

PRESEK

List za mlade matematike, fizike, astronome in računalnikarje

ISSN 0351-6652

Letnik 33 (2005/2006)

Številka 3

Strani 10-13

Janez Strnad:

EINSTEINOV PRVI PRISPEVEK H KVANTNI MEHANIKI

Ključne besede: fizika, zgodovina fizike, Boltzmann, Einstein, kvantna mehanika.

Elektronska verzija: <http://www.presek.si/33/1625-Strnad.pdf>

© 2005 Društvo matematikov, fizikov in astronomov Slovenije

© 2010 DMFA - založništvo

Vse pravice pridržane. Razmnoževanje ali reproduciranje celote ali posameznih delov brez poprejšnjega dovoljenja založnika ni dovoljeno.

Einsteinov prvi prispevek h kvantni mehaniki

Leto 2005 so razglasili za Svetovno leto fizike v spomin na »čudovito leto«, v katerem je Albert Einstein napisal šest, za fiziko zelo pomembnih del. Leto pozneje je poslal Fizikalnim analom članek *Planckova teorija sevanja in teorija specifične toplote*, ki je izšel leta 1907. Ta članek je vseboval pomembno novost.

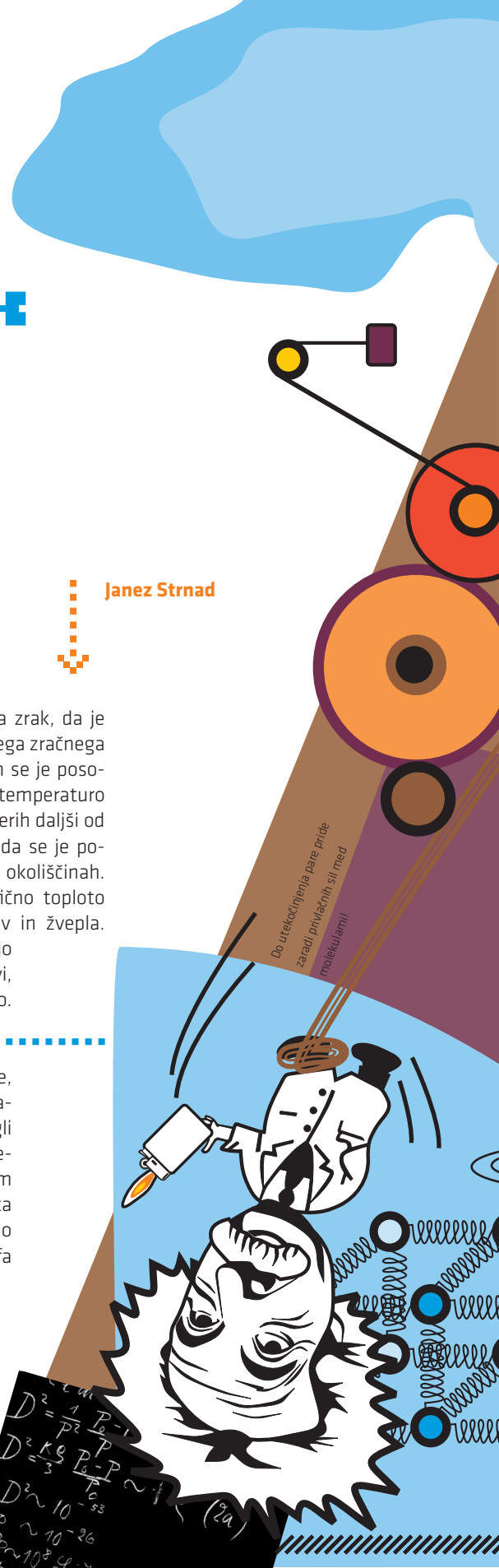


Janez Strnad

Zgodba se je začela že leta 1819. Tedaj sta Pierre-Louis Dulong in Alexis-Thérèse Petit v *Kemijskih in fizikalnih analih* objavila članek *Raziskovanja nekaterih zadev, pomembnih za teorijo toplote*. V njem sta poročala o merjenjih, ki sta jih izvajala več let. Merila sta zelo skrbno s trdnimi elementi, ki sta jih zmlela v prah. Tudi pri elementih z največjo gostoto nista uporabila več kot 30 gramov prahu. S prahom sta napolnila valjasto posodico iz srebra, v sredino katere je segal termometer. Posodico sta segrela in dala

