

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Martin Macháček

K definici entropie ve statistické mechanice

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 28 (1983), No. 2, 93--104

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/138073>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1983

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

K definici entropie ve statistické mechanice

Martin Macháček, Ondřejov

1. Úvod

Statistická entropie je pojítkem mezi dvěma úplně odlišnými pojmy v odlišných oborech: mezi entropií v termodynamice (Clausius, 1865) a v matematice (Shannon, 1949, Kolmogorov, 1956). Zatímco v termodynamice je slovo entropie jednoznačné, ve statistické fyzice i v matematice označuje již současně několik pojmů. Jak se zdá, je to právě tato mnohoznačnost, která činí z entropie snad nejméně srozumitelný pojem celé klasické fyziky. Přispívá k tomu ovšem i malá názornost termodynamické entropie v porovnání např. s pojmy teplota či energie a v neposlední řadě i autoři učebnic statistické mechaniky; bude-li mít čtenář čas, ať se pokusí srovnat spolu definice entropie v pracích [1–5] a nalézt v nich společné body.

Pokusím se zde oddělit od sebe některé významy tohoto slova a nalézt vztahy mezi nimi; půjde přitom vesměs o přehled známých (i když někdy málo známých) skutečností. Bezpochyby nejobecnějším významem slova entropie je číselné vyjádření množství informace, a hledáme-li jednotici hledisko, budeme nuceni v příští kapitole stručně zavést několik pojmů z matematické teorie informace. V kapitole třetí pak různé fyzikální významy entropie budeme interpretovat právě jako některá „množství informace“.

2. Entropie v matematice

2.1 Množství informace a entropie rozkladu

Máme před sebou experiment s N možnými stejně pravděpodobnými výsledky. Množství informace obsažené ve sdělení výsledku experimentu bude patrně jistou rostoucí funkcí $I(N)$; provedeme-li vzápětí další nezávislý experiment s M stejně pravděpodobnými výsledky, lze to celé chápat jako jeden experiment složený s MN výsledky, ale ovšem čas a energie potřebné ke sdělení toho, jak takový experiment dopadl, budou součtem časů a energií potřebných ke sdělení výsledků dílčích, tedy $I(MN) = I(M) + I(N)$. Volíme proto $I(N) = \log N = -\log p$, kde $p = 1/N$ je pravděpodobnost kteréhokoliv z výsledků experimentu. Základ logaritmu určuje jednotku. Je-li roven 2, nazýváme tuto jednotku bit; v matematice obvykle používáme základu e a ve statistické fyzice základu $\exp(1 \text{ J deg}^{-1}/k)$, kde k je Boltzmannova konstanta, takže je potom $I(N) = k \ln N$. Povšimněme si, s jak velkým množstvím informace pracujeme ve statistické fyzice: N musí být rovno zhruba $\exp(10^{16}) \approx 10^{10^{16}}$, aby $I_1 = 1 \text{ J deg}^{-1}$ (ve statistické mechanice má množství informace tento rozměr; stane se bezrozměrným, budeme-li měřit teplotu

v jednotkách energie). Pro obecný experiment, v němž výsledek i nastane s pravděpodobností p_i , definujeme množství informace zobecněním hořejšího vztahu,

$$(1) \quad I = -\sum_i p_i \log p_i$$

(klademe $0 \log 0 = 0$). Podobnosti o teorii informace najde čtenář např. v [6].

Hořejší úvahy lze abstraktněji formulovat takto. Mějme prostor M s měrou P takovou, že $P(M) = 1$. Buď dále ξ rozklad M na konečný nebo spočetný počet disjunktních množin $\{A_1, A_2, \dots\}$. Takový prostor je matematickým modelem experimentu z předcházejícího odstavce: umístí-li bohyně náhody Tyché [7] do M bod ω tak, aby do A_i padl právě s pravděpodobností $p_i = P(A_i)$, bude to pro nás výzva ke zjištění „ve které z množin $A \in \xi$ bod ω leží?“ Entropií rozkladu ξ nazveme potom výraz

$$(2) \quad H(\xi) = -\sum_i P(A_i) \log P(A_i).$$

Rozdělíme-li každé A_i na dvě stejně velké podmnožiny, bude entropie takto zjemnělého rozkladu větší o $\log 2$, i má smysl definovat entropii nespočetného rozkladu jako nekonečnou. Má-li prostor M spojitou míru, je jeho rozklad ε na jednotlivé body takovým nespočetným rozkladem, a tedy $H(\varepsilon) = \infty$. Má-li naopak soustředěnu míru P v diskrétních bodech, bude ε nejvýše spočetný. Entropie rozkladu ε prostoru M na jeho jednotlivé body se také někdy nazývá entropií tohoto prostoru.

