

Kvantemekanik, der mærkes

Per Hedegård, Niels Bohr Institutet

Indledning

Hvor mange pizzaer kan man bage i en ovn, hvis varmekilde er en 10 liter stor sten, der i starten er 250 °C? Svaret på dette interessante og i praksis meget relevante spørgsmål kan fx findes ved at beregne, hvor megen energi stenen vil afgive når den afkøles fra 250 °C til lad os sige 100 °C, da man næppe får megen bagning ved lavere temperatur. Til formålet har vi brug for stenens *varmefylde* (hvis man da ellers må bruge dette gode danske ord — purister foretrækker varmekapacitet). Der gælder nemlig

$$\Delta U = C \Delta T,$$

hvor ΔU er energimængden, ΔT er temperaturændringen og C er varmefylden (formlen giver stort set definitionen af varmefylde, hvis temperaturændringen ikke er alt for stor). Hvilken værdi har C ? Siden begyndelsen af 1820'erne har det været kendt, at den såkaldt molspecifikke varmefylde $c = C/n$, hvor n er antallet af mol atomer i stenen er den samme for langt de fleste faste stoffer, nemlig $c \approx 25$ Joule/Kelvin/mol. Loven kaldes Dulong-Petit's lov efter de to franskmænd, Pierre Louis Dulong og Alexis Thérèse Petit, som i 1819 gjorde opdagelsen.

En meget rig og fornem pizzabager, der udstyrer sin ovn med den fineste og dyreste sten, nemlig en diamant, vil blive meget skuffet når han opdager, at diamanten kun afgiver ca. 1/3 af den varme, som en sten af et stort set hvilken som helst andet materiale vil afgive. Hvorfor mon?

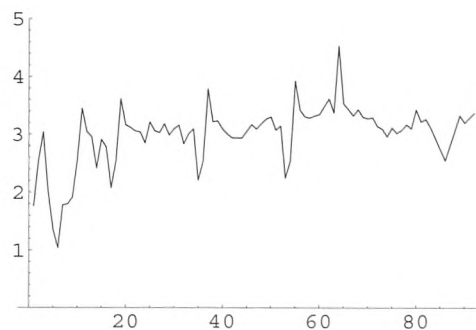
I 1906 kunne Einstein vise, at den anormalt lave værdi af diamants varmefylde er en konsekvens af Planck's kun seks år gamle kvanteteori. Der er således tale om et aldeles makroskopisk kvantefænomen, der er til at tage at føle på! Einstein var hermed den første, der for alvor benyttede kvantemekanikken i forståelsen af de faste stoffer — han blev dermed grundlæggeren af den moderne faststoffysik, hvis ambition det er, at forklare alle egenskaber ved de faste stoffer ud fra grundlæggende kvantemekanik.

Klassisk teori

Inden vi når så langt, som til at forklare Einsteins bidrag, er det nyttigt at kende baggrunden for hans arbejde. I figur 1 er den molspecifikke varmefylde ved stuetemperatur plottet for samtlige stoffer i det

periodiske system. Værdierne er givet i enheder af gaskonstanten $R = k_B N_A$, der har samme enhed som den specifikke varmefylde. k_B og N_A er som bekendt henholdsvis Boltzmanns konstant og Avogadros tal. Vi ser at størrelsen er forbavsende konstant, med en værdi ca. $3R$.

11 grundstoffer er gasformige ved stuetemperatur. De seks Ædelgasser (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) har alle $c \approx 2,5 R = \frac{5}{2} R$. De øvrige fem (H, N, O, F, Cl), hvor hvert gasmolekyle består af to atomer, har $c \approx 3,5 R = \frac{7}{2} R$ eller højere (op til $4,1 R$ for Cl_2)¹. Blandt de grundstoffer, der er faste ved stuetemperatur er det kun Kulstof (dvs diamant) og Bor, der afviger med meget lave værdier på henholdsvis $0,73 R$ og $1,33 R$, og alkalimetallerne (Na, K, Rb, Cs), hvor c er lidt højere end Dulong-Petit værdien. Hvad skyldes denne konstans? Og hvad er for den sags skyld årsagen til at ædelgasserne alle har samme varmefylde?