v posodo, iz katere sta izsesala zrak, da je tlak padel na 380-ti del navadnega zračnega tlaka. Merila sta čas, v katerem se je posodica ohladila od 10 na 5°C nad temperaturo okolice. Ta čas je bil v vseh primerih daljši od 15 minut. Tako sta zagotovila, da se je posodica vselej ohlajala v enakih okoliščinah. Po tej poti sta izmerila specifično toploto dvanajstih kovinskih elementov in žvepla. Specifična toplota je toplota, ki jo moramo dovesti kilogramu snovi, da ga segrejemo za eno stopinjo.

Z današnjega stališča so bila merjenja po nepotrebnem zapletena. Vse kaže, da sta uporabila merilni način, ki sta ga razvila v drug namen. Merila sta namreč, kako hitro se ohlaja velika bučka živosrebrnega termometra v okrogli posodi s konstantno temperaturo. Iz prostora med bučko in posodo sta izsesala zrak. Mislila sta, da sta se s tem izognila prehajanju toplote s prevajanjem po mirujočem plinu in s konvekcijo s tokom plina. V tem primeru bi se bučka ohlajala samo s sevanjem. Po tej poti sta Dulong in Petit prišla do zakona o sevanju, za katerega sta dobila leta 1817 nagrado. To smo omenili zaradi Jožefa Stefana. Stefan je prvi izmeril toplotno prevodnost plinov in se prepričal, da ta ni odvisna od tlaka. Tako je vedel, da Dulong in Petit nista opazovala ohlajanja samo zaradi sevanja, ampak tudi zaradi prevajanja. Izognila sta se sicer konvekciji, ne pa tudi prevajanju. Zato se je lotil iskanja boljšega zakona in ga leta 1879 tudi odkril. Dotlej je kraljeval Dulong-Petitov zakon o ohlajanju.



Dulong in Petit sta po merjenjih leta 1819 ugotovila, da je produkt kilomola in specifične toplote za vse trdne elemente enak. Relativno atomsko maso dobimo, ko pri kilomolu spustimo enoto kg. Mase atomov sta primerjala z maso atoma kisika in specifično toploto izrazila z enoto, ki je danes ne uporabljamo več. Sklep Dulonga in Petita je bil tedaj zelo pomemben, ker je omogočal, da so po izmerjeni specifični toploti izračunali relativno atomsko maso trdne snovi.

Preglednica vsebuje v drugem stolpcu del Dulongovih in Petitovih rezultatov za produkt specifične toplote c_v in mase mola M v njunih enotah. Tretji stolpec vsebuje Dulongove in Petitove rezultate, preračunane v naše enote, in četrti stolpec, izražene s splošno plinsko konstanto R , ki jo uporabljamo pri opisovanju plinov. Dulong in Petit plinske konstante v članku nista omenila.

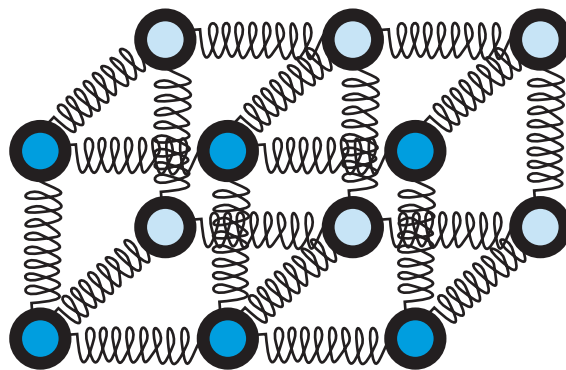
Element	Dulong-Petit	Mc_v	$Mc_v/(3R)$
bizmut	0,3830	25,7 kJ/(K·kmol)	1,03
platina	0,3740	25,0	1,00
cink	0,3736	24,6	0,99
nikelj	0,3819	25,5	1,02
žveplo	0,3780	25,3	1,01

