

**Замечание.** В каноническом распределении среднее значение динамической переменной  $A$  может быть записано в виде

$$\bar{A} = \frac{\text{Sp } A \exp(-\beta \mathcal{H})}{\text{Sp } \exp(-\beta \mathcal{H})}. \quad (2.43)$$

В классической статистической механике этой формуле соответствует следующая:

$$\bar{A} = \frac{\int e^{-\beta \mathcal{H}} A(p, q) d\Gamma}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d\Gamma}. \quad (2.44)$$

Действительно, можно доказать, что в пределе  $\hbar \rightarrow 0$  вычисление следа переходит в интегрирование по фазовому пространству (см. задачу 33).

Выражение (2.43) играет важную роль в приложениях квантовой статистической механики. В некоторых случаях след операторов можно вычислить с помощью явного матричного представления, выбирая определенный базис в гильбертовом пространстве системы. При некоторых условиях вычисление может быть проведено непосредственно для операторов без использования конкретного представления.

## ПРИМЕРЫ

1. Классическая система находится в контакте с термостатом при температуре  $T^\circ$  К. Показать, 1) что средняя кинетическая энергия на одну степень свободы равна  $(1/2) kT$  и 2) что выполняется соотношение

$$q_i \overline{\frac{\partial V}{\partial q_j}} = kT \delta_{ij} \quad \left( \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i=j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \right)$$

(закон равномерного распределения энергии) при условии, что потенциальная энергия  $V$  обращается в  $+\infty$  на границах области изменения координат  $q_j$ .

### РЕШЕНИЕ

Оба утверждения могут быть доказаны одним и тем же способом. Обозначим импульсы, сопряженные координатам  $q_i$ , через  $p_i$ . Вычислим среднее значение, пользуясь каноническим

распределением (1.70а):

$$\begin{aligned} p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} &= C \int p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} e^{-\beta \mathcal{H}} d\Gamma = C \int p_i \left( -kT \frac{\partial e^{-\beta \mathcal{H}}}{\partial p_j} \right) d\Gamma = \\ &= CkT \int \dots \int \left\{ \left[ -p_i e^{-\beta \mathcal{H}} \right]_{p_j=-\infty}^{p_j=+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \frac{\partial p_i}{\partial p_j} e^{-\beta \mathcal{H}} \right\} d\Gamma_{(j)} = \\ &= CkT \delta_{ij} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\Gamma = kT \delta_{ij}, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$C^{-1} = \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\Gamma \left( = Z \prod N_A! h^{3N_A} \right).$$

Второе выражение в правой части преобразуется в третье с помощью интегрирования по частям по  $p_j$ ; через  $d\Gamma_{(j)}$  обозначен элемент объема  $d\Gamma$ , не содержащий  $dp_j$ . Утверждение 2 можно доказать, вводя переменную  $q$  вместо  $p$ . Утверждение 1 следует из (1), если заметить, что обычно импульсы входят лишь в член  $K$ , соответствующий кинетической энергии в гамильтониане  $\mathcal{H}$ , и что  $K$  является однородной квадратичной функцией импульсов. Следовательно, согласно теореме Эйлера, имеем

$$\sum_{i=1}^I p_i \frac{\partial K}{\partial p_i} = 2K \quad \text{и} \quad \frac{\partial K}{\partial p_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}. \quad (2)$$

Таким образом,

$$\bar{K} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^I \overline{p_i \frac{\partial K}{\partial p_i}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^I \overline{p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}} = \frac{1}{2} f kT,$$

или

$$\frac{1}{f} \bar{K} = \frac{1}{2} kT. \quad (3)$$

В частном случае, когда  $\mathcal{H} = \sum_i \frac{1}{2} a_i(q) p_i^2 + U(q)$ , получаем

$$\frac{1}{2} \overline{a_i p_i^2} = \frac{1}{2} \overline{p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}} = \frac{1}{2} kT.$$

2. Показать, что электрическая поляризация  $P$  идеального газа, состоящего из  $N$  двухатомных молекул с постоянным электрическим дипольным моментом  $\mu$ , определяется выражением

$$P = \frac{N}{V} \mu \left\{ \coth \left( \frac{\mu E}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu E} \right\},$$

где  $V$  — объем газа и  $E$  — внешнее электрическое поле. Доказать, что при  $|\mu E| \ll kT$  диэлектрическая проницаемость газа равна

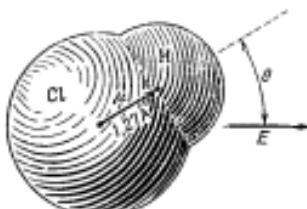
$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3kT}.$$

(При этом не учитывается индуцированная поляризация молекул, и электрическое поле, действующее на молекулы, предполагается равным внешнему полю  $E$ .)

#### РЕШЕНИЕ

Обозначим угол между электрическим моментом  $\mu$  и внешним полем  $E$  через  $\theta$ , как показано на фиг. 33. Тогда потенциальная энергия равна

$$u = -E\mu \cos \theta. \quad (1)$$



Ф и г. 33

Для канонического распределения вероятность того, что направление вектора  $\mu$  лежит в элементе телесного угла  $d\omega$ , равна

$$f(\theta) d\omega = C e^{-u/kT} d\omega = C \exp \left\{ \frac{E\mu \cos \theta}{kT} \right\} d\omega, \quad (2)$$

где  $C$  — нормировочная постоянная. Следовательно, среднее значение функции  $\mu \cos \theta$  вдоль направления  $E$  равно

$$\overline{\mu \cos \theta} = \mu \int f(\theta) \cos \theta d\omega = \frac{\mu \int \int \cos \theta e^{E\mu \cos \theta / kT} d\omega}{\int \int e^{E\mu \cos \theta / kT} d\omega}. \quad (3)$$

