

1 Вводная лекция

2 Элементы статистической термодинамики

2.1 Каноническое распределение и статистическая сумма

Рассмотрим опять две системы в тепловом контакте, как при выводе наиболее вероятного распределения энергии между ними, но теперь предположим, что одна из этих систем значительно больше другой, и, в частности, имеет значительно большую энергию. Такую “большую” систему часто называют резервуаром, термостатом или тепловой баней. Итак, пусть некоторая система A приведена в контакт с резервуаром R , и между ними установилось тепловое равновесие. Согласно основному принципу, последнее означает, что объединенная система $A \cup R$ может с равной вероятностью находиться в любом из своих доступных состояний.

Как найти вероятность того, что система A находится в определенном микросостоянии a с энергией E_a ? Очевидно, что когда мы фиксируем состояние a , его вероятность p_a пропорциональна числу доступных состояний резервуара:

$$p_a \propto \Omega_R(E_0 - E_a)$$

где E_0 – (фиксированная) энергия объединенной системы. Нормировочный коэффициент неизвестен, но отношение вероятности состояния a к вероятности состояния b хорошо определено:

$$\frac{p_a}{p_b} = \frac{\Omega_R(E_0 - E_a)}{\Omega_R(E_0 - E_b)} = e^{S_R(E_0 - E_a) - S_R(E_0 - E_b)}$$

где S_R – энтропия резервуара. Теперь учтем, что $E_a, E_b \ll E_0$ и разложим $S_R(E_0 - E)$ в ряд Тейлора:

$$S_R(E_0 - E) = S_R(E_0) - \frac{\partial S_R}{\partial E} E + \dots$$

Поскольку $\partial S_R / \partial E = 1/T$ – обратная температура резервуара (и системы A), имеем:

$$\frac{p_a}{p_b} = e^{-(E_a - E_b)/T}$$

Тем самым $p_a \propto e^{-E_a/T}$. Множитель $e^{-E_a/T}$ называется *фактором Больцмана*. Можно также записать

$$p_a = \frac{e^{-E_a/T}}{Z} \quad (1)$$

где нормировочный множитель

$$Z = \sum_a e^{-E_a/T} \quad (2)$$

(сумма по всем состояниям системы A) называется *статистической суммой* (или просто статсуммой, по-английски *partition function*). Подчеркнем, что суммировать нужно именно по всем микросостояниям, а не просто по различным значениям энергии; так, если одну и ту же энергию E_a имеют $n_a = \Omega(E_a)$ различных состояний, их

вклад в статсумму будет $n_a e^{-E_a/T}$. Соответственно, под p_a понимается вероятность именно данного состояния a , а не вероятность того, что система имеет энергию E_a . (Эта последняя вероятность равна, очевидно, $p(E_a) = \Omega(E_a)p_a$.)

Мы видим, что при низких температурах ($T \rightarrow 0$) система с заметной вероятностью может находиться только в состояниях с минимальной энергией, а при высоких температурах ($T \rightarrow \infty$) все состояния становятся равновероятными.

Распределение (1) называется *каноническим распределением*. Это одна из важнейших формул статистической физики. Ансамбль идентичных систем, находящихся в тепловом контакте с резервуаром (термостатом) при температуре T называется *каноническим ансамблем*.

В случае систем с непрерывным набором состояний в фазовом пространстве с обобщенными импульсами/координатами \mathbf{p} , \mathbf{q} суммирование заменяется на интегрирование, вероятности – на плотности распределения вероятности, и формулы (1), (2) принимают вид

$$dw(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{e^{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})/T} d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{Z}, \quad Z = \int \int e^{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})/T} d\mathbf{p} d\mathbf{q} \quad (3)$$

Для систем классической механики энергия $E(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ – сумма кинетической и потенциальной энергий: $E(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{q})$, поэтому плотность вероятности факторизуется на множители, зависящие отдельно от импульсов и от координат, а интеграл для статсуммы разбивается в произведение двух интегралов – по конфигурационному и импульсному пространствам:

$$Z = \int e^{-K(\mathbf{p})/T} d\mathbf{p} \int e^{-U(\mathbf{q})/T} d\mathbf{q}$$

Квантовая механика вносит две поправки – общий безразмеривающий множитель h^{-M} , где M – число степеней свободы, и нормировочный фактор $N!$ (для N одинаковых частиц); с учетом этого надо написать

$$Z = \frac{1}{h^M N!} \int \int e^{-E(\mathbf{p}, \mathbf{q})/T} d\mathbf{p} d\mathbf{q}$$

Число степеней свободы и число частиц не обязаны совпадать – так, для газа в 3-мерном пространстве $M = 3N$.

