

Statystyka Natansona–Bosego–Einsteina? Krytyczne tak*

Józef Spałek

Zakład Teorii Materii Skondensowanej, Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński

The Natanson–Bose–Einstein statistics? A critical “yes”

Abstract: A forgotten theoretical papers of Władysław Natanson from 1911 of the energy distribution of photons enclosed in a cavity in the state of thermodynamic equilibrium is recalled and critically assessed. In his papers the fundamental role of the indistinguishability principle of photons had been formulated for the first time twelve years before the famous articles of Bose and Einstein were published.

1. Wstęp – współczesny pogląd na rozkład statystyczny cząstek

Pod pojęciem statystyki cząstek, zwłaszcza kwantowych, rozumiemy zwykle ich rozkład w funkcji ich energii. Statystyka dotyczy zwykle układu bardzo wielu cząstek, a punktem wyjścia jest koncepcja idealnego gazu kwantowego, czyli układu złożonego z nieoddziałujących i nierozróżnialnych cząstek (ta ostatnia cecha stanowi ważny punkt niniejszego artykułu). Przy takim punkcie wyjścia mogą się natychmiast pojawić wątpliwości co do stosowalności takiego podejścia także do oddziałujących cząstek, lecz okazuje się, że wyniki otrzymane w tak wyidealizowanej sytuacji stosują się także do wielu bardziej realistycznych sytuacji. Co więcej, w przypadku statystycznego podejścia do kwantowej natury światła takim realistycznym gazem jest idealny gaz fotonów opisujący gęstość energii promieniowania elektromagnetycznego, będącego w równowadze termodynamicznej z materią zbiornika, który go ogranicza. A to, że taki problem jest fundamentalny, wykazał już Max Planck w roku 1900, a następnie Władysław Natanson w 1911 r. [1] i niezależnie Satyendra Nath Bose w roku 1923 [2]. Zanim jednak zajmiemy się bezpośrednio fundamentalnym wkładem Natansona, musimy nieco dokładniej powiedzieć, dlaczego pojęcie rozkładu statystycznego jest tak ważne przy opisie układów wielocząstkowych.

Współcześnie pojęcie statystyki jest związane z symetrią funkcji falowej układu wielu cząstek w spójnym stanie kwantowym, nawet gdy te cząstki nie oddziałują między sobą. A mianowicie, taka funkcja falowa ma być niezmiennicza względem przestawień dowolnej pary współrzędnych cząstek (symetryczna względem transpozycji dla przypadku fotonów). Jed-

nakże, gwoli zachowania wierności historycznej, taka koncepcja statystyki, a także związek statystyki ze spinem cząstek (Pauli 1940), będą tu – przynajmniej na razie – konsekwentnie ignorowane.

1.1. Pojęcie rozkładu statystycznego (Boltzmann)

Fizyka statystyczna, zajmująca się układem wielu cząstek w równowadze z otoczeniem (ale także przepływami hydrodynamicznymi w układach nierównowagowych oraz przemianami fazowymi i zjawiskami krytycznymi w ich pobliżu), na swym podstawowym poziomie odchodzi od opisu czysto mechanicznego, gdyż określa rozkład cząstek w funkcji energii przy zadanej temperaturze T i ich koncentracji („gęstości”) N/V (średniej liczbie cząstek N przypadającej na jednostkę objętości V). Od temperatury zależy średni przekaz energii z chaotycznego (na ogół) otoczenia. Aspekt mechaniczny pojawia się jedynie pod postacią liczby dostępnych stanów $g(\varepsilon)$ dla danej energii ε cząstki, rozumianej też jako gęstość stanów, jeśli energia dostępna dla cząstki pobudzonej szumem termicznym jest dowolna.

W ogólnym przypadku liczbę cząstek $dn(\varepsilon)$ w małym przedziale energii $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ można zapisać jako

$$dn(\varepsilon) = f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (1)$$

gdzie $f(\varepsilon)$ jest gęstością prawdopodobieństwa obsadzenia dowolnego stanu o energii ε , natomiast $g(\varepsilon)d\varepsilon$ jest liczbą stanów dostępnych dla cząstki w tym przedziale. W takim przypadku całkowita liczba cząstek N dana jest przez

$$N = \int_0^{\infty} f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (2)$$

a całkowita energia zgromadzona w układzie

*Rozszerzona wersja referatu wygłoszonego 18 czerwca 2004 r. na specjalnej sesji rocznicowej Polskiej Akademii Umiejętności w Krakowie.

$$E = \int_0^{\infty} f(\varepsilon)g(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon. \quad (3)$$

Całkowanie we wzorach (2) i (3) przebiega po pełnym zakresie energii dostępnych dla pojedynczej swobodnej cząstki. Wzory (1–3) stanowią podstawę makroskopowego opisu układu wielu cząstek, przy czym o ile ε jest energią mechaniczną cząstki, o tyle E jest energią termodynamiczną (wewnętrzzną) układu w stanie stacjonarnym, będącego w kontakcie termicznym z otoczeniem. Znalezienie funkcji $f(\varepsilon)$ oraz $g(\varepsilon)$ stanowi zatem rozwiązanie termodynamicznego opisu gazu nieoddziałujących cząstek, np. w gazie.