Пусть  $d\omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ , где  $\varphi$  — азимутальный угол относительно этой оси. Интегралы по  $\varphi$  в числителе и знаменателе сокращаются, и мы получаем

$$\overline{\mu \cos \theta} = \frac{\mu \int_0^\pi \cos \theta e^{E\mu \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{E\mu \cos \theta / kT} \sin \theta d\theta} = \frac{\mu \int_{-1}^1 \zeta e^{(E\mu / kT)\zeta} d\zeta}{\int_{-1}^1 e^{(E\mu / kT)\zeta} d\zeta} = \mu L \left( \frac{E\mu}{kT} \right). \quad (4)$$

Вычисления проводятся следующим образом:

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 e^{ax} dx = \frac{1}{a} \sinh a, \quad \frac{1}{2} \int_{-1}^1 x e^{ax} dx = \frac{d}{da} \frac{1}{2} \int_{-1}^1 e^{ax} dx,$$

или

$$\frac{\int_{-1}^1 x e^{ax} dx}{\int_{-1}^1 e^{ax} dx} = \frac{d}{da} \ln \left( \frac{1}{a} \sinh a \right) = \coth a - \frac{1}{a} \equiv L(a). \quad (5)$$

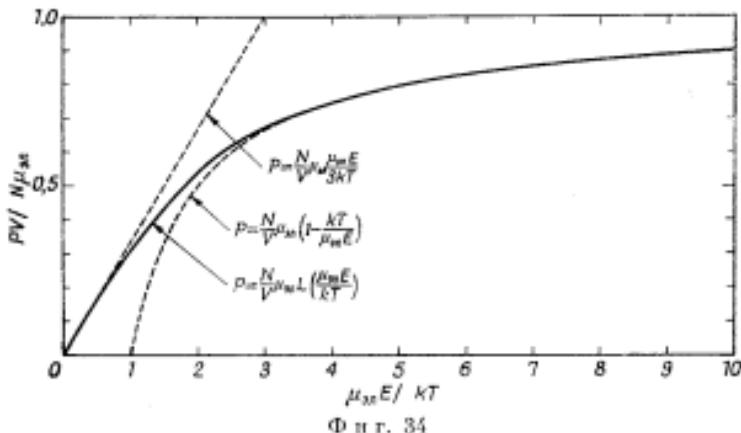
Так как электрическая поляризация  $P$  на единицу объема равна электрическому дипольному моменту всех молекул, число которых равно  $N/V$ , то, согласно (4),

$$P = \frac{N}{V} \mu L \left( \frac{E\mu}{kT} \right). \quad (6)$$

В частности, если  $E\mu \ll kT$ , функцию  $L(a)$  можно разложить для  $a \ll 1$ :

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \quad (7)$$

Учитывая только первый член, пропорциональный  $E$ , получаем  $P = N\mu^2 E / (3kTV)$ . Так как вектор электрической индукции  $D$



Фиг. 34

и диэлектрическая проницаемость в связанны соотношением  $D = \epsilon E = E + 4\pi P$ , то

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3kT}.$$

Кривые зависимости поляризации от  $\mu E/kT$  приведены на фиг. 34.

### другой способ решения

Следуя ортодоксальному методу, вычислим статистическую сумму  $Z$  по формуле

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}, \quad (8)$$

где  $Z_1$  — статистическая сумма для одной молекулы

$$Z_1 = Z_{\text{пост}} Z_{\text{вр}}, \quad (9)$$

$Z_{\text{пост}} = V (2\pi mkT/\hbar^2)^{3/2}$  и  $Z_{\text{вр}}$  — вклад в статистическую сумму, обусловленный соответственно поступательным и вращательным движением. Так как гамильтониан равен

$$\mathcal{H}_{\text{вр}} = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} + u(\theta) \quad (10)$$

(где  $\theta$  и  $\phi$  — полярные координаты, которые определяют направление оси молекулы или дипольного момента  $\mu$  по отношению к оси, совпадающей с направлением поля  $E$ ), то получаем

$$Z_{\text{вр}} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{dp_\theta dp_\phi}{\hbar^2} e^{-\mathcal{H}_{\text{вр}}/kT} = \\ = \frac{IkT}{\hbar^2} \int_0^\pi e^{\mu E \cos \theta/kT} \sin \theta d\theta = \frac{2IkT}{\hbar^2} \frac{\operatorname{sh}(\mu E/kT)}{\mu E/kT} \quad (11)$$

( $\hbar = h/2\pi$ ). Подставляя это выражение в (8), вычисляем  $F = -kT \ln Z$  и находим поляризацию  $P$  по формуле  $VP = -(\partial F / \partial E)_{T,V,N}$ , в результате чего приходим к соотношению (6). Остальные выкладки здесь опущены (см. книгу Дебая [4]).

**З а м е ч а н и е 1.** Отметим, что в этом ортодоксальном методе правильный весовой множитель  $\sin \theta$  для переменных  $\theta$ ,  $\phi$  возникает в результате интегрирования по переменным  $p_\theta$  и  $p_\phi$ , входящим в выражение для вращательной кинетической энергии. Эта закономерность носит общий характер.

**З а м е ч а н и е 2.** Для молекулы HCl расстояние между ядрами  $a = 1,27 \text{ \AA}$  и электрический дипольный момент  $\mu = 1,03 \cdot 10^{-18} \text{ эл. ст. ед.}$ . Если бы молекула имела структуру  $\text{H}^+\text{Cl}^-$ , то при заряде электрона  $e = 4,802 \cdot 10^{-10} \text{ эл. ст. ед.}$  момент  $\mu = ea$  был бы равен  $6 \cdot 10^{-18} \text{ эл. ст. ед.}$ . Наблюдаемый момент много меньше, так как связи в молекуле HCl в основном носят ковалентный характер. Обычно электрические дипольные моменты молекул имеют величину порядка  $10^{-18} \text{ эл. ст. ед.}$  (1 дебай). В электрическом поле, равном 1 эл. ст. ед. = 300 в/см при  $T = 300^\circ \text{ К}$  имеем  $\mu E/kT \approx 10^{-4}$ .

