

или в более общем виде

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

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,

$$\begin{aligned} f(l) &\sim \Omega(E_t - E_l) \delta E \sim \frac{\Omega(E_t - E_l) \delta E}{\Omega(E_t) \delta E} = \\ &= \exp \left\{ \frac{S(E_t - E_l) - S(E_t)}{k} \right\}. \end{aligned} \quad (1.72)$$

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

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

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-

ризуемым химическими потенциалами μ_A, μ_B, \dots для частиц сорта A, B, \dots , то число частиц в системе становится также неопределенным. Вероятность того, что система находится в микроскопическом состоянии, содержащем число частиц N_A, N_B, \dots , в классическом случае определяется выражением

$$Pr(N, d\Gamma) = \frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \frac{\exp[-\beta(\mathcal{H}_N - \sum N_A \mu_A)]}{\Xi} d\Gamma, \quad (1.73a)$$

а в квантовом случае — выражением

$$Pr(N, l) = \frac{\exp[-\beta(E_{N,l} - \sum N_A \mu_A)]}{\Xi}. \quad (1.73b)$$

Здесь Ξ называется большой канонической статистической суммой (ее можно назвать также статистической суммой T — μ -распределения) и определяется в классическом случае формулой

$$\Xi = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots \frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \int e^{-\beta(\mathcal{H}_N - \sum N_A \mu_A)} d\Gamma, \quad (1.74a)$$

а в квантовом случае — формулой

$$\Xi = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots \sum e^{-\beta(E_{N,l} - \sum N_A \mu_A)}, \quad (1.74b)$$

или в более общем виде

$$\begin{aligned} \Xi &= \left(\sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots \right) e^{\beta \sum N_A \mu_A} e^{\beta \sum N_B \mu_B} \dots Z_N = \\ &= \left(\sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \dots \right) \lambda_A^{N_A} \lambda_B^{N_B} \dots Z_N. \end{aligned} \quad (1.74b)$$

Иногда вместо химических потенциалов пользуются *абсолютными активностями*

$$\lambda_A = e^{\beta \mu_A}, \dots$$

Если нас интересует только распределение вероятностей чисел частиц, то оно имеет вид

$$Pr(N_A, N_B, \dots) = \frac{e^{\beta(N_A \mu_A + N_B \mu_B + \dots)} Z_N}{\Xi} = \frac{\lambda_A^{N_A} \lambda_B^{N_B} \dots Z_N}{\Xi}. \quad (1.75)$$

Выход T — μ -распределения. Пусть N_t — полное число частиц данного сорта в рассматриваемой системе и источнике частиц;

тогда вероятность того, что система обладает числом частиц N и энергией E , определяется как

$$\Pr(N, E) \sim \Omega(N_t - N, E_t - E) \sim \\ \sim \exp \frac{1}{k} \{ S(N_t - N, E_t - E) - S(N_t, E_t) \}.$$

Экспоненту можно разложить таким же образом, как и в (1.72), поскольку мы можем предположить, что $N_t \gg N$ и $E_t \gg E$. Члены более высокого порядка в разложении могут быть опущены. Тогда это распределение принимает вид (1.75), где химические потенциалы определяются соотношением (1.52) (см. пример 6).

T — p-распределение. Если контакт между системой с заданным числом частиц N_A, N_B, \dots и термостатом с температурой T и давлением p осуществляется с помощью подвижной перегородки, то объем системы V также становится неопределенным. Вероятность того, что система находится в микроскопическом состоянии с объемом V , в классическом случае определяется выражением

$$\Pr(dV, d\Gamma) = \frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} e^{-\beta(\mathcal{H}(V)+pV)} \frac{dV d\Gamma}{Y}, \quad (1.76a)$$

а в квантовомеханическом случае — выражением

$$\Pr(dV, I) = \frac{e^{-\beta(E_I(V)+pV)} dV}{Y}; \quad (1.76b)$$

здесь $\mathcal{H}(V)$ — гамильтониан системы, имеющей объем V ; $E_I(V)$ — значение ее энергии в квантовом случае и Y — статистическая сумма T — *p-распределения*, которая в классическом случае равна

$$Y = \frac{1}{\prod N_A! h^{3N_A}} \int_0^\infty dV \int d\Gamma e^{-\beta(\mathcal{H}(V)+pV)}, \quad (1.77a)$$

а в квантовомеханическом случае

$$Y = \int_0^\infty dV \sum I e^{-\beta(E_I(V)+pV)}. \quad (1.77b)$$

Эти выражения можно записать в виде

$$Y = \int_0^\infty Z_N(V) e^{-\beta pV} dV. \quad (1.77c)$$

Распределение только по объему описывается соотношением

$$\Pr(dV) = Z_N(V) \frac{e^{-\beta pV} dV}{Y}. \quad (1.78)$$

Это распределение выводится тем же самым способом, как каноническое или большое каноническое распределение.

З а м е ч а н и е. T — μ -распределение и T — p -распределение, как и каноническое распределение, могут быть использованы вне зависимости от размеров рассматриваемой системы.

§ 14. Статистические суммы и термодинамические функции

Микроканоническое, каноническое, T — μ - (большое каноническое) и T — p -распределения являются соответственно распределениями при заданной энергии ($E = \text{const}$), при заданной температуре ($T = \text{const}$), при заданной температуре и химическом потенциале ($T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$) и заданной температуре и давлении ($T = \text{const}$, $p = \text{const}$). Если система макроскопическая, то термодинамическая функция (потенциал) в каждом перечисленном случае определяется соответствующей статистической суммой. Эти соотношения приведены в следующей таблице:

Распределение	Статистическая сумма	Термодинамическая функция
Микроканоническое	$\Omega(E, V, N) \delta E$ или $\Omega_0(E, V, N)^*$	$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \delta E$ или $S = k \ln \Omega_0(E, V, N)$
Каноническое	$Z(T, V, N) = \sum_l e^{-E_l(V, N)/kT} =$ $= \int_0^{\infty} e^{-E/kT} \Omega(E, V, N) dE$	$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$ $\psi(T, V, N) = k \ln Z(T, V, N)$
Большое каноническое (T — μ -распределение)	$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\mu/kT} Z(T, V, N) =$ $= \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z(T, V, N)$	$J(T, V, \mu) = -pV = F - G =$ $= -kT \ln \Xi(T, V, \mu)$ $q(T, V, \mu) = k \ln \Xi(T, V, \mu)$
T — p -распределение	$Y(T, p, N) = \int_0^{\infty} e^{-pV/kT} Z(T, V, N) dV$	$G(T, p, N) = -kT \ln Y(T, p, N)$ $\Phi(T, p, N) = k \ln Y(T, p, N)$

* Величину Ω_0 — статистический вес — обычно не называют статистической суммой, но она играет такую же роль, как другие нормирующие множители статистических ансамблей. — Прим. ред.