§ 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

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

Иногда необходимо найти функции распределения вероятности для одной, двух, . . ., n частиц, выбранных из полного числа N частиц. Такие *приведенные* функции распределения можно в принципе получить интегрированием функции (2.34).

§ 7★. Матрицы плотности

Определение. Пусть $\psi_{\alpha'}$, $\psi_{\alpha''}$, . . . — квантовые состояния рассматриваемой системы и $\psi^*_{\alpha'}$, $\psi^*_{\alpha''}$, . . .— эрмитово сопряженные состояния. Они взаимно ортогональны и нормированы, т. е.

$$(\psi^*_{\alpha'}, \psi_{\alpha''}) = \delta_{\alpha'\alpha''} \qquad (\langle\alpha' \mid \alpha''\rangle = \delta_{\alpha'\alpha''}). \tag{2.35}$$

Если w_α представляет собой вероятность того, что система может быть обнаружена в состоянии α, то статистические свойства системы определяются оператором [1])

$$\rho = \sum_\alpha w_\alpha \psi_\alpha \psi^*_\alpha = \sum_\alpha |\alpha\rangle w_\alpha \langle\alpha|. \tag{2.36}$$

Вероятность w_α нормирована к единице:

$$\sum_\alpha w_\alpha = 1. \tag{2.36'}$$

Оператор, определяемый соотношением (2.36), называется матрицей плотности (иногда условие нормировки может не выполняться, и все же оператор ρ называют матрицей плотности).

Пусть $\varphi_n \equiv |n\rangle$ ($n = 1, 2, \ldots$) — произвольная ортонормированная система в гильбертовом пространстве. Тогда в этом базисе матрица плотности (2.36) имеет вид

$$\langle n|\rho|m\rangle = \sum_\alpha \langle n|\alpha\rangle w_\alpha \langle\alpha|m\rangle. \tag{2.37}$$

---

[1]) Оператор типа $\psi_\alpha\psi^*_\alpha$ действует на вектор ψ в гильбертовом пространстве таким образом, что

$$\psi_\alpha\psi^*_\alpha\cdot\psi = \psi_\alpha(\psi^*_\alpha\psi).$$

Подобным же образом он действует на вектор ψ^* в сопряженном пространстве

$$\psi^*\cdot\psi_\alpha\psi^*_\alpha = (\psi^*\psi_\alpha)\,\psi^*_\alpha.$$

В обозначениях Дирака мы можем написать

$$\psi_\alpha \equiv |\alpha\rangle, \qquad \psi^*_\alpha \equiv \langle\alpha|,$$

и поэтому

$$(\psi^*_{\alpha'}\psi_{\alpha''}) = \langle\alpha'|\alpha''\rangle,$$

$$\psi_\alpha\psi^*_\alpha\cdot\psi \equiv |\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle, \qquad \psi^*\cdot\psi_\alpha\psi^*_\alpha \equiv \langle\psi|\alpha\rangle\langle\alpha|.$$

Этот способ записи уравнений для операторов и векторов очень удобен, если к нему привыкнуть.