光子气体与黑体辐射

李本佳

2022 年 10 月 15 日

目录

- 电磁波的自由度
- 能量均分定理
- 瑞利-金斯公式
- 普朗克公式
- 维恩位移定律
- 斯特藩-玻尔兹曼定律

黑体辐射是什么

要考虑为什么在经典情况下黑体辐射能量密度曲线会发散，以及为什么涉及量子效应，我们首先要考虑：黑体辐射的到底是什么。黑体辐射发出的是电磁波，本质上是光子，因此，有一小孔的空腔中充满的是光子气体。
由于实验中是通过在空腔上开孔观测从小孔泻流出的电磁波谱(就像在气体室上开一个小孔，通过测量泻流速率分布推断气体内速率分布一样)，并没有直接观测内部的光子，因此内部的光子不可分辨，不可分辨带来的量子全同和简并问题使得黑体辐射表现出不同于经典的性质。
所以说黑体辐射问题促进了量子力学的诞生。

研究思路

既然我们已经确定黑体内部是光子（电磁波），而且我们想研究的是黑体的内能密度（频率从 ω 到 $\omega + d\omega$ 黑体内能的大小），那么我们只要解决两个问题：

- 电磁波共有多种存在方式？
- 每一种方式贡献多少能量？

下面我们先解决电磁波的存在方式的问题，再解决每种方式贡献能量的问题，这里要注意，对第一个问题，经典和量子理论给出相同的结论，两者的差异主要在第二个问题上。

电磁波的自由度

对于任意一个导体空腔的边界，电场为 0，这样能稳定存在的电磁场必须是频率满足某些条件的驻波。例如对于正方形空腔，形成驻波条件的要求是

$$\lambda = \frac{L}{n}, \; k = \frac{\pi}{\lambda} = \frac{2\pi n}{L} \tag{1}$$

其中 λ 为电磁波的波长，k 为电磁波的波矢。这里我们要求平移对称性，即将系统平移 L 的整数倍后，系统不变。

电磁波的自由度

用波矢和动量的关系，并且注意我们研究的是三维系统，所以三个方向，得到

$$p_x = \hbar k_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x,\ p_y = \hbar k_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y,\ p_z = \hbar k_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z \qquad (2)$$

现在 n_x，n_y，n_z 都是离散变量，但因为空腔是在宏观体系下的，n 和 p 都是准连续的，因此做连续化，即，考虑 p_x 到 $p_x + dp_x$，p_y 到 $p_y + dp_y$，p_z 到 $p_z + dp_z$ 内的数目为

$$dN = dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z \qquad (3)$$

在量子力学初步的部分，大家会发现，这个式子和不确定原理 $\Delta x \Delta p \approx h$ 有一定关系。

电磁波的自由度

上张 ppt 中我们将电磁波可能存在的状态数和电磁波的动量联系在了一起，但因为实验中观测的总是波长（频率），所以还需要一步转化。同时上式对空腔形状已经没有要求了，为了方便，我们直接对动量取球坐标系。

$$dN = \frac{V}{h^3} p^2 \sin\theta \, dp d\theta d\phi \tag{4}$$

不考虑动量方向，可以将 θ，ϕ 积掉

$$dN = \frac{V}{h^3} p^2 dp \int \sin\theta \, d\theta \int d\phi = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp \tag{5}$$

电磁场的自由度

注意我们讨论的是光子气体，光子的动量和频率的关系为 $p=\hbar\omega/c$，同时上式要乘 2，因为光子沿传播方向有两个偏振，而我们上面没有考虑到这一点。

$$dN=\frac{8\pi V\hbar^3}{h^3}\frac{\omega^2 d\omega}{c^3}=\frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 d\omega \tag{6}$$

这样我们就得到了光子气体的自由度，也即，对体积为 V 的光子气体，从 ω 到 $\omega+d\omega$ 的光子数为

$$D(\omega)d\omega=\frac{V}{\pi^2 c^3}\omega^2 d\omega \tag{7}$$

能量均分定理

我们已经解决了光子数的问题，接下来只需要解决每个自由度有多少能量的问题就可以了。
这里需要用到能量均分定理，我们这里直接给出结论，略去中间证明过程：
能量均分定理：对于处在温度 T 的平衡状态的经典系统，粒子能量中每一个平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$
光子从电磁波的角度来看其实是简谐振动，也即，它的能量可以写成

$$\varepsilon = \frac{1}{2}ap^2 + \frac{1}{2}bx^2 \tag{8}$$

其中有两个平方项，因此每个光子气体的能量为 kT

瑞利-金斯公式

我们已经知道了体积为 V 的光子气体，从 ω 到 $\omega + d\omega$ 之间的自由度数为 $D(\omega)d\omega$，又知道了每个自由度的能量为 kT，所以光子气体的内能密度为：

$$U(\omega)d\omega = D(\omega)kTd\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}kT\omega^2 d\omega \tag{9}$$

光子气体的总内能为：

$$U = \int_0^\infty D(\omega)kTd\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}kT\int_0^\infty \omega^2 d\omega \to \infty \tag{10}$$

可以看到这是发散的，这就是瑞利-金斯公式和紫外灾难。

玻尔兹曼分布与维恩公式

如何消除紫外灾难呢？我们注意到上面的推导有两个地方不大对：

- 一个频率为 ω 的光子的能量为 $\hbar\omega$ 而不是 kT
- 平衡状态下光子的自由度并不一定被全部占满

我们先修正第一个，只需将上页 PPT 中内能密度中的 kT 替换为 $\hbar\omega$ 即可。

$$U(\omega)d\omega = D(\omega)\hbar\omega d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\hbar\omega^3 d\omega \tag{11}$$

