

BOLTZMANNOVA STATISTIKA A NORMÁLNI ZÁKON ČETNOSTI

ZDENĚK HORÁK

Katedra fyziky Fakulty strojního inženýrství ČVUT v Praze

K PADEŠÁTINÁM AKADEMIE DIONÝZA ILKOVIČE

Úvod

Metody statistické fyziky klasické i kvantové jsou určeny ke studiu statistických zákonů platných pro velké množství částic: molekul, atomů, elektronů a fotonů. Není ani známo, že by tyto metody byly aplikovány na jiné statistické soubory než na fyzikální částice.

Účelem tohoto článku je ukázat, jak lze principy klasické fyzikální statistiky Boltzmannovy použít i pro obecný statistický soubor, tedy na př. pro soubor měřících chyb. Důslednou aplikací těchto principů dojdeme skutečně k závěru, že normální zákon četností Laplace—Gaussův definuje nejpravděpodobnější rozložení četností, a to za jediného předpokladu: že střední kvadratická odchylka je pro všechny náhodně vybrané dílčí soubory stejná.

1. Boltzmannova statistika

Než přistoupím k vlastnímu úkolu této práce, totiž k odvození normálního zákona, připomenu stručně hlavní zásady a vztahy klasické statistiky Boltzmannovy. Viz na př. spisy uvedené pod čísly [1], [2] v seznamu literatury na konci článku.

Termodynamická pravděpodobnost makrostavu soustavy velkého počtu N částic je dána známým vzorcem

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (1)$$

kde N_i značí počet částic v i -té fázové buňce (komůrce). Přitom je ovšem

$$\sum_i N_i = N, \quad (2)$$

$$\sum_i N_i u_i = U, \quad (3)$$

značí-li u_i energii částice v i -té buňce a U celkovou energii soustavy. Je-li tato soustava izolována, jsou výrazy (2) a (3) neproměnné a jejich variace nulové:

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0, \quad (4)$$

$$\delta U = \sum_i u_i \delta N_i = 0, \quad (5)$$

neboť $\delta u_i = 0$. Rovnovážný stav s maximální hodnotou W je tedy určen podmínkou

$$\delta W = 0, \quad (6)$$

kterou užítím přibližného vzorce

$$\lg N! \approx N \lg N - N \quad (7)$$

můžeme upravit na tvar

$$\sum_i \lg N_i \delta N_i = 0. \quad (8)$$

Tato rovnice má být splněna pro všechny variace, které vyhovují vedlejším podmínkám (4) a (5). Metodou neurčitých multiplikátorů, které označíme β a γ , plyne pak pro počty N_i částic v jednotlivých fázových buňkách

$$N_i = e^{-\beta - \gamma u_i} = A e^{-\gamma u_i}, \quad (9)$$

$$\text{kde } A = e^{-\beta} = \frac{N}{\sum_i e^{-\gamma u_i}} = \frac{N}{S} \Delta\Phi, \quad S = \sum_i e^{-\gamma u_i} \Delta\Phi. \quad (10) \quad (11)$$

Výraz S se nazývá souhrnná stavů a $\Delta\Phi$ je objem každé buňky ve fázovém prostoru. Multiplikátor γ se určí z rovnice

$$A \sum_i u_i e^{-\gamma u_i} = U, \quad (12)$$

která plyne z podmínky (3). Konečně hustota částic v i -té buňce je

$$\frac{N_i}{\Delta\Phi} = \frac{1}{S} N e^{-\gamma u_i}. \quad (13)$$

Limitním přechodem k spojitému rozložení dostaneme relativní četnost jako spojitou funkci polohy ve fázovém prostoru:

$$f = \lim \frac{N_i}{N \Delta\Phi} = \frac{1}{S} e^{-\gamma u}, \quad (14)$$

při čemž souhrnná stavů je dán integrálem

$$S = \int_{\Phi} e^{-\gamma u} d\Phi \quad (15)$$

vzatým přes celý fázový prostor.

