Kuhn, *Struktura rewolucji naukowych*, Warszawa 1968, PWN.

powodzeń, do jakiej dochodzi, gdy uczeni próbują zastosować paradygmat do wyjaśnienia pewnej grupy zjawisk. Gdy te tzw. *anomalie* zaczynają się mnożyć, a dotyczą zagadnień ważnych dla stosowania paradygmatu w ogóle lub takich, z którymi wiążą się zgłaszane przez ważne instytucje społeczne potrzeby, wpędza to część naukowców w stan psychologicznego *kryzysu*. To z kolei pobudza ich do podjęcia *badania nadzwyczajnych*, które przebiegają — w odróżnieniu od badań *normalnych* — bez z góry przyjętych zbiorów reguł, których należy przestrzegać i/lub wzorców, które należy naśladować. Badania nadzwyczajne prowadzi się po omacku i Kuhn przyznaje, że niewiele z tego potrafi zrozumieć i opisać, zwłaszcza jeśli chodzi o pojawienie się rewolucyjnie nowych idei: „Jaką naturę ma to ostatnie stadium — w jaki sposób jednostka wymyśla (lub stwierdza, że wymyśliła) nowy sposób uporządkowania zebranych danych — to pytanie, które musimy tu pozostawić bez odpowiedzi, być może na zawsze”<sup>4</sup>.

Wiele jest między filozofiami nauki Flecka i Kuhna podobieństw, tu jednak interesuje mnie pewna różnica między nimi. Zdaniem Flecka, jednostka nie jest w stanie spostrzegać i myśleć niezgodnie z nabytymi w procesie socjalizacji regułami i wzorcami:

Niemożliwy jest naprawdę izolowany badacz, niemożliwe jest ahistoryczne odkrycie, niemożliwa jest bezstylowa obserwacja. Izolowany badacz bez uprzedzeń i tradycji, bez działających na niego sił społeczeństwa myślowego i bez wpływu ewolucji tego społeczeństwa byłby ślepy i bezmyślny. Myślenie jest czynnością zbiorową (...). Produktem jego jest pewien obraz, widoczny tylko dla tego, kto w tej czynności społecznej bierze udział, lub myśl jasna również tylko dla członków kolektywu. Co myślimy i jak widzimy zależy od kolektywu myślowego, do którego należymy.<sup>5</sup>

Zdaniem Kuhna, choć jednostka *normalnie* spostrzega i myśli zgodnie z nabytymi regułami i wzorcami, to w okresie kryzysu i badań *nadzwyczajnych* jest w stanie myśleć inaczej. W tym sensie obecne są u Kuhna elementy obiegowej mitologii „geniusza”.

Poniżej prześledziłem, krok po kroku (starając się jednak ograniczyć ten tekst do rozsądnych rozmiarów) drogę, która doprowadziła do pojawienia się bodaj najbardziej rewolucyjnej idei w dziejach fizyki: idei skwantowania energii. Dokonał tego Max Planck w grudniu 1900 r.<sup>6</sup> Nie jest to przypadek potwierdzający sugestie Kuhna: Planck miał wówczas 42 lata, a pracował w dziedzinie, będącej przedmiotem poniższych rozważań, od dwudziestu lat. Teorie, które stosował, nie stały w tej dziedzinie w obliczu licznych i doniosłych anomalii, a umysły naukowców dalekie były od

<sup>4</sup> Tamże, rozdz. VIII.

<sup>5</sup> Ludwik Fleck, *O obserwacji naukowej i postrzeganiu w ogóle*, „Przegląd Filozoficzny” R. 38 1935, s. 57-76. Przedruk w: Ludwik Fleck, *Psychosocjologia poznania naukowego*, Lublin 2006, Wydawnictwo UMCS, s. 214-231.

<sup>6</sup> Przygotowując ten tekst, korzystałem głównie z: Thomas Kuhn, *Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity 1894-1912*, Chicago 1978, Chicago University Press; Krzysztof Szymborski, *Relacje teorii i eksperymentu w genezie fizyki kwantowej*, Wrocław 1980, Ossolineum.

stanu kryzysu. A przede wszystkim, zapisując słynne równanie  $\varepsilon = hv$  bynajmniej nie sądził, że wprowadza rewolucyjnie nową ideę. Był *konserwatystą* raczej niż *rewolucjonistą*<sup>7</sup>. Do pewnego stopnia historia ta potwierdza natomiast twierdzenia Flecka o twórczej roli nieporozumień powstających z mieszania w umyśle *jednostki* różnych, wypracowanych *kolektywnie*, stylów myślowych. Na koniec spróbuję jeszcze sformułować własne ujęcie roli „geniusza” w rozwoju nauki.

## CZĘŚĆ I KINETYCZNA TEORIA CIEPŁA A NIEODWRACALNOŚĆ PROCESÓW TERMODYNAMICZNYCH

Pod koniec lat 70. XIX w., gdy Max Planck kończył studia, panowała w fizyce niepodzielnie mechanika klasyczna, w której centralną rolę odgrywały pojęcia *masy* i *siły*. Krok po kroku, acz nie bez trudności, od dwustu już lat rozszerzano zakres jej udanych zastosowań na coraz nowe grupy zjawisk.

A jednak w tym czasie, z czego prawie nikt nie zdawał sobie sprawy, w podstawach fizyki powstawały dwie wielkie rysy. Jedna związana była z narodzinami elektrodynamiki Maxwella, sformułowanej w latach 1855-1864, a powszechnie zaakceptowanej pod koniec lat 80. XIX w. Druga pojawiła się wraz ze sformułowaniem kinetycznej teorii ciepła — i ona miała stanowić zasadniczy przedmiot dociekań Plancka. A oto jak powstała.

### 1. Mechanika klasyczna a badania nad ciepłem przed 1850 r.

Dociekania nad naturą ciepła, prowadzone przez Francisa Bacona w Księdze Drugiej, XI-XX *Novum Organum* (1620)<sup>8</sup>, pokazują, jaki zamęt panował w tej dziedzinie u progu epoki baroku. Niewiele lepsze są uwagi, jakie Galileusz poczynił na temat ciepła w *Il Saggiatore* (1624).

W 1612 r. lekarz Santorio Santori podał opis przyrządu, umożliwiającego ilościowe badania nad ciepłem: termometru powietrznego. W 1631 Jean Rey zbudował termometr cieczowy. Ale potrzeba było aż stu lat na udoskonalenie termometrów do tego stopnia, by ustalić skale termometryczne (Daniel G. Fahrenheit 1724, Anders Celsius 1742).

Nie było jasne, czy da się zjawiska cieplne wprowadzić do zakresu udanych zastosowań mechaniki, a jeśli tak, to w jaki sposób należy to uczynić.

Zrazu przeważał pogląd, że ciepło jest rodzajem substancji. Np. Herman Boerhaave w 1724 pisał o przenikliwych cząstkach ognia, których zagęszczenie wewnątrz

<sup>7</sup> Ogólne na ten temat rozważania, wówczas bez odniesień do Flecka, zob. Wojciech Sady, *Naukowcy: rewolucjoniści czy konserwatyści?*, „Studia Filozoficzne” nr 4, 1986, s. 51-66.

<sup>8</sup> Francis Bacon, *Novum Organum*, przeł. J. Wikarjak, Warszawa 1955, PWN, zob. zwł. II, §§ XI-XX.

ciała postrzegamy jako jego temperaturę. Fahrenheit i inni, inspirowani taką teorią, zaczęli badać temperatury mieszanin. Rychło stwierdzono, że jeśli do równych mas wody i rtęci o temperaturze pokojowej dodamy po równej masie wody wrzącej, to temperatury końcowe będą różne. Na tej podstawie Joseph Black — przyjmując, że ciepło jest rodzajem materii — wnioskował ok. 1760 r., że „rtęć ma mniejszą pojemność dla materii ciepła niż woda (jeśli mogę użyć tego wyrażenia); potrzebuje ona mniejszą jego ilość do zwiększenia swej temperatury o tyle samo stopni”<sup>9</sup>.

„Ilość materii ciepła” nazwano w końcu *cieplem*, zostawiając słowo *temperatura* na oznaczenie wskazań termometru. W ten sposób otrzymano dwa podstawowe pojęcia, którymi odtąd posługiwali się badacze zjawisk cieplnych. Jako pojęcie pochodne wprowadzono *ciepło właściwe*, definiowane jako ilość (materii) ciepła, potrzebnego do ogrzania jednostki masy ciała o jednostkę temperatury.

Prace Blacka dały początek systematycznym badaniom kalorymetrycznym, w trakcie których ustalano ciepła właściwe, a także ciepła topnienia i parowania licznych substancji.

Domniemaną materię ciepła — która nie powstaje i nie ginie — nazwano *cieplikiem*. Pierwszą w miarę dojrzałą teorię cieplika przedstawił uczeń Blacka, William Cleghorn, w 1779 r.: cząstki zwykłej materii przyciągają się wzajemnie i przyciągają się z cząstkami cieplika, natomiast cząstki cieplika się odpychają. W ten sposób — ale tylko jakościowo i w bardzo ograniczonym zakresie — zaczęto stosować mechanikę Newtona do wyjaśniania zjawisk cieplnych.

Wyniki eksperymentów, choć często niezgodne i niepowtarzalne, prowadziły do wniosku, że albo cieplik masy nie ma, albo jest ona niesłychanie mała. W połączeniu ze spekulacjami atomistycznymi teoria taka na poziomie jakościowym udanie tłumaczyła zjawisko rozszerzalności cieplnej. Wyjaśniała też zmiany stanów skupienia następujące wskutek dostarczania ciepła. Inne sukcesy to wyjaśnienie, dlaczego rozszerzalność cieplna ciał stałych jest różna dla różnych substancji, a w przypadku gazów niemal jednakowa, dlaczego temperatura wrzenia zależy od ciśnienia zewnętrznego, dlaczego ciepło właściwe ciał stałych rośnie z temperaturą. Wreszcie Sadi Carnot, posługując się teorią cieplika, sformułował w 1824 r. teorię maszyn cieplnych — choć leżące u jej podstaw *założenie teoretyczne* później odrzucono, to płynące z niej *wnioski* akceptowane są do dziś.

## 2. Kinetyczna teoria ciepła a problem nieodwracalności zjawisk cieplnych

W 1788 r. Lagrange ogłosił słynne równania ruchu, a tym samym nadał mechanice Newtona niezrównaną formę matematyczną. Wykazał przy okazji, że dla izolowanego układu ciał działających na siebie siłami centralnymi zależnymi od odległości suma — używając współczesnej terminologii — energii kinetycznych składników układu i energii potencjalnych ich wzajemnych oddziaływań jest stała w czasie. Po-

<sup>9</sup> Cyt. za Andrzej Kajetan Wróblewski, *Historia fizyki*, Warszawa 2007, WN PWN, s. 227.

traktował to jako ciekawostkę matematyczną, do której nie przywiązywał większej wagi.