1.2. Gęstość stanów dla fotonów

Załóżmy za Natansonem, że potrafimy obliczyć funkcję $g(\varepsilon)$ określającą liczbę stanów kwantowych dostępnych dla fotonów w zbiorniku (wnęce) o objętości V . Ponieważ wielkość tę wyznaczył już Planck, posłużymy się tutaj jego wynikiem. Gęstość stanów dla fotonów dana jest wzorem

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi c^3} \omega^2. \quad (4)$$

gdzie ω jest częstotliwością promieniowania, a c – prędkością światła w próżni. Ponieważ mamy już wzory (3) oraz (4), pozostaje nam jedynie wyznaczyć funkcję $f(\varepsilon)$, którą się jeszcze zajmiemy. Najpierw podamy jednak kilka uwag historycznych na temat tej funkcji rozkładu. Zauważmy tylko jeszcze, iż wzór (4) nie zawiera stałej Plancka, co wynika z liniowego związku dyspersyjnego $\omega = ck$, gdzie $k = 2\pi/\lambda$ jest wektorem falowym promieniowania o częstotliwości ω i długości fali λ .

1.3. Uwaga o rozkładzie statystycznym: od Boltzmann do Plancka

Koncepcja rozkładu statystycznego energii cząstek została wprowadzona przez Boltzmann, który zauważył, że w układach złożonych z bardzo wielu atomów (wtedy jeszcze obiektów hipotetycznych!) należy znaleźć optymalny rozkład cząstek, gdyż pojęcie równowagi mechanicznej nie jest tutaj zasadnicze, a nawet właściwe w sytuacji, gdy mamy w układzie szum termiczny. Na podstawie rozważań kombinatorycznych (do których niebawem przejdziemy) otrzymał wynik

$$f(\varepsilon) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right). \quad (5)$$

Stałą A wyznacza się z warunku

$$\int_0^{\infty} f(\varepsilon)d\varepsilon = 1, \quad (6)$$

co prowadzi do wniosku, że $A = (k_B T)^{-1}$, gdzie k_B jest stałą Boltzmann. Wstawienie wzoru (5) do wyrażenia (3) nie prowadzi do poprawnych wyników, nawet gdy wykorzystamy wzór Plancka $\varepsilon = \hbar\omega$, gdzie

$\hbar = h/2\pi$, a h jest stałą Plancka. Należało zatem, według Plancka [3], zmienić wyrażenie (5) i założyć, że promieniowanie o danej częstotliwości może być emitowane tylko porcjami o energii $\varepsilon_n = n\hbar\omega$, gdzie $n = 0, 1, 2, \dots$ i korzystając z rozkładu Boltzmann znaleźć średnią energię fotonów przypadającą na jeden stan o częstotliwości ω :

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega \exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right) = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (7)$$

Zauważmy w tym miejscu, że – jak się wydaje – postulat kwantowy Plancka co do energii jest tutaj pomieszany z klasycznym rozkładem Boltzmann. Einstein zinterpretował stany o energii $n\hbar\omega$ jako stany z n fotonami w zbiorniku, przy czym fotony o energii $\hbar\omega$ są korpuskularnymi odpowiednikami fal o tej samej częstotliwości. Stąd stan o energii $\varepsilon_n = n\hbar\omega$ to po prostu stan z n fotonami w układzie. Jednakże wzór na $\bar{\varepsilon}(\omega)$ był dalej niezadowolający właśnie z tego względu, że używamy z jednej strony rozkładu Boltzmann (cząstki klasyczne), a z drugiej strony wysoce hipotetycznych obiektów dyskretnych („kwantowych”) o energii $\hbar\omega$. Należało się tutaj popisać inwencją w znalezieniu jednolitej, spójnej zasady, która doprowadziłaby do wzoru na $\bar{\varepsilon}(\omega)$. Taką zasadę znalazł Władysław Natanson [1], i to na 12 lat przed pracą Bosego z 1923 r.

2. Kanoniczna wersja rozkładu statystycznego dla fotonów: metoda kombinatoryczna Einsteina

Odwróćmy tutaj kolejność historyczną odkryć i zreferujemy najpierw bardziej współczesne ujęcie wprowadzenia funkcji rozkładu. Dzięki temu docenimy nietyralność podejścia Natansona do tego problemu.

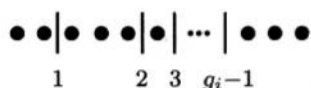
Rozkład statystyczny dla fotonów w postaci, w jakiej go się obecnie podaje w podręcznikach [4], wprowadza się w następujący sposób. Niech liczba fotonów o danym dyskretnym poziomie energetycznym ε_i (liczba obsadzeń) wynosi n_i , przy czym $0 \leq n_i < \infty$. Jeśli dla fotonów dostępnych jest $g_i \equiv g(\varepsilon_i)$ stanów o energii ε_i , to ze względu na to, że na każdym poziomie może być dowolna liczba cząstek, problem sprowadza się do znalezienia liczby sposobów postawienia $g_i - 1$ przegród dla n_i cząstek (rys. 1). Właśnie to wymieszanie g_i stanów (przegród) z n_i obsadzeniami wprowadza w sposób jawny zasadę nierozróżnialności cząstek i odzwierciedla fizyczną sytuację, gdy nie wiemy, która cząstka jest w którym ze stanów o tej samej wartości energii. Liczba fizycznie nierównoważnych mikrokonfiguracji w takim układzie jest wtedy inna niż dla cząstek klasycznych i dana wzorem

$$W_i = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{(g_i - 1)!n_i!}. \quad (8)$$

Liczbę wszystkich konfiguracji układu nieoddziałujących cząstek wyznaczamy wtedy oczywiście ze wzoru

$$W = \prod_i W_i, \quad (9)$$

gdzie iloczyn obejmuje wszystkie możliwe stany jedno-cząstkowe o różnych dozwolonych wartościach energii. Sens wzoru (8) staje się jaśniejszy, gdy spojrzymy na rys. 1.



