Согласно теории относительности запас энергии системы связан с ее массой M соотношением:

$$M=\frac{W}{c^2}.$$

Если мы распыляем систему с преобладанием потенциала разноименных зарядов, мы всегда увеличиваем ее массу. В распыленном состоянии масса частиц, составляющих атом, обязательно больше, чем масса атома.

ДЕСЯТАЯ ЛЕКЦИЯ

(25/XI 1930 г.)

Применения теоремы вириала (продолжение). Пример Богуславского. Идеальный газ. Твердое тело. Статистический постулат Больцмана. Вычисление средней энергии осциллятора. Классическая теория теплоемкости твердого тела; ее неудовлетворительность. Равновесное излучение. Вопрос о распределении энергии в его спектре. Классическая теория; ее неудовлетворительность. Статистический постулат Планка; квантование энергии осциллятора.

Мы вывели теорему вириала

$$2\overline{T}=-V, \tag{1}$$

где V — вириал; T — кинетическая энергия системы. В тех случаях, когда потенциальная энергия U есть однородная функция координат, теорема вириала дает интересную зависимость между средней кинетической и средней потенциальной энергией:

$$2\overline{T}=n\overline{U}, \tag{2}$$

где n — степень однородной функции U. С другой стороны, всегда

$$\overline{T}+\overline{U}=W, \tag{3}$$

где W — полная энергия. Следовательно, если потенциальная энергия — однородная функция n-ой степени, то

$$\overline{T}=\frac{n}{n+2}W,\quad \overline{U}=\frac{2}{n+2}W.$$

Мы рассмотрели следствия из соотношений (1), (2) и (3) для системы частиц, взаимодействующих по законам Ньютона или Кулона. Рассмотрим еще один забавный пример, данный Богуславским[1]. Пусть мячик движется в поле силы тяжести, отражаясь от пола по законам упругого удара. Каково здесь соотношение между средней кинетической и средней потенциальной энергией? Силы, создающие вириал, здесь таковы: сила упругости F и сила тяжести. Вириал делится на два слагаемых:

$$V = V_{\text{упр}} + V_{\text{тяж}},$$

причем

$$V_{\text{упр}} = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau Fz\,dt = 0,$$

так как F отлична от нуля только в момент удара, когда $z = 0$. С силой тяжести связана потенциальная энергия

$$U = mgz.$$

Это однородная функция первого измерения ($n = 1$), и, следовательно, согласно (2)

$$\overline{T} = \frac{1}{2}\overline{U}.$$

Этот пример — не совсем игрушечный. Полученный результат можно распространить на атмосферу: в ней молекулы воздуха движутся под действием силы тяжести и упругих сил, появляющихся при соударениях. Здесь также средняя кинетическая энергия вдвое меньше, чем средняя потенциальная энергия.

Применяя теорему вириала к модели идеального газа без внешних сил (за исключением тех, которые действуют со стороны стенок сосуда), мы пришли в прошлой лекции к соотношению

$$\frac{m\overline{u^2}}{2} = \frac{3}{2}k\Theta,$$

где Θ — абсолютная температура. Так как средний квадрат

[1] [С. А. Богуславский. Основы молекулярной физики и применение статистики к вычислению термодинамических потенциалов, стр. 16. Научные известия, М., 1917.]

скорости молекул u есть сумма средних квадратов ее компонент u_1, u_2 и u_3 по трем осям координат, получаем:

$$m\overline{u_1^2} + m\overline{u_2^2} + m\overline{u_3^2} = 3k\Theta.$$

Если все направления равноправны, то три средние значения в левой части равны между собой, и, следовательно,

$$m\overline{u_1^2} = m\overline{u_2^2} = m\overline{u_3^2} = k\Theta.$$

Это можно выразить так: молекулы имеют три степени свободы, и кинетическая энергия T_1, приходящаяся на каждую степень свободы, имеет одно и то же среднее значение:

$$\overline{T_1} = \frac{k}{2}\Theta.$$

Постоянная Больцмана есть

$$k = \frac{R}{N}, \tag{4}$$

где

$$R = 8{,}31 \cdot 10^7 \text{ эрг/град} \tag{5}$$

(N — число молекул в одном моле). Если известно N, то из (4) можно найти постоянную Больцмана. О том, как находят число N, я сейчас говорить не буду. Измерения дают

$$N = 6{,}02 \cdot 10^{23}.$$

Из (4) и (5) следует, что

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}.$$

Мы рассматривали газ как совокупность свободно летящих материальных точек. В кинетической теории большое значение имеет также другая модель: линейный осциллятор. Здесь, кроме кинетической энергии, имеется потенциальная энергия вида

$$U = \frac{\gamma x^2}{2},$$

где γ — положительная постоянная.

