§ 5★. Статистические суммы обобщенных канонических распределений

Соотношения, полученные для функций Z и Ω, а также Ξ и Z, можно обобщить на статистические суммы других более общих канонических распределений. Каноническому распределению с заданным параметром x соответствует каноническое распределение, которое определяется сопряженной силой X вместо x. Статистическая сумма Z_X является образом Лапласа (или производящей функцией) для статистической суммы Z_x. Функции Z_X и Z_x могут быть связаны друг с другом с помощью математических преобразований. Если эти преобразования провести асимптотически для больших (макроскопических) систем, то они совпадут с термодинамическими преобразованиями (преобразованиями Лежандра) для термодинамических функций.

§ 6. Классические конфигурационные интегралы

Пусть в системе, состоящей из N_A, N_B, ... частиц сортов A, B, ..., потенциальная энергия взаимодействия равна $U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots)$. Классическая статистическая сумма этой системы может быть записана в виде

$$Z_N = \left\{ \prod_A \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2} \right)^{3N_A/2} \right\} \frac{1}{N_A! N_B! \ldots} \int \ldots \int e^{-U/kT} d\Gamma_Q, \quad (2.31)$$

где уже проведено интегрирование по импульсам и $d\Gamma_Q$ представляет элемент объема в конфигурационном пространстве координат частиц, размерность которого равна $3(N_A + N_B + \ldots)$. В этом случае интеграл

$$Q_{N_A, N_B \ldots} = \frac{1}{N_A! N_B! \ldots} \int \ldots \int e^{-U/kT} d\Gamma_Q \quad (2.32)$$

называется *конфигурационным интегралом*. Вероятность того, что реализуется определенная конфигурация положений частиц, определяется функцией

$$Pr(d\Gamma_Q) = \frac{1}{N_A! N_B! \ldots} \frac{e^{-U/kT} d\Gamma_Q}{Q_N}. \quad (2.33)$$

Пусть $\{N\}$ представляет все координаты $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N$ системы, состоящей из N тождественных частиц. Тогда функция распределения вероятности заданной конфигурации этих N частиц может быть записана в виде

$$F_N\{N\} = \frac{1}{N!} \frac{e^{-U(N)/kT}}{Q_N}. \quad (2.34)$$