Figur 1. Den specifikke varme i enheder af gaskonstanten $R = 8,3$ Joule/(mol·Kelvin) for samtlige stoffer i det periodiske system.

Svaret på disse spørgsmål var en af de store succeser ved den klassiske statistiske mekanik, der blev udviklet af især Ludwig Boltzman og James Clerk Maxwell i 2. halvdel af det nittende århundrede. Ud fra et princip om, at i ligevægt vil et termodynamisk system maksimere den såkaldte *entropi*, kunne de give en mikroskopisk funderet forklaring på den klassiske termodynamiks lovmæssigheder. For et delsystem, der er i forbindelse med et varmereservoir med absolut temperatur, T , gælder, at sandsynligheden for at finde systemet i en konfiguration med energi E er givet ved den berømte *Boltzman fordeling*:

$$p(E) = \frac{e^{-E/k_B T}}{Z},$$

¹For gasser er det nødvendigt at skelne mellem varmefylde målt ved konstant volumen, C_V og ved konstant tryk C_P . I figuren er det C_P , der er givet, idet den er lettest at måle. For en ideal monoatomig gas er forholdet mellem C_P og C_V lig den simple brøk $5/3$, så den specifikke c_V , der er den teoretisk lettest tilgængelige størrelse, er for ædelgasserne lig med $\frac{3}{2} R$

hvor normeringskonstanten Z er den såkaldte *tilstandssum*, der fås ved at summere over samtlige konfigurationer for systemet

$$Z = \sum_{\text{konfigurationer}} e^{-E/k_B T}.$$

De to simpleste eksempler på anvendelse af teorien, er den ideale gas, og den harmoniske oscillator. I det første tilfælde er delsystemet et enkelt frit flyvende atom, der kun udveksler energi med beholderens væg, og i det andet tilfælde kan det være et atom siddende placeret i et fast stof, kun i stand til at udføre harmoniske svingninger omkring sin ligevægtsposition. For begge disse tilfælde kunne man bevise princippet om *ligefordeling af energi*: Hver såkaldt frihedsgrad bidrager med $1/2 k_B T$ til systemets energi. Beviset er meget enkelt, og for den harmoniske oscillator går regnestykket således. Systemets gennemsnitlige energi er givet ved ($\beta = 1/k_B T$)

$$\begin{aligned} U &= \langle E \rangle \\ &= Z^{-1} \sum_{\text{konfigurationer}} E e^{-\beta E} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \end{aligned} \quad (1)$$

For den harmoniske oscillator er konfigurationerne bestemt af hvor $\vec{r}$ og hvilken hastighed $\vec{v}$ oscillatoren har. Energien for en sådan konfiguration er $E = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2)$, dvs 6 led, der alle er kvadratiske i konfigurationsvariablen. I den klassiske fysik er der ingen begrænsninger på, hvilke værdier disse variable kan antage, så summen over konfigurationer er i virkeligheden et integral over hastigheder og steder. Hver variabel (eller frihedsgrad) bidrager lige meget til energien på samme måde, så lad os fx beregne det for x -koordinaten:

$$Z_x = \int e^{-\beta \frac{1}{2} k x^2} dx = \sqrt{2\pi\beta k},$$

så

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_x = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T.$$

Som nævnt har oscillatoren 6 sådanne bidrag til sin energi, og vi får samlet

$$U = 3k_B T.$$

Det er nu aldeles let at beregne den specifikke varmfylde, idet vi blot skal differentiere denne energi m.h.t. temperaturen, men for et mol oscillatorer:

$$c = 3N_A k_B = 3R.$$

Dette er i virkeligheden Dulong og Petit's lov, idet atomerne i et fast stof kan opfattes som harmoniske oscillatorer.