Choć wspomniana już powyżej teoria ciepłika była z powodzeniem nadal rozwijana, to rozprawy, w jakich Benjamin Thompson (hrabia Rumford) w 1798 r., a Humphry Davy w 1799 r., relacjonowali i analizowali wyniki eksperymentów z ciepłem wytwarzanym przez tarcie, sprawiły, że ożyły dawne spekulacje, iż ciepło to rodzaj ruchu. A przede wszystkim skłoniły wielu fizyków do podjęcia systematycznych badań nad zjawiskami, w których energia mechaniczna (lub praca) zamieniała się na ciepło i na odwrót.

Badania te w latach 40. XIX w. doprowadziły wreszcie do sformułowania zasady zachowania energii: do stwierdzonej już przez Lagrange'a zasady zachowania energii mechanicznej Julius R. Mayer, James P. Joule, Hermann Helmholtz i inni dodali twierdzenia o tym, jak można energię mechaniczną zamienić na ciepło i jak można ciepło częściowo zamienić na energię mechaniczną.

To połączenie pojęć z zakresu mechaniki z pojęciami z zakresu teorii ciepła jeszcze bardziej wzmocniło myśl o tym, że ciepło jest ruchem mikroskopijnych cząstek, z jakich zbudowane są makroskopowe ciała. Ruch taki podlegać miał rzecz jasna prawom mechaniki. I w tym momencie narodził się — w Popperowskim trzecim świecie wiedzy zwerbalizowanej — problem. Zrazu nie zdawano sobie z niego sprawy, ale wcześniej czy później musiał — skoro dociekania w zakresie podstaw fizyki były kontynuowane — zostać przez kogoś uświadomiony. Oto on.

Równania mechaniki Newtona, np. równania Lagrange'a czy Hamiltona, są niezmiennicze względem odwrócenia kierunku czasu. Tzn. jeśli w miejsce  $t$  podstawimy w nich  $-t$ , to otrzymamy równania o identycznej postaci. Wynikało stąd, że gdyby nagle czas zaczął biec w odwrotnym kierunku, to (ponieważ w warunkach początkowych, jakie do równań podstawiamy, wektory prędkości zmieniałyby się na przeciwne) wszystkie procesy mechaniczne zaczęłyby odbywać się w dokładnie odwrotną stronę niż przebiegały dotąd. Np. Ziemia krążyłaby wokół Słońca, a Księżyc wokół Ziemi, po tej samej trajektorii, po jakiej poruszały się wcześniej, tylko w odwrotnym kierunku.

A jednak historia po odwróceniu kierunku czasu nie zaczęłaby się cofać (a my nie stawalibyśmy się młodsi), gdyż Słońce nadal przekazywałoby Ziemi ciepło — a nie odbierałoby ciepła dotąd Ziemi przekazanego — woda zaś w stojącym na ogniu garnku nadal robiłaby się coraz gorętsza. Ciepło mianowicie spontanicznie przepływa zawsze z ciała o wyższej do ciała o niższej temperaturze. Zjawisko to ma więc, w odróżnieniu od zjawisk czysto mechanicznych, charakter „jednokierunkowy”.

Ale jeśli ciepło jest ruchem podległym prawom mechaniki, to procesy cieplne powinny też, po odwróceniu kierunku czasu, się cofać. Ich zaś jednokierunkowy przebieg w naszym świecie — z czasem płynącym tak, jak płynie i nigdy nie zawracającym — staje się niewytłumaczalny.

### 3. Rudolf Clausius i prawo wzrostu entropii

Aczkolwiek idea, że ciepło jest ruchem mikroskopowych cząstek, z jakich zbudowane są makroskopowe ciała, zyskała sporą popularność, to nadanie jej konkretnej postaci natrafiło zrazu na olbrzymie trudności. Dlatego choć Rudolf Clausius należał do zwolenników kinetycznej teorii ciepła, to jego największe osiągnięcia mieszczą się w ramach teorii klasycznej, w której kluczową rolę odgrywają znane nam już z § 1 pojęcia *temperatury* i *ciepła*.

Zasadę zachowania energii — zwaną dziś pierwszą zasadą termodynamiki — wyraził Clausius w 1850 r. w postaci

$$(1) \quad dQ = dU + AdW,$$

gdzie  $Q$  — ilość ciepła,  $U$  — energia wewnętrzna,  $W$  — praca (która została zamieniona na ciepło lub wytworzona kosztem pobranego ciepła),  $A$  — mechaniczny równoważnik ciepła.

Drugą zasadę termodynamiki, zgodnie z którą ciepło samorzutnie — o ile nie zachodzą odpowiednie zmiany w otoczeniu — przechodzi zawsze z ciała o temperaturze wyższej do ciała o temperaturze niższej, zdołał Clausius wyrazić matematycznie w 1854 r. dzięki wprowadzeniu pojęcia *zmiany entropii*, która dla danego ciała wynosi:

$$(2) \quad dS = \frac{dQ}{T},$$

gdzie  $dQ$  — (niesłychanie mała) porcja ciepła, jakie pobrało lub oddało dane ciało,  $T$  — temperatura tego ciała mierzona w skali bezwzględnej. Tak zdefiniowana  $dS$  jest wielkością addytywną: zmiana entropii całego układu jest sumą zmian entropii jego części. Jeśli mamy do czynienia z przemianą nieodwracalną — a taką jest każda, w której zachodzi wymiana ciepła lub w której energia mechaniczna została zamieniona na ciepło np. wskutek tarcia — to entropia całego układu rośnie. Można zatem II zasadę termodynamiki zapisać dla układu izolowanego w postaci:

$$(3) \quad dS \geq 0,$$

przy czym znak „=” odnosi się do procesów odwracalnych (których w świecie w zasadzie nie ma), a znak „>” do procesów nieodwracalnych.

### 4. Kinetyczno-korpuskularna teoria gazów Kröniga, Maxwella, a zwłaszcza Boltzmannna

Wreszcie udało się, zrazu dla przypadku gazów, zbudować mechaniczny model zjawisk cieplnych. Przy założeniu, że gaz składa się z doskonale sprężystych kulek, poruszających się w trzech prostopadłych kierunkach i zderzających sprężysto ze

ściankami naczynia, August K. Krönig w 1856 r. obliczył (z niewielkim błędem), jak ciśnienie gazu zależy od prędkości korpuskuł. Jego obliczenia poprawił rok później Clausius, pozwalając cząstkom poruszać się we wszystkich kierunkach, w 1858 r. zaś ogłosił model, w którym cząstki zderzały się nie tylko ze ściankami naczynia, ale i ze sobą.

W 1860 r. James C. Maxwell jako pierwszy posłużył się obliczeniami o charakterze statystycznym. (Wzorował się na pracach belgijskiego badacza zjawisk społecznych, Adolphe Queteleta.) Przy prostych i dość oczywistych założeniach wyprowadził — dla stanu równowagi termodynamicznej — wzór na prawdopodobieństwo tego, że cząstka ma prędkość  $v$ :

$$(4) \quad P(v) \sim \frac{v^2}{a^3} e^{-v^2/a^2},$$

gdzie  $a^2 \sim T$ . Iloczyn  $P(v)dv$  określa, ile średnio cząstek będzie mieć prędkości z przedziału  $dv$ , którego środek stanowi  $v$ .

Techniki Maxwella przejął i rozwinął Ludwig Boltzmann. W przełomowym artykule „Weitere Studien über die Wärmeleichgewicht unter Gasmolekülen” (1872) dla prostoty założył, że gaz składa się z identycznych, doskonale sprężystych kulek, nieoddziałujących ze sobą w czasie między zderzeniami. Ruch kulek podlega prawom mechaniki, a zatem zderzenia przebiegają zgodnie z zasadami zachowania pędu i energii mechanicznej. Wprowadził funkcję  $f$  prędkości i czasu taką, że  $f(v,t) dv$  określa liczbę cząstek w jednostce objętości, które w chwili  $t$  mają prędkości z przedziału  $v+dv$ . Następnie obliczył częstość „zderzeń określonego rodzaju”, tzn. zderzeń między korpuskułami mającymi prędkości z danego przedziału i zderzających się określonymi, w odniesieniu do kierunku ruchu, punktami swych powierzchni. Częstość ta miała być proporcjonalna do objętości, jaką w jednostce czasu zakreśla dany element powierzchni kulki. W trakcie tych rozważań zdefiniował funkcję  $H(t)$ :

$$(5) \quad H(t) = \int f \log f d\omega$$

i wykazał, że jeśli w chwili  $t$  rozkład prędkości cząstek różni się od rozkładu Maxwella — tzn. gaz znajduje się w stanie nierównowagi termodynamicznej — to  $\frac{dH}{dt} < 0$ .

Gdy gaz osiągnie stan równowagi, dla którego  $\frac{dH}{dt} = 0$ , a  $H$  osiąga wartość minimalną  $H_{\min}$ , to w przemianie odwracalnej

$$(6) \quad dH_{\min} = \frac{-dT}{Q} = -dS,$$

czyli zmiana funkcji  $H_{\min}$  jest równa minusowi zmiany entropii gazu w rozumieniu Clausiusa.



Dalej Boltzmann pokazuje, iż dla stanu równowagi i przy założeniu, że temperatura gazu jest proporcjonalna do średniej energii kinetycznej ruchu postępowego korpuskuł, z jego teorii wynikają m.in. znane prawa przemian gazowych. Był to olbrzymi sukces. A jednak u podłoża rozumowań Boltzmanna znajdowała się wielka rysa — związana z problemem omówionym w § 2 — która została ujawniona w 1876 r.

### 5. Paradoks Loschmidta

Dziś każdy fachowiec, czytając tekst Boltzmann z 1872 r., natychmiast stwierdzi, że stosuje on tam metody statystyczne — zwłaszcza przy obliczaniu prawdopodobieństwa „zderzeń określonego rodzaju”. Jednak wyraża się tak, jakby prowadził rozważania mechaniczne, a tym samym deterministyczne. Na ten właśnie aspekt jego rozważań zwrócił uwagę Josef Loschmidt pod koniec opublikowanego w 1876 r. artykułu „Über den Zustand das Wärmegleichgewichtes eines System von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft, I” (1876). A oto, w zmienionej nieco terminologii, sens jego wywodów.

Nazwijmy to, że w pewnej chwili każda poszczególna korpuskuła gazu znajduje się w takim a takim położeniu i porusza się z taką a taką prędkością, *mikrostanem* układu. *Makrostanem* natomiast nazwijmy charakterystykę układu w terminach odnoszących się do wielkości mierzalnych w eksperymencie.