Z termodynamických úvah plyne dále

$$\gamma = \frac{1}{kT} \quad (16)$$

a pro dokonalý plyn vychází pro souhrnná stavů výraz

$$S = V(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}, \quad (17)$$

kde k , T a V jsou Boltzmannova konstanta, absolutní teplota a objem plynu. Rovnice (14) vyjadřuje pak Maxwelllovo rozložení rychlostí.

2. Matematická a fyzikální statistika

Úkol fyzikálních statistik, a to klasické statistiky Boltzmannovy i statistik kvantových (Bose—Einsteinovy i Fermi—Diracovy) se liší od úkolu matematické statistiky. Fyzikální statistiky — jak jsme ukázali v čl. 1 pro Boltzmannovu statistiku — hledají rozložení částic ve fázovém prostoru pro termodynamickou soustavu v rovnovážném stavu, kterému přísluší maximální entropie a tedy také největší termodynamická pravděpodobnost. Z toho plyne, že rozložení četností odvozené metodou fyzikálních statistik není jediné teoreticky přípustné rozložení, nýbrž jen nejpravděpodobnější rozložení, které se v přírodě vyskytuje nejčastěji. To znamená, že i v limitním případě nekonečně velkého počtu částic mohou se vyskytnout také jiná rozložení méně pravděpodobná než rozložení nejpravděpodobnější.

V matematické statistice se však vychází z jistých předpokladů, které teoreticky vedou k rozložení četností, v němž pravděpodobnosti konvergují s rostoucím počtem členů souboru k určitým jednoznačným hodnotám. Skutečná rozložení pozorovaná v náhodně vybraných souborech s konečným počtem členů mohou se pak odlišovat od limitního rozložení jen statistickými odchylkami podle počtu pravděpodobností.

Z toho je zřejmo, že vytyčení úkolů matematické a fyzikální statistiky i metody jejich řešení jsou různé, a vzniká otázka, je-li možno aplikovat

základy fyzikální statistiky ve statistice matematické. Při zkoumání této otázky se omezím na nejjednodušší případ, t. j. na klasickou fyzikální statistiku Boltzmannovu a na matematickou statistiku jednorozměrného souboru, v němž četnost je funkcí jediné proměnné. Tak se úvahy Boltzmannovy statistiky podstatně zjednoduší, neboť místo šestirozměrných buněk fázového prostoru budeme mít jen jednorozměrné „buněk“, které se obvykle nazývají třídní intervaly.

Podle zásad fyzikální statistiky budeme hledat nejpravděpodobnější rozložení četností v jednotlivých intervalech, při čemž ještě můžeme klást další podmínky, na př. ve tvaru rovnic, které vyjadřují stálost některých veličin. Tak v Boltzmannově statistice je třeba přihlížet ke dvěma vedlejším podmínkám. První z nich (4) vyjadřuje stálost počtu částic (molekul) ve zvolené termodynamické soustavě. Tato podmínice odpovídá v matematické statistice předpoklad, že srovnáváme jen soubory stejné počtové (o stejném počtu členů). Ve fyzikální statistice se však hledá rovnovážný stav izolované soustavy molekul, z čehož vyplývá druhá vedlejší podmínka (5), vyjadřující stálost celkové energie soustavy.

I tato druhá podmínka má obdobu v matematické statistice. Abychom ji našli, uvažme, že izolovaná soustava molekul v rovnovážném stavu má důležitou vlastnost, že molekuly samy i jejich energie jsou stejnoměrně rozloženy v prostoru. Můžeme říci, že soustava je homogenní, neboť má vesměs stejné molekuly, které ve všech nepřilhl malých částech prostoru jsou rozloženy se stejnou hustotou a se stejnou střední energií. Ptejme se nyní, jak bude obecně charakterisován homogenní soubor v matematické statistice. Takový soubor musí zřejmě mít stejné vlastnosti ve všech svých částech, a tedy i ve všech náhodně vybraných souborech, pokud jsou dosti početné. Tyto vlastnosti se dají vyjádřit stejnými veličinami, jejichž střední hodnoty musí být pro všechny náhodně vybrané soubory stejné.