3. В твердых телах атомы колеблются с небольшими амплитудами относительно их положения равновесия. Дебай аппроксимировал эти нормальные колебания упругими колебаниями изотропной сплошной среды и предположил, что число колебательных мод, т. е. нормальных колебаний  $g(\omega) d\omega$ , угловые частоты которых лежат в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , равно

$$g(\omega) = \begin{cases} \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{1}{c_l^2} + \frac{2}{c_t^2} \right) \omega^2 & (\omega < \omega_D), \\ 0 & (\omega > \omega_D). \end{cases}$$

Здесь  $c_l$  и  $c_t$  — скорости продольных и поперечных волн. Частота Дебая  $\omega_D$  определяется из условия

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N,$$

где  $N$  — число атомов и, следовательно,  $3N$  — число степеней свободы. Вычислить на основе этой модели удельную теплоемкость твердого тела. Изучить температурную зависимость ее как при высоких, так и при низких температурах.

#### РЕШЕНИЕ

Статистическая сумма для гармонического осциллятора с угловой частотой  $\omega_j$  равна

$$Z_j = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\hbar\omega_j/kT} = \left[ 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_j}{2kT} \right]^{-1} \quad (1)$$

(см. гл. 1, задача 15). Статистическая сумма системы независимых гармонических осцилляторов с различными характеристическими частотами имеет вид  $Z = \prod Z_j$ , где осцилляторы нумеруются индексом  $j$ . Следовательно, свободная энергия Гельмгольца равна

$$F = -kT \ln Z = kT \sum_j \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega_j}{2kT} \right). \quad (2)$$

Обозначим число осцилляторов, угловые частоты которых лежат в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , через  $g(\omega) d\omega$ . Тогда

$$F(T, V, N) = kT \int_0^{\infty} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) g(\omega) d\omega, \quad (3)$$

где  $V$  — объем кристалла,  $N$  — число атомов в кристалле. Внутренняя энергия определяется из соотношения

$$U = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_{V, N} = \int_0^\infty \varepsilon(\omega, T) g(\omega) d\omega, \quad (4)$$

где  $\varepsilon(\omega, T)$  — средняя энергия гармонического осциллятора с угловой частотой  $\omega$ :

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (5)$$

Таким образом, теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N} = k \int_0^\infty \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 g(\omega) d\omega. \quad (6)$$

Поделив это выражение на массу кристалла, найдем удельную теплоемкость.

Подставляя в это уравнение написанное ранее выражение для  $g(\omega)$ , используемое в приближении Дебая, получаем

$$\begin{aligned} C_V &= 3Nk \frac{3}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D} \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \omega^2 d\omega = \\ &= 3Nk \cdot 3 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{\xi^2 e^{\xi}}{(e^{\xi} - 1)^2} d\xi = 3Nkf \left( \frac{\Theta_D}{T} \right); \end{aligned} \quad (7)$$

здесь  $\hbar\omega/kT = \xi$ . Величина

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k} \quad (8)$$

называется характеристической температурой Дебая, или просто температурой Дебая. Интеграл (7) можно представить в виде функции от  $\Theta_D/T$ .

В частности, если  $T \gg \Theta_D$ , то  $\Theta_D/T \ll 1$  и  $\xi \ll 1$ . Следовательно, подынтегральное выражение в (7) может быть аппроксимировано функцией  $\xi^2$ , так как  $\xi^2 e^{\xi}/(e^{\xi} - 1)^2 \approx \xi^2$ . Интегрирование дает

$$C_V \approx 3Nk \cdot 3 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \xi^2 d\xi = 3Nk. \quad (9)$$

Это классическое значение теплоемкости — известный закон Дилюнга и Пти. При низких температурах  $T \ll \Theta_D$ . Верхний предел в интеграле (7) — очень большое число и его можно заме-

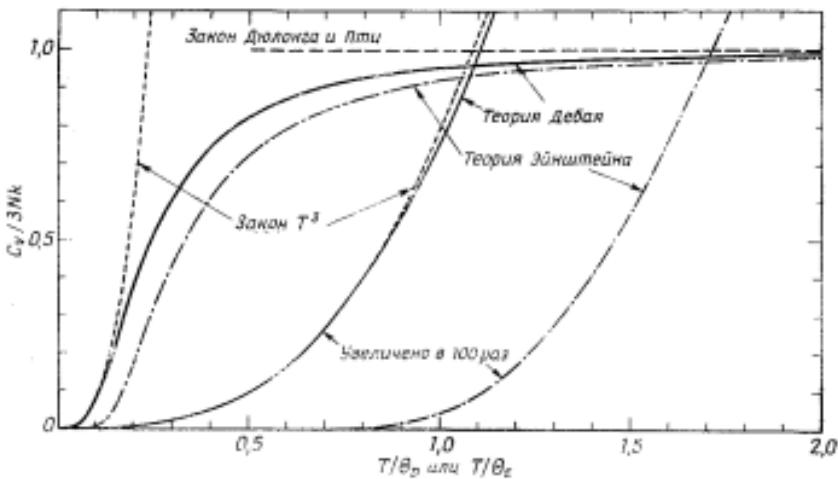
нить бесконечностью:

$$C_V \approx 3Nk \cdot 3 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{\frac{5}{6}e^{\frac{t}{T}}}{(e^{\frac{t}{T}} - 1)^2} dt = 3NkA \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^5. \quad (10)$$

Другими словами, теплоемкость  $C_V$  пропорциональна  $T^5$ . Постоянная  $A$  определяется интегралом

$$A = 3 \int_0^{\infty} \frac{\frac{5}{6}e^{\frac{t}{T}}}{(e^{\frac{t}{T}} - 1)^2} dt = \frac{4}{5} \pi^4. \quad (11)$$

**Замечание 1.** Имеются численные таблицы функции  $f(x)$ , входящей в формулу (7) [5]. Кривые температурной зависимости теплоемкости изображены на фиг. 35. При температурах ниже  $0,083\Theta_D$  ошибки значений, вычисленных по формуле (10), составляют меньше 1 %.