Rys. 1. Rozkład cząstek po g_i stanach (komórkach) o tej samej energii ε_i . Poszczególne stany są przedstawione jako oddzielone przegrodami dla cząstek. Okoliczność, że możemy te przegrody wstawić w dowolne miejsca, rozdzielając n_i cząstek, jest wyrazem nierozróżnialności cząstek wynikającej z ich natury kwantowej.

Poszczególne stany o tej samej wartości energii są więc jakby oddzielonymi przegrodami „komórkami” dla cząstek. Za Boltzmanem uznajemy, że stan równowagi termodynamicznej to stan o maksymalnej liczbie konfiguracji W_{\max} (czyli stan najbardziej prawdopodobny) przy zadanej energii całkowitej E . Ze względu na to, że wygodniej jest optymalizować wielkość addytywną (która okazała się entropią układu), funkcjonal, który maksymalizujemy przy zadanym E ma postać

$$F\{n_i\} = k_B \ln W + \alpha_0 \left(\sum_i \varepsilon_i n_i - E \right), \quad (10)$$

gdzie α_0 oznacza mnożnik Lagrange’a. Stałą proporcjonalności przy $\ln W$ nazwał Planck stałą Boltzmana; jej wartość wynosi ok. $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$. Natomiast zakładając, że zarówno g_i jak i n_i są dużymi liczbami ($g_i, n_i \gg 1$) możemy przyjąć, że $\{n_i\}$ jest argumentem ciągłym funkcji F i warunek konieczny na maksimum $F\{n_i\}$ zapisać w postaci różniczkowej $\partial F / \partial n_i = 0$. Prowadzi to (przy założeniu przybliżenia Stirlinga dla silni: $\ln x! \approx x(\ln x - 1)$) do wyrażenia na wartość najbardziej prawdopodobną n_i w postaci

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\exp(-\alpha_0 \varepsilon_i) - 1}. \quad (11)$$

Porównując to wyrażenie z odpowiednikiem klasycznym (wzór Boltzmana) dla wysokoenergetycznych stanów ($\varepsilon_i \rightarrow \infty$), otrzymamy, że

$$\bar{n}_i = \frac{g_i}{\exp(\varepsilon_i/k_B T) - 1}. \quad (12)$$

Jeśli weźmiemy pod uwagę, że rozkład energii jest ciągły, tj. $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon = \hbar\omega$, $g_i \rightarrow g(\omega)$ oraz $\bar{n}_i \rightarrow n(\omega) = f(\omega)g(\omega)$, to otrzymamy następujący wzór na rozkład częstości:

$$f(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (13)$$

Wzór (13) stanowi modyfikację wzoru Boltzmana (5) i uzyskaliśmy go, podkreśliły raz jeszcze, przez wymieszanie stanów (przegród) z obsadzeniami, wyrażając w ten sposób naszą niewiedzę, w którym stanie jest foton, gdy ma ich dostępnych g_i przy zadanej częstości ω_i . Taką zasadę zliczania rozdziałów cząstek po stanach o tej samej energii nazwalibyśmy zasadą nierozróżnialności. Ponadto założyliśmy, że liczba fotonów (kwantów promieniowania) w stanie o energii $\varepsilon_i = \hbar\omega_i$ może być dowolna, tj. $n_i = 0, 1, 2, \dots$. Skończona jest natomiast liczba \bar{n}_i określająca najbardziej prawdopodobną liczbę fotonów o częstości ω_i w układzie o temperaturze T . Odzwierciedla to fakt, że liczba fotonów emitowanych i pochłanianych może się zmieniać wskutek szumu termicznego przekazywanego ze ścian zbiornika, a liczba fotonów według wzoru (2) opisuje w przybliżeniu średnią liczbę fotonów w układzie w sytuacji, gdy średnia energia termiczna $\bar{\varepsilon}(\omega)$ układu jest określona przez temperaturę ścian materialnych zbiornika; w naszym przypadku $\bar{\varepsilon}(\omega) = \hbar\omega f(\omega)$.

Po takim przygotowaniu formalnym jesteśmy w stanie pokrótce przeanalizować oryginalne podejście Natansona. Będę tutaj posługiwał się jego podręcznikiem teorii promieniowania [5] (rys. 2) z 1912 r.

3. Oryginalne podejście Natansona

W poprzednim punkcie otrzymaliśmy wartość najbardziej prawdopodobnej liczby \bar{n}_i obsadzeń cząstek przy dostępnych g_i stanach o zadanej wartości energii cząstki ε_i . Innymi słowy, otrzymaliśmy wartości \bar{n}_i/g_i prawdopodobieństwa obsadzenia poziomu energetycznego ε_i , które możemy nazwać prawdopodobieństwem lokalnym, bo dotyczy obsadzenia pojedynczej „komórki” (i -tego stanu).

3.1. Liczba fotonów na stan

Inaczej do obliczenia \bar{n}_i podszedł Natanson. Po pierwsze, zamiast mówić o „komórkach” (czyli o liczbach g_i dostępnych stanów kwantowych), mówi o „atomach materii”, z których każdy może zawierać $n_i = 0, 1, 2, \dots, p$ kwantów o energii $\varepsilon_i = \hbar\omega_i$ (jest to niepoprawne założenie, ale pamiętajmy, że był to rok 1911 i teoria Bohra budowy atomu jeszcze nie powstała!). Natomiast definiuje liczbę N_i „atomów” (powinno być: stanów) zawierających i fotonów o danej częstości; zatem N_i opisuje liczbę atomów/stanów z liczbą i zaabsorbowanych kwantów. Oprócz tego wprowadza wielkość n_I – liczbę kwantów w I -tym atomie.