Podmínky vyjadřující stejnorodost souboru mají tedy v podstatě stejný tvar jako podmínky vyjadřující stálost střední hustoty a střední energie termodynamické soustavy.

Celkem lze říci, že je možno založit matematickou statistiku homogenních souborů na zásadách obdobných zásadám klasické fyzikální statistiky Boltzmannovy. Spokojíme-li se při tom úlohou najít nejpravděpodobnější rozložení četností daného kvantitativního znaku, a vime-li, čím je charakterisována homogennost souboru, můžeme se obejít bez dalších hypotéz a matematických modelů.

3. Nejpravděpodobnější rozložení v homogenním souboru

Hledejme nejpravděpodobnější rozložení četností kvantitativního znaku x v souboru, který pokládáme za stejnorodý, jestliže pro všechny výběry stej-

ného dosti velkého rozsahu N má jistá funkce $w(x)$ stejnou střední hodnotu

$$\bar{w} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N w(x_k) = \frac{U}{N}. \quad (18)$$

Rozložení četností v závislosti na x budeme posuzovat podle počtu N_i prvků připadajících z celého souboru rozsahu N na jednotlivé fázové „buněk“, které se v našem případě redukuji na intervaly šířky Δx_i , které volíme stejně velké pro všechna $i = 1, 2, 3, \dots$

Místo podmínky pro maximum pravděpodobnosti rozložení můžeme však podobně jako ve fyzikální statistice hledat podmínky pro maximum „termodynamické pravděpodobnosti“ (1), která je jí úměrná. Výraz (1) má mít hodnotu největší z hodnot příslušných všem homogenním souborům, které mají stejný rozsah N a stejnou střední hodnotu w funkce $w(x)$. Hledáme tedy podmínky pro maximum výrazu W s vedlejšími podmínkami

$$N = \text{konst}, \quad \bar{w} = \text{konst}, \quad (19)$$

při čemž platí (2) a podle (18)

$$U = N\bar{w} = \sum_i N_i w_i, \quad (20)$$

kde w_i značí hodnotu funkce $w(x)$ v i -tém intervalu.

Podle (19)

$$\partial N = \sum_i \partial N_i = 0, \quad \partial U = \sum_i w_i \partial N_i = 0 \quad (4') \quad (5')$$

a ovšem

$$\partial W = 0. \quad (6')$$

Tyto rovnice jsou formálně totožné s rovnicemi (4), (5), (6) Boltzmannovy statistiky a plynou z nich stejným postupem rovnice (8) až (13), v nichž ovšem je třeba nahradit objem fázové buňky $\Delta\Phi$ šířkou intervalu Δx . Limitním přechodem k spojitému rozložení dostáváme konečnou funkci rozložení

$$f(x) = \frac{1}{S} e^{-\gamma w(x)}, \quad (14')$$

kde

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma w(x)} dx. \quad (15')$$

To je obecné řešení předloženého problému. Nejpravděpodobnější rozložení má tvar exponenciální funkce, v níž $w(x)$ značí jistou funkci kvantitativního znaku, která charakterisuje stejnorodost souboru. Konstanty γ a S můžeme ovšem určit teprve tehdy, známe-li funkci $w(x)$, kterou bychom mohli nazvat *charakteristickou stejnorodostí*.

4. Normální rozložení jako nejpravděpodobnější

Nejpravděpodobnější rozložení bude různé pro různé charakteristiky stejnorodosti. Jakou funkcí je tato charakteristika vyjádřena, záleží na vlastnostech souboru. Její volba musí být ovšem ověřena statistickým šetřením. Při tom lze předpokládat, že jisté skupiny souborů budou mít aspoň zhruba stejné statistické vlastnosti, a že tedy bude možno navrhnout jisté obecněji přijatelné charakteristiky stejnorodosti, vystihující poměry v širších oborech statistických jevů.

