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

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

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 Снеддона [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

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

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

$$\ln \Omega(E) \approx \ln Z(\beta^*) + \beta^* E, \tag{2.8}$$

где β^* определяется из уравнения

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

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 ($\beta^* - i\infty \to \beta^* + i\infty$), где β^* определяется из уравнения (2.9). Экспоненту

[1]) Впервые метод перевала в статистической механике был использован Фаулером и Дарвином, поэтому его иногда называют методом Фаулера и Дарвина.

написанного выражения разложим в ряд в окрестности β^*. Тогда интеграл (2.6) приближенно вычисляется следующим образом:

$$\Omega(E) \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\ln Z(\beta^*) + \beta^* E - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^{*2}} \beta''^2 + \ldots\right] d\beta'' =$$

$$= \{\exp[\ln Z(\beta^*) + \beta^* E]\} \left[2\pi \frac{\partial^2 \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^{*2}}\right]^{-1/2} \{1 + \ldots\}.$$

Так как, согласно (2.3), $\partial^2 \ln Z(\beta^*)/\partial\beta^{*2} > 0$, экспонента имеет максимум в точке $\beta'' = 0$. Она чрезвычайно быстро убывает по обе стороны от этого максимума, так как N или V в (2.7) достаточно велики. Поэтому наибольший вклад в интеграл (2.6) дает область вблизи $\beta'' \sim 0$. Приближенное интегрирование по β'' легко приводит к написанному выражению. Логарифмируя его, получаем

$$\ln \Omega \approx \{\ln Z(\beta^*) + \beta^* E\} + \left[\ln\left(2\pi \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^{*2}}\right)^{-1/2} + \ldots\right].$$

Первый член этого выражения, заключенный в фигурные скобки, имеет порядок $O(N)$ или $O(V)$, но второй член, стоящий в квадратных скобках, только порядка $O(\ln N)$ или $O(\ln V)$. Поэтому вторым членом можно пренебречь по сравнению с первым. Таким образом, получаем формулу (2.8).

Центральная предельная теорема. Пусть $x_1, x_2, \ldots, x_n$ — случайные переменные. Рассмотрим распределение вероятности их суммы

$$X = x_1 + x_2 + \ldots + x_n.$$

Для простоты предположим, что $x_1, x_2, \ldots, x_n$ имеют один и тот же закон распределения

$$Pr(x, x + dx) = f(x)\, dx.$$

Тогда в пределе больших n переменная X подчиняется нормальному распределению

$$Pr(X, X + dX) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} \exp\left\{-\frac{1}{2\Delta}(X - \overline{X})^2\right\} dX, \qquad (2.10)$$

где

$$\overline{X} = n\overline{x} = n \int x f(x)\, dx,$$

$$\Delta = \overline{(X - \overline{X})^2} = n\,\overline{(x - \overline{x})^2} = n \int (x - \overline{x})^2 f(x)\, dx.$$

Эта теорема обобщается для переменных $x_1, x_2, \ldots, x_n$, имеющих различные законы распределения. В качественной формулировке

условия выполнения этой теоремы состоят в том, что ни одна из переменных не должна преобладать над остальными. Строгую формулировку теоремы см. в книге Крамера [2].

Асимптотическая оценка с помощью центральной предельной теоремы [1]). Можно предположить, что большая система макроскопических размеров состоит из n ($n \gg 1$) подсистем с одной и той же структурой. Тогда статистическая сумма имеет вид

$$Z(\beta) = \{z(\beta)\}^n, \qquad z(\beta) = \int e^{-\beta\varepsilon}\omega(\varepsilon)\,d\varepsilon, \tag{2.11}$$

где ω — плотность состояний подсистемы.