Następnie Natanson wprowadza liczbę konfiguracji, które dziś nazwalibyśmy globalnymi. Uważa mianowicie, że „atomy materii” absorbujące i emitujące kwanty są rozróżnialne, w związku z czym liczba fizycznie nierównoważnych konfiguracji stanów wyraża się wzorem

$$U = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_p!}. \quad (14)$$

$$(13) \quad \frac{E}{N} = \frac{1}{2} k T;$$

zatem istotnie, jak powinniśmy byli otrzymać, wielkość $\frac{1}{2} k T$ jest średnią kinetyczną energią cząsteczki gazu doskonałego o temperaturze T . Por. § 32.

§ 52. Teoria Plancka. Drugie główne twierdzenie. Przyjmujemy teraz równanie (8) § 49-go, czyli twierdzenie Boltzmann'a. Zamiast znaku ∞ wstawiamy wartość największą, którą osiąga wielkość, dana przez formułę (5) § 39-go. Ze względu na równania (7) i (8) § 38-go oraz (6) § 43-go otrzymujemy, co następuje:

$$(1) \quad S = k \{ N \log N - N \log N_0 - n \log x \} + \text{const.},$$

gdzie stała dodatkowa nie powinna zależeć od n .

Wzór (1) jest ogólny. Przejdźmy teraz do uważania dwóch przypadków szczególnych, o których mówiliśmy w artykułach 46 i 47. Przypuśćmy po pierwsze, że Q § 46-go jest bardzo małym, znacznie od jedności mniejszym ułamkiem. Z § 47-go wiadomo, że popełnimy bardzo mały błąd, jeżeli położymy w tym razie

$$(2) \quad x = \frac{Q}{1+Q}; \quad N_0 = \frac{N}{1+Q}.$$

Z powyższego równania (1) wyprowadzamy podówczas:

$$(3) \quad S = k \{ (n+N) \log (n+N) - n \log n - N \log N \} + \text{const.}$$

Według (8) § 48-go mamy jednakże, w stanie równowagi:

$$(4) \quad \frac{\partial S}{\partial n} = \frac{e}{T}.$$

Z (3) i (4) wypada natychmiast:

$$(5) \quad Q = \frac{n}{N} = \frac{E}{N e} = \frac{1}{e^{e/kT} - 1},$$

gdzie e jest podstawą logarytmów naturalnych. Z tego równania (5), które nazywamy *drugim głównym równaniem Teorii*, otrzymamy niebawem formułę promieniowania, odkrytą przez Plancka.

Przypominamy obecnie z § 47-go, że, jeżeli Q jest mała, wartość (x) leży pomiędzy ówczesną α oraz Q . Zatem, ażeby uzyskać równanie (5) Plancka, musieliśmy przyjąć za (x) jego dolną granicę. Jeżeli do równania (1) wstawimy zamiast (x) jego górną granicę, t. j. jeżeli założymy

Rys. 2. Strona monografii [5] z jawnym wyrażeniem na rozkład statystyczny dla liczby fotonów n o energii $e = \hbar\omega$ przy N dostępnych stanach (funkcja wykładnicza ma tu symbol ϵ). Zauważmy także wzór (3) na entropię bozonów o zadanej energii $\hbar\omega$ (wynik dla całkowitej entropii jest podany jako wzór (32) w obecnym artykule).

Ponadto, liczba rozkładów wspólnych dla N atomów (stanów) oraz n kwantów (fotonów), gdy fotony są nierozróżnialne, jest dana wzorem

$$U_{\Sigma} = \frac{(n+N-1)!}{n!(N-1)!}. \quad (15)$$

Symbol U_{Σ} oznacza tu sumę liczb konfiguracji rozmieszczeń atomów z n fotonami oraz n fotonów pomiędzy atomami. Zauważmy od razu, że wzór powyższy ma taką samą postać jak wzór (8), lecz tam zamiast całkowitej liczby atomów mamy liczbę stanów g_i o danej energii ϵ_i . Podobna uwaga dotyczy n_i , zatem obecnie n musi odgrywać rolę średniej liczby fotonów w układzie (czy też wartości najbardziej prawdopodobnej). Widać teraz, dlaczego obecne podejście jest podejściem globalnym, w którym zadane są dwie liczby:

$$\sum_{i=0}^p N_i = N, \quad (16)$$

$$\sum_{i=0}^p i N_i = n. \quad (17)$$

Następnie wprowadzamy prawdopodobieństwo P obsadzenia rozważanego rozdziału energii. W tym celu definiujemy wielkość

$$P = \frac{U}{U_{\Sigma}} = \frac{N!n!(N-1)!}{(n+N-1)!} \left(\prod_{i=0}^p N_i! \right)^{-1}. \quad (18)$$