Фиг. 35

**Замечание 2.** При вычислении интеграла (11) функция  $e^{\frac{t}{T}}/(e^{\frac{t}{T}} - 1)^2$  разлагается в степенцей ряд по  $e^{-\frac{t}{T}}$  и затем почленно интегрируется. Для суммирования полученного ряда используется формула для  $\zeta$ -функции (см. [6]):

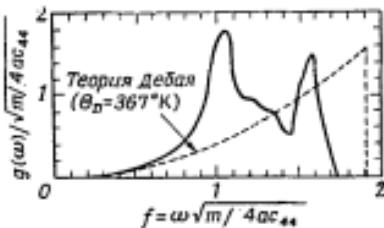
$$\int_0^{\infty} \frac{\frac{5}{6}e^{\frac{t}{T}}}{(e^{\frac{t}{T}} - 1)^2} dt = s! \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} = s! \zeta(s);$$

$$\zeta(2) = \pi^2/6, \quad \zeta(3) = 1,202, \quad \zeta(4) = \pi^4/90.$$

**З а м е ч а н и е 3.** В приближении Дебая функция  $g(\omega)$  находится следующим образом. Для продольных волн частота  $\omega$  и волновое число  $q$  связаны соотношением  $\omega = c_l q$ . Для кристалла, имеющего форму куба объемом  $L^3$ , число колебательных мод, волновой вектор которых  $\mathbf{q}$  лежит в элементе объема  $d\mathbf{q} = dq_x dq_y dq_z$ , равно  $(L^3/8\pi^3) dq_x dq_y dq_z$  (см. гл. 1, задача 6). Следовательно, число мод, лежащих в интервале от  $q = |\mathbf{q}|$  до  $q + dq$ , равно

$$\int \int_{q < \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} < q + dq} \frac{L^3}{8\pi^3} dq_x dq_y dq_z = \frac{L^3}{8\pi^3} \cdot 4\pi q^2 dq = \frac{V}{2\pi^2} q^2 dq. \quad (12)$$

Выражая этот результат через  $\omega$ , получаем, что число колебательных мод в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$  равно  $(V/2\pi^2 c_l^3) \omega^2 d\omega$ . Подобное же выражение справедливо и для поперечных колебаний с той лишь разницей, что в этом случае каждому вектору  $\mathbf{q}$  соответствуют две плоскости поляризации (направления колебаний). Следовательно, число мод поперечных колебаний, лежащих в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , равно  $2(V/2\pi^2 c_l^3) \omega^2 d\omega$ .



Ф и г. 36

В сумме мы получаем приведенное выше выражение для  $g(\omega)$ . Для  $N$  атомов число механических степеней свободы равно  $3N$ , а число колебательных мод кристаллической решетки составляет  $3N - 6 \approx 3N$  (6 степеней свободы соответствуют поступательному и вращательному движению кристалла в целом). Чтобы получить соответствие между этими числами, предполагается, что функция распределения частот  $g(\omega)$  обрывается при частоте  $\omega_D$ . Для точного расчета необходимо решить уравнения колебаний с учетом специфической структуры данной кристаллической решетки. Результаты таких вычислений показывают, что для малых  $\omega$  кривая соответствует приближению Дебая, а при больших  $\omega$  имеет место расхождение, как видно из приведенных на фиг. 36 кривых для вольфрама [7]. Однако это расхождение не играет роли при вычислении усредненных величин, например удельной теплоемкости. В этом случае приближение Дебая хорошо

согласуется с экспериментом. Температура Дебая  $\Theta_D$  является постоянной для данного вещества<sup>1)</sup>.

**З а м е ч а н и е 4.** Эйнштейн не вводил распределения частот  $g(\omega)$ , а предположил, что все колебательные моды имеют одну и ту же частоту  $\omega_E$ . Поэтому он получил следующее выражение для теплоемкости:

$$C_V = 3Nk \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)$$

( $\Theta_E = \hbar\omega_E/k$ ). Это приближение плохо согласуется с экспериментами, особенно в области низких температур (см. фиг. 35).

**4.** Электромагнитные волны в полости, имеющей объем  $V$ , находятся в равновесии с окружающей ее оболочкой при температуре  $T$ . Найти связь между интенсивностью излучения, выходящего из небольшого отверстия в стенке этой полости, и длиной волны излучения (формула излучения Планка).

#### РЕШЕНИЕ

Как и в случае упругих волн в кристалле (см. пример 3), электромагнитные волны в полости образуют систему независимых гармонических осцилляторов. Однако в противоположность случаю упругих волн продольных электромагнитных волн не существует. Обозначим число осцилляторов с угловой частотой, лежащей в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , через  $Vg(\omega)d\omega$ . Тем же способом, что и при выводе соотношения (12) примера 3, получим

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (\text{на единицу объема}), \quad (1)$$

где из-за возможности двух направлений поляризации появляется множитель 2, а  $c$  — скорость света. Без учета энергии нулевых колебаний средняя энергия колебаний осцилляторов, находящихся в тепловом равновесии при температуре  $T$ , равна

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (2)$$

Таким образом, энергия (на единицу объема) электромагнитных волн с угловой частотой, лежащей в интервале от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ , выражается следующим образом:

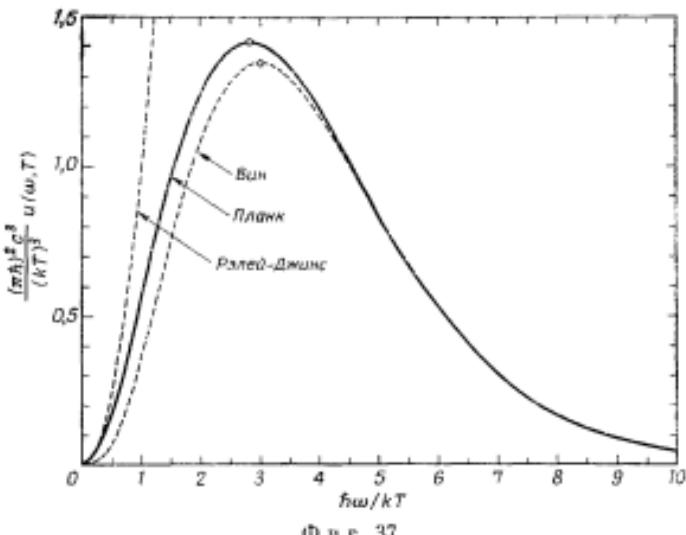
$$u(\omega, T)d\omega = \varepsilon(\omega, T)g(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Обсуждение различных способов вычисления теплоемкости реальных кристаллов см. в [18]. — Прим. ред.