Rozważmy układ, który w chwili  $t_1$  znajduje się w stanie nierównowagi termodynamicznej, np. jedna jego część ma temperaturę wyższą niż druga. W późniejszej chwili  $t_2$ , w wyniku zderzeń między molekułami, różnica temperatur zmalała, a następnie będzie maleć jeszcze bardziej. A teraz wyobraźmy sobie, że w  $t_2$  kierunek czasu uległ odwróceniu. Jeśli molekuły podlegają, co zakładał Boltzmann, ściśle deterministycznym równaniom mechaniki, to zaczną się poruszać po tych samych torach w przeciwną stronę, a zatem układ powróci do stanu wcześniejszego — i różnica temperatur wzrośnie.

U podstaw rozważań Boltzmann leżało założenie, że wszystkie mikrostany są równie prawdopodobne. A przy założeniu, że ruchy korpuskuł podlegają ściśle deterministycznym prawom mechaniki klasycznej, trzeba było uznać, że dla każdego nierównowagowego makrostanu istnieje dokładnie tyle samo mikrostanów, od których poczynając, układ będzie zmierzał do stanu równowagi, jak mikrostanów, od których zacznie się wzrost nierównowagi — te drugie otrzymujemy z tych pierwszych przez odwrócenie kierunków prędkości wszystkich molekuł.

Jeśli więc stawiam garnek z zimną wodą na ogniu, to równie prawdopodobne powinno być to, że woda się zagotuje, jak to, że zamarznie, a ogień stanie się jeszcze gorętszy. To zaś pozostaje „ponad wszelkie możliwe wątpliwości” (dodatek niezbędny z uwagi na statystyczny z założenia charakter procesu) w sprzeczności z wynikami doświadczeń — uogólnionych do postaci drugiej zasady termodynamiki.

### 6. Reakcja Boltzmana: ku statystycznej analizie zjawisk cieplnych

Na te wywody Boltzmann zareagował artykułem „Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie” (1877). Ani w tym tekście, ani w żadnym przyszłym, *nie odpowiedział na zarzuty Loschmidta*. Próbował natomiast je w swoisty sposób „obejść”, uciekając się wprost do metod statystycznych i obliczając liczbę mikrostanów realizujących dany makrostan. Liczba ta będzie — przy założeniu, że wszystkie mikrostany są równie prawdopodobne — określała prawdopodobieństwo zajścia danego makrostanu.

Rachunek prawdopodobieństwa jest pierwotnie budowany dla zdarzeń, w których odpowiednie wielkości zmieniają się w sposób dyskretny (np. dla rzutów monetą lub kostką do gry). Aby zastosować wzory tego rachunku, Boltzmann na początek czyni fikcyjne założenie, iż każda z  $n$  molekuł, z jakich składa się gaz, może mieć energię równą całkowitej wielokrotności stałej  $\varepsilon$ , wynosi więc  $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots, p\varepsilon$ , gdzie  $p\varepsilon$  to energia całego układu. Przez  $w_k$  oznaczmy liczbę molekuł o energiach  $k\varepsilon$ . Oczywiście  $\sum w_k = n$  i  $\sum kw_k = p$ . Liczba tak określonych dyskretnych mikrostanów odpowiadających danemu makrostanowi wynosi

$$(7) \quad Z = \frac{n!}{w_0! w_1! \dots w_p!}.$$

Stąd, na mocy standardowych technik wariacyjnych, wynika, że  $Z$  osiąga wartość maksymalną, jeśli

$$(8) \quad w_k = \frac{n\varepsilon}{\mu} e^{-k\varepsilon/\mu},$$

gdzie  $\mu$  — średnia energia cząstki. Następnie Boltzmann przechodzi z  $\varepsilon$  do zera i otrzymuje wzory dla ciągłych rozkładów energii między molekułami (wtedy w miejsce sum, charakterystycznych dla wzorów kombinatorycznych, pojawiają się całki). Po dokonaniu takiego przejścia z (8) wynika, że najbardziej prawdopodobny jest stan, w którym rozkład prędkości cząstek jest rozkładem Maxwella.

Przy okazji i niemal na marginesie rozważań pojawia się, w miejsce funkcji  $H$  z 1872 r., statystyczna definicja entropii:

$$(9) \quad S = k \ln w,$$

gdzie  $k$  — stała Boltzmana,  $w$  — liczba mikrostanów, które w doświadczeniu spostrzegane są jako (niemal) ten sam makrostan. (Użycie funkcji logarymicznej wiąże się z tym, że entropia w rozumieniu Clausiusa jest funkcją addytywną, prawdopodobieństwo zaś tego, że np. dwa ciała tworzące dany układ znajdą się w danym stanie jest iloczynem prawdopodobieństw, że każde z nich znajdzie się w odpowiednim stanie.)

Sytuacja jest więc taka, że różne makrostan są, w ujęciu czysto statystycznym, różnie prawdopodobne — gdyż realizowane są przez różne liczby równo prawdopodobnych mikrostanów. Jeśli więc przejście między mikrostanami jest czysto przypadkowe, to można się spodziewać, że w kolejnej chwili układ, znajdujący się w stanie mało prawdopodobnym, przejdzie do stanu o prawdopodobieństwie wyższym. A jeśli jest w makroście realizowanym przez największą liczbę mikrostanów, to najprawdopodobniej w nim pozostanie.

Przedstawioną powyżej argumentację Loschmidta Boltzmann po prostu ignoruje.

### **7. Max Planck odrzuca atomizm**

Planck zarówno doktorat (1879), jak i habilitację (1880) uzyskał na podstawie prac z zakresu termodynamiki, dotyczących zwłaszcza prawa wzrostu entropii. Jego styl myślenia został ukształtowany przez mechanikę klasyczną, jednocześnie przekonany był o bezwarunkowym — a nie tylko, jak w ujęciu Maxwella i Boltzmann, statystycznym — obowiązywaniu II zasady termodynamiki w sformułowaniu Clausiusa. A skoro hipoteza atomistyczna pozwalała, przy odpowiednich warunkach początkowych, na zmniejszanie się entropii układu, to Planck uznał atomizm za nieakceptowalny. W artykule „Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren” (1982) stwierdził: „Konsekwentnie rozwinięte, drugie prawo mechanicznej teorii ciepła jest niezgodne z założeniem skończonych atomów”. Po czym sformułował opinię, która miała na następne lata wyznaczyć kierunek jego badań: „teoria atomowa, wbrew jej wielkiemu sukcesom, ostatecznie będzie musiała zostać porzucona na rzecz założenia o ciągłym rozkładzie materii”<sup>10</sup>.

Z punktu widzenia logiki wyglądało to tak, że mechanika, w koniunkcji z teorią atomistyczną, prowadziła do zaprzeczenia II zasady termodynamiki. Skoro więc II zasadę uznamy za bezwarunkowo prawdziwą, to wynika stąd, że fałszywa jest mechanika albo teoria atomistyczna, albo obie. Planck uznał za fałszywą teorię atomistyczną, mając nadzieję, że mechanika ośrodków ciągłych da się pogodzić z zasadą wzrostu entropii. Ale jak się do tego zabrać?

W ciągu pierwszych kilkunastu lat pracy w roli fizyka-teoretyka, Planck osiągnął niewiele. Dokonałby wprawdzie w termodynamice pewnych odkryć — ale niezmienne uprzedzał go Jossiah Gibbs.

### **8. Boltzmann o chaosie molekularnym**

W 1895 r. asystent Plancka, Ernst Zermelo, sformułował „paradoks powrotów”. Argumentował, że nie da się na podstawie zasad mechaniki dowieść II zasady termodynamiki — ponieważ każdy system mechaniczny, izolowany od reszty świata,

---

<sup>10</sup> Cyt. za Thomas S. Kuhn, *Black-Body...*, s. 23.

musi w końcu powrócić, z dowolną dokładnością, do tej konfiguracji, od jakiej zaczęła się jego historia. Nie ma więc procesów nieodwracalnych, a jeśli entropia wzrosła, to musi w końcu w tym samym stopniu zmaleć, gdy system znajdzie się w stanie bliskim stanu początkowego.

Odpowiadając Zermelo i innym oponentom, Boltzmann w serii prac, publikowanych do końca 1896 r., sformułował zasadę chaosu molekularnego. Nadal twierdził, że ruch molekuł podlega prawom mechaniki, ale jednocześnie argumentował, że skoro średnia droga swobodna cząstek jest długa w porównaniu ze średnią odległością między nimi, a ich ruchy są za sobą nieskoordynowane, to można to, że w danej chwili i miejscu dojdzie do zderzenia określonego rodzaju, traktować jako wynik zwykłego przypadku i poprzestać na obliczeniu prawdopodobieństwa tego zdarzenia.

### 9. Planck o promieniowaniu zamkniętym we wnętrzu z rezonatorem

Próbując zrealizować zarysowany powyżej program, Planck zwrócił się wreszcie do elektrodynamiki Maxwella. Należy pamiętać, że — wbrew przyjętemu dziś rozumieniu — zarówno sam Maxwell, jak i wszyscy zwolennicy jego teorii aż do pierwszych lat XX w. uważali równania elektrodynamiki za opisujące skutki mechanicznych procesów zachodzących w wypełniającym przestrzeń eterze. Spodziewano się, zgodnie z uwagami Maxwella z II części artykułu „On Physical Lines of Force” (1862), że eter ma własności sprężyste, co umożliwia powstawanie w nim fal jawiących się jako elektromagnetyczne.

Między początkiem 1897 r. a połową 1899 r. Planck przedstawił serię pięciu artykułów „Über irreversible Strahlungsvorgänge”, które zebrane razem zostały następnie opublikowane pod tym samym tytułem w *Annalen der Physik* (1900). Zaczął od rozważenia promieniowania elektromagnetycznego zamkniętego we wnętrzu o zwierciadlanych ściankach. Korzystał z równań Maxwella, choć wyraźnie zapisywał jedynie składowe dla pola elektrycznego. Następnie w centrum wnęki umieścił rezonator, o niewielkich rozmiarach w porównaniu z długościami fal, który zostaje wprawiony przez padającą nań falę płaską w drgania. Rezonator pochłania tę falę, po czym emituje falę kulistą. Jest to proces nieodwracalny: fala kulista nie zbiegnie się z powrotem do jednego punktu, a rezonator nie zamieni jej w falę płaską.

Z dzisiejszego punktu widzenia wysiłki Plancka były z góry skazane na niepowodzenie. Równania Maxwella są bowiem, podobnie jak prawa mechaniki klasycznej, niezmiennicze ze względu na odwrócenie kierunku czasu. Nie można zatem — na co już w 1897 r. wskazał Boltzmann — z tych równań otrzymać rozwiązań nieodwracalnych bez jakiejś dodatkowej hipotezy.

### 10. Planck o promieniowaniu naturalnym

W drugim artykule ze wspomnianej serii, Planck uznał argumenty Boltzmann'a za wynik nieporozumienia. Jednak pod koniec trzeciego stwierdził, że w niestatystycznym dowodzie nieodwracalności kluczową rolę musi odegrać odpowiedni dobór warunków początkowych, gdyż możliwe są takie stany początkowe, przy których układ przejdzie od chaosu do porządku.