Prawdopodobieństwo to opisuje typową konfigurację z n fotonami w układzie. Osiąga ono wartość maksymalną przy zadanych n oraz N , gdy iloczyn $\prod_{i=0}^p N_i!$ przyjmuje wartość minimalną. Stąd też cały problem sprowadza się do znalezienia warunkowego minimum

wyrażenia

$$F\{N_i\} = k_B \ln \prod_{i=0}^p N_i! + U_0 \left(\sum_{i=0}^p N_i - N \right) + V_0 \left(\sum_{i=0}^p iN_i - N \right), \quad (19)$$

gdzie podobnie jak poprzednio (por. (10)) wzięliśmy logarytm minimalizowanej funkcji i zastosowaliśmy mnożniki Lagrange’a, którymi są teraz parametry U_0 oraz V_0 . Również, podobnie jak poprzednio, stosujemy wzór Stirlinga do pierwszego wyrazu, a także uważamy N_i za dostatecznie duże, abyśmy mogli szukać minimum F względem $\{N_i\}$ jako argumentu ciągłego. Wtedy warunek $\partial F/\partial N_i = 0$ prowadzi do równania

$$\ln N_i + U_0 + iV_0 = 0. \quad (20)$$

Parametr U_0 można wyznaczyć przez przepisanie tego równania dla $i = 0$, co prowadzi do zależności

$$U_0 = -\ln N_0. \quad (21)$$

Natomiast zapisując V_0 jako

$$V_0 = -\ln x, \quad (22)$$

otrzymujemy rozwiązanie równania (20) w postaci

$$N_i = N_0 x^i. \quad (23)$$

Zauważmy, że wielkość x jest nadal nieokreślona (podobnie jak N_0), ale przy normalnym rozkładzie należy oczekiwać, że $0 < x < 1$. Zależność (23) pozwala nam przepisać równania (16) oraz (17) odpowiednio w następującej postaci:

$$N_0 + N_0 x + N_0 x^2 + \dots + N_0 x^p = N, \quad (24)$$

$$N_0 x + 2N_0 x^2 + \dots + pN_0 x^p = n. \quad (25)$$

Układ tych równań sprowadza się do jednego przez wprowadzenie fundamentalnej – jak się okazuje dopiero teraz – wielkości

$$Q = \frac{n}{N}. \quad (26)$$

Dzieląc mianowicie wielomian (25) przez (24) przy założeniu, że $N_0 \neq 0$, otrzymamy równanie

$$f_Q(x) = (p - Q)x^p - (p - 1 - Q)x^{p-1} + \dots + (1 - Q)x - Q = 0. \quad (27)$$

Jest to równanie na wielkość x przy zadanych p oraz Q . W świetle tego, co wiemy obecnie, założenie, że $p < \infty$ może się wydawać nieuzasadnione, ale skomentujemy to w sensie pozytywnym w następnym punkcie. Na razie przeanalizujemy rozwiązania Natansona, żeby doprowadzić rzecz do końca.



Władysław Natanson (1864–1937)

W tym momencie zaczyna się rozumowanie fizyczne Natansona, gdyż charakter rozwiązania zależy od stosunku $Q = n/N$, który powinien być wielkością wyjściową teorii. Na podstawie twierdzeń „przypisywanych Harriotowi bądź Kartezjuszowi” równanie (27) może mieć tylko jeden pierwiastek dodatni, ponieważ $f_Q(0) < 0$, a $f_Q(1) > 0$. Problem w tym, jaka jest wartość Q : $Q \ll 1$ czy $Q \gg 1$? Skracając rozważania Natansona, możemy powiedzieć, że oczywiście dla niskiej temperatury ($T \rightarrow 0$) $Q \ll 1$, natomiast w obszarze klasycznym z pewnością mamy $Q \geq 1$, jeśli nie $Q \gg 1$, gdyż wtedy $T \rightarrow \infty$ i liczba fotonów zawartych w szumie termicznym może być dowolnie duża.

3.2. Entropia kwantowego gazu fotonów i rozkład statystyczny

Niestety, tutaj linia dotychczasowego rozumowania się załamuje i żeby wyciągnąć wnioski z równania (27), trzeba wprowadzić dodatkowy składnik. Natanson zauważył mianowicie, że entropia takiego gazu fotonów przy zadanej liczbie N atomów ma postać (na podstawie wzoru (15) i po uwzględnieniu przybliżenia Stirlinga)

$$S = k_B \ln[N(\ln N - 1) - N_i(\ln N_i - 1)], \quad (28)$$

więc wprowadził we wzorze (28) dodatkową stałą, którą my ignorujemy, bo gaz kwantowy winien mieć entropię równą zero, gdy nie ma kwantów (zob. poniżej, gdy wypiszemy ten wzór w bardziej odpowiedniej postaci). Biorąc pod uwagę wzór (23), otrzymamy, że

$$S = k_B(\ln N - N \ln N_0 - n \ln x). \quad (29)$$

W tym momencie Natanson robi zasadnicze przybliżenie, a mianowicie uważa, że popełnimy mały błąd, jeśli założymy, że

$$x = \frac{Q}{1 + Q} \quad \text{oraz} \quad N_0 = \frac{N}{1 + Q}, \quad (30)$$

gdyż uważamy, że $Q \ll 1$ (granica kwantowa). Wtedy otrzymamy następujący wzór na entropię:

$$S = k_B[(n + N) \ln(n + N) - n \ln n - N \ln N]. \quad (31)$$

Łatwo doprowadzić to wyrażenie do postaci

$$S = k_B N[(1 + Q) \ln(1 + Q) - Q \ln Q]. \quad (32)$$

Jest to entropia gazu n fotonów rozmieszczonych w N „atomach”. Z definicji temperatury termodynamicznej mamy, że w stanie równowagi

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (33)$$

Uważając, że dla każdej częstości promieniowania mamy stan równowagi, możemy przyjąć, że dla danej energii (częstości ω) $E = n\varepsilon \equiv n\hbar\omega$ i wobec tego

$$\frac{\partial S}{\partial n} = \frac{\hbar\omega}{T}, \quad (34)$$

a stąd otrzymamy

$$Q = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}. \quad (35)$$

Jest to poszukiwany wzór na rozkład statystyczny fotonów. To rozwiązanie, które otrzymaliśmy w granicy $n/N \ll 1$, prowadzi do rozkładu Boltzmana w granicy $\hbar\omega/k_B T \gg 1$. Należy zatem oczekiwać, że wzór wyprowadzony przez Natansona ma charakter ogólny mimo jego wyprowadzenia dla warunków szczególnych. Tak jest istotnie, z czego chyba Natanson nie zdawał sobie sprawy (a szkoda!).