2.2 Fázový prostor

Na tomto místě vstupuje do hry fyzika. Nechť fyzikální systém, o jehož entropii chceme mluvit, má fázový prostor Ω . Fázový prostor je množinou všech stavů systému (v dalším textu pro zdůraznění budeme někdy užívat i termínu *mikrostav*), a je třeba, abychom trochu přesněji popsali, co tím rozumíme. Kromě toho bude nutno zavést na prostoru Ω míru.

V kvantovém systému rozumíme stavem vždy to, co se plně nazývá *čistý stav*; ten je charakterizován zadáním hodnot všech členů úplného komutativního souboru pozorovatelných veličin. Na tomto prostoru zavedeme míru μ tak, že každému stavu přiřadíme stejnou váhu, např. 1 (tato míra samozřejmě není pravděpodobnostní, normovanou měrou). Důležité je, že každá omezená podmnožina fázového prostoru má — je-li celý systém prostorově omezen — konečný počet stavů a že proto entropie rozkladu této podmnožiny na jednotlivé body je také konečná. Tak např. množina stavů harmonického oscilátoru s energií menší než nějaké E (a vždy můžeme udat nějakou apriorní horní hranici energie) obsahuje pouze $E/\hbar\omega$ prvků.

V klasické mechanice naopak i nejjednodušší systémy budou mít nespočetný fázový prostor se spojitou měrou, kterou bude ovšem obvyklá Lebesgueova míra. Entropie rozkladu na body bude tedy pro kteroukoliv množinu s nenulovou měrou nekonečná. Abychom zadali absolutně přesně hodnoty souřadnic a impulsů takového systému, musíme skutečně zadat nekonečně přesná čísla, tedy nekonečně dlouhé řetězce cifer; finanční, energetické i časové náklady s tím spojené jsou rovněž nekonečné. Je pravděpodobné,

že s tímto druhem omezení bychom se setkali nejdříve, ale i jinak bychom se dříve nebo později dostali k omezením kladeným kvantovými relacemi neurčitosti. Abychom tedy formalismem nezaváděli zbytečně nekonečna tam, kde k nim v praxi nemůže dojít, dohodneme se, že za rozklad ϵ fázového prostoru na jednotlivé stavy v klasickém případě budeme považovat ne jeho rozklad na jednotlivé body, ale rozklad na buňky o velikosti tak malé, že jsou pod hranicí naší skutečné rozlišovací schopnosti. Obvykle se volí jejich velikost podle relací neurčitosti, takže pro $6N$ -rozměrný fázový prostor bude objem jedné buňky $(2\pi\hbar)^N$, a počet „mikrostavů“ v podmnožině A fázového prostoru bude tedy

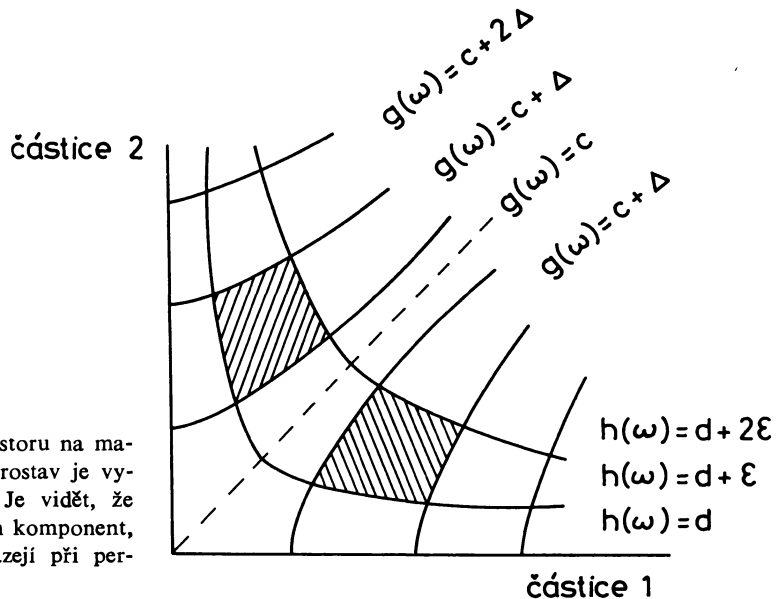
$$(3) \quad \mu(A) = (2\pi\hbar)^{-N} \int_A d^N p d^N q .$$

Pokud hodláme zůstat na půdě klasické mechaniky, je zde výskyt Planckovy konstanty náhodný. Uvidíme, že při definici statistické entropie má volba objemu elementární buňky pouze význam volby počátku stupnice.