Считая β произвольным действительным числом, рассмотрим следующий закон распределения ε для каждой подсистемы:

$$f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{e^{-\beta\varepsilon}\omega(\varepsilon)\,d\varepsilon}{z(\beta)}. \tag{2.12}$$

В этом случае согласно центральной предельной теореме (2.10) энергия всей системы, равная сумме энергий подсистем

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \ldots + \varepsilon_n,$$

при больших n подчиняется нормальному распределению

$$F(E)\,dE = \frac{1}{(2\pi\Delta)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{1}{2\Delta}(E-\bar{E})^2\right\} dE, \tag{2.13}$$

где

$$\begin{aligned} \bar{E} &= n\bar{\varepsilon} = -n\frac{\partial \ln z(\beta)}{\partial\beta} = -\frac{\partial \ln Z(\beta)}{\partial\beta}, \\ \Delta &= n\,\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2} = n\frac{\partial^2 \ln z(\beta)}{\partial\beta^2} = \frac{\partial^2 \ln Z(\beta)}{\partial\beta^2}. \end{aligned} \tag{2.14}$$

Поскольку (2.12) — каноническое распределение, энергия E также должна подчиняться каноническому распределению. Следовательно, распределение (2.13) должно быть асимптотической формой этой канонической функции распределения, т. е.

$$\frac{e^{-\beta E}\,\Omega(E)}{Z(\beta)} \approx \frac{1}{(2\pi\Delta)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{1}{2\Delta}(E-\bar{E})^2\right\}. \tag{2.15}$$

Если выбрать здесь β равным β^*, определяемым уравнением (2.9), то из соотношения (2.15) следует формула

$$\ln\left[\frac{e^{-\beta^* E}\,\Omega(E)}{Z(\beta^*)}\right] \approx 0;$$

она эквивалентна формуле (2.8).

[1]) Этот метод впервые был использован Хинчиным [3]. По сравнению с методом перевала этот метод обладает тем преимуществом, что он более удобен для точной формулировки.

Максимальный член в статистической сумме (см. гл. 1, решение задачи 21). Пусть E^* есть значение E, которое соответствует максимуму подынтегрального выражения в статистической сумме (2.1). Если приближенно вычислить интеграл, сохранив лишь вклад, вносимый ближайшей окрестностью этого значения, то логарифм статистической суммы приближенно будет равен

$$\ln Z(\beta) = -\beta E^* + \ln \Omega(E^*), \tag{2.16}$$

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega(E^*)}{\partial E^*}, \tag{2.17}$$

где предполагается, что функции $\ln Z$ и $\ln \Omega$ должны быть порядка $O(N)$ или $O(V)$, так что в (2.16) поправки порядка $O(\ln N)$ или $O(\ln V)$ могут быть опущены.

§ 3★. Асимптотические оценки и преобразования Лежандра термодинамических функций

Полагая $\beta^* = 1/kT$, сразу же видим, что соотношения (2.8) и (2.9) совпадают с преобразованием Лежандра

$$S(E) = \frac{1}{T}(E - F), \qquad \frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} = E, \tag{2.18}$$

которое определяет энтропию $S(E)$ по функции $F(T)$. Из (2.8) и (2.9) получаем также

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \left\{\frac{\partial \ln Z(\beta^*)}{\partial \beta^*} + E\right\} \frac{\partial \beta^*}{\partial E} + \beta^* = \beta^*,$$

$$\ln Z(\beta^*) = \ln \Omega - \beta^* E. \tag{2.19}$$

Эти соотношения совпадают с обратным преобразованием Лежандра

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \qquad \frac{F}{T} = \frac{E}{T} - S, \tag{2.20}$$

которое определяет $F(T)$ по $S(E)$. Соотношения (2.16) и (2.17) также совпадают с этим преобразованием.

§ 4★. Большая статистическая сумма $\Xi(\lambda)$

Большая статистическая сумма

$$\Xi(\lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N \tag{2.21}$$

для большого канонического распределения не является образом Лапласа, а представляет собой просто степенной ряд из функций Z_N. Однако свойства ее подобны свойствам статистической суммы $Z(\beta)$, описанным в § 1.