Нахождение статистической суммы как функции заданных параметров системы – основная задача статистической механики. Знание статсуммы позволяет найти средние значения физических величин, характеризующих систему и стандартные отклонения от них. Так, например, средняя энергия находится дифференцированием логарифма статсуммы по температуре:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_a E_a e^{-E_a/T} = T^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T} \quad (4)$$

Для дисперсии легко получить

$$D(E) = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T} \right) = T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

Величину $\partial \langle E \rangle / \partial T$ называют *теплоемкостью* – чем больше теплоемкость, тем большее количество тепла (энергии) надо сообщить системе, чтобы ее температура повысилась на δT . Удельная теплоемкость (в расчете на одну частицу или на единицу объема) – важная характеристика системы. Полученное соотношение напрямую связывает теплоемкость с дисперсией энергии.

Статистическая сумма системы, состоящей из независимых друг от друга подсистем равна, очевидно, произведению статсумм для каждой подсистемы. Отметим, что каноническое распределение (1) и статистическая сумма (2) имеют смысл не только для систем с большим числом степеней свободы, но и для систем с любым, в частности, малым их числом. Важно лишь, чтобы система находилась в контакте с термостатом, который по определению имеет очень большое (в пределе бесконечное) число степеней свободы. При этом физическая природа термостата не играет роли.

Свободная энергия определяется как

$$F = -T \log Z$$

или $Z = \exp(-F/T)$, так что каноническое распределение запишется в виде

$$p_a = e^{(F-E_a)/T}$$

Свободные энергии независимых подсистем складываются.

Примеры. Для спиновой системы

$$Z = \left(e^{H/T} + e^{-H/T} \right)^N = 2^N \cosh^N(H/T)$$

Для классического идеального газа в объеме V (m – масса молекулы):

$$Z = \frac{(V/h^3)^N}{N!} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \right)^N = \frac{(2\pi mT)^{3N/2} V^N}{h^{3N} N!} \quad (5)$$

Согласно (4), для средней энергии идеального газа находим $\langle E \rangle = \frac{3}{2} NT$ – известный результат, полученный ранее из микроканонического распределения. Простота вычислений в этих примерах связана с тем, что система распадается на N независимых очень простых “элементарных” подсистем. В общем случае (при наличии взаимодействия между элементарными подсистемами) нахождение статистической суммы – совершенно нетривиальная задача.

Распределение молекул идеального газа по скоростям (распределение Максвелла) получается применением канонического распределения к отдельной молекуле газа:

$$dw_{\mathbf{p}} = C e^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

(Нормировочная константа $C = (2\pi mT)^{-3/2}$.) Переписав его для скорости ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$), получим

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2T}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

Среднее значение квадрата компоненты скорости получается равным

$$\langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2T}} dv_x = T/m$$

а средняя кинетическая энергия молекулы $3\frac{m\langle v_x^2 \rangle}{2} = 3T/2$, в полном согласии с полученным ранее результатом для средней энергии газа.

2.2 Энтропия для канонического распределения

Как определить энтропию для канонического распределения? Было бы естественно определить ее так, чтобы сохранить исходное соотношение $\delta S/\delta E = 1/T$ или $dE = TdS$, где под E и S теперь надо понимать их средние по каноническому ансамблю. Подчеркнем, что в соотношении $dE = TdS$ предполагается, что меняются только энергия и энтропия системы (например, в результате изменения температуры резервуара с T до $T + dT$), а все другие параметры (например, объем, число частиц) фиксированы.

Далее мы как правило не будем явно выписывать знак усреднения у энергии, понимая под E ее среднее значение.