玻尔兹曼分布与维恩公式

对于第二个，我们先通过离散能级引入简并度的概念。
考虑离散的能级 ε_l，假设在第 l 个能级，有 ω_l 个能量相同的不同状态，此处 ω_l 被称为能级 l 的简并度。而真实位于能级 l 的粒子数设为 a_l。
对于经典粒子，例如理想气体分子，它们满足玻尔兹曼分布，即：

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l} \tag{12}$$

这是对任何多粒子系统都成立的式子，其中对任何系统，$\beta = \frac{1}{kT}$
而 α 则跟粒子数守恒有关，也即粒子不能任意的产生或消失。
但光子可以在空腔壁上任意产生和消失，所以对光子气体，
$\alpha = 0$。

玻尔兹曼分布与维恩公式

这样我们就得到了光子数分布和简并度的关系

$$a_l = \omega_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} \tag{13}$$

对上式做连续化，考虑频率从 ω 到 $\omega + d\omega$ 内的光子，简并度为 $D(\omega)d\omega$，那么真正的光子数为

$$dN = D(\omega) e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} d\omega \tag{14}$$

内能密度为

$$U(\omega)d\omega = \hbar\omega dN = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} d\omega \tag{15}$$

这样的话总内能就收敛了，看起来不错。

玻尔兹曼分布与维恩公式

上页给出的光子气体内能密度就是维恩公式。总的来说，维恩公式借鉴了光子的能量量子化和经典的玻尔兹曼分布，是一个半经典的结论。

但人们发现维恩公式与实验并不能完全符合，在高频区域符合较好，而低频偏差较大。

玻尔兹曼分布与维恩公式

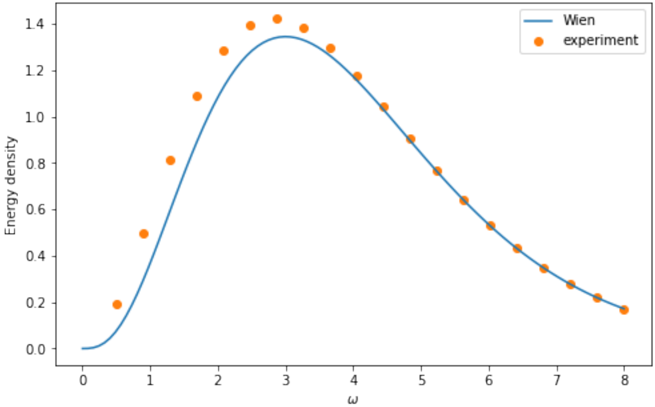

图: 维恩公式和实验结果的对比，横轴为频率，纵轴为内能密度。所有的物理常数都取为 1，所以不用在意具体大小

普朗克公式

维恩公式与实验结果不符是因为粒子数分布

$$a_l = \omega_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}} \tag{16}$$

并不适用于光子。
我们在观测黑体辐射谱时没有对光子做严格区分，也即光子是不可分辨的。光子的全同性导致了粒子数分布不能简单地用玻尔兹曼分布表示。
在这里不加证明地给出，对于玻色子，真实分布的粒子数 a_l 和简并度 ω_l 的关系为

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\frac{\varepsilon_l}{kT}} - 1} \tag{17}$$

普朗克公式

将简并度 ω_l 替换为 $D(\omega)d\omega$，ε_l 替换为 $\hbar\omega$，得到的内能分布为

$$U(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}d\omega \tag{18}$$

这就是著名的普朗克公式，它在光子能量和粒子数分布上都采用了量子论，从而得出了与实验相符的结果。
光子气体的内能为：

$$U = \frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}-1}d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}dx \tag{19}$$

积分计算

这里给出积分的计算过程:

$$\frac{1}{e^x-1}=\frac{e^{-x}}{1-e^{-x}}=e^{-x}\sum_{n=0}^{\infty}e^{-nx}=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-(n+1)x} \tag{20}$$

$$\begin{aligned}\int_0^{\infty}\frac{x^3}{e^x-1}dx&=\sum_{n=0}^{\infty}\int_0^{\infty}x^3e^{-(n+1)x}dx \qquad (21)\\&=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\Gamma(4)}{(n+1)^4} \qquad (22)\\&=6\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}=6\times\frac{\pi^4}{90}=\frac{\pi^4}{15} \qquad (23)\end{aligned}$$

普朗克公式

这样我们就得到了光子气体的内能

$$U = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} V T^4 \tag{24}$$

首先注意到总内能与温度的 4 次方成正比，这正是斯特藩辐射定律（黑体辐射功率正比于温度的 4 次方）。
再注意到总内能与光子气体体积 V 成正比。通过粒子数也可以发现总光子数与体积 V 成正比，这与光子可以任意产生和消失的物理图像一致。

维恩位移定律

黑体辐射的内能密度存在唯一最大值，令辅助变量 $x = \hbar\omega/kT$，对黑体辐射的内能密度对 ω 求导数，得到

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{x^3}{e^x - 1}\right) = 0 \tag{25}$$

得到

$$3 - 3e^{-x} = x \tag{26}$$

解得 $x \approx 2.822$。这样，辐射场能量取极大值时，$\hbar\omega_m = 2.822kT$。这就是维恩位移定律。

斯特藩-玻尔兹曼定律

如果考虑从小孔向外单侧辐射光子，可以证明对于光子气体，从小孔向外辐射的能流密度为

$$J = \frac{1}{4} c \frac{U}{V} = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} T^4 \tag{27}$$

斯特藩-玻尔兹曼常数 σ 即为

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} \tag{28}$$