Widzimy zatem, że dla domknięcia teorii wystarczyło tylko posłużyć się związkiem (23) oraz wyrażeniem na entropię gazu fotonów. Autor niniejszego opracowania zdaje sobie sprawę z dłużyzny podanego wyводу. Biorąc jednak pod uwagę okoliczność, iż jest to prawdopodobnie pierwsze, a być może jedyne opracowanie teorii fotonów według Natansona, uważa za usprawiedliwione podanie go w szczegółach. W następnym punkcie krótko omówimy tę teorię jakościowo, żeby podejście Natansona mogli ocenić także historycy nauki.

3.3. Rozkład Plancka

Rozkład (35) zwany obecnie rozkładem Bosego–Einsteina został zaproponowany przez Plancka na podstawie założenia, że absorpcja lub emisja promieniowania o danej częstości dokonuje się porcjami energii $E_i = i\hbar\omega$. Einstein w roku 1906 dopowiedział, że łatwo sobie wyobrazić takie procesy absorpcji i emisji kwantami $\hbar\omega$, gdyż samo promieniowanie elektromagnetyczne widocznie składa się z cząstek – fotonów – o energii $\hbar\omega$, a energia fali elektromagnetycznej o danej częstości zawiera z reguły wiele takich kwantów. Hipoteza Einsteina znalazła piękne potwierdzenie w wytłumaczeniu zjawiska fotoelektrycznego, ale także później w interpretacji zjawiska Comptona i wielu innych

doświadczeniach. Oczywiście, nie było wiadomo (i dalej nie wiemy!), jak dokładniej związać te fotony jako cząstki z falami elektromagnetycznymi; postulujemy jedynie interpretację statystyczną Borna jako probabilistyczną interpretację formalizmu falowego w języku cząstek.

Zostawiając jednak na boku całą tę dyskusję, nierozwiązaną do dziś, chcemy za pomocą wzoru (35), zinterpretowanego jako rozkład najbardziej prawdopodobny, znaleźć wzór na średnią energię promieniowania $U(\omega)d\omega$ zawartą w przedziale częstości $[\omega, \omega + d\omega]$. Korzystając ze wzoru (13), otrzymujemy

$$U(\omega)d\omega = \frac{g(\omega)\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega, \quad (36)$$

gdzie $g(\omega)$ jest gęstością stanów daną wzorem (4), czyli liczbą fal elektromagnetycznych w jednostkowym przedziale częstości, a $f(\omega) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ jest gęstością prawdopodobieństwa obsadzenia fotonem danego stanu („atomu” w języku Natansona) o tej energii. Zauważmy, że Natanson naprawdę interpretuje wszystko w stylu Plancka (a nie Einsteina) – w naczyniu (wnęce) rozchodzą się fale (stąd $g(\omega)$ w języku falowym), natomiast $f(\omega)$ jest zadane w języku cząstek materii. To samo $f(\omega)$ należy stosować zarówno do materii tworzącej wnękę, w której zamknięte są fale, jak i do samych fal, ponieważ są one ze sobą w równowadze.

Jest rzeczą zadziwiającą, że tak skomplikowane etapy rozumowania doprowadziły Natansona do tak prostego wyniku. Najprawdopodobniej nie byłoby to możliwe, gdyby nie znał on z góry wyniku, który chciał otrzymać, tj. wzoru na rozkład Plancka. Jednakże Natanson użył jako pierwszy fundamentalnej zasady, znajdującej odzwierciedlenie we wzorze (15), którą przedyskutujemy w następnym punkcie; jest nią nierozróżnialność fotonów. Zauważmy także, jak bardzo skomplikowane i w gruncie rzeczy mało jasne jest to rozumowanie w porównaniu z późniejszym podejściem Einsteina.

4. Podejście Natansona: omówienie jakościowe

Przyпускаjąc, że Czytelnik nie będzie chciał się wglębiać w szczegóły rozważań ilościowych podanych w punktach 2 oraz 3. Wobec tego omówimy tutaj (i skrytykujemy) główne cechy jakościowe podejścia Natansona.

Istnieje niewątpliwie różnica między podejściem Bosego i podejściem Natansona do wyprowadzenia wzoru Plancka. Natanson użył tutaj jako „komórki” absorbującej lub emitującej foton po prostu atomu. Bose mówi już o stanach („modach”) samego promieniowania, co jest ściślej ze współczesnego punktu widzenia. Jednakże nie ma to znaczenia w analizie ilościowej, jeśli tylko zastąpimy zwrot „atom materii” odpowiednią częstością drgań dopuszczalną we wnęcie

zawierającej promieniowanie. W ten sposób rozkład promieniowania jest określony przez samo promieniowanie, będące w równowadze ze ściankami materialnymi wnęki. Takie podejście jest poprawne i upraszcza niezmiernie analizę pod warunkiem, że przyjmuje się zasadę nierozróżnialności fotonów wprowadzoną właśnie przez Natansona co najmniej 12 lat wcześniej od Bosego, co jest głównym powodem do jego chwały.