Итак, для малого приращения энтропии имеем

$$dS = \frac{dE}{T}$$

где dE – приращение средней энергии $E = \sum_a E_a p_a$, а поскольку при фиксированных параметрах системы уровни энергии не меняются, $dE = \sum_a E_a dp_a$, т.е. все изменение энергии происходит исключительно за счет изменения вероятностей состояний (средней заселенности уровней). О таком способе передачи энергии в систему говорят как о тепловом обмене. Из канонического распределения $p_a = e^{-E_a/T}/Z$ можно выразить $E_a = -T \log(p_a Z)$ и подставить в формулу для dE . Получим:

$$dE = -T \sum_a \log(p_a Z) dp_a$$

После этого находим:

$$dS = \frac{dE}{T} = - \sum_a \log p_a dp_a - \log Z \sum_a dp_a = -d \left(\sum_a p_a \log p_a \right)$$

(последнее равенство имеет место в силу $\sum_a p_a = 1$). Следовательно, $dS = d \sum_a p_a \log p_a$, откуда

$$S = - \sum_a p_a \log p_a = - \langle \log p \rangle$$

Это определение энтропии по Больцману.

Подставив в определение энтропии по Больцману каноническое распределение вероятностей, можно выразить энтропию через свободную энергию:

$$S = \frac{E - F}{T}$$

или через статсумму:

$$S = \frac{\partial}{\partial T} (T \log Z)$$

2.3 Процессы с изменением объема

До сих пор предполагалось, что сама система в процессе контакта с резервуаром не меняется. Теперь рассмотрим более общую ситуацию, когда параметры системы могут меняться некоторым заданным образом. Для простоты будем считать, что имеется один такой параметр. Его природа для дальнейшего рассмотрения не важна, но для конкретности будем говорить об объеме, занимаемом системой (это хороший пример, если система – газ, не обязательно идеальный, но довольно бесспорно подходящий для нашей модельной системы спинов).

Энергия каждого состояния системы зависит от объема V ящика, в котором она находится. Для малых изменений можно написать

$$E_a(V + \delta V) = E_a(V) + \frac{\partial E_a}{\partial V} \delta V + \dots$$

Стоящая здесь частная производная имеет смысл давления газа на стенки P_a (со знаком минус), т.е. силы, приходящейся на единицу площади. Действительно, пусть размер изменился на δx в направлении x , тогда работа, произведенная над системой действующей при этом силой F_a , равна $-F_a \delta x = -P_a \delta V$. На столько должна измениться энергия системы, поэтому $-P_a \delta V = \delta E_a$. Усредняя по всем системам в ансамбле, находим отсюда

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V}$$

где производная берется при постоянной энтропии. Это означает, что в процессе изменения объема вероятности нахождения системы в каждом из микросостояний не меняются, а меняются только энергии этих состояний.

Энтропия зависит от энергии и от объема: $S = S(E, V)$, и ее изменение имеет вид

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \quad (6)$$

где индексы при частных производных напоминают о том, какие переменные держатся постоянными. При $dS = 0$ можем записать

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

откуда

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

Поэтому изменение энтропии (6) можно представить в виде $TdS = dE + PdV$ или

$$dE = TdS - PdV$$

Это основное термодинамическое соотношение для процессов, в которых может изменяться объем. Оно означает, что изменение внутренней энергии системы равно сумме двух вкладов: TdS – тепло, переданное системе при тепловом контакте с резервуаром, $-PdV$ – работа, совершенная над системой при изменении ее объема:

$$dE = d\left(\sum_a p_a E_a\right) = \underbrace{\sum_a E_a dp_a}_{TdS} + \underbrace{\sum_a p_a dE_a}_{-PdV}$$

Вспомнив определение свободной энергии $F = -T \log Z = E - TS$, основное термодинамическое соотношение можно записать в виде

$$dF = -SdT - PdV$$

откуда

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} (T \log Z) \quad (7)$$

(это мы уже получали немного другим способом) и

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial \log Z}{\partial V} \quad (8)$$

Эта последняя формула удобна для нахождения давления непосредственно из статсуммы.