Leta 1833 je Amedeo Avogadro meril specifično toploto ogljika. Čeprav njegova merjenja niso bila zelo natančna, so nedvomno dala manj od Dulongove in Petitove vrednosti. Pozneje so njegove ugotovitve podprli drugi. Leta 1870 je Heinrich Friedrich Weber, poznejši Einsteinov profesor fizike na züriški politehnik, med seboj primerjal prejšnja merjenja diamanta. Ugotovil je, da ni šlo za napake pri merjenju, pač pa je bil produkt odvisen od temperature. Že prej so spoznali, da je specifična to-

plota nekaterih snovi malo odvisna od temperature. Toda pri diamantu je bila ta odvisnost veliko izrazitejša. Weber je pri merjenju ugotovil, da se na območju od 0 do 200°C specifična toplota diamanta trikrat poveča. Pozneje je območje celo razširil in ugotovil, da se na območju od -100 do 1000°C specifična toplota diamanta poveča 15-krat. Podobno, čeprav manj izrazito povečanje je zasledil pri boru in siliciju. Tako se je prepričal, da Dulongova in Petitova zveza velja le pri dovolj visoki temperaturi. »Treh zanimivih izjem [B, C, Si], ki so doslej povzročale obup, ni več. Dulong-Petitova zveza je postala natančen zakon brez izjem.« James Dewar, ki je prvi utekočinil vodik in ki ga je zanimalo vrelišče ogljika, je raztegnil merjenja na območje od -198 do 2000°C.

Ludwig Boltzmann se je ukvarjal s teoretičnim ozadjem Dulong-Petitove zveze in jo do leta 1876 pojasnil. Kristal si je predstavljal kot množico atomov, ki jih na njihove ravnovesne lege vežejo majhne vzmeti (slika 1). Za specifično toploto kristala je izpeljal $c_v = 3R/M$. Pri tem je R splošna plinska konstanta in M masa kilomola. Pripomniti moramo, da sta Dulong in Petit merila specifično toploto pri konstantnem tlaku c_p in je Boltzmann računal s specifično toploto pri konstantni prostornini c_v . Obe toploti se pri trdnih snoveh tako malo razlikujeta, da ju ob natančnosti, ki sta jo dosegla Dulong in Petit, ni treba razločevati.

Leta 1900 je Max Planck upošteval nova merjenja sevanja črnega telesa. Črno telo vse vpadlo sevanje absorbira in od vseh teles pri dani temperaturi najmočneje seva. Medtem ko Stefanov zakon zajame sevanje v celoti, to je pri vseh mogočih frekvencah ali valovnih dolžinah, je Plancku šlo za odvisnost sevanja od frekvence. Planck je merjenja opisal z novim zakonom, ki velja še danes. Potem je ta zakon pojasnil s privzetkom, da sevanje

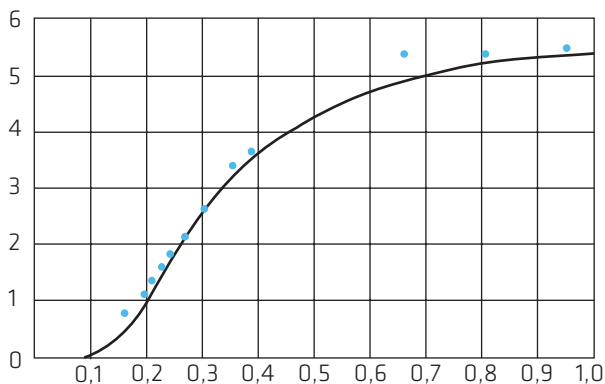


Slika 1. Predstavljamo si, da atome, ki v kristalu nihajo okoli ravnovesnih leg, na sosednje atome vežejo drobne vijačne vzmeti. K energiji kristala prispevata kinetična energija atomov in prožnostna energija vzmeti.