W połowie 1898 r. — chyba pod presją doznanych niepowodzeń — w myśleniu Plancka następuje jednak zmiana, którą on sam przez następne dwa lata starał się ukryć. Analogie z myśleniem Boltzmann'a są tu zbyt wyraźne, aby sądzić, że to nie lektura jego pism stała się powodem zwrotu. Tak czy inaczej Planck w czwartym z omawianej teraz serii artykułów wprowadził, analogiczną do hipotezy chaosu molekularnego, hipotezę promieniowania naturalnego: „wszystkie procesy promieniste, posiadające cechę promieniowania 'naturalnego', są z konieczności nieodwracalne, w tym sensie, że natężenie fal przechodzących przez rezonator zawsze wykazuje mniejsze fluktuacje potem niż przedtem”.<sup>11</sup>

Od tej chwili Planck zaczyna stosować *techniki statystyczne, zastępując gwałtownie zmieniające się wielkości mikroskopowe przez wolno zmieniające się wielkości średnie*. Hipoteza promieniowania naturalnego każe mu wykluczyć z rozważań pewne rodzaje promieniowania i zostawić tylko takie, dla których odchylenia gwałtownie zmieniających się wielkości mikroskopowych od wolno zmieniających się wielkości średnich są niewielkie i nieregularne.

Wykorzystując mechaniczne równanie dla rezonatora harmonicznego wprowadzonego w drgania przez elektryczną składową padającego nań promieniowania elektromagnetycznego i uśredniając rozwiązanie dla interwału czasowego długiego w porównaniu z okresem drgań rezonatora, Planck wykazuje — w sposób czysto teoretyczny — że w stanie równowagi termodynamicznej między gęstością energii promieniowania  $u_\nu$  o częstości z przedziału  $\nu + d\nu$ , a średnią energią rezonatora  $U_\nu$  o częstości drgań własnych  $\nu$ , zachodzi związek

$$(10) \quad u_\nu = \frac{8\pi\nu^2 U_\nu}{c^3}.$$

W piątym z serii artykułów o nieodwracalnych procesach promienistych Planck stosuje uzyskane rezultaty do analizy widma promieniowania ciała czarnego. Cofnijmy się w czasie i opowiedzmy historię badań nad tym zjawiskiem.

<sup>11</sup> Cyt. za Thomas S. Kuhn, *Black-Body...*, s. 78.

## CZEŚĆ II

### PROBLEM PROMIENIOWANIA CIAŁA CZARNEGO

W 1666 r. Izaak Newton, przepuszczając w zaciemnionym pokoju wąski promień Słońca przez szklany pryzmat, otrzymał — w znany już wcześniej sposób — na przeciwległej ścianie jasne pasmo, w którym kolejno następowały po sobie barwy tęczy. Po czym stosując następny pryzmat, stwierdził, że barw z tak otrzymanego widma nie da się już dalej rozszczepiać, załamując je w następnych pryzmatach. Newton, a za nim prawie wszyscy fizycy w XVIII w., skłaniał się do przypuszczenia, że światło jest strumieniem korpuskuł.

W 1800 r. William Herschel badał termiczne działanie światła słonecznego za pomocą małych termometrów umieszczanych w różnych miejscach widma. Przypadkiem jeden z termometrów znalazł się poza granicą widma widzialnego, za barwą czerwoną — a wtedy wskazał wyższą temperaturę niż którykolwiek z pozostałych. Herschel ogłosił, że odkrył niewidziane promieniowanie „cieplikowe”. W 1801 r. Johann W. Ritter odkrył eksperymentalnie, badając zaczernienie papieru nasyczonego światłoczułym chlorkiem srebra, poza fioletową granicą widma promienie „nadfioletowe”.

Wkrótce potem prace Thomasa Younga (od 1800), a zwłaszcza Augustina Fresnela (od 1815), przekonały fizyków, że światło jest falą rozchodzącą się w wypełniającym przestrzeń eterze. Wyniki badań interferometrycznych pozwoliły określić długości fal świetlnych dla poszczególnych barw, a w powiązaniu z pomiarami prędkości światła ustalić częstotliwości drgań.

W 1802 r. William H. Wollaston, używając tzw. refraktometru, dostrzegł w widmie Słońca ciemne linie — jednak te obserwacje zlekceważył. W 1814 r. Joseph von Fraunhofer skonstruował spektrometr, składający się z pryzmatu i umieszczonego za nim na obrotowym stoliku małego teleskopu. Obserwując przez ten przyrząd odległą wąską szczelinę, przez którą przechodziło światło Słońca, dostrzegł olbrzymią liczbę ciemnych linii (skatalogował ich 574) na tle kolorowego widma, przy czym stopień zaciemnienia był różny, od ledwo widocznych szarych do prawie czarnych.

Badania eksperymentalne nad odkrytymi przez Herschela promieniami cieplikowymi i towarzyszące im dociekania teoretyczne doprowadziły w 1835 r. do stwierdzenia, że mają one naturę taką samą jak światło, tyle że długości fal są większe — wobec czego przemianowano je na promienie „podczerwone”.

Zapoczątkowane przez Fraunhofera badania nad jasnymi i ciemnymi liniami w widmie Słońca i gwiazd kontynuowali John Herschel, William H. F. Talbot, Anders Ångström, William A. Miller, John Tyndall i inni.

W 1862 r. James Clerk Maxwell zakończył pracę nad sformułowaniem układu równań elektrodynamiki — i ogłosił, że „*światło polega na poprzecznych drganiach*”

tego samego ośrodka, który jest przyczyną zjawisk elektrycznych i magnetycznych<sup>12</sup>.

A w późniejszym sformułowaniu: światło jest falą elektromagnetyczną.

## 11. Prawo Kirchhoffa

Wyniki ich prac zyskały nowy sens, gdy Robert Bunsen skonstruował prawie nieświecący palnik wytwarzający dużą temperaturę. Wiele substancji umieszczanych w płomieniu przechodziło w stan gazowy i zaczynało świecić. Serię eksperymentów dotyczących tego świecenia prowadził od 1859 r. Bunsen wspólnie z Gustavem Kirchhoffem. Okazało się, że podczas gdy rozżarzone ciała stałe i ciecze mają widmo ciągłe, to gorące gazy (pod niezbyt wysokimi ciśnieniami) emitują światło w postaci serii linii o częstotliwościach charakterystycznych dla danego pierwiastka, różniących się intensywnością. W innej serii eksperymentów Bunsen i Kirchhoff stwierdzili, że jeśli światło o widmie ciągłym przechodzi przez nieświecące pary tego samego pierwiastka, to pochłaniają one światło o tych samych częstościach, jakie w innych okolicznościach emitują. Okazało się, że im jaśniejsza linia w widmie emisyjnym, tym ciemniejsza linia o tej samej częstotliwości w widmie absorpcyjnym — a *dotyczyło to wszystkich zbadanych substancji*. Wyglądało na to, że dotarto do jakiejś nadzwyczaj podstawowej własności przyrody.

Pomiar zdolności emisyjnej ciał (a zwłaszcza tego, jaka część emitowanej energii przypada na daną częstotliwość) i zdolności absorpcyjnej (czyli tego, jaka część energii promienistej odbitej od danej powierzchni lub przechodzącej przez ośrodek przezroczysty, jest w danym zakresie częstotliwości pochłaniana) był w tym czasie niemożliwy. Niemniej zainspirowany wynikami przeprowadzonych wraz z Bunsenem eksperymentów, Kirchhoff poddał zimą 1859-60 zjawisko proporcjonalności energii emitowanej i absorbowanej w danym zakresie częstotliwości analizie teoretycznej. Wyobraźmy sobie promieniowanie zamknięte we wnęce. Ścianki wnęki niestannie emitują promieniowanie, jednocześnie absorbując część promieniowania, które na nie pada. Po uzyskaniu przez układ stanu równowagi termodynamicznej całkowite ilości energii emitowanej i absorbowanej będą równe, a zatem dla danej temperatury

$$(11) \quad \int E(\lambda, T) d\lambda = \int K(\lambda, T) A(\lambda, T) d\lambda,$$

gdzie  $E(\lambda, T)$  — zdolność emisyjna danego ciała w danym zakresie długości fal i w danej temperaturze,  $A(\lambda, T)$  — zdolność absorpcyjna,  $K(\lambda, T)$  — nieznaną funkcją, nazwaną później funkcją Kirchhoffa. Rozważając warunki równowagi w przypadku wnęki o ściankach zbudowanych z różnych materiałów, Kirchhoff wykazał, że równość energii emitowanej i absorbowanej musi, przy danej temperaturze, zachodzić dla każdej z długości fal z osobna, a zatem

<sup>12</sup> James C. Maxwell, *On Physical Lines of Force*, [w:] *Scientific Papers of James C. Maxwell*, Cambridge 1890, Cambridge University Press, t. I, s. 500.

$$(12) \quad E(\lambda, T) = K(\lambda, T) A(\lambda, T).$$

Wspomniane wyżej wyniki obserwacji świadczyły o tym, że  $K(\lambda, T)$  jest identyczna dla wszystkich materiałów: wszystkie ciała mają dla promieniowania o danej długości fali i w danej temperaturze ten sam stosunek zdolności emisyjnej i absorpcyjnej.

Warto zaznaczyć, że podobne prawo, na podstawie nie całkiem wiarygodnych wyników badań eksperymentalnych, sformułował w 1858 r. Balfour Stewart.

Wyznaczenie przebiegu funkcji Kirchhoffa stało się, z uwagi na jej uniwersalność, problemem o podstawowym znaczeniu. Nie można było wyznaczyć jej teoretycznie, a, jak już powiedziano, nie dysponowano odpowiednią aparaturą pomiarową. Kirchhoff wskazał jednak sposób uproszczenia eksperymentów: trzeba jako źródła promieniowania użyć ciała czarnego, które w każdym zakresie długości fal i w każdej temperaturze pochłaniają całe padające na nie promieniowanie, tzn.  $A(\lambda, T) = 1$ . W takim przypadku

$$(13) \quad E(\lambda, T) = K(\lambda, T).$$

## 12. Ku eksperymentalnemu wyznaczeniu funkcji Kirchhoffa

W latach 1877-78 André Crova badał widmo Słońca i innych źródeł. Ponieważ zwykle szkło nie przepuszcza dalszej podczerwieni, stosował pryzmaty ze szkła ołowiowego, soli kamiennej i fluorytu, a jako detektora używał ogniwa termoelektrycznego. Choć jego pomiary obarczone były dużymi błędami, zdołał wykazać, że wraz ze wzrostem temperatury źródła maksimum emitowanej energii przesuwa się w stronę fal krótkich.