Пример: идеальный газ. Из выражения (5) для статсуммы идеального газа находим, пользуясь только что полученной формулой (8): $P = NT/V$ или

$$PV = NT$$

Это известное уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона).

Все сказанное остается в силе, если вместо объема рассмотреть любой параметр θ , от которого зависят уровни энергии системы (например, внешнее поле). Тогда производная $\partial E / \partial \theta$, взятая при постоянной энтропии, называется обобщенной силой (сопряженной переменной), соответствующей этому параметру. Возможно также одновременное рассмотрение нескольких таких параметров.

2.4 Большое каноническое распределение

2.4.1 Системы с переменным числом частиц. Химический потенциал

В предыдущих рассуждениях о тепловом равновесии двух систем мы молчаливо предполагали, что число частиц (степеней свободы) в каждой из них фиксировано. Можно обобщить эти рассуждения на случай, когда системы могут обмениваться частицами, т.е. находятся не только в тепловом, но и в диффузионном контакте.

Пусть опять составная система $A_0 = A_1 \cup A_2$ изолирована. Полная энергия $E_0 = E_1 + E_2$ и полное число частиц $N_0 = N_1 + N_2$ постоянны, но теперь N_1 и N_2 могут меняться. Соответственно, количества доступных состояний $\Omega_i(E_i, N_i)$ зависят не только от энергии, но и от числа частиц в системе. Каково распределение энергии и числа частиц между системами в состоянии равновесия? Из принципа равенства априорных вероятностей следует, что наиболее вероятное распределение – это такое распределение, при котором составная система имеет максимальное количество доступных состояний. Оно максимально, когда

$$\Omega_1(E, N) \Omega_2(E_0 - E, N_0 - N)$$

имеет максимум по независимым переменным E, N . Вариация логарифма этого выражения по E дает уже полученное ранее условие того, что

$$\frac{\partial \log \Omega(E, N)}{\partial E} = \frac{\partial S(E, N)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

одинаковы для обеих систем. Аналогично, вариация по N приводит к условию, что

$$\frac{\partial \log \Omega(E, N)}{\partial N} = \frac{\partial S(E, N)}{\partial N} := -\frac{\mu}{T}$$

одинаковы для обеих систем. Последним равенством вводится *химический потенциал* μ – величина, столь же важная для характеристики статистических свойств системы, как и температура.

Можно показать, что при установлении равновесия поток частиц будет направлен из системы с большим химическим потенциалом в систему с меньшим его значением.

2.4.2 Большая статистическая сумма

Как найти вероятность $p_a(N)$ того, что система A с числом частиц N находится в определенном микросостоянии a с энергией E_a ? Обобщая вывод канонического распределения, пишем

$$p_a(N) \propto \Omega_R(E_0 - E_a, N_0 - N)$$

и

$$\frac{p_a(N_1)}{p_b(N_2)} = \frac{\Omega_R(E_0 - E_a, N_0 - N_1)}{\Omega_R(E_0 - E_b, N_0 - N_2)} = e^{S_R(E_0 - E_a, N_0 - N_1) - S_R(E_0 - E_b, N_0 - N_2)}$$

Теперь учтем, что $E_a, E_b \ll E_0, N_1, N_2 \ll N_0$ и разложим S_R в ряд Тейлора:

$$S_R(E_0 - E, N_0 - N) = S_R(E_0, N_0) - \frac{\partial S_R}{\partial E} E - \frac{\partial S_R}{\partial N} N + \dots$$

Поскольку $\partial S_R / \partial N = -\mu/T$ – химический потенциал резервуара (и системы A), имеем:

$$\frac{p_a(N_1)}{p_b(N_2)} = e^{-(E_a - E_b)/T + \mu(N_1 - N_2)/T}$$

Тем самым $p_a(N) \propto e^{(\mu N - E_a)/T}$. Множитель $e^{(\mu N - E_a)/T}$ называется *фактором Гиббса*. Можно также записать

$$p_a(N) = \frac{e^{(\mu N - E_a)/T}}{\mathcal{Z}} \quad (9)$$

где нормировочный множитель

$$\mathcal{Z} = \sum_a \sum_N e^{(\mu N - E_a)/T} \quad (10)$$

называется *большой статистической суммой* (по-английски *grand partition function*). Большую статсумму можно записать еще в виде производящей функции для статсумм Z_N систем с числом частиц N :

$$\mathcal{Z} = \sum_{N \geq 0} e^{\mu N/T} Z_N$$

Среднее число частиц в системе дается формулой

$$\langle N \rangle = T \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \mu}$$

Распределение (9) называется *большим каноническим распределением*. Ансамбль идентичных систем, находящихся в тепловом и диффузионном контакте с резервуаром при температуре T и химическом потенциале μ называется *большим каноническим ансамблем*.