Вводя вместо  $\omega$  длину волны  $\lambda = 2\pi c/\omega$ , находим энергию электромагнитных волн с длиной волны, лежащей в интервале от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$ :

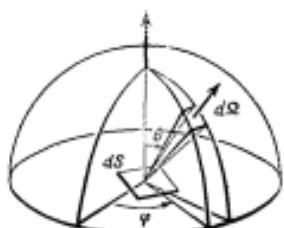
$$u(\lambda, T) d\lambda = u(\omega, T) d\omega = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \quad (4)$$

Соотношение (3) [или (4)] называется формулой излучения Планка. Соответствующая кривая приведена на фиг. 37.



Фиг. 37

Предполагается, что тепловое равновесие электромагнитных волн не нарушится, если проделать небольшое отверстие в стенке полости. Пусть площадь отверстия равна  $dS$  (фиг. 38). Энергия, которая излучается в единицу времени в телесный угол  $d\Omega$  под углом  $\theta$  к направлению нормали к  $dS$ , равна



Фиг. 38

$$J(\lambda, T, \theta) d\lambda d\Omega dS = \\ = c u(\lambda, T) d\lambda \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} dS \quad (5)$$

при условии, что учитывается только вклад от электромагнитных волн с длинами волн, лежащими в интервале от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$ .

Правая часть равенства разделена на  $4\pi$ , так как плотность энергии и получена с учетом всех волн, распространяющихся

в различных направлениях. Функция  $J(\lambda, T, \theta)$  является мерой интенсивности излучения. Подставляя (4) в (5), получаем

$$J(\lambda, T, 0) = 2 \frac{hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(\lambda kT)} - 1} \cos \theta. \quad (6)$$

**Замечание 1.** При высоких температурах и для больших длин волн ( $\lambda T \gg ch/k = 1,437 \text{ см}\cdot\text{град}$ ) экспоненциальная функция в знаменателе формулы излучения Планка может быть разложена в ряд, в результате чего получается следующее приближенное выражение:

$$u(\lambda, T) \approx \frac{8\pi}{\lambda^4} kT \quad \text{или} \quad u(\omega, T) \approx g(\omega) kT, \quad (7)$$

которое называется формулой излучения Рэлея — Джинса; ее можно вывести, рассматривая электромагнитные волны как классические волны и приписывая каждой степени свободы среднюю энергию  $kT$  в соответствии с принципом равномерного распределения энергии. При низких температурах и для коротких длин волн ( $\lambda T \ll ch/k$ ) в знаменателе формулы (4) можно пренебречь единицей; тогда

$$u(\lambda, T) \approx \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-hc/(\lambda kT)}, \quad \text{или} \quad u(\omega, T) \approx \hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT} g(\omega). \quad (8)$$

Это формула излучения Вина, которую можно получить, если рассматривать электромагнитные волны как идеальный газ, состоящий из классических частиц, каждая из которых имеет энергию  $\hbar\omega$ .

**Замечание 2.** С помощью формулы (3) можно найти внутреннюю энергию  $U$  электромагнитных волн, заключенных в объеме  $V$ :

$$U = V \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = V \frac{(kT)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = VaT^4, \quad (9)$$

где  $a = \pi^2 k^4 / (15 c^3 \hbar^3) = 7,569 \cdot 10^{-15} \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{град}^{-4}$ . Формула (9) называется законом Стефана — Больцмана. Интеграл в этой формуле вычисляется с помощью следующего соотношения:

$$\int_0^\infty \frac{x^s dx}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^n e^{-nx} dx = s! \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^{s+1}} = s! \zeta(s+1) \quad (s = 1, 2, 3, \dots),$$

как и в замечании 2 к предыдущему примеру.

#### ОТСУСТВИЕ ПРИМЕРОВ

**Тепловое излучение.** История создания теории теплового излучения занимает очень важное и уникальное положение во всей истории науки. К концу девятнадцатого века были окончательно разработаны

три основных раздела классической физики: механика, электромагнетизм и термодинамика. Проблема теплового излучения была для них своего рода проблемным камнем; в ней, как в фокусе, отразились все трудности этих трех разделов классической физики и вскрылись их сильные и слабые стороны. Изучение этой проблемы было отмечено также необычайным развитием немецкой физики, которую возглавили такие знаменитые ученые, как Стефан, Больцман, Вин, Луммер и, наконец, Планк.

Тем из нас, кто вырос уже после создания квантовой механики, трудно полностью представить себе всю важность этой проблемы. Интересно отметить, что одно из важнейших открытий, а именно открытие постоянной  $\hbar$ , Макс Планк сделал при изучении макроскопического явления — теплового излучения, а не при рассмотрении атомных явлений, которые в то время уже были известны. В некотором смысле это можно понять. Статистическая механика неизбежно должна была столкнуться со значительными трудностями, что связано, как мы теперь очень хорошо знаем, с использованием классической механики. Классическая статистическая механика должна была привести к серьезным противоречиям с физической реальностью, так как она пыталась описывать явления на основе атомной теории без достаточно точного представления о ней. Но судьба классической механики была предрешена — ее свергла квантовая теория. Читателям мы рекомендуем обратиться к книгам Планка [8, 9].