В истории физики линейный осциллятор сыграл огромную роль. На линейном осцилляторе — маятнике — развивалось понимание основных законов механики. Лишь после этого смогли перейти к небесной механике. Квантовая физика возникла в связи с вопросом о средней энергии линейного осциллятора. Это была для нее первая пробная задача. Не удивительно поэтому, что мы придаем такое большое значение гармоническому осциллятору.

Механика развивалась на микроскопических телах, включая те, с которыми имеет дело астрономия. После того, как были установлены законы механики, возникла потребность проникнуть с их помощью в строение вещества. Овладев законами механики, стали переносить эти законы на процессы, происходящие в самих телах, с целью объяснить эти процессы. Предполагалось, что атомы подчиняются тем же законам, что и механические системы. При этом было достигнуто много успехов.

Первый успех — объяснение свойств идеального газа. Их объясняли так. Принимали, что молекулы — упругие шары, летящие, как свободные материальные точки и соударяющиеся между собой. С помощью этих ударов старались объяснить все явления в газах: теплопроводность, диффузию, внутреннее трение. Вторая задача, за которую взялись,— свойства твердого тела. Газ стоит на одном полюсе, твердое тело — на другом. Оно имеет определенную форму и строение.

Грубая модель твердого тела такова: каждый атом привязан какими-то силами к определенному положению равновесия. Если немного вывести атом из этого положения, то он ведет себя как осциллятор. Так как возможны все направления смещения в трех измерениях, то каждый атом грубо можно рассматривать как три независимых осциллятора. N атомов образуют $3N$ осцилляторов.

Так хотели понять твердое тело и, в частности, объяснить, как оно ведет себя при нагревании, найти его удельную теплоту — увеличение внутренней энергии при нагревании на 1°. Задача сводится к следующей: как зависит колебательная энергия осцилляторов от температуры?

Мы знаем механические законы движения осцилляторов. Можно ли отсюда получить ответ на поставленный вопрос? Нет, нельзя.

Законы механики недостаточны для ответа на любой вопрос такого рода. Они не дают ответа и на вопрос о том, как вообще движется то или другое тело. Только если задано, где тело находится в какой-нибудь момент времени и какова в этот момент его скорость, — только при этом условии законы механики указывают, что с ним будет в дальнейшем. На основании одних только уравнений движения механики — без дополнительных данных — нельзя ответить ни на один механический вопрос.

Вернемся к нашим осцилляторам. Механика ничего не говорит о том, с какой энергией они движутся. Для ответа на этот вопрос необходимы еще какие-то данные, еще что-то нужно взять вне механики. Это „что-то“ приходит извне с помощью новой гипотезы. Совокупность из такой гипотезы плюс механика носит название статистической механики. В вопросах статистической механики всегда, кроме механики, есть вещи, взятые вне ее.

Вопрос ставится так: как распределена энергия между отдельными атомами? Существует определенный рецепт, дающий ответ на этот вопрос. Я не могу останавливаться на том, как этот рецепт был получен, но не думайте, что его можно вывести из механики. Это нечто новое. Можно постулировать этот рецепт. Можно сделать другой статистический постулат и из него вывести этот рецепт. Но из механики его вывести нельзя.

В чем же заключается этот рецепт? Статистическая механика утверждает, что при термодинамическом равновесии осцилляторы имеют самые разнообразные значения энергии, причем эти значения распределены по закону Больцмана. Этот закон заключается в следующем. Возьмем на фазовой плоскости осциллятора (x, y) (x — координата; $y = m\dot{x}$ — импульс) площадку $dx\,dy$. Вероятность dp того, что осциллятор находится на этой площадке, пропорциональная величине площадки, зависит от энергии осциллятора W следующим образом:

$$dp = Ae^{-W/k\Theta}\,dx\,dy, \tag{6}$$

причем k — постоянная Больцмана, Θ — абсолютная температура.