Boltzman var i 1876 den første til på denne måde at give en statistisk fysisk forklaring på loven. Maxwell havde tilsvarende studeret gassernes varmfylde. For ædelgasserne går det fint, idet ligefordelingsloven giver at gassens energi er $3/2 k_B T$ per atom, i overensstemmelse med målingerne. For molekylære gasser, derimod, kan der udover den rene bevægelse af molekylerne også være tale om at opbevare energi i rotation- og vibrationsbevægelser. Det ser imidlertid ud til, at disse frihedsgrader slet ikke bidrager til energien og dermed varmfylden. Maxwell erklærede omkring 1870, at han opfattede disse problemer, som "the greatest difficulty yet encountered by the molecular theory". Det interessante ved ligefordelingsloven er, at bidraget til den indre energi er altid $\frac{1}{2} k_B T$ for hver frihedsgrad, uanset hvor stor massen er hvor stiff fjederen er i den harmoniske oscillator. Hvis fjederen er meget stiff, betyder det blot, at de termiske udsving bliver meget små, men trods alt så store, at energien bliver ca. $k_B T$. Omvendt i eksperimenterne, hvor det ser ud som om, at visse frihedsgrader "fryser ud" når temperaturen når under et vist niveau, afhængig af molekylet.

Eksperimentelt har H. F. Weber i 1870'erne udført omhyggelige målinger af diamants varmfylde, og især dens temperaturafhængighed. Målinger under frysepunktet havde måtte udsættes, da han måtte afvente vintervej med frost! I disse målinger fandt Weber, at problemet bliver værre for lavere temperaturer, idet varmfylden ikke blot ikke antager den klassiske Dulong-Petit værdi, den aftager også temmelig kraftigt med faldende temperaturer.

Einstein 1906

I sit berømte arbejde fra 1906 "Die Plancksche Theorie der strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme" i Annalen der Physik, løser Einstein op for disse knuder. Han har selv i de første år af århundredet lavet sin egen formulering af Boltzmans statistiske fysik — i lighed med Josiah Willard Gibbs i Amerika, hvis metode blev standard i årene der fulgte. Einstein tager sit udgangspunkt i Plancks opdagelse af energikvantisering i elektromagnetisk stråling fra år 1900. Matematisk kan det elektromagnetiske felt opskrives som en samling af harmoniske oscillatorer på samme måde som atomerne i et fast stof kan det. Derfor, argumenterer Einstein, må de statiske egenskaber ved de to systemer være analoge. På dette tidspunkt balancerer enhver kvanteteori på en knivsæg: hvilke klassiske forestillinger og formler kan bevares og hvilke skal forkastes. Einstein bevarer formel (1) ovenfor, men ændrer måden at beregne tilstandssummen, Z . For en harmonisk oscillator, siger Einstein, skal Z beregnes som en sum over konfigurationer, men kun konfigurationer, der har bestemte kvantiserede værdier af energien:

$$E = \alpha + n(R/N_A)\beta v, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

dvs. en række ækvivalente værdier med mellemrum — eller kvanter — der er proportionale med oscillatorens

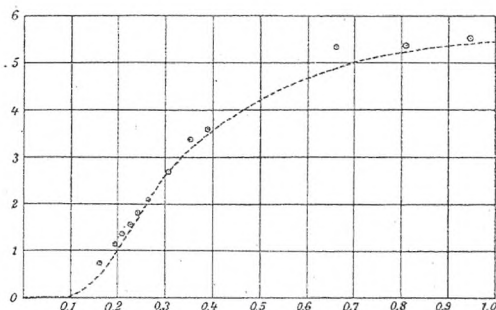
frekvens ν . (På denne tid var Plancks konstant $h = R/N_A\beta$ jo endnu ikke indført. Man skal ikke forveksle Einsteins β med vore tiders $\beta = (k_B T)^{-1}$.) Herved bliver tilstandssummen en geometrisk række i moderne notation

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(a+h\omega n)} = \frac{e^{-\beta a}}{1 - e^{-\beta h\omega}}. \quad (2)$$

Beregningen af varmfylden foregår nu på sædvanlig vis, idet han dog måtte lave en simplificerende model for oscillatorerne i det faste stof. Einstein antager ganske enkelt, at samtlige oscillatorer har samme frekvens. Det fysiske billede bag er en samling af atomer, hvor hvert enkelt atom sidder i et potentialminimum og udfører harmoniske svingninger omkring dette minimum. Da samtlige atomers omgivelser må antages at være ens, vil også deres svingningsfrekvenser være ens. Herved bliver samtlige atomers bidrag til varmfylden ens, og man får

$$C = 3Nk_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad \text{hvor } x = \frac{h\nu}{k_B T}. \quad (3)$$

På dette sted i diskussionen griber Einstein til et for ham aldeles usædvanligt værktøj: han fitter den teoretiske kurve til eksperimentelle data! Ved at tilpasse frekvensen ν får han følgende:



Figur 2. Einsteins teoretiske fit til Webers eksperimenter. Den specifikke varme som funktion af den dimensionsløse størrelse $y = \frac{k_B T}{h\nu}$.

