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.

1. Ряд $\Xi(\lambda)$ сходится при $|\lambda| < \lambda_0$.

2. $$\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda}\left(\lambda \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda}\right) > 0. \tag{2.22}$$

3. Для составной системы

$$\Xi_{\mathrm{I}+\mathrm{II}} = \Xi_{\mathrm{I}} \Xi_{\mathrm{II}}. \tag{2.23}$$

4. $$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint \Xi(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda^{N+1}}, \tag{2.24}$$

где интегрирование производится по контуру, окружающему начало координат.

5. К интегралу (2.24) можно применить метод перевала, если записать подынтегральное выражение и переменную интегрирования λ следующим образом:

$$\Xi(\lambda)\lambda^{-N} = \exp\{\ln \Xi - N \ln \lambda\}, \qquad \lambda = \lambda^* e^{i\varphi},$$

и провести интегрирование по φ в окрестности $\varphi \approx 0$. Тогда для очень больших N получим

$$\ln Z_N = \ln \Xi(\lambda^*) - N \ln \lambda^*, \tag{2.25}$$

$$\lambda^* \frac{\partial \ln \Xi(\lambda^*)}{\partial \lambda^*} = N. \tag{2.26}$$

Заметим, что формула (2.25) дает $\ln Z_N$ как функцию N, так как $\lambda^*(N)$ является функцией N, неявно определяемой уравнением (2.26).

6. Если функцию Ξ асимптотически аппроксимировать максимальным членом в сумме (2.21), то приближенно можно написать

$$\ln \Xi(\lambda) \approx \ln Z_{N^*} + N^* \ln \lambda, \tag{2.27}$$

где $N^*(\lambda)$ — функция λ, определяемая уравнением

$$\ln \lambda = -\frac{\partial \ln Z_{N^*}}{\partial N^*}. \tag{2.28}$$

Заметим, что (2.28) эквивалентно уравнению, которое получается при дифференцировании (2.25) по N, т. е.

$$\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} = -\ln \lambda^* + \left(\frac{\partial \ln \Xi(\lambda^*)}{\partial \lambda^*} - \frac{N}{\lambda^*}\right)\frac{\partial \lambda^*}{\partial N} = -\ln \lambda^*.$$

7. Уравнения (2.25) и (2.26) соответствуют термодинамическому преобразованию

$$F = N\mu + J, \qquad -\frac{\partial J}{\partial \mu} = N \qquad (J = -pV), \tag{2.29}$$

а уравнения (2.27) и (2.28) — преобразованию

$$-J \equiv pV = N\mu - F, \qquad \frac{\partial F}{\partial N} = \mu. \tag{2.30}$$