2.4.3 Основное термодинамическое соотношение для систем с переменным числом частиц

Рассмотрим изменение энтропии для системы с переменным числом частиц:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN$$

Подставляя сюда полученные ранее значения частных производных, получим основное термодинамическое соотношение в виде

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

Оно означает, что изменение внутренней энергии системы равно сумме трех вкладов: TdS – тепло, переданное системе при тепловом контакте с резервуаром, $-PdV$ – работа, совершенная над системой при изменении ее объема, μdN – вклад, обусловленный переходом частиц из резервуара в систему или наоборот.

2.4.4 Пример: идеальный газ с переменным числом частиц

Мы уже нашли статсумму идеального газа в объеме V с числом частиц N :

$$Z_N = \frac{(2\pi m_0 T)^{3N/2} V^N}{N! h^{3N}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{(2\pi m_0 T)^{3/2} V}{h^3} \right)^N$$

Большая статистическая сумма:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N \geq 0} e^{\mu N/T} Z_N = \exp \left(e^{\mu/T} \frac{(2\pi m_0 T)^{3/2} V}{h^3} \right) = e^{\langle N \rangle}$$

где $\langle N \rangle$ – среднее число частиц в газе:

$$\langle N \rangle = T \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \mu} = e^{\mu/T} \frac{(2\pi m_0 T)^{3/2} V}{h^3}$$

Для вероятности того, что газ содержит ровно N частиц, имеем

$$P(N) = \frac{e^{\mu N/T} Z_N}{\mathcal{Z}} = \frac{1}{N!} \langle N \rangle^N e^{-\langle N \rangle}$$

Это распределение Пуассона. В частности, вероятность того, что в газе вообще не будет частиц, равна $e^{-\langle N \rangle}$.

2.5 Примеры и приложения

Кроме идеального газа есть и другие важные примеры, в которых статсумма вычисляется абсолютно элементарно, и которые имели при этом определяющее значение для развития теоретической физики.

2.5.1 Гармонический осциллятор

Рассмотрим сначала классический гармонический осциллятор с гамильтонианом

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$$

Уравнение движения $\ddot{q} + \omega^2 q = 0$, ω – частота осциллятора. Статистическая сумма:

$$Z_{\text{класс}}(\omega) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dpdq e^{-(p^2 + \omega^2 q^2)/(2T)} = \frac{2\pi T}{h\omega}$$

Вместо константы h часто используют $\hbar = h/(2\pi)$, тогда

$$Z_{\text{класс}}(\omega) = \frac{T}{\hbar\omega}$$

Средняя энергия осциллятора:

$$\varepsilon_{\text{класс}}(\omega) = T^2 \partial_T \log Z_{\text{класс}}(\omega) = T$$

Рассмотрим теперь систему с бесконечным количеством состояний, нумеруемых дискретным индексом $n = 0, 1, 2, \dots$, причем n -е состояние имеет энергию $n\hbar\omega$. Это квантовый гармонический осциллятор (мы выбираем начало отсчета энергии так, чтобы низшее по энергии состояние имело нулевую энергию). Статистическая сумма:

$$Z_{\text{квант}}(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\hbar\omega/T} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/T}}$$

В пределе $\hbar \rightarrow 0$ $Z_{\text{квант}}(\omega)$ стремится к $Z_{\text{класс}}(\omega)$. Средняя энергия осциллятора

$$\varepsilon_{\text{квант}}(\omega) = T^2 \partial_T \log Z_{\text{квант}}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}$$

тоже стремится в этом пределе к своему классическому значению $\varepsilon_{\text{класс}}(\omega)$.