Nierozróżnialność cząstek objawia się tutaj po raz pierwszy jako fakt, że nie wiemy, które fotony są w danym „atomie”. Natanson pisał o tym bardzo obrazowo (por. [5], ss. 55–56):

Rozważaliśmy przed chwilą rozdziały (rozkłady – J.S.) energii. Gdy o nich mówimy, nie jesteśmy obowiązani przypuszczać z tego tytułu, że możemy rozpoznawać atomy albo jednostki energii (kwanty zaabsorbowane przez te atomy – J.S.). Jeżeli chcemy wyznaczyć pewien rozdział energii, powinniśmy podać liczbę atomów, które uzyskują (każdy) pewną wiadomą liczbę jednostek energii; ale w tym celu nie potrzeba nam wiedzieć, które mianowicie atomy otrzymały tę liczbę. Inaczej mają się rzeczy, gdy zajmujemy się rozkładami energii (na poszczególne atomy – J.S.). Nie moglibyśmy określić pojęcia rozkładu, gdybyśmy nie przypuszczali implícite w określeniu, że możemy odróżniać atomy, że potrafimy przekonać się o tem, z którym atomem mamy do czynienia. Takie założenie zawiera się w samym pojęciu rozkładu. Co do jednostek energii zawiera się w niem jednak założenie przeciwne. Tworząc rozkłady, postępujemy tak, jak gdybyśmy nie umieli stwierdzić tożsamości jednostek.

Ten cytat możemy skomentować tylko tak: co za piękne oddanie różnicy między sposobem wyrażenia liczby konfiguracji cząstek nierozróżnialnych wzorem (18) z jednej strony, a z drugiej wzorem (15) – liczby rozróżnialnych i niezależnych statystycznie podukładów! Pierwsze zdania wyrażają nierozróżnialność poszczególnych fotonów („które mianowicie atomy otrzymały tę liczbę”), a następne mówią już tylko o rozróżnialnych liczbach konfiguracji, rozróżnialnych komórkach, atomach czy stanach. Tak więc Natanson odkrył fundamentalną zasadę nierozróżnialności cząstek kwantowych (fotonów) (całkiem nietrywialna koncepcja nawet dziś!). Można nawet zaryzykować stwierdzenie, że zauważył jej głębię w odróżnieniu od Bosego, który jej explicite nie wyodrębnił, przez co jego praca była w większym stopniu heurystyczna (w tym samym stylu, co heurystyka Plancka przy wprowadzeniu kwantów energii). Zarówno jednak Natanson, jak i Bose przyjmują hipotezę Plancka kwantów energii bez dyskusji.

5. Konkluzje

Czy zatem odpowiedź na pytanie postawione w tytule jest twierdząca? Moim zdaniem – tak! Niestety, taki stan rzeczy ma już tylko znaczenie historyczne. Nie pierwszy to przypadek, że izolacja lokalnego środowiska od świata, a przede wszystkim publikowanie w mało znanych czasopismach naukowych, prowadzi do zapomnienia. Szkoda. Dziś do propagowania swoich idei, nawet kontrowersyjnych, mamy przynajmniej strony internetowe.

Ciekawa jest także okoliczność, że Władysław Natanson nie próbował zabrać głosu na temat swoich prac już po publikacjach Bosego i Einsteina. Być może wynikało to z jego zajęcia się w późniejszych latach życia raczej popularyzacją, a może – jako człowiek znany z wielkiej skromności – uznał po ukazaniu się artykułu Einsteina, że jego własna praca straciła już znaczenie. Nie potrafię odpowiedzieć na to pytanie.

6. Postscriptum – pokłosie zasady nierozróżnialności: kondensacja Bosego–Einsteina

Rozkład zwany obecnie rozkładem Bosego–Einsteina przybrał dzisiejszy kształt po pracach Einsteina z 1925 r. [6] (należy wtedy do rozważań p. 2 dodać prawo zachowania całkowitej liczby cząstek, jeśli ich masa $m_0 \neq 0$), a w drugiej połowie lat dwudziestych ubiegłego wieku powiązany został przez Diraca z parzystością funkcji falowej względem przestawienia par cząstek. Obchodzimy zatem w Światowym Roku Fizyki 2005 nie tylko stulecie prac Einsteina na temat szczególnej teorii względności czy koncepcji fotonu jako cząstki, ale także 80-lecie najwspanialszego triumfu koncepcji nierozróżnialności cząstek, a mianowicie zjawiska kondensacji Bosego–Einsteina, którego istnienie zostało potwierdzone dopiero 10 lat temu w gazie atomów uwięzionych w pułapce optycznej [7].

Nietrywialność idei tej kondensacji polega na tym, że może ona zachodzić dla nieoddziałujących cząstek materialnych (bozonów), co przy pierwszym zetknięciu się z nią sprawia podstawowe kłopoty w jej zaakceptowaniu. Można bowiem zadać sobie naiwne pytanie: jak jest możliwy nagły przeskok w określonej temperaturze T_c większości cząstek do stanu podstawowego, skoro te cząstki ze sobą nie oddziałują? W dodatku energia szumów termicznych $k_B T_c$ w tej temperaturze znacznie przewyższa odstęp $\Delta\varepsilon$ między dwoma poziomami energetycznymi dozwolonymi dla cząstek w takim gazie.