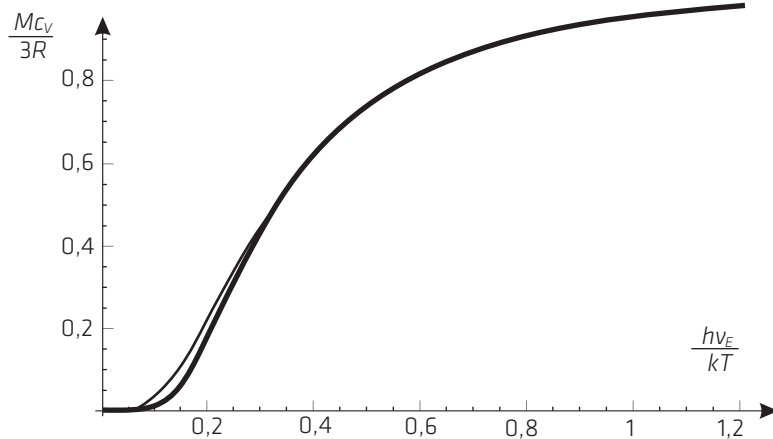
izmenjuje energijo z okolico v obrokih – kvantih. Energija kvanta je $h\nu$, če je ν frekvenca sevanja in h konstanta, imenovana po Plancku. Danes za kvant uporabljamo ime *foton*. Einstein je v čudovitem letu Planckovo zamisel razširil: energija v sevanju tudi po praznem prostoru potuje v kvantih. Planckova zamisel je bila zelo nenavadna, zato je tedaj fiziki niso sprejeli. Einsteinova zamisel se jim je zdela še manj sprejemljiva, ker se ni skladala z Maxwellovimi zakoni za električno in magnetno polje, ki so jih šele pred kratkim usvojili.

V omenjenem članku je Einstein pojasnil, zakaj specifična toplota trdnih snovi narašča z naraščajočo temperaturo in pri dovolj visoki temperaturi doseže Dulongovo in Petitovo vrednost. Pri tem je zamisel o kvantih prvič uporabil za atome v kristalu, torej za delce z maso. Dotlej so razmišljali o kvantih samo v zvezi s svetlobo. Fiziki so Einsteinovo razlago specifičnih toplot sprejeli brez oklevanja, medtem ko se zamisel o svetlobnih kvantih ni uveljavila vse do leta 1923.

Einstein je gradil na zamisli Paula Drudeja iz leta 1904, da vsi atomi v kristalu nihajo s frekvenco svetlobe ν_E , ki jo kristal najmočnejše absorbira. Pri tem gre za infrardečo svetlobo s precej manjšo frekvenco od vidne svetlobe ali precej večjo valovno dolžino. Kristal lahko sprejme ali odda le energijo $h\nu_E, 2h\nu_E, 3h\nu_E, \dots$. Po letu 1930 so imenovali kvant $h\nu_E$ *fonon*, češ da je povezan z zvokom, podobno, kot je kvant svetlobe, foton, povezan s svetlobo. Na podlagi te zamisli je Einstein izpeljal odvisnost specifične toplote trdne snovi od temperature. Po Webrovih podatkih za specifično toploto diamanta je izračunal frekvenco $\nu_E = 2,7 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, ki ji ustreza valovna dolžina svetlobe $11.000 \text{ nm} = 11 \mu\text{m}$. S to frekvenco je narisal diagram za odvisnost specifične toplote diamanta od temperature in pripomnil, da Webrovi izmerki »zares domala ležijo na krivulji« (slika 2). Specifična toplota



Slika 2. Diagram iz Einsteinovega članka kaže krivuljo in Webrove merske točke za diamant. Ujemanje je dokaj dobro.



Slika 3. Specifična toplota po Debyeu (tanka krivulja) se le pri nizki temperaturi razlikuje od specifične toplote po Einsteinu (odebeljena krivulja). Pri tem smo v Debyejevem primeru upoštevali povprečno frekvenco $\frac{3}{4} \nu_D = \nu_E$. Boltzmannova vrednost je narisana črtkano.

ta je pri absolutni ničli, -273°C , postala enaka 0. Natančnejšega ujemanja z merjenji ni pričakoval. »Navsezadnje je privzetek, da atomi nihajo z določeno frekvenco, ki je neodvisna od energije (temperature), nedvomno nezadosten.« Peter Debye je leta 1912 izpopolnil Einsteinov račun v nakazani smeri. Privzel je, da nihajo atomi z vsemi mogočimi frekvencami od 0 do ν_D . Njegova odvisnost specifične toplote od temperature je bila v začetnem delu nekoliko manj strma od Einsteinove in je bolje ustrezala merjenjem (slika 3).