В дальнейших примерах реальные физические системы представлены как очень большой набор независимых гармонических осцилляторов с разными частотами. Возможный набор частот определяется внешними условиями. Оказывается, законы статистической физики, примененные к таким простым моделям, во многих случаях позволяют вывести соотношения, хорошо согласующиеся с экспериментом.

2.5.2 Излучение абсолютно черного тела

Абсолютно черным телом в физике называется идеализированный объект, который полностью поглощает (без отражения) падающее на него излучение. Модель такого тела – замкнутая полость с очень маленьким отверстием (“печь”). Излучение, попавшее в полость через отверстие, имеет очень мало шансов сразу же отразиться и выйти через него обратно. Прежде чем это произойдет, электромагнитные волны в полости придут в термодинамическое равновесие с ее стенками, будучи много раз поглощены и переизлучены ими. Под *черным излучением* понимают излучение, находящееся в тепловом равновесии. Стенки полости играют роль термостата.

Нахождение частотного спектра черного излучения в зависимости от температуры – вопрос, который чрезвычайно интересовал физиков в конце 19 века. Чтобы подойти к решению этой проблемы, нужно сделать два подготовительных шага.

Разложение поля на осцилляторы. Прежде всего можно заметить, что электромагнитное поле в полости можно представить как бесконечный набор независимых гармонических осцилляторов. В калибровке $\varphi = 0$, $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ уравнение поля в вакууме для векторного потенциала $\mathbf{A} = (A_x, A_y, A_z)$ запишется в виде волнового уравнения

$$\partial_t^2 \mathbf{A} = c^2(\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2) \mathbf{A}$$

(c – скорость света); напряженности электрического и магнитного полей $\mathbf{E} = -\dot{\mathbf{A}}/c$, $\mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$ удовлетворяют тому же уравнению. Если поле находится в ящике со сторонами L_x, L_y, L_z , его можно разложить в ряд Фурье

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}})$$

Сумма идет по всем возможным дискретным значениям волнового вектора $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L_x}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L_y}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L_z},$$

где n_x, n_y, n_z – целые числа. Уравнение поля распадается на независимые уравнения для каждой компоненты Фурье:

$$\ddot{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}} + c^2 k^2 \mathbf{a}_{\mathbf{k}} = 0, \quad k := \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

При этом энергия поля

$$\mathcal{E} = \frac{1}{8\pi} \int (\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) dV = \frac{V}{2\pi} \sum_{\mathbf{k}} k^2 \mathbf{a}_{\mathbf{k}} \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{P}_{\mathbf{k}}^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{Q}_{\mathbf{k}}^2)$$

где $\omega_{\mathbf{k}} = ck$, и мы ввели переменные

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} (\mathbf{a}_{\mathbf{k}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*), \quad \mathbf{P}_{\mathbf{k}} = \dot{\mathbf{Q}}_{\mathbf{k}} = -i\omega_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}} (\mathbf{a}_{\mathbf{k}} - \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*)$$

В силу поперечности ($\mathbf{k}\mathbf{a}_{\mathbf{k}} = 0$) 3-мерные векторы $\mathbf{P}_{\mathbf{k}}$, $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}$ имеют для каждого \mathbf{k} только по две независимых компоненты (две поляризации). Видим, что возбуждения электромагнитного поля описываются набором независимых гармонических осцилляторов с частотами $\omega_{\mathbf{k}} = ck$. Разложение на осцилляторы – стандартный прием в теории поля.

Подсчет числа осцилляторов в интервале частот. Сколько осцилляторов приходится на элемент объема $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$ в k -пространстве? Найдем сначала число возможных значений волнового вектора \mathbf{k} в этом элементе объема. Очевидно, это число (обозначим его Δn) равно $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$, где

$$\Delta k_x = \frac{2\pi \Delta n_x}{L_x}, \quad \Delta k_y = \frac{2\pi \Delta n_y}{L_y}, \quad \Delta k_z = \frac{2\pi \Delta n_z}{L_z},$$

т.е.

$$\Delta n = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z, \quad V = L_x L_y L_z$$