Odpowiedzią (częściową!) na ten zarzut jest magiczne określenie – spójność kwantowa stanu wielocząstkowego tego gazu. Funkcja falowa N nieoddziałujących cząstek nie jest bowiem prostym iloczynem odpowiednich funkcji dla pojedynczych cząstek

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i), \quad (37)$$

ale zszytyzowanym iloczynem wyrażającym symetrię względem wszystkich możliwych przestawień (permutacji) współrzędnych tych cząstek:

$$\begin{aligned} &\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) \dots \psi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N) \\ &\quad + \psi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{\alpha_2}(\mathbf{r}_1) \dots \psi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N) + \dots]. \quad (38) \end{aligned}$$

Postać czynnika normalizacyjnego wynika stąd, że mamy $N!$ permutacji iloczynu N wyrazów o tym samym znaku. Zasada nierozróżnialności prowadzi zatem

do kondensacji, gdyż wiąże owych N cząstek w jeden stan kwantowy z ustalonym czynnikiem fazowym niezależnie od tego, w której równoważnej konfiguracji się one znajdują. W ten sposób zagadka kondensacji nieoddziałujących cząstek zastąpiona została tajemniczą nielokalnością powiązań tych cząstek („spooky action at a distance” według określenia Einsteina), ale chyba głębiej już się tego na razie nie da uzasadnić. Paradoksalność sytuacji wyraża się także w tym, iż Einstein przewidział kondensację bozonów w 1925 r. na podstawie rozważań statystycznych, ale odżegnał się od spójności w powyższym sensie w innej sytuacji – występowania takich stanów splątanych w eksperymentach kilkucząstkowych. *Ignoramus et ignorabimus?*

Nie będziemy się tutaj zajmować w szczegółach ilościowym podejściem do kondensacji Bosego–Einsteina w idealnym gazie bozonów, gdyż zagadnienie to wchodzi w zakres podstawowego kursu fizyki statystycznej czy fizyki materii skondensowanej i jest omawiane w wielu podręcznikach. Nadmienimy tylko, że kondensacja dotyczy cząstek z niezerową masą spoczynkową i to tylko w idealnych gazach trójwymiarowych lub w spletkowanych układach cząstek. Stosunkowo łatwy argument prowadzi do wartości $T_c = 0$ dla fotonów. Stanów fotonów powyżej progu akcji laserowej nie można uważać za kondensat w sensie Bosego–Einsteina.

Chciałbym wyrazić wdzięczność prof. Bronisławowi Średniawie za zwrócenie uwagi na potrzebę szerszego omówienia tego aspektu fundamentalnego prac Natansona (por. też [8]), a także profesorom Adamowi Strzałkowskiemu i Andrzejowi Fulińskiemu za zachętę do wygłosze-

nia referatu na ten temat. Dziękuję również Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej za finansowe wsparcie niezależnych badań oraz prof. Iwonowi Białynickiemu–Biruli za interesującą dyskusję.

Literatura

- [1] L. [Ladislas – red.] Natanson, „On statistical theory of radiation”, *Extraits du Bulletin de l’Académie des Sciences de Cracovie*, Série A, s. 134 (1911); wersja niemiecka: *Phys. Z.* **12**, 659 (1911).
- [2] S.N. Bose, *Z. Phys.* **26**, 178 (1924).
- [3] M. Planck, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **2**, 237 (1900); *Ann. Phys.* **4**, 553 (1901); zob. także artykuł popularny na stulecie wzoru i stałej Plancka: A. Kiejna, *Postępy Fizyki* **51**, 294 (2000).
- [4] Patrz np. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Statistical physics*, wyd. III, cz. 1 (Pergamon Press, Oxford 1986), p. 55.
- [5] W. Natanson, *Zasady teorii promieniowania* (Wydawnictwo Redakcji Prac Matematyczno-Fizycznych, Warszawa 1912).
- [6] Prace Bosego i Einsteina są przedstawione przystępnie w pięknej monografii: A. Pais, *Pan Bóg jest wyrafinowany...* (Prószyński i S-ka, Warszawa 2001).
- [7] M.H. Anderson i in., *Science* **269**, 198 (1995).
- [8] B. Średniawa, *Złota Księga Wydziału Matematyki i Fizyki*, red. B. Szafirski (Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2000), s. 454; por. także uwagi w artykule: I. Białynicki–Birula, *Postępy Fizyki* **52**, 248 (2001). Świetne wprowadzenie w prace Natansona i atmosferę naukową tamtych czasów, zwłaszcza w UJ, stanowi monografia: B. Średniawa, *Historia filozofii przyrody i fizyki w Uniwersytecie Jagiellońskim*, Rozprawy z dziejów nauki i techniki, t. 12 (Komitet Historii Nauki i Techniki PAN, Warszawa 2001), szczególnie cz. IV, s. 86–106.



Prof. JÓZEF SPAŁEK zajmuje się fizyką skorelowanych układów elektronowych, takich jak nadprzewodniki wysokotemperaturowe, układy ciężkich fermionów oraz układy z przejściem metal–izolator. Ostatnio bada skorelowane układy nanoskopowe i kwantowe zjawiska krytyczne w układach silnie skorelowanych fermionów. Jest stypendystą Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, członkiem Rady Nauki przy Ministerstwie Nauki i Informatyzacji, a także kierownikiem Zakładu Teorii Materii Skondensowanej w Instytucie Fizyki UJ.