Повторяю: из механики этот закон вывести нельзя. Его можно сделать лишь более или менее естественным. Гиббс получил его потом в качестве следствия более общей гипотезы.

Если тело состоит из осцилляторов, то вероятность того, что осциллятор находится в состоянии $(x, x+dx;\ y, y+dy)$ дается формулой (6), причем в данном случае

$$W = \frac{\gamma x^2}{2} + \frac{y^2}{2m}. \tag{7}$$

Наша задача будет заключаться в том, чтобы узнать, чему равняется энергия всего твердого тела. Механика плюс постулат (6) уже достаточны для решения поставленного вопроса.

Вычислим, какова средняя энергия осциллатора $\overline{W}$.

Если какая-нибудь величина имеет с вероятностью p_1 значение a и с вероятностью p_2 значение b, то ее среднее значение (или математическое ожидание) есть

$$\frac{ap_1 + bp_2}{p_1 + p_2},$$

причем $p_1 + p_2 = 1$.

Аналогичным образом

$$\overline{W} = \iint W A e^{-W/k\Theta}\, dx\, dy, \tag{8}$$

причем и здесь сумма вероятностей всех состояний также равна единице:

$$A \iint e^{-W/k\Theta}\, dx\, dy = 1. \tag{9}$$

Деля (8) на (9), находим:

$$\overline{W} = \frac{\iint W e^{-W/k\Theta}\, dx\, dy}{\iint e^{-W/k\Theta}\, dx\, dy}. \tag{10}$$

Чтобы найти среднее значение энергии осциллатора, остается только произвести математические операции, указанные в формуле (9).

Введем обозначения:

$$1/k\Theta = \alpha, \quad I = \iint e^{-\alpha W}\, dx\, dy. \tag{11}$$

I есть функция параметра α. Мы можем написать вместо (10):

$$\overline{W} = -I'(\alpha)/I(\alpha). \tag{12}$$

Вычислим теперь $I(\alpha)$. Подставляя (7) в (11), получаем:

$$I = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha\left(\frac{y^2}{2m} + \frac{\gamma x^2}{2}\right)} dx\, dy = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha y^2}{2m}} dy \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha\gamma x^2}{2}} dx.$$

Но, как известно,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} dz = \sqrt{\pi},$$

и, следовательно,

$$I(\alpha)=2\pi\sqrt{\frac{m}{\gamma}}\,\frac{1}{\alpha}=\frac{1}{\nu\alpha}, \tag{13}$$

где ν — частота осциллятора.

Подставляя (13) в (12), получаем:

$$\overline{W}=\frac{1}{\alpha}=k\Theta.$$

Наш постулат приводит к выводу, что при равновесии средняя энергия осциллятора равна $k\Theta$. В свое время этот результат сыграл громадную роль.

В газе средняя кинетическая энергия поступательного движения на одну степень свободы равна $k\Theta/2$. Средняя кинетическая энергия осциллятора равна (при одной и той же температуре) средней кинетической энергии поступательного движения молекулы газа. Это получается независимо от того, каков период осциллятора. Поэтому здесь говорят о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Один из основных законов классической статистической механики заключается в том, что в любой системе, находящейся в равновесном состоянии, средняя кинетическая энергия на любую степень свободы равняется $k\Theta/2$. Этот закон равномерного распределения пронизывает всю молекулярную физику прошлого столетия.

Один моль состоит из N атомов, и каждый атом твердого тела эквивалентен трем осцилляторам. Энергия одного моля твердого тела равна поэтому

$$E=3Nk\Theta,$$

а его удельная теплота

$$\frac{dE}{d\Theta}=3Nk=3R=5{,}99\ \text{кал/град}. \tag{14}$$

Получился замечательный теоретический результат. Удельная теплота одного моля твердого тела одинакова для всех веществ. Дюлон и Пти подтвердили на опыте, что удельная теплота, отнесенная к одному молю, имеет для твердого тела значение 6 кал/град, и долгое время все было хорошо. Но именно здесь, в классической теории, появилась первая брешь, заставившая задуматься о том, правильна ли вся теория.