Перепишем элемент объема в k -пространстве в сферических координатах: $\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = k^2 \Delta k \Delta \phi$ ($\Delta \phi$ – элемент телесного угла). Отсюда легко найти полное число значений \mathbf{k} с абсолютной величиной в интервале от k до $k + \Delta k$ и любыми направлениями:

$$\Delta n(k) = 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} k^2 \Delta k = \frac{V k^2 \Delta k}{2\pi^2}$$

Удобно перейти к частотному интервалу $\Delta \omega$, тогда

$$\Delta n(\omega) = \frac{V \omega^2 \Delta \omega}{2\pi^2 c^3}$$

есть число возможных значений вектора \mathbf{k} в интервале частот $\Delta \omega$. Иными словами, если значения \mathbf{k} распределены достаточно плотно, сумму $\sum_{\mathbf{k}} f(\omega_{\mathbf{k}})$ можно заменять на интеграл по правилу

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\omega_{\mathbf{k}}) \rightarrow \frac{V}{2\pi^2 c^3} \int_0^\infty f(\omega) \omega^2 d\omega \quad (11)$$

В случае электромагнитного поля каждому возможному значению \mathbf{k} отвечают 2 осциллятора (две поляризации), поэтому для нахождения их числа найденное $\Delta n(\omega)$ надо умножить на 2.

После этой подготовки задача о нахождении распределения энергии по частотам для черного излучения становится совсем простой. Действительно, пусть $\varepsilon(\omega)$ – средняя энергия одного осциллятора с частотой ω , тогда для того, чтобы найти энергию, приходящуюся на интервал частот $\Delta \omega$, мы должны умножить $\varepsilon(\omega)$ на число осцилляторов, частоты которых попадают в этот интервал, т.е. на $2\Delta n(\omega)$:

$$\Delta E(\omega) = 2\varepsilon(\omega) \Delta n(\omega)$$

или

$$dE(\omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3} \varepsilon(\omega) \omega^2 d\omega$$

Предположив, что осцилляторы классические, т.е. подставив сюда $\varepsilon_{\text{класс}}(\omega) = T$, получим формулу Рэлея-Джинса

$$dE(\omega) = \frac{VT\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}$$

выведенную ее авторами именно из приведенных выше соображений. Она хорошо согласуется с опытом при больших T , но очень плохо при $T \rightarrow 0$. К тому же она страдает более серьезным пороком – интеграл от нее по всем частотам расходится, т.е. полная энергия излучения получается бесконечной (ультрафиолетовая катастрофа).

Аналогичный расчет в предположении, что осцилляторы квантовые, дает знаменитую формулу Планка

$$dE(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}$$

которая очень хорошо согласуется с опытом во всем интервале частот. Из нее, в частности, видно, что плотность спектрального распределения энергии имеет максимум при частоте $\omega = \omega_*$ такой, что

$$\frac{\hbar\omega_*}{T} = 2,822\dots$$

(корень трансцендентного уравнения $3 - x = 3e^{-x}$).

Найдем термодинамические характеристики черного излучения. Статсумма:

$$\log Z = 2 \sum_{\mathbf{k}} \log Z_{\text{квант}}(\omega_{\mathbf{k}}) = -2 \sum_{\mathbf{k}} \log(1 - e^{-\hbar\omega_{\mathbf{k}}/T})$$

(множитель 2 учитывает две независимые поляризации). В выражении для свободной энергии можно заменить сумму на интеграл по правилу (11):

$$F = -T \log Z = \frac{VT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \log(1 - e^{-\hbar\omega/T}) d\omega$$

Интегрируя по частям, находим

$$F = -\frac{VT^4}{3\pi^2 \hbar^3 c^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{\pi^4/15} = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4$$

где введена постоянная Больцмана

$$\sigma = \frac{\pi^2}{60\hbar^3 c^3}$$

Энтропия:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{16\sigma}{3c} VT^3$$

Полная энергия излучения:

$$E = F + TS = \frac{4\sigma}{c} VT^4$$

(разумеется, такой же результат получается интегрированием $dE(\omega)$ по всем частотам). Теплоемкость пропорциональна кубу температуры:

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{16\sigma}{c} VT^3$$

2.5.3 Теплоемкость твердых тел

Атомы, образующие кристаллическую решетку твердого тела, совершают колебания вблизи положения равновесия подобно шарикам, которые связаны пружинками. Такие колебания определяют тепловые свойства твердых тел.