2.3 Makroskopické proměnné a makrostavy

Jak známo, rozumíme *makroskopickou veličinou* reálnou funkci na fázovém prostoru. Zřejmě má smysl ztotožnit spolu ty makroskopické veličiny, které se od sebe liší jen kalibrační měřicího přístroje nebo volbou jednotek. Tyto transformace ponechávají beze změny rozklad fázového prostoru na množiny, na nichž je makroskopická veličina konstantní, a důležitější než samy funkce bude tedy tento rozklad.

V praxi lze každou makroskopickou veličinu měřit jen s určitou omezenou přesností. Z obr. 1 vidíme, že rozklad ξ_g prostoru Ω odpovídající určité makroskopické veličině g



Obr. 1. Rozklad prostoru na makrostavy; jeden makrostav je vyznačen šrafováním. Je vidět, že sestává z $N!$ stejných komponent, které v sebe přecházejí při permutacích částic.

bude tedy rozkladem na konečný nebo spočetný systém množin kladné míry. Volba této nepřesnosti není jednoznačná. Změníme-li však tuto nepřesnost r -krát, změni se r -krát také míra každé z množin rozkladu ξ_r , a za chvíli uvidíme, že na definici entropie má tato nepřesnost vliv pouze skrze nepodstatnou aditivní konstantu.

Mikrostav jsme popsali určitým úplným souborem veličin. Je přirozené *makrostav* definovat jako množinu všech bodů fázového prostoru, na nichž mají určité makroskopické veličiny určité hodnoty (obr. 1). Makrostav je tedy podmnožinou fázového prostoru a mikrostav je speciálním případem makrostavu (jednobodová množina). Zadání souboru makroskopických veličin tedy určuje rozklad ξ fázového prostoru na makrostavy.

3. Entropie ve statistické mechanice

3.1 Boltzmannova entropie

Na Boltzmannově náhrobku ve Vídni lze číst

$$(4) \quad S = k \log W.$$

Rovnici (4) v této formě napsal až Planck [8]; Boltzmann však jako první poukázal na úměrnost mezi entropií makrostavu a logaritmem jeho pravděpodobnosti. Použijeme nyní aparátu vybudovaného v předchozí kapitole k tomu, abychom formuli (4) vysvětlili a interpretovali.

Mějme tedy zadaný soubor makroskopických veličin, a tím podle odst. 2.3 i rozklad ξ fázového prostoru na makrostavy. Každý tento makrostav obsahuje určitý počet mikrostavů, v případě klasického systému ovšem elementárních buněk. Ve vztahu (4) potom je $S \equiv S(A)$ entropie daného makrostavu $A \in \xi$, $W = \mu(A)$ je počet mikrostavů, které se v tomto makrostavu nacházejí. Pišme tedy (4) ve tvaru

$$(5) \quad S(A) = k \ln \mu(A).$$

Dříve než odvodíme alternativní tvary této definice, uvedeme dvě poznámky. Především $\mu(A)$ závisí, jak jsme viděli, na nepřesnosti, s níž měříme makroskopické veličiny, a v klasickém případě i na velikosti elementární buňky (objemové jednotky ve fázovém prostoru). Je zřejmé, že změníme-li kterýkoliv z těchto dvou parametrů r -krát, změníme tím entropii o $k \ln r$. Provádíme-li tyto změny v celém fázovém prostoru stejně, změni se sice počátek odčítání entropie, ale rozdíly entropie mezi jednotlivými makrostavy zůstávají beze změny.

Za druhé, skládá-li se systém z N identických částic, pak ve fázovém prostoru přiřadíme každé částici jistých 6 souřadnicových os. Žádnou permutací těchto přiřazení nedojde ovšem k pozorovatelné změně. Proto makroskopické veličiny musí být symetrické vůči každé takové permutaci částic a každý makrostav bude mít ve fázovém prostoru určitou oblast $N!$ -krát opakovanou (obr. 1). I toto $N!$ -násobné zvětšení míry makrostavu se projevuje jako aditivní konstanta; nemuseli bychom mu věnovat pozornost, kdyby zůstávalo stejné. Jestliže však dva systémy, jeden z M a druhý z N identických (a v obou stejných) částic začneme považovat za jeden, změni se násobnost oblastí makrostavu

z $M!N!$ na $(M + N)!$, počátek odčítání entropie se skokem změní, a entropie by tak nebyla aditivní veličinou – těžko by mohla korespondovat s termodynamickou entropií, která aditivní je. Abychom tento *Gibbsův paradox* odstranili, odečteme příslušnou aditivní konstantu $k \ln N!$ již v definici. Jednodušeji lze též říci, že za W bereme objem jen jedné z $N!$ kopií daného makrostavu.