**5\***. Определить число состояний  $W(E)$  при заданной полной энергии по статистической сумме  $Z_N(\beta)$  системы  $N$  осцилляторов, имеющих характеристическую угловую частоту  $\omega$ . Пользуясь асимптотической оценкой при больших  $N$ , вычислить энтропию  $S(E)$ .

#### РЕШЕНИЕ

Статистическая сумма для одного гармонического осциллятора равна

$$Z_1(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

(см. гл. 1, задача 15). Соответственно для системы  $N$  осцилляторов имеем

$$Z_N(\beta) = Z_1(\beta)^N = e^{-N\beta\hbar\omega/2} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-N}. \quad (1)$$

Чтобы аккуратно оценить  $W(E)$ , запишем формулу (1) в виде

$$\begin{aligned} Z_N(\beta) &= e^{-N\beta\hbar\omega/2} \sum_{M=0}^{\infty} \binom{-N}{M} (-1)^M e^{-M\beta\hbar\omega} = \\ &= \sum_{M=0}^{\infty} \frac{(N+M-1)!}{(N-1)! M!} e^{-(M+N/2)\beta\hbar\omega}. \end{aligned} \quad (2)$$

Сравнивая ее с функцией  $Z$ , определяемой следующим образом:

$$Z_N(\beta) = \int e^{-\beta E} \Omega(E) dE, \quad (3)$$

получаем

$$\Omega(E) = \frac{(N+M-1)!}{(N-1)! M!} \delta\left(E - \left[M + \frac{N}{2}\right] \hbar\omega\right), \quad (4)$$

где  $\delta$  — дельта-функция Дирака. Соотношение (4) показывает, что каждому дискретному уровню энергии  $E = (M + N/2) \hbar\omega$  ( $M = 0, 1, \dots$ ) соответствует  $W(M) = (N + M - 1)!/(N-1)!M!$  состояний системы. Этот результат тождествен с полученным в гл. 1, пример 3.

Из (2.6) имеем

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int Z_N(\beta) e^{\beta E} d\beta = \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int (1 - e^{-\beta \hbar\omega})^{-N} e^{\beta(E - N\hbar\omega/2)} d\beta. \end{aligned} \quad (5)$$

Полагая  $E' = E - N\hbar\omega/2$  и применяя асимптотические формулы (2.8) и (2.9) к этому уравнению, находим

$$\ln \Omega = -N \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega}) + \beta E', \quad (6)$$

$$N \frac{\hbar\omega e^{-\beta \hbar\omega}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} = E'. \quad (7)$$

Соотношение (7) дает

$$\begin{aligned} e^{-\beta \hbar\omega} &= \frac{E'/N\hbar\omega}{1 + (E'/N\hbar\omega)}, \\ 1 - e^{-\beta \hbar\omega} &= \left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right)^{-1}. \end{aligned}$$

Подставляя в (6), получаем

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega(E) = k \left[ N \ln \left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right) - \frac{E'}{\hbar\omega} \ln \frac{E'/N\hbar\omega}{1 + (E'/N\hbar\omega)} \right] = \\ &= kN \left[ \left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right) \ln \left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right) - \frac{E'}{N\hbar\omega} \ln \frac{E'}{N\hbar\omega} \right] = \\ &= kN \left[ \left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) \ln \left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right) \ln \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right) \right]. \end{aligned}$$

Этот результат совпадает с получающимся при применении формулы Стирлинга к функции  $k \ln W(M)$  (см. гл. 1, пример 3).

**Замечание 1.** При  $s' > 0$  справедливо следующее соотношение:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{s'-i\infty}^{s'+i\infty} \frac{e^{sx}}{s} dx = \begin{cases} 1 & (x > 0), \\ 0 & (x < 0). \end{cases}$$

Следовательно, по крайней мере формально,

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{s'-i\infty}^{s'+i\infty} e^{sx} dx = \delta(x). \quad (8)$$

Подставляя разложение (2) в формулу (5) и применяя соотношение (8) к каждому члену ряда, приходим к выражению (4) (хотя это не является строгим математическим доказательством).

Полагая  $e^{-\beta E} = x$ , из формулы (2) получаем

$$W_M = \frac{(N+M-1)!}{(N-1)! M!};$$

эта величина равна коэффициенту при  $x^M$  в разложении функции  $(1-x)^{-N}$  в ряд.

**Замечание 2. Метод Фаулера — Дарвина.** В общем случае, если значения энергии, которой может обладать система, являются целыми кратными некоторой энергии  $\varepsilon$ , взятой за единицу измерения, то статистическую сумму такой системы можно записать в виде

$$f(x) = \sum W_M e^{-\beta M \varepsilon} \equiv \sum W_M x^M \quad (x = e^{-\beta \varepsilon}). \quad (9)$$

Проводя интегрирование в комплексной плоскости вокруг начала координат  $x = 0$  с использованием теоремы Коши, получаем число состояний  $W_M$  с энергией  $E = M\varepsilon$ :

$$W_M = \frac{1}{2\pi i} \oint_C f(x) \frac{dx}{x^{M+1}} = \left( \frac{d}{dx} \right)^M f(x) \Big|_{x=0}. \quad (10)$$

Асимптотическая оценка при  $\ln f(x) = O(N)$  и  $N \gg 1$  проводится следующим образом. Значение  $x^*$  (обычно положительное и действительное) определяется из уравнений

$$g(x) = \ln f(x) - M \ln x, \quad g'(x^*) = \frac{d}{dx^*} \ln f(x^*) - \frac{M}{x^*} = 0. \quad (11)$$

Интегрирование в формуле (10) проводится по контуру, проходящему через точку  $x^*$ . На этом контуре подынтегральное выражение имеет острый максимум в точке  $x^*$  (при  $N \gg 1$ ). В соответствии с этим, как и в гл. 1, § 2, интегрирование вблизи этой точки

