

ГЛАВА 2

Метод канонического распределения

Каноническое распределение наиболее часто используется в реальных приложениях статистической механики. Это объясняется двумя причинами: во-первых, каноническое распределение описывает систему при постоянной температуре, а это условие наиболее легко осуществить в физических экспериментах; во-вторых, каноническое распределение наиболее удобно для математических преобразований. Ряд основных свойств канонического распределения уже обсуждался в предыдущей главе, но мы снова перечислим их здесь, дополнив некоторыми замечаниями, в особенности относящимися к асимптотической оценке распределения для больших систем. Эти замечания важны для ясного понимания связи между термодинамикой и статистической механикой. Подобные же методы могут быть применены к другим обобщенным каноническим распределениям. Для решения задач группы А этой главы необходимы знания в объеме «Основных положений» гл. 1 и простейших параграфов настоящей главы, не отмеченных звездочкой (\star) (в частности, такие более сложные вопросы, как преобразование Лапласа и матрицы плотности, не понадобятся).

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 1. Общие свойства статистической суммы $Z(\beta)$

Согласно определениям (1.71б) и (1.71в), статистическая сумма системы имеет вид

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} = \int_{E_0}^{\infty} e^{-\beta E} \Omega(E) dE, \quad (2.1)$$

где E_0 — низший энергетический уровень системы и $\Omega(E)$ — плотность состояний системы. Последняя удовлетворяет условиям

$$\Omega > 0, \quad \lim_{E \rightarrow \infty} \Omega(E) e^{-\alpha E} = 0 \quad (\alpha > 0) \quad (2.2)$$

(см. гл. 1, § 6). Из (2.1) и (2.2) вытекают следующие свойства.

1. Если β — действительное число, то интеграл (2.1) сходится для $\beta > 0$ и $Z(\beta)$ имеет конечное значение. Если β — комплексное число, то те же утверждения справедливы для $\operatorname{Re} \beta > 0$ ¹⁾.

2. Для $\beta > 0$ имеем

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} > 0 \quad (2.3)$$

[см. соотношение (2) в решении задачи 1].

3. Для составной системы, состоящей из подсистем I и II, справедливо равенство

$$Z_{I+II}(\beta) = Z_I(\beta) Z_{II}(\beta), \quad (2.4)$$

в то время как плотность состояний удовлетворяет соотношению (1.43), т. е.

$$\begin{aligned} \Omega_{I+II}(E) &= \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} \Omega_I(E') \Omega_{II}(E-E') dE' = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Omega_I(E-E'') \Omega_{II}(E'') dE''. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Важно помнить, что произведению статистических сумм соответствует свертка плотностей состояния этих систем.

4. Обратная формула, выражающая $\Omega(E)$ через статистическую сумму $Z(\beta)$, имеет вид

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} Z(\beta) e^{\beta E} d\beta \equiv \\ &\equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Z(\beta' + i\beta'') e^{(\beta' + i\beta'')E} d\beta'', \end{aligned} \quad (\beta' > 0) \quad (2.6)$$

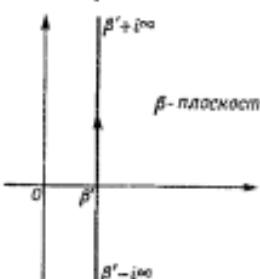
где интегрирование проводится по контуру в комплексной β -плоскости, показанному на фиг. 32.

З а м е ч а н и е. Обычно для действительной функции $f(x)$ переменной x функция $g(s)$, определяемая интегралом

$$\mathcal{L}(f) = g(s) = \int_0^\infty e^{-sx} f(x) dx,$$

называется образом Лапласа. Здесь s — комплексное число. Интеграл сходится в верхней полуплоскости s , удовлетворяющей

1) $\operatorname{Re} \beta$ обозначает действительную часть β .



Ф и г. 32

условию $\operatorname{Re} s > s_0$. Предельное значение s_0 , обеспечивающее сходимость, называется абсциссой сходимости преобразования Лапласа. Для $\operatorname{Re} s > s_0$ функция $g(s)$ является аналитической функцией s . Она имеет по крайней мере одну особую точку на линии $\operatorname{Re} s = s_0$. Обратное преобразование Лапласа определяется формулой

$$f(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{s' - i\infty}^{s' + i\infty} g(s) e^{sx} ds,$$

где путь интегрирования — прямая линия, параллельная мнимой оси, но он может быть непрерывно деформирован, если интеграл сходится. Статистическая сумма $Z(\beta)$ является образом Лапласа функции $\Omega(E)$. Следовательно, к этим функциям можно применить общие теоремы о преобразованиях Лапласа (см. книгу Сnedдона [1]).

§ 2★. Асимптотическая оценка для больших систем

Если рассматриваемая система является большой системой с числом частиц N или объемом V макроскопических размеров, то ее статистическая сумма $Z(\beta)$ обычно имеет вид

$$Z(\beta) = e^{N\Phi(\beta)}, \quad \text{или} \quad e^{V\Phi(\beta)} \quad (2.7)$$

(при $N \rightarrow \infty$ или $V \rightarrow \infty$). Тогда асимптотическая оценка плотности состояний $\Omega(E)$ (или приближенное вычисление, справедливое для больших N или V) дает

$$\ln \Omega(E) \approx \ln Z(\beta^*) + \beta^* E, \quad (2.8)$$

где β^* определяется из уравнения

$$\frac{\partial \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^*} = -E \quad (2.9)$$

и поэтому является функцией E . Эта формула выводится следующим образом.

*Метод перевала (метод седловой точки)*¹). При вычислении $\Omega(E)$ по формуле (2.6) запишем подынтегральное выражение в виде

$$Z(\beta) e^{\beta E} = \exp \{ \ln Z(\beta) + \beta E \},$$

и путь интегрирования выберем в виде прямой линии ($\beta^* - i\infty \rightarrow \beta^* + i\infty$), где β^* определяется из уравнения (2.9). Экспоненту

¹⁾ Впервые метод перевала в статистической механике был использован Фаулдером и Дарвингом, поэтому его иногда называют методом Фаулдера и Дарвинга.