Spoznanje, da gre specifična toplota kristala proti 0, ko gre temperatura proti absolutni ničli, je imelo pomembno vlogo pri nastanku *tretjega zakona termodinamike* ali *Nernstovega zakona*. Ta zakon po domače pove, da se absolutni ničli lahko približamo, doseči pa je ne moremo. Že leta 1905 je Walther Nernst raziskoval vedenje specifične toplote trdnih snovi pri zelo nizki temperaturi in je menil, da bi bilo pomembno zvedeti več o tem. S svojimi sodelavci je ponovil Dewarjeva merjenja z boljšo natančnostjo. Leta 1910 je Nernst zapisal, da kažejo merjenja, »da specifične toplote postanejo nič ali vsaj zelo majhne pri zelo nizki temperaturi; to se kvalitativno ujema s teorijo, ki jo je razvil gospod Einstein«. Nernst je izkoristil svoje zveze s poslovnim svetom in spodbudil podjetnika Ernesta Solvaya, da je podprl prvo *Solvayevo konferenco* leta 1911. Na njej so Einsteina počastili s tem, da so mu namenili zadnje predavanje z naslovom *Sedanje stanje problema specifičnih toplot*.

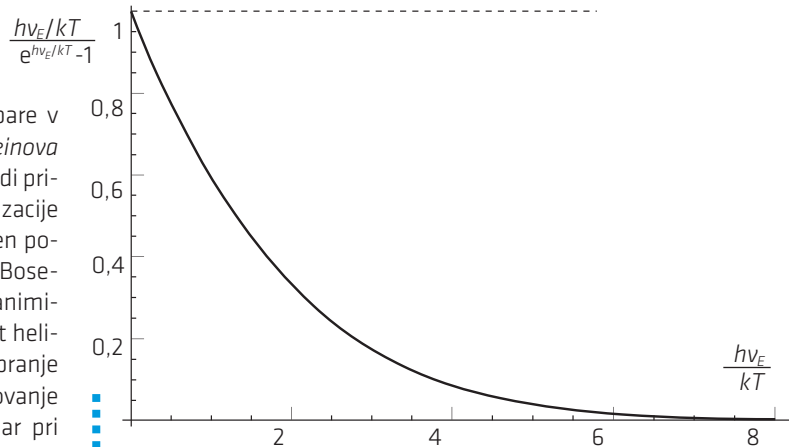
Einstein se je leta 1913 zanimal za specifično toploto plinov. Leta 1924 je obravnaval pline v kvantni mehaniki na način, ki ga je predlagal Satyendra Nath Bose. Enačbe so mu pokazale, da pri ohlajanju pri konstantnem tlaku gostota plina narašča, dokler temperatura ne doseže mejne vrednosti, po tem pa se

ne spreminja več. Pojav je podoben faznemu prehodu pare v tekočino, utekočinjenju ali kondenzaciji. To je *Bose-Einsteinova kondenzacija*. Medtem ko pride do utekočinjenja pare zaradi privlačnih sil med molekulami, pa Bose-Einsteinove kondenzacije ne povzročajo sile med molekulami, ampak gre za značilen pojav z množico atomov v kvantni mehaniki. Dolgo časa je Bose-Einsteinova kondenzacija veljala za nerabno teoretično zanimivost. Potem pa so leta 1938 z njo pojasnili supertekočnost helija. Pri zelo nizki temperaturi se tekoči helij skozi tanke špranje pretaka brez upora. V zadnjem času je zelo plodno raziskovanje Bose-Einsteinove kondenzacije razredčenih alkalijskih par pri skrajno nizki temperaturi.

Einsteinov korak je zajel atome v kristalu in je vodil v kvantno mehaniko, ki obravnava delce z maso. Fiziki so ga takoj sprejeli. To je prispevalo leta 1913 k nastanku modela vodikovega atoma Nielsa Bohra, iz katerega je zrasla kvantna mehanika. Presenetljivo je, da se je pozneje pokazalo, da je treba fononu enako kot fotonu prirediti maso 0.