Vraťme se ke vztahu (5). Jazykem kapitoly 2 můžeme nyní říci: Entropie makrostavu je množství informace, které je nám třeba dodat, jestliže již víme, ve kterém *makrostavu* se systém (náš „bod ω “) nachází, a chceme-li vědět, ve kterém je *mikrostavu*. Je tedy

$$S(A) = H(\varepsilon_A)$$

neboli *statistická entropie makrostavu A je matematickou entropií rozkladu tohoto makrostavu na jednotlivé mikrostavy* (porovnejme to s definicí na konci odst. 2.1). Provedeme-li v definici $H(\varepsilon_A)$ tentýž krok jako při odvození vztahu (1), dostáváme ještě jiný zápis této entropie,

$$(6) \quad S(A) = -k \sum_{\omega \in A} p_\omega \ln p_\omega,$$

kde $p_\omega = 1/\mu(A)$ je pravděpodobnost každého z mikrostavů ω ležících uvnitř makrostavu A . Jednou z nejčastějších příčin nedorozumění při definici entropie je skutečnost, že jak $W = \mu(A)$, tak $p_\omega = 1/\mu(A)$ se v učebnicích většinou nazývá „pravděpodobností“. Je třeba si uvědomit přesný význam tohoto slova: první znamená *relativní pravděpodobnost výskytu makrostavu A vůči jiným makrostavům* při a priori stejné pravděpodobnosti obsazení všech mikrostavů v celém fázovém prostoru (nebo aspoň v jeho velké omezené podmnožině), zatímco druhé znamená *podmíněnou pravděpodobnost výskytu mikrostavu $\omega \in A$, jestliže již víme, že se systém nachází v makrostavu A .*

Entropii definovanou v tomto odstavci budeme nadále nazývat *Boltzmannovou entropií* a označovat S_B .

3.2 Gibbsova entropie

Víme-li, že se systém nachází v makrostavu A , ale nevíme-li o něm již nic bližšího, lze naši informovanost popsat touto hustotou q ve fázovém prostoru:

$$(7) \quad q(\omega) = \text{const} = p_\omega = 1/\mu(A) \quad \text{při } \omega \in A, \\ = 0 \quad \text{jinak.}$$

Boltzmannovu entropii pak podle (6) můžeme zapsat jako

$$(8) \quad S_B(A) = -k \int_{\Omega} q(\omega) \ln q(\omega) d\mu \equiv S_G[q].$$

Vztahem (8) s obecnou fázovou hustotou q potom definujeme veličinu, kterou budeme nazývat *Gibbsovou entropií*. Z hlediska teorie informace je (podle (2)) $S_G[q]$ množství informace, kterého je nám třeba ke zjištění mikrostavu, v němž se systém nachází, jestliže již známe pravděpodobnostní rozložení, s nímž se vyskytuje ve fázovém prostoru.

ru – fázovou hustotu ϱ . Povšimněme si, že jak S_B , tak S_G charakterizují množství informace, které *nemáme* k tomu, abychom určili detailní stav systému, a je tedy oprávněné mluvit poněkud volně o tom, že „entropie je mírou naší neznalosti“. Jsme-li již u populárních významů entropie, vezměme ještě jeden, který praví, že „entropie je mírou nepořádku“. Jestliže fázový prostor skříně na šaty rozdělíme na dva makrostavy, „pořádek“ a „nepořádek“, je zcela přirozené, že druhý z nich bude realizován v mnohem větším počtu mikrostavů než první, a jeho entropie S_B bude tedy vyšší.

Napsal jsem „obecná fázová hustota“, a musím to trochu upřesnit. I v obecném případě po fázové hustotě požadujeme aby byla konstantní na každém makrostavu (matematicky, aby byla měřitelná vzhledem k algebře makrostavů). Jednotlivé mikrostavu uvnitř makrostavu jsou experimentálně nerozlišitelné, a proto jim musíme a priori přiznávat stejnou pravděpodobnost. Hustota ϱ udává tedy jen rozdělení souboru do makrostavů, a můžeme psát

$$p_A = \int_A \varrho \, d\mu = \varrho(\omega) \mu(A), \quad \omega \in A,$$

takže $\varrho(\omega) = p_A/\mu(A)$, kde p_A je pravděpodobnost, že systém bude ležet v makrostavu A . Gibbsova entropie tohoto souboru bude pak

$$\begin{aligned} (9) \quad S_G[\varrho] &= -k \sum_A \sum_{\omega \in A} \varrho(\omega) \ln \varrho(\omega) = -k \sum_A p_A \sum_{\omega \in A} \frac{1}{\mu(A)} \ln \frac{p_A}{\mu(A)} = \\ &= k \sum_A p_A \ln \mu(A) - k \sum_A p_A \ln p_A = \sum_A p_A S_B(A) + H(\xi_p), \end{aligned}$$