W 1879 r. Josef Stefan — na podstawie obarczonych sporym błędem eksperymentów, w których za pomocą ogniw termoelektrycznych John Tyndall i inni mierzyli energię promieniowania cieplnego — sformułował prawo, zgodnie z którym całkowita wyemitowana energia rośnie proporcjonalnie do czwartej potęgi temperatury w skali bezwzględnej.

W 1884 r. Boltzmann analizował promieniowanie zamknięte w cylindrze, którego jedną ze ścian stanowił zwierciadlany tłok. Promieniowanie wywiera na tłok ciśnienie  $p = u/3$ , gdzie  $u$  — gęstość energii promieniowania. Skoro tak, to jeśli tłok poruszy się pod wpływem ciśnienia na zewnątrz, trzeba będzie dodać ciepło by temperatura pozostała bez zmian. Stosując dalej pierwszą i drugą zasadę termodynamiki, Boltzmann otrzymał prawo o postaci równoważnej empirycznemu prawu Stefana:

$$(14) \quad u = \sigma T^4,$$

gdzie  $\sigma$  — stała uniwersalna.

Przełom w badaniach eksperymentalnych dokonał się wraz ze skonstruowaniem przez Samuela Langleya w 1880 r. bolometru. Zasadniczą część urządzenia stanowił paseczek platyny, pokryty sadzą lub poczerniony chemicznie, o grubości  $10^{-2}$  mm lub



mniejszej, długi na ok. 10 mm, włączony do obwodu mostka Wheatstone'a. Gdy pod wpływem padającego nań promieniowania paseczek rozgrzewał się, zmieniał się jego opór elektryczny, co stwierdzano za pomocą czułego galwanometru.

W 1886 r. Langley przeprowadził pomiary widma emisyjnego poczernionej sadzą miedzi w temperaturach od ok. 273 K do ok. 1100 K. Stwierdził (co niezłe odpowiada dzisiejszej wiedzy), że dla 273 K maksimum emitowanej energii przypada na ok. 10  $\mu$ , a przy 373 K przesuwają się na ok. 7,5  $\mu$ .

Pomiary były obciążone sporymi i tylko częściowo kontrolowanymi błędami. Powodowały je 1) niewielka, zważywszy na znikome natężenie promieniowania w zakresie niskich temperatur, czułość detektorów, 2) nierównomierna przepuszczalność optycznych elementów układu eksperymentalnego dla różnych zakresów widma, 3) pochłanianie części promieniowania podczerwonego przez znajdujące się w powietrzu parę wodną i dwutlenek węgla, 4) błędy pomiaru wysokich temperatur i kłopoty z utrzymaniem tej samej temperatury przez cały czas trwania pomiaru. Co więcej, 5) ani ciało emitujące, ani detektor nie były zupełnie czarne. Dopiero trwające przez szereg lat systematyczne wysiłki współpracujących ze sobą eksperymentatorów z Niemiec, Austrii, Francji, Anglii i innych państw pozwalały, krok po kroku, eliminować błędy lub poddawać je kontroli i uwzględniać przy końcowej analizie wyników.

### 13. Od prawa Michelsona do prawa Wiena

Aczkolwiek niedoskonałe, pomiary Crova i Langleya pobudziły Władimira A. Michelsona do zbudowania w 1887 r. pierwszego teoretycznego modelu ciała czarnego.

Podobnie jak pozostali bohaterowie tej historii, Michelson myślał o zjawiskach w kategoriach mechaniki klasycznej, a światło, łącznie z podczerwienią i nadfioletem, przedstawiał sobie jako fale w eterze, wywoływane ruchami mikroskopijnych korpuskuł. Założył, że atomy, z jakich zbudowane jest ciało stałe, mogą poruszać się swobodnie wewnątrz sferycznego obszaru, o którego ścianki odbijają się sprężysto. Rozkład prędkości atomów jest zgodny z rozkładem Maxwella, a ten ciepły ruch pobudza eter do drgań. Przy dalszych, dość arbitralnych założeniach co do związku natężenia emitowanego promieniowania z częstością drgań i energią atomów Michelson otrzymał wzór na rozkład energii promieniowania

$$(15) \quad K(\lambda, T) = b\lambda^{-6} T^{3/2} e^{-a/\lambda^2 T},$$

gdzie  $a$  i  $b$  — stałe. Wynikało stąd m.in., że położenie maksimum funkcji rozkładu emitowanej energii wiąże się z temperaturą równaniem  $\lambda_{\max}^2 T = \text{const}$ .

Warto w tym miejscu zauważyć, że w tym samym 1887 r. Heinrich Hertz, kierując się niedocenianymi dotąd równaniami Maxwella, wytworzył i odebrał fale radiowe — co sprawiło, że elektrodynamika zdobyła powszechne uznanie, a światło

zaczęto pojmować jako fale elektromagnetyczne. Jednak w opowiadanej tu historii równania Maxwella poważniejszej roli nie odegrały.

Arbitralność założeń Michelsona rychło skrytykował Heinrich Weber, który w 1888 r. uogólnił wyniki dotychczasowych, w tym własnych, pomiarów do postaci równania

$$(16) \quad K(\lambda, T) = b\lambda^{-2} e^{hT - a/\lambda^2 T^2}.$$

Wynikało stąd m.in. równanie nazwane później prawem przesunięć Wiena:

$$(17) \quad \lambda_{\max} T = \text{const.}$$

(Takie samo prawo sformułował w 1890 r. Rudolph von Kövesligethy, jednak jego teoretyczne rozważania budzą zastrzeżenia.)

Od 1889 r. prace eksperymentalne nad widmem promieniowania ciał czarnych podjął Heinrich Rubens. Stosując przyzmaty z soli kamiennej, fluorytu, szkła, kwarcu, sylwину, wody i benzenu, doskonaląc detektory promieniowania, a wreszcie stosując ulepszone przez Eduarda Kettlera równanie dyspersyjne, zdołał w 1894 r. przesunąć granicę dostępnego badaniu widma do 12  $\mu$ . Wyniki pomiarów Rubensa zdawały się potwierdzać prawo przesunięć w wersji Michelsona.

W swych pierwszych pracach Wilhelm Wien stosował zarówno równania Maxwella, jak i prawa termodynamiki. Jednak w kluczowym dla naszej historii artykule „Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie” (1893) elektrodynamiki nie używał. Rozważał tam, jakim zmianom powinno wraz ze wzrostem temperatury ulegać monochromatyczne promieniowanie zamknięte w cylindrze z tłokiem o zwierciadlanych ścianach. Gęstość energii możemy zwiększyć albo przesuwać tłok tak, aby zmniejszyć objętość, albo podwyższając temperaturę. W tym pierwszym przypadku można wyznaczyć zmianę długości fali na podstawie efektu Dopplera. Zgodnie z II zasadą termodynamiki zmiana ta powinna być identyczna ze zmianą długości fali wywołaną przez wzrost temperatury prowadzący do identycznego wzrostu gęstości energii. Stąd i z prawa Stefana-Boltzmann (14) wynika, że  $\lambda_0 T_0 = \lambda T$ .

W kolejnym artykule „Die obere grenze der Wellenlängen, welche in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommen können; Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie” (1893) Wien podkreślał, że wszystkie prawa dotyczące promieniowania termicznego — prawo Kirchhoffa, prawo Stefana-Boltzmann i prawo przesunięć — zostały wyprowadzone w oparciu o drugą zasadę termodynamiki. *Zbędne* zaś przy tym były rozważania na temat natury źródeł promieniowania i oddziaływań między tymi źródłami a eterem. Natomiast, stwierdzał Wien, nie można z samej termodynamiki wyprowadzić funkcji rozkładu energii w widmie ciała czarnego w danej temperaturze.

Serię znakomych eksperymentów prowadził od 1892 r. Friedrich Paschen. Ulepszywszy układ pomiarowy Langleya, wykazał w 1895 r. z dużą dokładnością, że

— wbrew wspomnianym wynikom Rubensa — położenie maksimum krzywej rozkładu energii jest odwrotnie proporcjonalne do temperatury w skali bezwzględnej. W rezultacie ograniczono obowiązywanie zależności uzyskanej przez Wiena do maksimum krzywych izotermicznych — i tak ostatecznie sformułowano zapisane już powyżej prawo przesunięć (17).

Paschen jako źródeł promieniowania używał platyny pokrytej sadzą, tlenku żelazowego, tlenku miedziowego i grafitu, umieszczanych na podgrzewanej elektrycznie płytce platynowej. Osiągał temperatury do  $1100^{\circ}$ , maksymalne wartości mierząc z dokładnością rzędu 10%. Pryzmat z fluorytu umożliwiał mu dokonywanie pomiarów w podczerwieni dla fal o długościach do ok.  $8 \mu$ . Szczęśliwy pomysł przedstawiania wyników na wykresie w skali logarytmicznej pomógł mu w 1896 r. podsumować wyniki swych eksperymentów do postaci formuły

$$(18) \quad K(\lambda, T) = b\lambda^{-\gamma} e^{-a/\lambda T},$$

gdzie  $\gamma \approx 5,66$ .

W tym czasie Wien, wraz z Ludwigiem Holbornem, pracował nad zagadnieniem pomiaru bardzo niskich i bardzo wysokich temperatur. Jednak pobudzony wynikami Paschena wrócił do teoretycznych rozważań na temat widma emisyjnego ciał czarnych, czego efekty opublikował w artykule „Über die Energievertheilung in Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers” (1896). Jako źródło promieniowania rozważał gaz znajdujący się w stanie równowagi termodynamicznej, gdy liczba cząstek o prędkościach z przedziału od  $v$  do  $v+dv$  jest, zgodnie z rozkładem Maxwella, proporcjonalna do  $v^2 e^{-av^2/T}$ . Następnie arbitralnie założył, że zarówno długość wyemitowanej fali, jak i jej natężenie, są funkcjami jedynie prędkości korpuskuł będących źródłem promieniowania. W takim przypadku funkcja rozkładu energii promieniowania byłaby dana wzorem

$$(19) \quad K(\lambda, T) = F(\lambda) e^{-f(\lambda)/T}.$$

Ten wzór byłby zgodny z prawem Stefana–Boltzmana i prawem przesunięć, jeśli

$$F = b\lambda^{-5}, \text{ a } f = \frac{a}{\lambda}, \text{ a zatem:}$$

$$(20) \quad K(\lambda, T) = b\lambda^{-5} e^{-a/\lambda T}.$$

Choć uzyskane kosztem arbitralnego założenia, prawo Wiena dobrze zgadzało się z wynikami eksperymentów Paschena.

#### 14. Krótkotrwały sukces prawa Wiena

Wspólny wysiłek wielu badaczy, pracujących w różnych ośrodkach, a zwłaszcza w Berlinie, prowadził do stopniowego doskonalenia układów eksperymentalnych.

