

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.

В статистической механике термодинамические соотношения между термодинамическими функциями выводятся на основе соотношений между определенными средними значениями, получаемыми из вероятностных законов, описывающими поведение системы при заданных условиях. Чтобы получить известные преобразования термодинамических функций (преобразования Лежандра), нужно провести приближенное вычисление статистических сумм Z , Ξ или Y , оставляя в сумме или интеграле лишь член с максимальным значением.

Покажем это на примере кавонического распределения (см. также гл. 2, § 3). Рассмотрим квантовомеханический случай: обобщенная сила X , сопряженная обобщенной координате x , входящей в гамильтониан $\mathcal{H}(p, q, x)$, определяется соотношением

$$X = \frac{\partial \mathcal{H}(q, p, x)}{\partial x}.$$

Квантовомеханическое среднее значение этой силы для системы в квантовом состоянии \tilde{l} равно

$$X_l = \frac{\partial E_l(x)}{\partial x}, \quad (1.79)$$

где энергия E_l рассматривается как функция параметра x^1 .

1) Энергия $E_l(x)$ определяется уравнением на собственные значения

$$\mathcal{H}(p, q, x)\psi_l = E_l\psi_l,$$

где собственная функция ψ_l зависит от параметра x . Дифференцируя это уравнение по x , получаем

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x}\psi_l + \mathcal{H}\frac{\partial \psi_l}{\partial x} = \frac{\partial E_l}{\partial x}\psi_l + E_l\frac{\partial \psi_l}{\partial x}.$$

Умножим слева на ψ_l^* и проинтегрируем по переменным волновой функции (τ):

$$\int \psi_l^* \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \psi_l d\tau + \int \psi_l^* \mathcal{H} \frac{\partial \psi_l}{\partial x} d\tau = \frac{\partial E_l}{\partial x} \int \psi_l^* \psi_l d\tau + E_l \int \psi_l^* \frac{\partial \psi_l}{\partial x} d\tau,$$

или

$$X_l + E_l \int \psi_l^* \frac{\partial \psi_l}{\partial x} d\tau = \frac{\partial E_l}{\partial x} + E_l \int \psi_l^* \frac{\partial \psi_l}{\partial x} d\tau.$$

Следовательно,

$$X_l = \frac{\partial E_l}{\partial x},$$

где использованы соотношения

$$X_l = \int \psi_l^* \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \psi_l d\tau \quad (\text{определение } X_l),$$

$$\int \psi_l^* \psi_l d\tau = 1 \quad (\text{условие нормировки}),$$

$$\int \psi_l^* \mathcal{H} \psi d\tau = E_l \int \psi_l^* \psi d\tau \quad (\text{свойство эрмитовости}).$$

Средние значения энергии и силы в каноническом распределении определяются соотношениями

$$\bar{E} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, x), \quad (1.80a)$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_i X_i e^{-\beta E_i}}{Z} = \frac{\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial x} e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, x). \quad (1.80b)$$

В частности, среднее давление равно

$$p = \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{\beta} \ln Z(\beta, V). \quad (1.80b)$$

Если теперь записать

$$-kT \ln Z = F(T, V, x, \dots), \quad (1.81)$$

то уравнения (1.80a) – (1.80b) могут быть представлены в виде

$$\frac{\partial}{\partial (1/T)} \frac{F}{T} = E, \quad \frac{\partial F}{\partial x} = \bar{X}, \quad \frac{\partial F}{\partial V} = -p. \quad (1.82)$$

Отсюда следует, что F является не чем иным, как свободной энергией Гельмгольца (или просто свободной энергией) системы, если \bar{E} , \bar{X} и p отождествить с термодинамической энергией, силой и давлением.

Эти соотношения можно получить и другим путем. В интеграле

$$Z(T, V, N) = \int e^{-E/kT} \Omega(E, V, N) dE = \\ = \int \exp \left\{ -\frac{1}{k} \left[\frac{E}{T} - S(E, V, N) \right] \right\} \frac{dE}{\delta E} \quad (1.83)$$

экспоненциальная функция очень быстро меняется при изменении E , если E и S ($= k \ln \Omega \cdot \delta E$) имеют величину порядка N (N – полное число частиц системы, которое очень велико). Следовательно, основной вклад в интеграл вносят значения E , лежащие вблизи E^* – наиболее вероятного значения энергии для канонического распределения. Величина E^* определяется из уравнения

$$\frac{E}{T} - S = \min,$$

таким образом,

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (E = E^*).$$

Экспоненту под интегралом можно разложить в ряд в окрестности этого значения:

$$\exp \left\{ -\frac{1}{k} \left[\frac{E^*}{T} - S(E^*, V, N) \right] - \frac{1}{2kT^2C} (E - E^*)^2 + \dots \right\}, \quad (1.84)$$

где использованы соотношения

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} T^{-1} = -\frac{1}{T^2 C} \quad (C = \frac{\partial E}{\partial T}, \quad E = E^*),$$

в которых E следует положить равным E^* . Если считать, что разность $E - E^*$ мала или, более точно, что она имеет величину порядка $O(N^{1/2})$, то члены более высокого порядка в разложении имеют порядок $(E - E^*)^m O(N^{-m+1}) = O(N^{-m/2+1})$ и могут быть опущены при $N \rightarrow \infty$. Следовательно, вместо (1.83) получаем приближенно

$$Z \sim (2\pi kT^2 C)^{1/2} \delta E^{-1} \exp \left\{ -\frac{1}{k} \left[\frac{E^*}{T} - S(E^*, V, N) \right] \right\}.$$

Логарифмирование этого выражения дает

$$F(T, V, N) = E - TS(E, V, N);$$

здесь мы ввели свободную энергию F согласно (1.81). Это соотношение можно записать в виде

$$-\frac{1}{T} F(T, V, N) = S(E, V, N) - \frac{E}{T}, \quad (1.85a)$$

где вместо E^* мы написали просто E . Величина E в правой части этого уравнения рассматривается как функция V , T и N согласно равенству

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (1.85b)$$

Соотношения (1.85a) и (1.85b) показывают, что функция $-F/T$ возникает в результате применения преобразования Лежандра к функции S , с помощью которого от независимой переменной E переходят к $1/T$. Таким образом, получаем

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

Второе и третье из соотношений (1.82) легко получаются с помощью (1.85), (1.52) и (1.54).

§ 15. Статистики Ферми, Бозе и Больцмана

Одночастичные состояния и состояния системы частиц. Рассмотрим систему, состоящую из N частиц определенного типа. Если взаимодействие между частицами достаточно слабое, то