kde první sumace je přes všechny makrostavy, druhá přes všechny mikrostavu v daném makrostavu (připomeňme, že těch je právě $\mu(A)$); ξ_p je rozklad celého fázového prostoru na makrostavy, přičemž každému z těchto makrostavů přiřadíme jako míru jeho p_A (ne tedy již $\mu(A)$, p_A je normovaná, pravděpodobnostní míra, kdežto $\mu(A)$ není). Vzorec (9) interpretujeme takto: Informace o tom, v jakém mikrostavu se nachází systém náhodně vybraný ze souboru popsaného hustotou se skládá z toho, v jakém makrostavu se systém nachází (množství této informace je $H(\xi_p)$), a dále z informace o tom, v jakém mikrostavu je systém; víme-li již, že je v makrostavu A (každá tato informace je $S_B(A)$, pak vezmeme jejich střední hodnotu). Je vidět, že je vždy $S_G[\varrho] \geq \int \varrho(\omega) S_B(\omega) \, d\mu$. V praxi však bývá rozdíl mezi S_G a střední hodnotou S_B zanedbatelný. Upřesníme ještě definici S_G pro klasický případ: obdobně jako u S_B zvolíme za objemovou jednotku $(2\pi\hbar)^N$, a abychom se vyhnuli Gibbsovu paradoxu, integrujeme vždy přes jednu $N!$ -tinu fázového prostoru (nebo spíše každý integrál přes celý prostor vydělíme $N!$). Pak je normovací faktor u ϱ , a tedy aditivní konstanta u S_G , jednoznačně určen vztahem

$$\frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int \varrho(\omega) \, d\mu = 1.$$

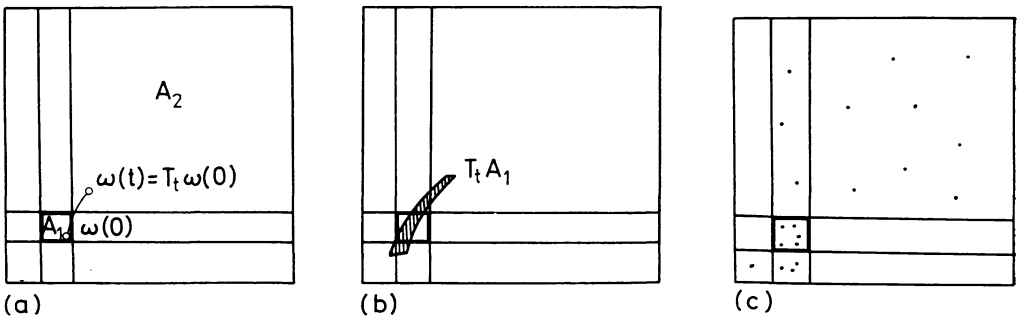
Nyní se tedy dostáváme k vlastnostem Gibbsovy entropie. Za to, že je pojmem obecnějším než S_B , musí platit několika vlastnostmi, které u entropie pokládáme za ne-

příjemné. Především není nutně nezáporná. Bude-li q hodně ostrá funkce s nosičem menším, než je objem elementární buňky, bude díky normalizaci $q > 1$ na tomto nosiči, a tedy $S_G[q] < 0$. Odpovídá to tomu, že již v samotném q je více informace, než kolik požadujeme (chceme určit mikrostav jen s přesností na elementární buňku), a tedy informační rozdíl je záporný. K takové situaci však jistě nedojde, jestliže jsme zvolili (a to jsme učinili) velikost elementární buňky $(2\pi\hbar)^N$ podle kvantových relací neurčitosti.

Druhý nedostatek je závažnější. Ponecháme-li systém vyvíjet se v čase podle pohybových rovnic, bude jeho reprezentativní bod ω ve fázovém prostoru Ω probíhat určitou trajektorií $\omega(t) = T_t\omega(0)$. Nebudou-li mu v tom bránit nějaké zákony zachování, stráví v makrostavu s větším objemem, a tedy s větší Boltzmannovou entropií, více času než v makrostavu s entropií nižší. Rozhodně nemáme důvodu očekávat, že by S_B mělo zůstat neměnné v čase, a předpokládáme spíše, že bude růst. Ne tak S_G . Podle Liouvilleovy věty transformace T_t zachovává míru μ , takže substitucí $T_{-t}\omega \rightarrow \omega$ dostáváme (píšeme pro jednoduchost $r(\omega, t) = -kq(\omega, t) \ln q(\omega, t)$)

$$S_G[q(t)] = \int_{\Omega} r(\omega, t) d\mu(\omega) = \int_{\Omega} r(T_{-t}\omega, 0) d\mu(\omega) = \int_{\Omega} r(\omega, 0) d\mu(\omega) = S_G[q(0)].$$

Původ tohoto jevu můžeme nalézt, vezmeme-li za q na chvíli skokovou funkci (7) (viz obr. 2). Potom $S_B(\omega(0)) = S_G[q(0)]$ je, jak již bylo řečeno, množství informace o mikrostavu v čase 0, víme-li již, že makrostavem v čase 0 je A . Dále $S_B(\omega(t))$ je množství informace o mikrostavu v čase t , víme-li, že systém je v čase t v určitém makrostavu, do kterého se dostal (který makrostav to bude, to bez znalosti $\omega(0)$ nelze obecně určit), zatímco $S_G[q(t)]$ je množství informace o mikrostavu v čase t , víme-li, že systém byl



Obr. 2.