Det nye i kvanteteorien er, at der for en harmonisk oscillator introduceres en karakteristisk temperatur, $T_D = h\nu/k_B$ (kaldet Debye temperaturen, efter Peter Debye, som nogle få år senere udvider Einsteins teori for varmfyldte, bl. a. ved at bruge en mere realistisk model for svingningerne i det faste stof.) Hvis temperaturen er meget højere end T_D , så giver Einsteins teori det klassiske Dulong-Petit resultat, mens for meget lavere temperaturer, vil varmfylden være eksponentielt lille — den frihedsgrad vil være frosset ud. Antagelsen om, at oscillatoren kan udføre vilkårligt små udsving og dermed antage vilkårligt små energier holder ikke. At diamant har en anormalt lav varmfylde skyldes således, at Debye-temperaturen for diamant er meget højere end stuetemperatur (faktisk er den ca. 1850 Kelvin) i modsætning til de fleste andre stoffer.

Hvad der siden skete

Einstein gav den principielt korrekte forklaring på de faste stoffers varmfyldte. Andre, som Debye, udvidede teorien og gjorde den mere realistisk. Et stort problem berørte Einstein og Debye dog ikke. Det var kendt at et fast stof, og for den sags skyld alle andre stoffer også indeholder elektroner — mange flere elektroner end atomer. Ifølge den klassiske teori burde disse frihedsgrader bidrage voldsomt til varmfylden, men gør det tilsyneladende slet ikke. Man kunne argumentere for, at de var bundne i atomerne og udførte svingninger med meget høje frekvenser, således at bevægelsen er frosset ud à la Einstein. Men i metaller, der er elektrisk ledende, var det kendt at elektronerne *ikke* er bundet til atomerne, og alligevel ser de ikke ud til at bidrage til metallernes varmfylde!

Denne nød blev først knækket efter at den fulde kvanteteori var på plads midt i 1920'erne. Løsningen er her ikke udfrysning pga. energikvantisering, men skal søges i Pauli-princippet. Ifølge Pauli princippet, der jo siger, at der ikke er plads til mere end een elektron pr. kvantetilstand, udgør elektronerne en såkaldt Fermisø. Alle tilstande med energier lavere end en karakteristisk energi, Fermienergien, er besatte. Kun elektroner i nærheden af denne Fermienergi, dvs. nær den såkaldte Fermioverflade, kan exciteres termisk og dermed bidrage til varmfylden. Så en meget stor brøkdel af elektronerne er frosset ud, men denne gang pga. af tilstedeværelsen af alle de øvrige elektroner.

Einstein nåede dog, at give endnu et revolutionerende bidrag til faststoffysikken. Han påpegede i 1924 muligheden for, at en Bose gas har mulighed for at kondensere i den laveste energitilstand, og derved få helt nye makroskopiske kvanteegenskaber. Denne idé har haft meget store konsekvenser, og ligger bag forståelsen af laseren, af superledere, og af superflydende væsker. Pladsen tillader ikke at vi kommer ind på disse meget interessante emner. Der henvises til (2,3).

Litteratur

- [1] A. Einstein (1907), Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme, Annalen der Physik, bind 22, s. 180.
- [2] Nicolai Nygaard (2005), Bose-Einstein Kondensation – Når atomer synger i kor, KVANT nr. 1, s. 29.
- [3] Paul Michael Petersen (2005), Einsteins teorier bag udviklingen af laseren, KVANT nr. 2., s. 13.



Per Hedegård arbejder med teorien for superledning, magnetisme og mesoskopisk fysik.