По теории значение, даваемое формулой (14), должно быть справедливо при любой температуре. Опыт показывает, что для низких температур это абсолютно неверно. При низких температурах удельная теплота твердых тел очень мала. Но есть еще гораздо более глубокое противоречие. То, что имеется $3N$ осцилляторов, это — только первое приближение. Атомы излучают и поглощают свет. В атоме есть электроны, играющие роль излучателей. Электроны, находящиеся в атомах, сами являются осцилляторами. Таким образом число осцилляторов не $3N$, а гораздо больше. Система заведомо имеет гораздо больше, чем $3N$ степеней свободы. С другой стороны, мы показали, что средняя энергия осциллятора не зависит от частоты. Следовательно, удельная теплота должна быть гораздо больше, чем та, которую мы получили. Мы сами себя опровергли! Однако с помощью теоремы о равномерном распределении были получены отличные результаты. Здесь возник первый тяжелый конфликт (правда, большинству физиков он казался случайным).

Но не на этом фронте был дан генеральный бой. Почему? Тела сложны; они в разных случаях ведут себя по-разному. Теоретически рассуждать над телами неудобно. Бой был дан по вопросу о „черном излучении“. Постараемся понять, в чем произошла коренная ломка и к чему в результате пришли.

Можно поставить такую задачу: найти удельную теплоту пустоты (если выражаться немного парадоксально), или: найти удельную теплоту черного излучения.

Представим себе абсолютно черное тело, т. е. тело с такой поверхностью, что все падающее на него излучение поглощается (можно ли ее реализовать — это другой вопрос). Кирхгоф показал, что при данной температуре все черные тела испускают излучение одинаковой интенсивности и с одинаковым спектральным распределением. Возьмем теперь замкнутую полость. Там установится равновесное электромагнитное излучение. Термодинамика приводит к заключению, что характер излучения не зависит от того, каковы стенки. Возьмем полость с какими угодно стенками (не обязательно черными) и будем поддерживать их при определенной температуре. В полости установится равновесное излучение, имеющее вполне определенный спектр плотности энергии. При обычных температурах мы не увидим этого излучения, но при температуре 800—1000° все будет накалено, в полости будет яркий свет. Равновесное излучение в полости совпадает с излучением, испускаемым черным телом при температуре полости. Его поэтому также называют черным излучением.

Определим, каково изменение энергии равновесного излучения при изменении температуры полости на 1°. В этом состоит вопрос об удельной теплоте черного излучения. Это — вполне реальный вопрос. В качестве ответа должен получиться универсальный закон. Он и практически очень интересен. Так, например, можно принять с известным приближением, что поверхность звезды есть поверхность абсолютно черного тела. Тогда, исследуя излучение от звезды, можно определить температуру ее поверхности.

Поставленный вопрос можно решить без всяких моделей, из термодинамических соображений. При этом получается знаменитый закон Стефана-Больцмана

$$E=\beta\Theta^4,$$

где β — постоянная. Но здесь интересно пойти дальше. В равновесном излучении представлены всевозможные цвета, всевозможные частоты. Как распределена энергия E по отдельным цветам? Какова энергия $\rho_\nu d\nu$, приходящаяся (в единице объема) на участок спектра от ν до $\nu+d\nu$, т. е. каково спектральное распределение черного излучения? Эта задача очень долго „не давалась".