проводится приближенно. Тогда

$$\begin{aligned} W_M &= \frac{1}{2\pi} \int \exp \left[ g(x^*) + \frac{1}{2} g''(x^*) (x^* e^{i\varphi} - x^*)^2 + \dots \right] d\varphi \approx \\ &\approx \frac{1}{2\pi} \int \exp \left[ g(x^*) - \frac{1}{2} x^{*2} g''(x^*) \varphi^2 \right] d\varphi = \\ &= \frac{1}{x^* [2\pi g''(x^*)]^{1/2}} e^{g(x^*)}, \end{aligned}$$

или

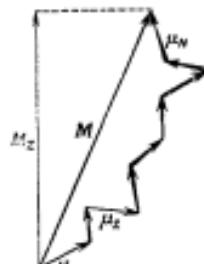
$$\ln W_M \approx g(x^*) + O(\ln N),$$

где  $x^*$  определяется из уравнений (11). Полагая  $x^* = e^{-\beta^* \epsilon}$ , видим, что результаты совпадают с (2.8) и (2.9). Фаулер и Дарвин в реальных расчетах не применяли формулу Стирлинга, а проводили асимптотические оценки описанным способом. Кроме того, они предприняли попытку систематизировать статистическую механику.

**6\***. Для системы электрических диполей, рассмотренной в примере 2, компонента результирующего момента  $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mu_i$  вдоль произвольного направления  $z$  (фиг. 39) задана в интервале от  $M_z$  до  $M_z + dM_z$ . Соответствующий фазовый объем (число состояний) равен  $\Omega(M_z) dM_z$ . Показать, что для больших  $N$  справедлива следующая асимптотическая оценка:

$$\ln \Omega(M_z) \approx N \left[ \text{const} + \ln \left( \frac{\sinh z}{z} \right) - \xi x \right],$$

где  $M_z/N\mu = \xi$  и  $x = L^{-1}(\xi)$  ( $L$  — функция Ланжевена,  $L^{-1}$  — обратная ей функция). В частности, в области  $M_z/N\mu \ll 1$ ,  $\Omega(M_z) \sim \text{const} \cdot \exp[-3M_z^2/(2N\mu^2)]$ . Получить это приближенное соотношение.



Фиг. 39

#### РЕШЕНИЕ

Статистическая сумма  $Z$ , вычисленная в примере 2 (второй способ решения), имеет вид

$$Z = \int \exp \left( \frac{\xi M_z}{kT} \right) \Omega(M_z) dM_z, \quad (1)$$

где  $\xi$  — напряженность поля и  $M_z$  — компонента вектора  $\mathbf{M}$  вдоль направления поля, так как полная энергия системы зависит

лишь от компоненты  $M_z$ , которая входит в выражение для потенциальной энергии —  $\mathcal{E}M_z$ . Чтобы получить асимптотическую оценку для больших  $N$ , необходимо с помощью преобразования Лежандра перейти от термодинамической функции  $\ln Z(\mathcal{E})$ , где независимой переменной является  $\mathcal{E}$ , к другой термодинамической функции  $\ln \Omega(M_z)$ , где независимой переменной является  $M_z$ :

$$\ln \Omega(M_z) = \ln Z(\mathcal{E}) - \frac{M_z \mathcal{E}}{kT}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \ln Z(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} = \frac{M_z}{kT}. \quad (3)$$

Здесь  $\mathcal{E}$  нужно определить из (3) как функцию  $M_z$  и подставить в правую часть уравнения (2).

Как следует из соотношений (8), (9) и (11), приведенных во втором способе решения примера 2, статистическая сумма имеет следующий вид:

$$Z = \frac{\alpha^N}{N!} \frac{\sinh(\mu \mathcal{E}/kT)}{(\mu \mathcal{E}/kT)^N} \quad (4)$$

( $\alpha$  не зависит от  $\mathcal{E}$ ). Из уравнения (3) имеем аналогично выражению (4) в примере 2

$$\frac{M_z}{N\mu} = L\left(\frac{\mathcal{E}\mu}{kT}\right). \quad (5)$$

С другой стороны, уравнение (2) может быть записано в виде

$$\ln \Omega(M_z) = \text{const} + N \ln \frac{\sinh(\mu \mathcal{E}/kT)}{\mu \mathcal{E}/kT} - N \frac{M_z}{N\mu} \frac{\mathcal{E}\mu}{kT}. \quad (6)$$

Полагая  $\mu \mathcal{E}/kT = x$  и  $M_z/N\mu = \xi$ , приводим (5) и (6) к искомому виду.

Для  $\xi \ll 1$ ,  $L(x) \approx x/3$ ,  $x = L^{-1}(\xi) \approx 3\xi$ ; следовательно,

$$\frac{1}{x} \sinh x = 1 + \frac{1}{6} x^2 + \dots = 1 + \frac{3}{2} \xi^2 + \dots$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} \ln \Omega(M_z) &= \text{const} + N \left[ \ln \left( 1 + \frac{3}{2} \xi^2 + \dots \right) - 3\xi^2 \right] \approx \\ &\approx \text{const} - \frac{3}{2} N \xi^2 = \text{const} - \frac{3 M_z^2}{2 N \mu^2}. \end{aligned}$$

**Замечание.** Асимптотическая оценка методом перевала проводится следующим образом. Полагая  $M_z/\mu = X$  и  $\mu \mathcal{E}/kT = x$ , преобразуем соотношение (1) к виду

$$Z(x) = \int e^{xX} \Omega(X) dX. \quad (7)$$

Совершая обратное преобразование, получаем

$$\Omega(X) = \frac{1}{2\pi i} \int_{x^*-i\infty}^{x^*+i\infty} Z(x) e^{-xX} dx = \frac{1}{2\pi i} \int_{x^*-i\infty}^{x^*+i\infty} \exp[\ln Z(x) - xX] dx. \quad (8)$$