Z coraz większą dokładnością mierzono wysokie temperatury, zwiększono czułość bolometru (m.in. przez zmniejszenie grubości pasemka folii platynowej do ok.  $1\ \mu$  i pokrycie go czernią platynową, a także stosowanie techniki polegającej na mierzeniu natężenia prądu płynącego przez folię, a wytwarzającego ten sam efekt cieplny co absorpcja promieniowania), coraz lepiej poznawano współczynniki absorpcji promieniowania w danym zakresie częstotliwości przez elementy optyczne układu eksperymentalnego, usuwano z powietrza absorbującą promieniowanie podczerwone parę wodną, wzmacniano sygnały przez umieszczenie detektora w ognisku wklęsłego zwierciadła itd.

Wszystkie wspomniane powyżej pomiary obarczone były niemożliwym do kontrolowania błędem systematycznym związanym z tym, że używane źródła promieniowania nie były ciałami doskonale czarnymi. Wien i Lummer wystąpili wreszcie z ideą, by jako źródła użyć zamkniętej wnęki, z której promieniowanie będzie wydobywało się przez niewielki otworek — co nie zakłóci w znaczącym stopniu panującego we wnętrzu stanu równowagi termodynamicznej.

Wyniki pierwszych eksperymentów z użyciem wnęki, przeprowadzonych wspólnie przez Otto Lummera i Ernsta Pringsheima, zostały ogłoszone w 1897 r. Inną serię eksperymentów przeprowadził Lummer we współpracy z Ferdinandem Kurlbaumem w 1898 r. Temperatury osiągały 1600 K. Ważna była staranna kolimacja wiązki, by oddzielić promieniowanie pochodzące z wnętrza wnęki od promieniowania z krawędzi otworu, mającej niższą temperaturę.

Równoległe wspomniany już Rubens, wraz z Ernestem Nicholsem, Augustem Trowbridgem i Emilem Aschkinassem, rozszerzał zakres pomiarów w kierunku dalekiej podczerwieni. Odbijając wielokrotnie promieniowanie od kryształów absorbujących podczerwień pasmowo, uzyskiwał stosunkowo monochromatyczne wiązki o długościach fal sięgających  $50\text{--}60\ \mu$ , po czym mierzył zależność natężenia promieniowania o danej długości fali od temperatury.

Paschen i Heinrich Wanner ogłosili w styczniu 1899 wyniki swoich pomiarów, które miały pozwolić na wyznaczenie wartości stałych  $a$  i  $b$  we wzorach (18) i (20). O słuszności wzoru podanego przez siebie na podstawie wyników pomiarów, a przez Wiena na podstawie rozważań teoretyczno-empirycznych, Paschen był przekonany. Tym bardziej że wartość  $\gamma$  po zastąpieniu nieczernionej platyny przez węgiel zmalała z 6,4 do 5,2 — a zatem zbliżyła się do 5 ze wzoru Wiena.

Uczeń Rubensa, Hermann Beckmann, dla  $\lambda \approx 24\ \mu$  uzyskał wartość stałej  $a$  prawie dwukrotnie większą od podanej przez Paschena. A jednak Rubens wyrażał przekonanie, że nie podważa ta słuszności prawa Wiena.

Miesiąc później podobną pracę publikują Lummer i Pringsheim, którzy dokonali pomiarów dla większego zakresu temperatur (od 800 do 1400 K) i długości fal (od  $0,7$  do  $6\ \mu$ ). Stwierdzili, że wartość stałej  $a$  zdaje się rosnać wraz z długością fali — choć nie wiedzieli, czy ma to związek z naturą promieniowania, czy raczej jest wynikiem jakiegoś błędu systematycznego.

Paschen ogłosił kolejne wyniki eksperymentów w kwietniu 1899. Użył cylindrycznej wnęki, a zakres pomiarów rozszerzył do  $9,3 \mu$ ; temperatury nie przekraczały jednak 750 K. Uznał, że uzyskane dane potwierdzają słuszność prawa Wiена.

### 15. Planck „wyprowadza” teoretycznie wzór Wiена

W tym czasie Planck pisze piąty ze wspomnianej serii artykułów o nieodwracalnych procesach promienistych. Wprowadziwszy w artykule czwartym metody statystyczne, wraz z hipotezą promieniowania naturalnego, teraz — korzystając z nabytego w ciągu dwudziestu lat doświadczenia — analizuje promieniowanie ciała czarnego, stosując II zasadę termodynamiki w fenomenologicznym sformułowaniu Clausiusa. Rozważa wnękę o dowolnym kształcie, wypełnioną promieniowaniem, zawierającą wielką ilość rezonatorów o wszelkich możliwych częstościach drgań własnych. Całkowita entropia takiego układu wynosi

$$(21) \quad S_t = \sum S_i + \int s \, dV,$$

gdzie  $S_i$  — entropia poszczególnych rezonatorów,  $s$  — gęstość entropii, jaką można przypisać promieniowaniu (całkujemy rzecz jasna po całej objętości wnęki). Następnie, bez żadnych argumentów, Planck definiuje entropię rezonatora o częstości  $\nu$  za pomocą równania

$$(22) \quad S = -\frac{U}{av} \ln \frac{U}{eb\nu}.$$

Stąd, dla stanu równowagi termodynamicznej i stosując (10), Planck wyprowadza prawo Wiена (20). Wszystko wskazuje na to, że faktycznie rozumował on w odwrotną stronę: od (10) i (20) do (22).

### 16. Dane eksperymentalne dla dużych $\lambda T$ nie zgadzają się ze wzorem Wiена

W listopadzie 1899 Lummer i Pringsheim ogłaszają wyniki nowych eksperymentów, w których zakres temperatur rozszerzyli do ok. 1900 K, a dokładność pomiarów polepszyli przez umieszczenie bolometru w pojemniku wolnym od pary wodnej i dwutlenku węgla, lepsze ekranowanie od promieniowania rozproszonego, a także przez zwiększoną stabilizację temperatury źródła. Choć stwierdzają, że wzór Wiена-Paschena zadowalająco zgadza się z otrzymanymi przez nich wartościami, to zaznaczają, że wartość stałej  $a$ , która dla światła widzialnego ( $0,4$ - $0,7 \mu$ ) wynosi ok.  $14500 \mu\text{K}$ , dla  $\lambda \approx 8 \mu$  wzrasta do  $18500 \mu\text{K}$ . Jednak wahają się z wydaniem wyroku, czy prawo Wiена jest niesłuszne, czy raczej wyniki eksperymentów są obarczone błędem.

W grudniu Paschen przyznał, że również jego pomiary wykazują w wysokich temperaturach wzrost stałej  $a$ , niemniej podkreślał, że trudności eksperymentalne każą zachować ostrożność przy ferowaniu wyroku.

Tymczasem Lummer i Pringsheim nawiązali współpracę z Ludwigiem Holbornem i Arthurem Dayem, co umożliwiło im dokładniejszy pomiar wysokich temperatur. W lutym 1900 r. przedstawili wyniki eksperymentów m.in. z użyciem monochromatycznych wiązek promieniowania, uzyskanych wspomnianą metodą odbić od selektywnie absorbujących kryształów, o długościach fal od 12 do 18  $\mu$ . Temperatury zmieniano w zakresie od 85 K (ciekle powietrze) do 1800 K. Dla dużych wartości  $\lambda T$  rysowane w skali logarytmicznej izochromaty, na podstawie których wyznaczano wartość stałej  $a$ , wykazywały wyraźne zakrzywienie.

W czerwcu 1900 r. Lord Rayleigh, znakomity specjalista w dziedzinie akustyki, poddał teoretycznej analizie promieniowanie wnęki, przypisując równą — i proporcjonalną do temperatury — energię każdej z fal stojących, jakie mogą powstać we wnętrzu. Prowadziło to do wzoru  $K(\lambda, T) \sim T\lambda^{-4}$ , całkowicie niezgodnego z wynikami eksperymentów. Wobec tego Rayleigh dodał, bez żadnych teoretycznych uzasadnień, czynnik wykładniczy i otrzymał wzór

$$(23) \quad K(\lambda, T) = bT\lambda^{-4} e^{-a/\lambda T}.$$

Jeszcze inne wzory, dopasowywane po prostu do wyników pomiarów, proponowali w tym czasie Max Thiesen, Lummer i Eugen Jahnke, Lummer i Pringsheim.

Równolegle Rubens i Kurlbaum prowadzili badania z użyciem monochromatycznych wiązek o długościach sięgających 51,2  $\mu$ , w temperaturach od 85 K do 1800 K. Stosując zwierciadlane kondensory dla zwiększenia czułości detektora i zwiększając wydajność promieniującej wnęki, stwierdzili, że dla dużych  $\lambda T$  energia emitowana przez ciało czarne staje się, dla danej długości fali, proporcjonalna do temperatury — co nie zgadzało się ze wzorem Wiena.

7 października 1900 r. Rubens złożył przyjacielską wizytę w domu Plancka i poinformował go o uzyskanych wynikach. Zaraz po jego wyjściu Planck zabrał się do obliczeń i szybko zmodyfikował wzór Wiena (20).

### 17. Planck poprawia prawo Wiena

Po dwukrotnym zróżniczkowaniu (22) — z którego wynika (20) — dostajemy bardzo prostą zależność:

$$(24) \quad \frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{\text{const}}{U}.$$

Tymczasem według pomiarów Rubensa  $u \sim T$ , skąd w koniunkcji z (10) wynika, że  $U \sim T$ . Ponieważ, jak głosi II zasada termodynamiki,  $\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$ , to  $\frac{dS}{dU} \sim \frac{1}{U}$ , skąd po zróżniczkowaniu otrzymujemy

$$(25) \quad \frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{\text{const}}{U^2}.$$

Nie są to wyrażenia sprzeczne, gdyż (24) obowiązuje dla małych, a (25) dla dużych wartości  $\lambda T$ . Te dwie zależności *graniczne* można *najprościej* połączyć we wzór:

$$(26) \quad \frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{\text{const}}{\beta U + U^2},$$

gdzie  $\beta$  — pewna stała. I to właśnie uczynił Planck 7 października 1900 r., zaraz po pożegnaniu z Rubensem.

Po dwukrotnym scałkowaniu (26), użyciu zależności  $\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$  i prawa przesunięcia otrzymuje się nowe prawo rozkładu energii w widmie ciała doskonale czarnego  $u(\lambda, T)$ , a tym samym wyrażenie na funkcję Kirchhoffa:

$$(27) \quad K(\lambda, T) = \frac{b\lambda^{-5}}{e^{a/\lambda T} - 1}.$$

Planck ogłosił nowy wzór 19 października, a następnego dnia Rubens stwierdził, że zgadza się on całkowicie z wynikami jego pomiarów. Wkrótce przyznali to też, po przeanalizowaniu raz jeszcze zgromadzonych danych, Lummer i Pringsheim. (Można dodać, że w ciągu ostatnich 109 lat — pisane w 2009 r. — nie znaleziono żadnych niezgodności między wzorem Plancka a wynikami eksperymentów.)