Попробуем рассуждать по Планку. Внесем в полость осциллятор. Из электромагнитной теории Максвелла следует, что между плотностью излучения и средней энергией осциллятора имеется следующая связь:

$$\rho_\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\overline{W}, \tag{15}$$

где c — скорость света в вакууме. Таким образом, если мы найдем среднюю энергию осциллятора $\overline{W}$, то мы сможем узнать ρ_ν. Но мы уже нашли, что при термодинамическом равновесии

$$\overline{W}=k\Theta$$

Допустим, что этот результат справедлив и здесь. Тогда

$$\rho_\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}k\Theta. \tag{16}$$

Это — закон Релея—Джинса. Опыт показывает, что он справедлив для высоких температур и для низких частот, но катастрофически неверен для низких температур и для высоких частот. Если мы захотим найти, исходя из (16), полную энергию излучения E в единице объема, то мы получим:

$$E = \frac{8\pi k\Theta}{c^3} \int_0^\infty \nu^2 \, d\nu = \infty .$$

Вследствие того, что спектральная плотность ρ_ν неограниченно растет с частотой, получается, что при заданной температуре полная энергия бесконечно велика. Если же энергия E конечна, то она вся должна перекочевать в быстрые колебания. Это — не мелкая неприятность. Это — нелепость, показывающая несостоятельиость всей теории. По теории получается, что при установлении равновесия между телом и излучением вся энергия тела перейдет в излучение. В этом состоит так называемая „фиолетовая катастрофа“.

Вин дал для больших частот другую формулу:

$$\rho_\nu = A\nu^3 e^{-\lambda\nu/\Theta} \tag{17}$$

где A и λ — постоянные. Как Вин получил эту формулу? В сущности, он ее угадал, но мы не будем на этом останавливаться. Опыт показал, что для очень больших частот справедлив как раз этот закон. Он не приводит к противоречию с законом Стефана-Больцмана, но он не дает совпадения с опытом при низких частотах.

Планк постарался найти эмпирическую формулу, которая для малых частот переходила бы в формулу Релея — Джинса, а для больших — в формулу Вина. Планк нашел такую формулу. Вот она:

$$\rho_\nu = \frac{A\nu^3}{e^{\lambda\nu/\Theta} - 1} . \tag{18}$$

Легко убедиться, что для больших частот она переходит в (17), а для малых — в (16). Оказалось, что формула (18) очень хорошо совпадает с опытом для всех частот.

Планк решил ее вывести, объяснить, т. е. узнать, какие принципы к ней приводят. Он сделал при этом важнейший шаг в развитии физики. Он понял, что для того, чтобы получить эту формулу, необходимо что-то радикально изменить. Является ли путь Планка единственным? Этот вопрос оставался открытым.

Планк вернулся к исходным пунктам теории. Он оставил в силе соотношение (15) и сказал: весь вопрос — в нахождении $\overline{W}$.

В чем и как нужно изменить формулы (6) и (7)? Планк говорит: механика остается в силе, но нужно изменить начальные условия. Энергия осциллатора определяется начальными условиями. По принципу Больцмана возможна любая энергия. Планк противопоставил этому утверждение: энергия осциллатора может иметь только совершенно определенные значения, а именно:

$$0,\ h\nu,\ 2h\nu,\ 3h\nu,\ldots,$$

где h — некоторая постоянная. Это не выводится. Это — совершенно неожиданный „дикий" постулат. Механике он не противоречит, так как это — *статистический* постулат.

Энергия осциллатора

$$W=\nu S,$$

где S — площадь соответствующего эллипса на фазовой плоскости[1]. Поэтому постулат Планка можно сформулировать так: на фазовой диаграмме возможны только те эллипсы, для которых

$$S=nh\ (n=1,\ 2,\ 3,\ldots).$$

Иначе говорят так: энергия осциллатора не может быть произвольной, она *квантуется*. Квант (доза) энергии равен $h\nu$; он тем больше, чем больше частота.

ОДИННАДЦАТАЯ ЛЕКЦИЯ

(28/XI 1930 г.)

Вычисление средней энергии квантованного осциллатора. Квантовые формулы для спектральной плотности равновесного излучения и для энергии твердого тела. Понятие адиабатического инварианта. Адиабатическая инвариантность отношения средней кинетической энергии к частоте (на примерах).

Планк предположил, что энергия осциллатора может принимать только дискретный ряд значения

$$W=0,\ h\nu,\ 2h\nu,\ldots,\ nh\nu,\ldots, \tag{1}$$

причем вероятность того, что осциллатор обладает энергией $nh\nu$, т. е. находится в n-ом состоянии, есть

$$P_n=Ae^{-nh\nu/k\Theta}.$$

[1] [См. 9-ю лекцию.]