(a) Silně je ohraničen makrostav A_1 , v něm je bod $\omega(0)$ a jeho trajektorie až do času t . Zřejmě $S_B(\omega(0)) = k \ln \mu(A_1)$, $S_B(\omega(t)) = k \ln \mu(A_2)$. Protože $\omega(t)$ s největší pravděpodobností padne do velkého makrostavu A_2 , jeho S_B pravděpodobně vzroste.

(b) Množina bodů, které v čase 0 tvořily makrostav A_1 , tvoří v čase t tuto množinu $T_t A_1$. Objem $\mu(T_t A_1)$ se podle Liouvilleovy věty s časem nemění; množství informace obsažené v zadání této množiny je tedy stejné ve všech časech, a Gibbsova entropie proto zůstává konstantní.

(c) V každém makrostavu rozptýlíme rovnoměrně ty body množiny $T_t A_1$, které do něj padly; tím ztratíme určitou informaci. Gibbsova entropie sestavená z takto ustředněné hustoty je vždy větší než entropie původní.

v čase 0 v makrostavu A . Fyzikálně je přijatelný pouze první způsob, neboť při něm je entropie funkcí makrostavu v daném okamžiku, bez odvolávky na minulé stavy systému. Že je ve druhém případě něco v nepořádku je vidět i z toho, že obecně $q(t)$ není funkcí měřitelnou vůči algebře makrostavů, tedy není na každém makrostavu konstantní., Tím však máme dānu i cestu k řešení problému: uděláme z q takovou měřitelnou funkci, vystředujeme ji přes každý makrostav,

$$q(\omega, t) \rightarrow q_{cg}(\omega, t) = \frac{1}{\mu(A)} \int_A q(\omega', t) d\mu(\omega') \quad \text{při } \omega \in A.$$

Ani tím se ovšem časový vývoj S_B a S_G nestane stejným. Zatímco S_B není v budoucnosti jednoznačně určeno počátečním makrostavem, a v řídkých případech může i poklesnout, S_G se tímto ustředněním určí jednoznačně, vzroste nebo alespoň neklesne, a opět bude větší než nebo rovno střední hodnotě $S_B(T, \omega)$ vzaté přes všechna $\omega \in A$.

Hustota q_{cg} a entropie $S_G[q_{cg}]$ se nazývají *hrubozrná hustota* (coarse-grained density), resp. entropie. Co pomohlo při speciálním případě skokové hustoty, pomůže i při obecném q . Obvyklým nedostatkem výkladu v tomto místě je skutečnost, že se nespécifikuje, přes které množiny („hrubá zrna“) se provádí středování. Z hořejší analýzy vyplynulo, že je třeba, aby tyto množiny byly rovny makrostavům; na rozdíl od úvah např. o nepřesnosti měření makroskopických veličin, v tomto případě na velikosti zrn opravdu záleží. To již nahlédneme, když si uvědomíme, proč entropie při hrubém zrnění roste: středováním se ztrácí informace o mikrostavu systému a čím větší zrna, tím větší ztrāta informace, tím větší i přírůstek entropie. Obdobně záleží i na tom, jak často středujeme. Tato otázka je složitější a souvisí s tím, do jaké míry lze obecné náhodné procesy aproximovat markovskými. Nebudu na tomto místě zabíhat do podrobností a uvedu jen to, že se rozhodně nedopustíme chyby, bude-li interval mezi jednotlivými ustředněními co nejděší, zatímco v opačném případě bychom se chyby dopustit mohli. Kritériem zde bude srovnání s relaxační dobou souboru, tedy s časem, po jehož uplynutí z fázové hustoty souboru nemůžeme již rekonstruovat jeho fázovou hustotu počáteční.