Skoro  $u(\lambda, T)d\lambda$  określa ilość energii przypadającej na część spektrum o długościach fal z przedziału od  $\lambda$  do  $\lambda+d\lambda$ , to po podstawieniu  $\lambda = \frac{c}{\nu}$ , co prowadzi do  $d\lambda = -\frac{c d\nu}{\nu^2}$ , gdzie  $\nu$  — częstość promieniowania,  $c$  — prędkość światła, z (27) otrzymujemy:

$$(28) \quad u(\nu, T) = \frac{b\nu^3}{e^{a\nu/T} - 1},$$

gdzie stała  $b$  jest równa stałej  $b$  z (27) podzielonej przez  $c^4$ ,  $a$  zaś jest równa stałej  $a$  z (27) podzielonej przez  $c$ . Po podstawieniu do (10) i przemnożeniu  $b$  z (28) przez  $c^3$  otrzymujemy:

$$(29) \quad U(\nu, T) = \frac{b\nu}{e^{a\nu/T} - 1}.$$

Stąd, po prostych przekształceniach:

$$(30) \quad \frac{1}{T} = \frac{\ln\left(\frac{b\nu}{U} + 1\right)}{a\nu},$$

a skoro  $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU}$ , to po scałkowaniu mamy:

$$(31) \quad S = \frac{b}{a} \left[ \left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) \ln\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right) - \left(\frac{U}{b\nu}\right) \ln\left(\frac{U}{b\nu}\right) \right].$$

W opublikowanych pracach Plancka, a także w zachowanych notatkach, tego wzoru nie ma, niemniej przy uzyskanej już wprawie matematycznej mógł on go wyprowadzić z łatwością.

### 18. Statystyczne obliczenie entropii rezonatora a kwanty energii

Znalezienie nowego — doświadczalnie potwierdzonego — wyrażenia na funkcję Kirkhoffa było niewątpliwym sukcesem poznawczym, niemniej z teoretycznego punktu widzenia rozumowanie prowadzące do (27) było niezadowolające. Wyrażenie na entropię rezonatora (26) nie zostało bowiem wyprowadzone ze znanych praw i teoretycznego modelu rozważanego układu fizycznego, ale uzyskano je w wyniku dopasowania odpowiednich wielkości do wyników pomiarów. Z tego powodu Planck przez następne dwa miesiące próbuje nadać uzyskanemu wyrażeniu „rzeczywisty sens fizyczny”<sup>13</sup>. W tym celu po raz pierwszy w życiu odwołuje się do Boltzmannowskiej definicji entropii.

Wyobraźmy sobie wnękę wypełnioną promieniowaniem, w której znajduje się wielka liczba  $N$  rezonatorów o wszelkich częstościach drgań własnych  $\nu$ , oddzielonych na tyle, aby nie wywierały na siebie wpływu. Rezonatory nieustannie pochłaniają i emitują promieniowanie, a po pewnym czasie ustali się stan równowagi termodynamicznej.

Aby użyć technik kombinatorycznych Planck przyjmuje standardowe założenie, że energia podzielona jest między rezonatory w równych porcjach  $\varepsilon$ . Rzecz jasna, po dokonaniu obliczeń należało przejść z  $\varepsilon$  do zera — aby, w standardowy sposób, otrzymać wzory dla ciągłego rozkładu energii.

<sup>13</sup> Max Planck, *Autobiografia*, [w:] tenże, *Jedność fizycznego obrazu świata*, Warszawa 1970, PWN, s. 242.



Jeśli oznaczymy przez  $U$  średnią energię oscylatora (w czasie długim w porównaniu z okresem drgań, ale krótkim w porównaniu z czasem trwania pomiaru), a przez  $U_N$  oznaczymy ich energię całkowitą, to mamy  $U_N = NU = P\varepsilon$ . Podobnie entropia całego układu  $S_N$  wiąże się ze średnią entropią pojedynczego rezonatora  $S$  równaniem  $S_N = NS$ .

Entropia całego układu w ujęciu statystycznym wynosi  $S_N = k \ln w + \text{const}$ . Prawdopodobieństwo  $w$  jest proporcjonalne do liczby  $R$  sposobów, na jakie  $P$  nierozróżnialnych elementów energii  $\varepsilon$  może zostać rozdzielone między  $N$  oscylatorów. Liczba ta jest równa

$$(32) \quad R = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!}$$

Dla wielkich liczb można użyć przybliżenia Stirlinga, co prowadzi do wzoru

$$(33) \quad R = \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P}.$$

Przy odpowiednim doborze stałej otrzymujemy stąd:

$$(34) \quad S_N = k [(N+P) \ln (N+P) - N \ln N - P \ln P].$$

Po podstawieniu  $P = \frac{NU}{\varepsilon}$  oraz  $S = \frac{S_N}{N}$  i prostych przekształceniach dostajemy wzór na entropię pojedynczego rezonatora w funkcji jego średniej energii:

$$(35) \quad S = k \left[ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon} \ln \left(\frac{U}{\varepsilon}\right) \right].$$

Porównanie z (31) daje natychmiast

$$(36) \quad \varepsilon = h\nu.$$

(37) przyjmuje zaś postać (po odpowiednim podstawieniu stałych):

$$(37) \quad u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

W ten sposób po raz pierwszy w fizycznym obrazie świata pojawiły się *kwanty energii*.

W artykule „Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum” (1901), w którym ogłosił ten rezultat, Planck nie odwołuje się do (rzekomego?) porównania (35) i (31). Zaczyna od wyprowadzenia, w podany powyżej sposób, (35). Następnie odwołuje się do prawa przesunięcia Wiena, które po paru prostych przekształceniach

zapisuje w postaci  $u = \frac{v^3}{c^3} f\left(\frac{T}{v}\right)$ . Korzystając z (20), przechodzi do  $U = v f\left(\frac{T}{v}\right)$ , skąd, na podstawie drugiego prawa termodynamiki  $\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$  uzyskuje:

$$(38) \quad S = f\left(\frac{U}{v}\right).$$

Okazuje się, że „entropia rezonatora wibrującego w dowolnym diatermicznym ośrodku zależy jedynie od zmiennej  $\frac{U}{v}$ ” [§9] i od pewnych stałych uniwersalnych. Po czym Planck stwierdza:

§10. Jeśli zastosujemy prawo przesunięć Wiena w tej ostatniej postaci do równania [(35)] na entropię  $S$ , to stwierdzamy, że element  $v$  musi być proporcjonalny do częstotliwości  $\nu$ , a zatem:

$$\varepsilon = h\nu$$

i w rezultacie:

$$S = k\left\{\left(1 + \frac{U}{h\nu}\right) \ln\left(1 + \frac{U}{h\nu}\right) - \left(\frac{U}{h\nu}\right) \ln\left(\frac{U}{h\nu}\right)\right\},$$

gdzie  $h$  i  $k$  to stałe uniwersalne.

Po czym przechodzi do (37), kończy zaś obliczeniem, na podstawie pomiarów Kurlbauma, Lummera i Pringsheima, wartości stałych  $k$  i  $h$ .

### KOMENTARZ FILOZOFICZNO-METODOLOGICZNY

Opowiedziane powyżej historie dość jasno pokazują, jak niewiele jest — wbrew rozpowszechnionym mitom — w pracy naukowca miejsca na „natchnienie” czy „intuicję twórczą”. Pierwsze formuły kwantowe (36) i (37) powstały w wyniku *systematycznej* pracy licznych eksperymentatorów i teoretyków, pracujących przez kilkadziesiąt lat nad stworzeniem podstaw termodynamiki, zarówno fenomenologicznej, jak i statystycznej, a nad zagadnieniem promieniowania ciała czarnego przez lat kilkanaście.

Nie będę tu komentował krok po kroku historii opisanych powyżej: zostały one przedstawione zbyt lakonicznie, aby móc na tej podstawie dokonać rzetelnych analiz metodologicznych. Niezliczeni filozofowie nauki wciąż popełniają błąd, jakiego ja próbuję uniknąć: ledwie kilka powierzchownych wzmianek o epizodach z dziejów nauki wystarcza im do przejścia do ogólnych tez o tym, jak uprawia się naukę. Informacje, jakie zgromadziłem w wymienionych fragmentach tekstu, miały jedynie ukazać sytuację problemową, w jakiej Max Planck prowadził swoje rozważania.

Chciałbym jednak zwrócić uwagę na pewien aspekt zarysowanych tu historii. Powiada się, że nauki przyrodnicze badają przyrodę, którą określa się często jako

*ogół faktów* lub *ogół zjawisk podległych stałym prawom*. Jednak nie „ogół zjawisk” czynią naukowcy przedmiotem swoich badań. Badają oni zjawiska bardzo *nieliczne*, a za to szczególnie *proste*. Ponieważ sporadycznie tylko da się proste zjawiska znaleźć w przyrodzie nas „otaczającej”, to wytwarzają takowe w laboratoriach, sztucznie zmniejszając symboliczne „tarcie i opór powietrza”.

Przyjrzyjmy się jeszcze raz historii naszkicowanej w § 1. We wspomnianym fragmencie *Novum Organum* Bacon zestawiał ze sobą około 27 różnych zjawisk cieplnych (ciepło promieni słonecznych czy ognia wymienia obok ciepła wydzielanego przez zalewane wodą wapno, ciepła ciał zwierząt i nawozu końskiego, ale też ciepła wełny i skór zwierząt czy analogicznego do ognia działania alkoholu, który ścina białko jajka). Refleksje oparte na tego typu doświadczeniach prowadziły jednak tylko do nienaukowych spekulacji.

Punktem wyjścia naukowych — czyli systematycznych — badań nad ciepłem nie było dalsze gromadzenie wiedzy o tego rodzaju zjawiskach. Był nim *pojedynczy* eksperyment, w którym natrafiono na zjawisko cieplne *bardzo proste*, które zinterpretowane w ramach teorii ciepła jako substancji prowadziło do wniosków o doniosłym charakterze. Chodzi o wspomniane badania Fahrenheita dotyczące temperatur końcowych mieszaniny zimnej i gorącej wody oraz mieszaniny identycznych mas zimnej rtęci i gorącej wody. Wyniki tego prostego eksperymentu były tak czytelne, że Black, stosując jako dodatkowe przesłanki twierdzenia teorii ciepłika, wyprowadził stąd wniosek o różnych pojemnościach cieplnych wody i rtęci. A to dało początek systematycznym badaniom kalorymetrycznym, których celem było wyznaczenie ciepła właściwych wszelkich znanych substancji. Badania takie dość szybko doprowadziły do odkrycia, że w trakcie przechodzenia ze stanu stałego w stan płynny lub z płynnego w gazowy substancje pochłaniają ciepło, nie zmieniając temperatury, co z kolei zapoczątkowało kalorymetryczne badania nad ciepłami topnienia i parowania. Te systematycznie prowadzone badania były pierwszymi w pełni naukowymi badaniami nad zjawiskami cieplnymi, prowadzącymi do stałego wzrostu wiedzy o tych zjawiskach. (Piszę „w pełni naukowymi”, gdyż granica między paranauką a nauką nie jest ostra.)