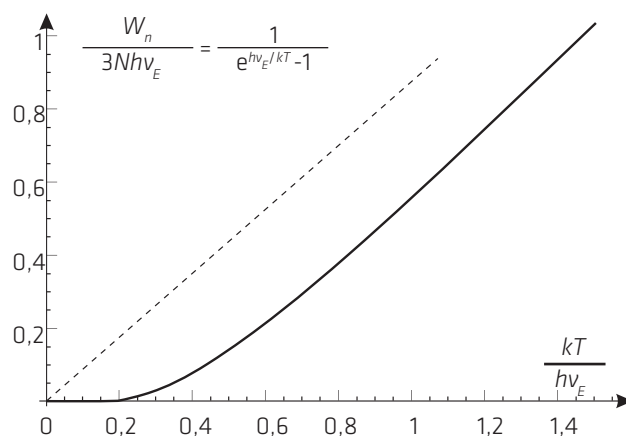
Boltzmann je obravnaval atome, ki v kristalu nihajo okoli ravnovesnih leg. Po *izreku o enakomerni razdelitvi* (ekviparticijskem izreku) vsakemu kvadratnemu členu v izrazu za energijo atoma v povprečju ustreza energija $\frac{1}{2}kT$. Pri tem je k Boltzmannova konstanta, to je »na atom preračunana plinska konstanta« $k = R/N_A$ in T absolutna temperatura, to je temperatura, merjena od absolutne ničle. N_A je Avogadrovo število, to je število atomov v kilomolu. Pri atomu, ki niha v smeri osi x , se pojavita dva kvadratna člena: kinetična energija atoma $\frac{1}{2}mv_x^2$ in prožnostna energija vzmeti $\frac{1}{2}Kx^2$, če je K koeficient vzmeti. Vsakemu od njiju ustreza v povprečju energija $\frac{1}{2}kT$, torej skupaj $2 \cdot \frac{1}{2}kT = kT$. Atomi nihajo v treh med seboj pravokotnih smereh, zato imamo tri take prispevke, torej $3kT$. Vsak atom prispeva k specifični toploti $3k$, kar za kristal z maso m in N atomi da $3Nk/m = 3R/M$.

Če se ne oziramo na številski koeficient, nihanju atomov v kristalu ustreza energija kT . Ta energija je značilna za vsako toplotno gibanje atomov ali molekul. Po Einsteinovem privzetku pa je energija kristala zaradi nihanja atomov lahko $hv_E, 2hv_E, 3hv_E, \dots$ Mislimo pri dani temperaturi na kristale z različno energijo hv_E . Če je ta energija precej manjša od značilne energije kT , so razmere take kot v Boltzmannovem primeru in je povprečna energija atoma, ki niha v dani smeri, enaka kT . Pri vse večji energiji hv_E ob dani značilni energiji kT so energije nhv_E , tem manj zastopane, čim večji je n . Zaradi tega je povprečna energija manjša od kT . Z naraščajočim razmerjem hv_E/kT povprečna energija pojema proti 0 (slika 4).



Slika 4. Povprečna energija atoma v kristalu pri dani temperaturi. Boltzmannova vrednost je narisana črtkano. Einstein je za povprečno energijo atoma v kristalu navedel $3kT \cdot (hv_E/kT) / (e^{hv_E/kT} - 1)$.

Zdaj se omejimo na kristal z določeno energijo hv_E in premislimo o odvisnosti od temperature T . Pri visoki temperaturi imamo take razmere kot v Boltzmannovem primeru in energija atomov v kristalu enakomerno narašča z naraščajočo temperaturo. Pri nizki temperaturi, ko gre razmerje hv_E/kT proti 0, pa energija atomov v kristalu s temperaturo najprej sploh ne narašča in potem začne počasi naraščati (slika 5). Strmina te krivulje z naraščajočo temperaturo narašča najprej počasneje, potem hitreje in nazadnje sploh ne narašča več. Tej strmini, deljeni z maso kristala, ustreza specifična toplota. Ta je pri zelo nizki temperaturi enaka 0, pri dovolj visoki temperaturi pa naraste proti Dulongovi in Petitovi vrednosti $3R/M$: $c_v = (3R/M) \cdot (hv_E/kT)^2 \cdot e^{hv_E/kT} / (e^{hv_E/kT} - 1)^2$.



Slika 5. Pri dani energiji hv_E notranja energija kristala narašča z naraščajočo temperaturo najprej počasno, potem pa kot v Boltzmannovem primeru (črtkano). Za notranjo energijo kristala z N atomi je Einstein navedel $W_n = 3Nhv_E / (e^{hv_E/kT} - 1)$.