Величина $\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ во всех последующих расчетах и вообще во всех статистических методах играет решающую роль; ее называют *суммой состояний*:

$$Q = \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \text{ и } \alpha = \frac{1}{Q}. \qquad (5.22)$$

Итак, параметр α, входящий в качестве коэффициента в e-теорему Больцмана, есть не что иное, как величина, обратная сумме состояний, а параметр β, фигурирующий в показателе степени, есть величина, обратная модулю распределения kT.

Все термодинамические величины легко выражаются через сумму состояний. Подставим в (5.19) найденные выражения параметров α и β и прологарифмируем:

$$\ln\frac{N_i}{N} = -\ln Q - \frac{\varepsilon_i}{kT}.$$

Это соотношение, справедливое только для тех чисел распределения, которые соответствуют термодинамически равновесному состоянию, введем в (5.13'):

$$S = R\sum\frac{N_i}{N}\left(\ln Q + \frac{\varepsilon_i}{kT}\right).$$

Поскольку $\Sigma N_i = N$, то первый член формулы для энтропии оказывается равным $R\ln Q$. Что касается второго члена, то в нем сумма произведений энергии уровня ε_i на число частиц N_i, имеющих эту энергию, есть, очевидно, не что иное, как суммарная внутренняя энергия U. Окончательно получаем формулу для статистического вычисления энтропии (одного моля вещества)

$$S = R\ln Q + \frac{U}{T}. \qquad (5.23)$$

Изложенный способ рассуждения тем хорош, что он в равной мере применим как в классической, так и в квантовой статистике. Различие между классической и квантовой теориями сказывается в данном случае только в условиях, определяющих энергетические уровни: могут ли эти уровни быть сколь угодно близки друг к другу или же они подчинены квантованию.

Из формулы для энтропии непосредственно вытекает формула для свободной энергии

$$F = -RT\ln Q. \qquad (5.24)$$

5.10. Обобщение основных формул на случай вырождения

Изложенные соображения и формулу (5.22), определяющую сумму состояний, необходимо дополнить в одном отношении, а именно: мы все время предполагали, что макросостояние задано распределением частиц по энергетическим ячейкам и что подсчет микросостояний сводится к учету возможных перестановок частиц между энергетическими уровнями. Но в более общем случае может оказаться необходимым учесть, что микросостояния могут различаться не энергетически, а по каким-либо иным признакам. Этот случай носит название вырождения уровней.

Если пребыванию частицы на энергетическом уровне ε_i соответствует не одно, а, скажем, g_i микросостояний, различаемых по некоторому признаку, не связанному с изменением энергии, то говорят, что данный энергетический уровень вырожден и обладает статистическим весом g_i.

Мы должны теперь ввести это обобщение в e-теорему Больцмана, что, как показал Планк, можно сделать методом предельного перехода. Действительно, наши рассуждения были построены вне зависимости от того, насколько отличаются энергетические уровни друг от друга по величине. Поэтому мы можем на время себе представить, что энергетические уровни группируются вокруг некоторых значений. Так, например, можно представить, что g_i энергетических уровней имеет значение энергии, очень близкое к ε_i. Это еще не есть вырождение; вырождение имеет место при переходе к пределу, когда энергетические уровни частиц совпадают, а перестановки между этими совпавшими уровнями требуется учитывать как отдельные микросостояния. Если мы не перешли к пределу, то выведенные нами формулы принципиально справедливы. Но в этом случае в сумме состояний g_i члены будут чрезвычайно близки друг к другу по величине. Мы можем их объединить и выразить следующим образом:

$$g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

В связи с этим сумма состояний перепишется так:

$$Q = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \tag{5.25}$$

Соответственно этому и закон равновесного распределения, т. е. e-теорема Больцмана, преобразуется таким образом:

$$N_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \tag{5.26}$$

Наконец, для энергии получаем

$$U = \sum \varepsilon_i N_i = \frac{N}{Q} \sum \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \tag{5.27}$$

В таком начертании все ранее выведенные формулы имеют универсальную общность, т. е. справедливы и в классической статистике и в квантовой как для систем вырожденных, так и для систем невырожденных.

5.11. Сумма состояний по энергетическим уровням системы

Следует отметить еще одно обстоятельство. Не всегда бывает удобно рассматривать, как мы делали до сих пор, энергетические уровни отдельных частиц. Это в особенности может оказаться неудобным тогда, когда частицы физически не тождественны. Тогда может представиться более целесообразным рассматривать *энергетические уровни системы в целом*.

Как перейти от одного способа рассмотрения к другому? Я не буду здесь останавливаться на подробном обосновании (оно изложено, например, в книге Планка «Теория тепла») и укажу только результат. Если вместо уровней частиц рассматривать уровни системы, то все выведенные выше формулы сохраняют силу, но в них вместо суммы состояний Q нужно ввести сумму состояний Q^*, которая определяется следующим образом:

$$Q^* = \sum G_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \tag{5.28}$$

Здесь E_i—энергетический уровень системы в целом, а G_i—его статистический вес.