Układ fizyczny prosty to taki, który — postrzegany z perspektywy danego stylu myślenia — m.in. składa się z niewielkiej liczby elementów. Niekiedy jednak prosto zachowują się układy zbudowane z elementów niesłychanie licznych, ale podobnych. O regularnych zachowaniach takich układów decydują — jak przekonują nas liczne epizody z dziejów nauki — prawa wielkich liczb.

Taki statystyczny charakter miało zjawisko promieniowania termicznego ciał czarnych: prawa wielkich liczb decydowały o względnej prostocie krzywych rozkładu emitowanej energii. Prace eksperymentatorów były niemal niezależne od wysiłków zmierzających do teoretycznego wyznaczenia przebiegu funkcji Kirchhoffa. Angażowały natomiast ogromną wiedzę na temat zjawisk elektromagnetycznych i cieplnych. Na podstawie eksperymentów przeprowadzanych z użyciem tych samych lub tego samego rodzaju przyrządów, materiałów itp. wyznaczano parametry

niezbędne przy interpretacji uzyskiwanych danych, a także do analizy błędów systematycznych i ich stopniowego zmniejszania. Krok po kroku uczono się mierzyć wysokie temperatury i utrzymywać stałe temperatury podczas trwania pomiaru, włókna bolometrów stopniowo czerniono coraz lepiej i stałe zmniejszano ich pojemność cieplną. Z roku na rok uzyskiwano „czarniejsze” źródła promieniowania termicznego, a wreszcie zastosowano poczernioną wewnątrz wnękę z małym otworkiem, rozwijając jednocześnie techniki kolimacji wiązki promieniowania. Doskonalono sposoby uzyskiwania monochromatycznych wiązek promieniowania w dalekiej podczerwieni i coraz dokładniej wyznaczano współczynniki przepuszczalności pryzmatów dla różnych zakresów widma. Uczono się usuwać parę wodną z powietrza, przez które przechodziło promieniowanie. I tak dalej, i tak dalej.

Jak widzieliśmy, te wyniki pomiarów, które doprowadziły do wniosku o skwantowaniu energii, uzyskano po czternastu latach systematycznych wysiłków. *Systematycznych*, podkreślmy to raz jeszcze, w tym m.in. sensie, że wykonano *tysiące eksperymentów powiązanych ze sobą* tym, że *występowały w nich, w rozmaitych konfiguracjach, te same obiekty czy rodzaje obiektów*. Co ciekawe, uzyskane wykresy same przez się w żaden sposób nie sugerowały występowania jakichkolwiek nieciągłości. W odróżnieniu od dobrze już na przełomie XIX i XX w. znanych widm pierwiastków w stanie gazowym, widmo promieniowania ciał czarnych nie wykazywało żadnych „przeskoków”. Nie było w nim niczego, co by mogło skierować wyobraźnię naukowca na tory kwantowe.

Uzyskiwane wykresy nie były anomalne w rozumieniu Kuhna, nie wpędzały naukowców w stan kryzysu, a zatem w żaden sposób nie uwalniały ich wyobraźni z okowów narzuconych przez zastane style myślowe. (Wprawdzie James Jeans wykazał, analizując wspomniany w § 14 model Rayleigha, że rozkład energii w widmie ciała czarnego nie da się pogodzić z zasadą ekwipartycji energii. Stało się to jednak już po wprowadzeniu przez Plancka kwantów do fizyki, a sam problem na przebieg jego dociekań nie wywarł najmniejszego wpływu.)

Koniecznym — jak możemy dziś stwierdzić — krokiem w stronę odkrycia kwantów energii było udoskonalenie metod pomiarowych w zakresie długich fal, a zarazem wysokich temperatur, co pozwoliło Rubensowi na uzyskanie danych lepszych niż dotychczasowe. Gdy już te wyniki uzyskano, należycie przygotowany — przez dwadzieścia lat rozmyślań i obliczeń — teoretyk potrzebował ledwie kilku tygodni, by z nich i przyjętych założeń teoretycznych wyprowadzić pierwszą formułę kwantową.

Tym, co zdecydowało o sukcesie Plancka, było zastosowanie kolejno w teoretycznej analizie promieniowania ciała czarnego termodynamiki klasycznej i termodynamiki statystycznej. Obie powiązane były ze sobą w dziwny sposób. Dotyczyły tych samych zjawisk, a prawa klasyczne wynikały ze statystycznych rozważań nad ruchami korpuskuł — jednak w niektórych przypadkach pod warunkiem „wzięcia w nawias” praw mechaniki, którym ruchy te miały podlegać.

Nie chcę wdawać się tu w rozważania, czy obie teorie były niewspółmierne w sensie Kuhna — to pojęcie nie jest dostatecznie precyzyjne, a odpowiedzi w rodzaju „trochę były a trochę nie” nie posuną nas naprzód. W tym miejscu wystarczy stwierdzenie, że człowiek jest w stanie opanować jednocześnie różne style myślowe i stosować raz jeden, a raz drugi.

Dociekaniem Plancka najpierw kierował styl myślenia mechaniki klasycznej, w zastosowaniu do ośrodków ciągłych, z czym mieszały się odwołania do równań Maxwella rozumianych jako równania opisujące skutki mechanicznych procesów przebiegających w eterze. Prawa termodynamiki klasycznej stanowiły dla niego podsumowanie empirycznych badań nad zjawiskami cieplnymi. Celu, jaki sobie stawiał — chodziło o pogodzenie odwracalności w czasie praw mechaniki i nieodwracalności zjawisk cieplnych — mimo dwudziestu lat upartych prób zrealizować nie zdołał.

Niepowodzenia skłoniły go wreszcie, w połowie 1898 r., do użycia statystycznych technik Boltzmanna, co najpierw zaowocowało wyprowadzeniem wzoru (10). Stąd, w koniunkcji z prawem Wiena i prawami termodynamiki klasycznej, wynikało wyrażenie na średnią entropię rezonatora (22).

Wyniki Rubensa, znów w koniunkcji z (10) i prawami termodynamiki klasycznej, prowadziły jednak do wniosku, że dla dużych wartości  $\lambda T$  — w zakresie nieobjętym wcześniej dostatecznie dokładnymi pomiarami — druga pochodna średniej entropii rezonatora po jego średniej energii wyraża się wzorem (25) odmiennym od (24) wynikającym matematycznie z (22). (22), a więc i (24), zostały wyprowadzone przy wykorzystaniu jako przesłanek danych doświadczalnych dla małych wartości  $\lambda T$ .

W tym momencie Planck uogólnił *indukcyjnie* (24) i (25) do postaci (26). Takie indukcyjne kroki są zawsze zawodne, ale wciąż podejmujemy je zarówno w życiu codziennym, jak i w naukach. Dokonuje się ich w sposób naturalny, niemal mechaniczny, a szczególnej bystrości umysłu do tego nie potrzeba.

Zasadniczy zwrot w dociekaniach Plancka stanowiło użycie, w ostatniej fazie rozważań, kombinatorycznych technik wypracowanych wcześniej przez Boltzmanna, wraz ze statystyczną definicją entropii. Nie był to zwrot rewolucyjny w sensie Kuhna: samo użycie kombinatorycznych technik obliczeniowych nie wiązało się z odrzuceniem jakichkolwiek twierdzeń fizyki klasycznej. Planck zaś wędrował drogą wydeptaną już przez innych — choć była to droga dotąd wcześniej przezeń niechciana.

W prosty sposób kombinatoryczne analizy prowadziły do wzoru na średnią entropię oscylatora (35). Wystarczyło teraz porównać (35) z (31), wynikającym z (26), aby uzyskać słynne równanie  $\varepsilon = h\nu$ , wraz z kwantową wersją (27), czyli równaniem (37).

Można by metaforycznie rzec, że wzory kwantowe pojawiły się raczej na papierze niż w głowie Plancka. Były rezultatem systematycznie prowadzonych obliczeń, a nie śmiałych hipotez. Pojawiły się w wyniku porównania wzorów uzyskanych przy analizie danych doświadczalnych za pomocą termodynamiki klasycznej, ze wzorami uzyskanymi przy analizie tych samych danych za pomocą termodynamiki statystycznej.

Planck, podkreślmy, opublikował je, wyraźnie nie zdając sobie sprawy z tkwiącego w nich rewolucyjnego potencjału. Co więcej, przez szereg lat nie doceniał swego odkrycia. W artykule w 1900 r. ogłasza obie formuły kwantowe bez komentarza, jakby mimochodem. Mało tego, przez przynajmniej 12 kolejnych lat próbował je z fizyki usunąć przez skonstruowanie klasycznego wyjaśnienia skwantowania energii. Czynił to, mimo że w 1905 r. Einstein wyprowadził analogiczny wzór dla energii fal elektromagnetycznych i zastosował go do wyjaśnienia efektu fotoelektrycznego. (Przy okazji Einstein wykazał, że Planckowskie wyprowadzenie formuł kwantowych było, z uwagi na osiągnięte rezultaty, niepoprawne. To jest jednak zagadnienie zasługujące na osobny artykuł.) Mało tego, w 1907 r. Einstein wykazał, że można wyjaśnić przebieg krzywych opisujących zmiany ciepła właściwego ciał stałych w bardzo niskich temperaturach, przyjmując, że energie drgań cieplnych cząsteczek są — analogicznie do energii rezonatorów Plancka — całkowitymi wielokrotnościami  $h\nu$ .

Do pewnego stopnia formuły kwantowe były wytworem Fleckowskiego nieporozumienia: *zmieszania w jednym wzorze dwóch sposobów podejścia do tych samych zagadnień*. Trzeba pamiętać, że termodynamika klasyczna rozwijała się w dużej mierze niezależnie od rozważań mechanicznych, a i przy podejściu Boltzmannna mechaniczna analiza zderzeń między cząstkami została szybko zastąpiona przez rozważania statystyczne.

I mamy odpowiedź na nasz dylemat: jak, skoro spostrzeganie i myślenie kształtowane są przez przyswojony wcześniej styl myślenia, można pomyśleć coś, co poza ów styl wykracza? Jak już podkreśliłem, *Planck w pewnym ważnym sensie niczego nowego nie pomyślał*. Myślał zgodnie z przejętymi od innych regułami, a kwanty pojawiły się — powtórzmy to raz jeszcze — *nie w jego głowie, ale na papierze*.