Jestliže S_B je funkcí stavu (mikrostavu nebo makrostavu), S_G je funkcionālem fázové hustoty. Existuje jistā vzājemnā korespondence mezi makrostavem a fázovou hustotou, neboť ke každému makrostavu existuje vždý skokovā hustota (7). Naopak, jsou-li g_1, \dots, g_n makroskopické veličiny, lze vypočítat jejich střední hodnoty $\langle g_1 \rangle = \int q g_1 d\mu$ atd. a mluvit o makrostavu charakterizovaném souborem těchto hodnot,

$$A = \{ \omega \in \Omega \mid g_1(\omega) = \langle g_1 \rangle, \dots, g_n(\omega) = \langle g_n \rangle \}.$$

Napíšeme-li vřak

$$(10) \quad S_B(A) \approx S_G[q],$$

bude to mít dva nedostatky. Předně je výše uvedenā procedura závislā na kalibraci funkcí g , a je-li některā z g skokovou funkcí, můžeme dostat hodnotu $\langle g \rangle$, které g samo vřbec nenabývá. Za druhé, přibližnā rovnost (10) platí jen tehdy, mā-li q přibližně tvar skokové funkce (7). Přes tyto teoretické výhrady je pro realistické fázové hustoty, zejména pro kanonické rozdělení, (10) velmi dobře splněno; projdeme-li pozorně zavedení entropie v [4], uvidíme, že tam se obdobného vztahu užívā již při definici.

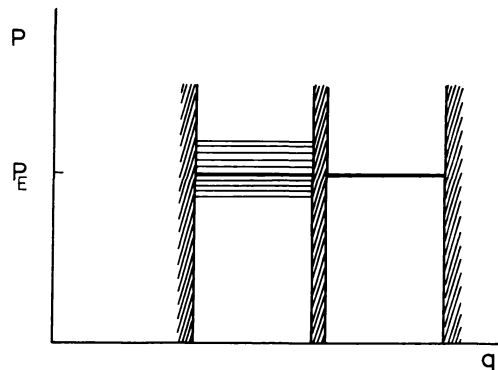
4. Korespondence s termodynamikou

4.1. Speciální entropie a směřování k rovnováze

Budeme se nyní zabývat korespondencí entropie ve statistické mechanice a v termodynamice. Je zřejmé, že jediným kandidátem na tuto korespondenci na straně statistické mechaniky je S_B , neboť jen ta je funkcí stavu. V definici S_B jsme však dosud ponechali otevřenou otázku který soubor makroskopických veličin použijeme. Entropie v termodynamice (TMD) je až na aditivní konstantu jednoznačně určená veličina, která nemůže záviset na tom, jaké veličiny jsme právě ochotni nebo schopni měřit. Prostudujme tuto otázku nejprve na jednoduchém případě.

V případě ideálního plynu v nádobě rozdělené na dvě poloviny máme pro jednoduchost dvě makroskopické proměnné: hustotu v jedné z částí nádoby a teplotu, o níž předpokládáme, že je v obou částech stejná. Celkové množství plynu je konstantní, takže hustota v druhé polovině nádoby je již závislou veličinou. Víme, že TMD entropie plynu je funkcí pouze objemu a teploty. Jak bude vypadat makrostav (jako podmnožina fázového prostoru) odpovídající tomu, že všechen plyn je uzavřen v levé polovině nádoby? Snadno nahlédneme, že je to jedna z $N + 1$ oddělených komponent energetické nadplochy $\{(p, q) \mid H(p, q) = E\}$ (obr. 3). Povšimněme si, jakou roli zde hraje objem. Není to makroskopická veličina v tom smyslu, jak jsme je definovali výše, totiž není to funkce definovaná na fázovém prostoru. Objem je vlastností hamiltoniánu (je vymezen působením vnějších sil na částice), a jeho vliv se projevuje právě tím, že rozkládá energetickou nadplochu na množství spolu nesouvisících komponent. Řekneme-li, že TMD entropie plynu v rovnováze závisí jen na jeho energii a objemu, je tomu třeba rozumět takto: objemem zadáváme komponentu, energií „list“ v této komponentě ležící (obr. 3). Tento list je makrostavem systému a jeho Boltzmannova entropie je právě statistickým vyjádřením entropie termodynamické. — Zatím jsem ovšem ukázal jen to, že toto tvrzení je přijatelné; úplný důkaz se v případě tohoto jednoduchého systému provede prostě vyčíslením S_B jako funkce argumentů E a V .

Obr. 3. Fázový prostor „plynu“ z jedné částice v nádobě rozdělené stěnou. Silná čára vyznačuje dvě oddělené komponenty energetické nadplochy, v levé části je znázorněno několik listů jiných energetických nadploch.