Далее находим седловую точку  $x^*$  для функции  $\ln Z(x) - xX$ . В области сходимости интеграла (7) величина  $x^*$  действительна; она определяется из условий

$$\frac{\partial \ln Z(x^*)}{\partial x^*} = X, \quad \text{или} \quad L(x^*) = \frac{X}{N} \equiv \xi.$$

Экспонента в (8) записывается в виде  $\ln Z(x^*) - x^*X + \frac{1}{2}(\partial^2 \ln Z/\partial x^2)_{x=x^*}(x-x^*)^2 + \dots$  и вводится величина  $x = x^* + iy$ . В этом приближении интегрирование в (8) проводится по  $y$  от  $-\infty$  до  $+\infty$ :

$$\Omega(X) \approx Z(x^*) e^{-x^*X} \left[ 2\pi \frac{\partial^2 \ln Z(x^*)}{\partial x^{*2}} \right]^{-1/2}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln Z(x^*) - x^*X + o(N) = \\ &= \text{const} + N \ln \left( \frac{\sinh x^*}{x^*} \right) - x^*X + o(N). \end{aligned}$$

**7\*.** Найти координатное представление матрицы плотности  $\rho = \exp(-\beta \mathcal{H})$  ( $\mathcal{H} = p^2/2m$ ) для одной свободной частицы с массой  $m$ . Вычислить ее предельное значение при  $L \rightarrow \infty$ , предполагая, что волновая функция частицы периодична в кубе объемом  $L^3$ . [Волновая функция  $\psi(x, y, z)$  удовлетворяет периодическим граничным условиям, т. е.  $\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z)$ ; аналогичные соотношения имеют место для переменных  $y$  и  $z$ .]

#### РЕШЕНИЕ

Волновое уравнение  $\mathcal{H}\psi_E = E\psi_E$  для свободной частицы принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi_E = E\Psi_E. \quad (1)$$

Следовательно, решение имеет следующий вид:  $\Psi_E(x, y, z) = C \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)]$ . Чтобы удовлетворить граничным условиям, необходимо потребовать

$$k_x L = 2\pi n_x, \quad (2)$$

где  $n_x$  — целое число. Подобные же условия накладываются на переменные  $y$  и  $z$ . Для энергии имеем выражение

$$E(n_x, n_y, n_z) \equiv E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (3)$$

По определению, в координатном представлении (ненормированная) матрица плотности  $\rho$  (2.41) записывается следующим образом:

$$\langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle = \sum_E \langle \mathbf{r} | E \rangle e^{-\beta E} \langle E | \mathbf{r}' \rangle = \sum_E \varphi_E(\mathbf{r}) e^{-\beta E} \varphi_E^*(\mathbf{r}').$$

Подставляя сюда найденные выше собственные значения и собственные функции, получаем

$$\langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L^3} \exp \left\{ -\frac{\beta \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) + \frac{2\pi i}{L} [n_x(x-x') + n_y(y-y') + n_z(z-z')] \right\}. \quad (4)$$

Коэффициент  $1/L^3$  введен для нормировки волновой функции на объем  $L^3$ . Выражение (4) можно представить в виде произведения трех членов, относящихся соответственно к переменным  $x$ ,  $y$  и  $z$ :

$$\langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle = \langle x | \rho_x | x' \rangle \langle y | \rho_y | y' \rangle \langle z | \rho_z | z' \rangle. \quad (5)$$

Здесь

$$\langle x | \rho_x | x' \rangle = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L} \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2}{2mL^2} n_x^2 + \frac{2\pi i}{L} n_x (x-x') \right]. \quad (6)$$

В пределе  $L \rightarrow \infty$  получаем

$$\sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \frac{1}{L} \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \quad \left( k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \right). \quad (7)$$

Пользуясь этой заменой, преобразуем выражение (6) к виду

$$\begin{aligned} \langle x | \rho_x | x' \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2}{2m} k_x^2 + ik_x (x-x') \right] = \\ &= \left( \frac{m}{2\pi \beta \hbar^2} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m}{2\beta \hbar^2} (x-x')^2 \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Так как подобные соотношения выполняются также для переменных  $y$  и  $z$ , выражение (4) принимает вид

$$\langle \mathbf{r} | \rho | \mathbf{r}' \rangle = \left( \frac{m}{2\pi \beta \hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m}{2\beta \hbar^2} (\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2 \right]. \quad (9)$$

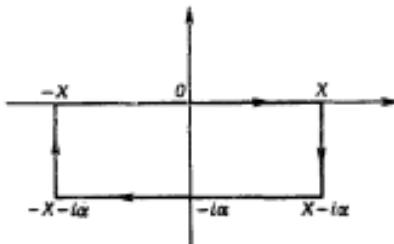
**Замечание.** Интеграл (8) можно вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2} ax^2 + ixy \right] dx = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2} a \left( x - \frac{iy}{a} \right)^2 - \frac{y^2}{2a} \right] dx = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} e^{-y^2/2a}. \quad (10) \end{aligned}$$

Соотношение

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2/2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x-i\alpha)^2/2} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} \quad (11)$$

можно доказать, если проинтегрировать  $e^{-ax^2/2}$  по замкнутому контуру, изображенному на фиг. 40 (интеграл по всему контуру



Ф и г. 40

равен нулю), и затем устремить  $X \rightarrow \infty$ . Часть интеграла в пределах от  $-X - i\alpha$  до  $-X$  и от  $X - i\alpha$  до  $X$  обращается в нуль.

### ЗАДАЧИ

#### [A]

1. Показать, что флуктуация энергии в каноническом распределении определяется формулой

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = kT^2 C_V,$$

где  $T$  — абсолютная температура и  $C_V$  — теплоемкость при постоянном объеме. Тем же способом доказать следующее соотношение:

$$\overline{(E - \bar{E})^3} = k^2 \left\{ T^4 \left( \frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V + 2T^3 C_V \right\}.$$