Jednou z nejobvyklejších charakteristik statistických souborů je rozptyl (kvadratický)

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (x_k - a)^2, \quad (21)$$

kde a je modus souboru. Všeobecně se má za to, že rozptyl je u homogeních souborů stejný pro všechny dosti rozsáhlé náhodné výběry. *Pokládáme-li tedy rozptyl za charakteristiku stejnorodosti, můžeme definovat stejnoroý soubor jako soubor se stálým rozptylem.* Pak bude podle (18)

$$\bar{u} = \sigma^2, \quad U = N\sigma^2 = \sum_{k=1}^N (x_k - a)^2, \quad u(x) = (x - a)^2. \quad (22)$$

Označíme-li pro jednoduchost $\varepsilon = x - a$, bude

$$u(\varepsilon) = \varepsilon^2, \quad U = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k^2, \quad \bar{u} = \frac{U}{N} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \varepsilon_k^2 = \sigma^2 \quad (23)$$

a pak snadno určíme S i γ v rovnicích (14') a (15'). Především je

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma \varepsilon^2} d\varepsilon = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}, \quad (24)$$

a tedy

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{S} e^{-\gamma \varepsilon^2} = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} e^{-\gamma \varepsilon^2}. \quad (25)$$

Z rovnice (13) plyne vzhledem k (23)

$$\frac{1}{N} \sum_i N_i u_i = \frac{1}{S} \sum_i e^{-\gamma u_i} \Delta x_i, \quad u_i = \bar{u}$$

a limitním přechodem dostaneme vztah

$$\frac{1}{S} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma \varepsilon^2} \varepsilon^2 d\varepsilon = \sigma^2,$$

z něhož vypočteme γ .

Integrál vlevo má hodnotu

$$-\frac{1}{2\gamma^{\frac{3}{2}}} \left\{ [t e^{-t^2}]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} \cdot dt \right\} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\gamma^{\frac{3}{2}}},$$

takže

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2\gamma^{\frac{3}{2}}} = \sigma^2$$

a podle (24)

$$\gamma = \frac{1}{2\sigma^2}.$$

Převrácená hodnota multiplikátoru γ je tedy rovna dvojnásobku střední hodnoty charakteristiky stejnorodosti. Je to úplně obdoba fyzikálního významu vztahu (16), neboť kT je dvojnásobná střední hodnota energie molekul, připadající na jeden stupeň volnosti.

Dosažením do (25) dostaneme konečné nejpravděpodobnější rozložení

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}}.$$

Tím docházíme k tomuto výsledku:

V homogeních souborech se stálým rozptylem je nejpravděpodobnější normální Laplace-Gaussovo rozložení.

Normální rozložení není tedy ani v homogeních souborech jediné teoreticky možné rozdělení, ale je to rozložení, s kterým se nejčastěji setkáváme. Závěr, který jsme učinili, je v plném soulase se statistickým průzkumem rozložení chyb v homogeních řadách měření, t. j. v řadách složených z měření provedených za stejných fyzikálních podmínek: stejnou metodou, stejnými přístroji a týmž pozorovatelem. O tom svědčí statistické vyšetření 14 řad měření, o němž jsem referoval v práci [3]. Z tab. III (str. 363 této práce) je zřejmo, že rozložení v 9 z těchto 14 řad můžeme pokládat dosti přibližně za normální, kdežto první dvě řady (č. 1 a 2) mají zmatečně kladný exces a poslední tři řady (č. 12, 13, 14) mají exces záporný. Statisticky zjištěná rozložení chyb v těchto 14 řadách jsou tedy zhruba symetricky seskupena kolem nejpravděpodobnějšího rozložení normálního.

LITERATURA

1. Horák Z., Úvod do molekulové a atomové fyziky, SNTL 1956. 2. Joos G., Lehrbuch der theoretischen Physik, 8. vyd., Leipzig 1954. 3. Horák Z., Zobecnění normálního zákona chyb, Čs. Čas. Fys. 3, 1953, 348—365.

Došlo 9. 10. 1956.