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.

Очевидно, что в частном случае, когда система состоит из N одинаковых частиц, то сумма состояний Q^* связана с суммой состояний Q простым соотношением

$$Q^* = Q^N. \tag{5.29}$$

Пользуясь этим соотношением, легко преобразовать все выведенные нами формулы. Например, для свободной энергии получим выражение

$$F = -kT \ln Q^*. \tag{5.30}$$

Мы видим, что различие этих двух способов рассмотрения, в частности, сказывается в том, что коэффициентом при логарифме является или универсальная газовая постоянная R, когда мы рассматриваем энергетические уровни отдельных частиц, или же больцмановская постоянная k, если мы рассматриваем энергетический уровень для системы в целом. В одних случаях более приемлем первый путь, в других — второй; и тот и другой имеют известную область приложения.

В заключение следует обратить внимание на аналогию между e-теоремой Больцмана и каноническим распределением Гиббса.

Сумма состояний Q по энергетическим уровням частиц, как мы видели, является в комбинаторной статистике основным аргументом, через который выражаются термодинамические величины. В методе Гиббса аналогичную роль играет сумма состояний Q^* по энергетическим уровням системы в целом.

В комбинаторной системе равновесное распределение частиц по энергетическим уровням определяется, как было показано, e-теоремой Больцмана (5.26). В методе Гиббса аналогом этого закона является соотношение, отличающееся от написанного только тем, что в нем вместо Q стоит Q^* и вместо энергии отдельной частицы ε_i — энергия системы E_i:

$$N_i = \frac{N}{Q^*} G_i e^{-\frac{E_i}{kT}}.$$

Здесь N — число одновременно рассматриваемых тождественных систем (общее число систем в каноническом ансамбле), а N_i — число тех систем в этом ансамбле, которые имеют энергию E_i. Как уже сказано в предыдущем разделе данной главы, канонический ансамбль представляет собой как бы единовременное отображение истории развития системы. Из только что отмеченной аналогии с e-теоремой Больцмана следует, что это такой ансамбль, в котором системы распределены по энергетическим уровням точно так же, как в любой из этих систем при термодинамически равновесном ее состоянии распределены по уровням энергии отдельные частицы системы.

Что это уравнение действительно определяет каноническое множество в точном соответствии с определением Гиббса, в этом нетрудно убедиться, если учесть, что свободная энергия F связана с суммой состояния Q^* по (5.30) соотношением

$$Q^* = e^{-\frac{F}{kT}}.$$

Подставляя это выражение для Q^* в упомянутое уравнение, получаем гиббсовское определение канонического множества

$$\rho = \frac{N_i}{N} = G_i \exp\left(\frac{F - F_i}{kT}\right).$$