Эйнштейн в 1907 году предложил простую модель, предположив, что все атомы решетки независимо колеблются с одинаковой частотой ω . Пусть решетка состоит из N атомов. Поскольку каждый атом может колебаться в трех направлениях, модель эквивалентна набору $3N$ одинаковых и независимых гармонических осцилляторов. Сразу предполагая, что осцилляторы квантовые, находим статсумму

$$Z = (1 - e^{-\hbar\omega/T})^{-3N}$$

и теплоемкость при постоянном объеме

$$C = \frac{3N\hbar^2\omega^2}{T^2} \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2}$$

При высоких температурах $C = 3N$, что согласуется с опытом (закон Дюлонга и Пти). Этот результат получается, если считать осцилляторы классическими. При $T \rightarrow 0$ полученная теплоемкость стремится к 0 как $T^{-2}e^{-\hbar\omega/T}$, в то время как на опыте наблюдается зависимость T^3 . Таким образом, модель Эйнштейна качественно объясняет обращение теплоемкости в ноль при $T \rightarrow 0$ (что было невозможно в рамках классической теории), но количественно не согласуется с экспериментальными данными.

Модель Эйнштейна была улучшена Дебаем (1912). В теории Дебая не предполагается, что частоты всех осцилляторов одинаковы. Рассматриваются колебания, возможные в упругом твердом теле. В континуальном приближении такие колебания можно описать непрерывным полем деформаций, удовлетворяющим волновому уравнению. В изотропном твердом теле возможны продольные и поперечные звуковые волны, причем у поперечных волн возможны два независимых направления поляризации. Для простоты примем, что скорость звука v для всех трех типов волн одинакова. Тогда частота волн любого типа связана с волновым вектором линейным соотношением $\omega = vk$.

Поле деформаций можно с помощью преобразования Фурье “разложить на осцилляторы”, подобно тому, как это было сделано выше для электромагнитного поля. Таким образом, модель становится очень похожей на модель черного излучения, и полученные выше формулы почти дословно переносятся на модель Дебая, если заменить в них скорость света c на скорость звука v . Есть, однако, отличия:

1. Результат для свободной энергии надо умножить на $3/2$, поскольку теперь каждому волновому вектору отвечает три типа волн, а не два;
2. Интегрировать по частотам надо не до ∞ , а до некоторой максимальной частоты ω_m , которая определяется из условия, что полное число осцилляторов должно быть равно $3N$ – числу степеней свободы:

$$\frac{3V}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2v^3} = 3N$$

Необходимость такого “обрезания” на больших частотах связана с тем, что для волн с очень малой длиной волны континуальное приближение неприменимо.

Аналогично тому, как это было в теории черного излучения, можно получить формулу для свободной энергии:

$$F = \frac{9NT}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 \log(1 - e^{-\hbar\omega/T}) d\omega$$

Здесь скорость звука выражена через ω_m :

$$v = \omega_m \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{-1/3}$$

Введя температуру Дебая $T_D = \hbar\omega_m$, можно записать свободную энергию в виде

$$F = 9NT(T/T_D)^3 \int_0^{T_D/T} x^2 \log(1 - e^{-x}) dx$$

Согласно общим формулам статистической термодинамики, энергия находится как $E = F - T\partial F/\partial T$, а теплоемкость (при постоянном объеме)

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

Вычисления по формуле Дебая дают $C = 3N$ при $T \gg T_D$,

$$C = \frac{12N\pi^4}{5}(T/T_D)^3 \quad \text{при } T \ll T_D,$$

что хорошо согласуется с опытом.

Список литературы

- [1] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Курс теоретической физики, т. 5 *Статистическая физика*.
- [2] Ч.Киттель, *Статистическая термодинамика*, М., 1977.
- [3] М.А.Леонтович, *Введение в термодинамику. Статистическая физика*, М., 1983.