Флуктуации. Согласно (1.62), величина

$$P(\alpha') = C' \exp\left\{\frac{1}{k}\left[S(E, N, V, \alpha^* + \alpha') - S(E, N, V, \alpha^*)\right]\right\} \quad (1.68)$$

определяет вероятность отклонений параметров α от их наиболее вероятных значений. Если параметры α изменяются непрерывно, формулу (1.68) можно записать в виде

$$P(\alpha_1', \alpha_2', \ldots)\, d\alpha_1' d\alpha_2' \ldots = C' \exp\left\{\frac{1}{2k}\sum \frac{\partial^2 S}{\partial\alpha_i^* \partial\alpha_j^*}\alpha_i\alpha_j\right\} d\alpha_1' d\alpha_2' \ldots . \quad (1.69)$$

Соотношением (1.69) можно пользоваться, если отклонения не очень велики [1]).

§ 12. Каноническое распределение

Каноническое распределение. Если система, имеющая объем V и содержащая N_A, N_B, ... частиц, находится в равновесии с термостатом при температуре T, вероятность ее микроскопических состояний определяется следующими выражениями:

$$Pr(d\Gamma) = \frac{1}{\prod N_A!\, h^{3N}} \frac{e^{-\beta\mathscr{H}_N} d\Gamma}{Z_N} \text{ (в классическом случае)}, \quad (1.70а)$$

$$Pr(l) \equiv f(l) = \frac{e^{-\beta E_{N,l}}}{Z_N} \text{ (в квантовомеханическом случае)}, \quad (1.70б)$$

где

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

k — постоянная Больцмана, $\mathscr{H}_N$ — гамильтониан системы, $E_{N,l}$ — энергия l-го квантового состояния. Это распределение называется *каноническим распределением*, а ансамбль, определяемый этим распределением,— *каноническим ансамблем.* Рассматриваемая здесь система может быть как малой системой всего лишь с несколькими степенями свободы, так и большой макроскопической системой. Функция Z_N в (1.70а) и (1.70б) определяется следующим образом:

$$Z_N = \frac{1}{\prod N_A!\, h^{3N_A}} \int e^{-\beta\mathscr{H}_N} d\Gamma \text{ (в классическом случае)}, \quad (1.71а)$$

$$Z_N = \sum e^{-\beta E_{N,l}} \text{ (в квантовомеханическом случае)}, \quad (1.71б)$$

[1]) Вообще говоря, существует весовая функция $\omega(\alpha_1', \alpha_2', \ldots)$. Выбор функции ω зависит от природы переменных α. Если они выражаются через динамические переменные (q, p), то явный вид функции ω можно определить, используя принцип равной вероятности.

или в более общем виде

$$Z_N = \int_0^\infty e^{-\beta E}\Omega(E)\,dE, \tag{1.71в}$$

и называется *статистической суммой.*

Замечание. Как было показано в § 5, множитель $1/\prod N_A!\,h^{3N_A}$ введен в (1.71а) для обеспечения правильного соответствия между классической и квантовой механикой.

Вывод канонического распределения. Пусть $\Omega(E)$ — плотность состояний термостата, E_t — полная энергия составной системы (т. е. рассматриваемой системы плюс термостат), E_l — энергия l-го квантового состояния системы ($E_t = E + E_l$). Согласно принципу равной вероятности, вероятность реализации квантового состояния l пропорциональна числу допустимых микроскопических состояний, которое равно $\Omega(E_t - E_l)\,\delta E$. Следовательно,

$$f(l) \sim \Omega(E_t - E_l)\,\delta E \sim \frac{\Omega(E_t - E_l)\,\delta E}{\Omega(E_t)\,\delta E} = \\ = \exp\left\{\frac{S(E_t - E_l) - S(E_t)}{k}\right\}. \tag{1.72}$$

Поскольку термостат значительно больше рассматриваемой системы, можно предположить, что $E_t \gg E_l$, так что экспонента может быть разложена в ряд

$$S(E_t - E_l) - S(E_t) = -E_l\frac{\partial S}{\partial E} + \frac{1}{2}E_l^2\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} + \ldots\Big|_{E=E_t} = \\ = -\frac{E_l}{T}\left\{1 + \frac{E_l}{2CT} + \ldots\right\}\Big|_{E=E_t},$$

где

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1}$$

— температура термостата и $C = \partial E/\partial T$ — его теплоемкость. По предположению, размеры термостата очень велики, так что

$$E_l \ll CT;$$

поэтому второй член в фигурных скобках столь мал, что им можно пренебречь. Тогда формула (1.72) принимает вид

$$f(l) \sim e^{E_l/kT}.$$

§ 13. Обобщенное каноническое распределение

T — μ-распределение. (Большое каноническое распределение.) Если система, заключенная в объеме V, находится в контакте с термостатом при температуре T и с источником частиц, характе-