Je tedy při daném objemu rozklad na makrostavy pro výpočet speciální Boltzmannovy entropie určen jedinou makroskopickou veličinou, energií. Otevřeme-li nyní kohout mezi oběma polovinami nádoby, vytvoříme most mezi dvěma dosud nesouvisícími

komponentami energetické nadplochy. Až se tlaky v obou polovinách vyrovnají, dojde k situaci analogické té, kterou jsme právě popsali; proto nás bude zajímat stav v mezidobí. Jsme v pokušení říci, že celková energie plynu není v tom okamžiku jedinou makroskopickou veličinou, neboť makroskopický stav systému je popisován i tlakem v jedné části nádoby. Z hlediska entropie S_B je taková volba dokonce rozumná; čím jsou si oba tlaky blíže, tím větší bude fázový objem makrostavu (E, p_1) , a tím větší tedy jeho entropie S_B . Ale pozor: termodynamická entropie je ve striktním smyslu definována pouze pro systémy v termodynamické rovnováze, takže během rozpínání plynu o ní nemůžeme mluvit. (Obecněji je definována i pro systémy složené z několika makroskopických podsystémů, z nichž každý sám o sobě je v TMD rovnováze, jako součet jejich entropií; o tom pohovoříme v následujícím odstavci.)

Zdá se tedy, že přeče jen jedinou makroskopickou veličinou, kterou můžeme použít při definici S_B , abychom dostali protějšek TMD entropie, je energie. Abychom to nahlédli obecněji, formulujme nejprve vlastnosti, o nichž ze zkušenosti víme, že charakterizují reálné TMD systémy:

(a) Tyto systémy mají pouze 7 jednoznačných nezávislých integrálů pohybu, totiž energii, složky hybnosti \mathbf{P} a momentu hybnosti \mathbf{M} . Pohyb reprezentačního bodu systému po nadploše určené těmito integrály je přitom takový, že jeho trajektorie chaoticky a rovnoměrně probíhá celou tuto nadplochu.

Poznámky k tomuto bodu: Toto tvrzení je, jak známo, podstatou ergodické hypotézy. Ačkoliv matematicky byla tato vlastnost prokázána zatím jen u „plynu z kulečnickových koulí“ [10], zkušenost svědčí o tom, že ji lze přijmout jako pracovní předpoklad. Žádný jiný obecný jednoznačný a nezávislý integrál pohybu se dosud nenašel; kdyby se našel, zaujal by ovšem místo vedle energie v souboru makroskopických veličin pro definici entropie.

(b) Na této nadploše jakýkoliv rozklad určený skutečně měřitelnými makroskopickými veličinami je takový, že do něj patří jedna množina mnohem a mnohem větší než všechny ostatní. Makrostav odpovídající této množině nazveme *rovnovážným makrostavem*.

Poznámky: Určení „mnohem a mnohem“ je třeba brát ve smyslu čísel jako je oněch $10^{10^{16}}$ z odstavce 2.1; tato čísla nelze nazvat ani astronomickými. (Pro srovnání: průměr pozorovatelného vesmíru měřený v angströmech je jen asi 10^{90} .) Jako příklad vezmeme kilomol plynu s $2n = 10^{27}$ částicemi v nádobě rozdělené na poloviny stěnou s otvorem. Makroskopickou veličinou nechť je m takové, že v jedné části je $n - m$ a ve druhé $n + m$ částic. Relativní pravděpodobnost nalezení daného m je zřemě $\binom{2n}{n - m} \approx \exp(-m^2/n)$, takže již při extrémně vysoké přesnosti $\Delta m/n \approx 10^{-10}$ dostáváme objem makrostavu $|m| < 10^{-10} n$ asi 10^{10^7} krát větší, než je objem makrostavu sousedního.

Z vlastnosti (a) plyne, že po jisté době (kterou nazveme *relaxační čas* systému) nebudeme o mikrostavu systému vědět nic více než to, že se nachází někde na energetické nadploše, a jsme proto nuceni mu po celé této nadploše přiznat rovnoměrnou apriorní hustotu pravděpodobnosti. Z vlastnosti druhé pak plyne, že až na naprosto zanedbatelné výjimky bude při jakékoliv volbě makroskopických proměnných systém v rovnovážném

makrostavu a že objem tohoto makrostavu (resp. jeho entropie) bude prakticky stejný jako objem (resp. entropie) celé energetické nadplochy. Dospěli jsme tedy opravdu k závěru, že *termodynamické entropii lze přiřadit statistickou entropii S_B , při jejíž definici použijeme jako jedině makroskopické veličiny energie.*

4.2. Entropie nerovnovážných systémů

Zbývá probrat případ uvedený výše: systém je složen z několika navzájem slabě interagujících podsystémů, které jsou samy v TMD rovnováze. Podle toho, co bylo řečeno výše, bude TMD entropii každého z těchto podsystémů odpovídat entropie $S_B(E_i)$, kde E_i je energie i -tého podsystému. Protože spolu tyto podsystémy interagují jen velmi slabě, budou jejich stavy prakticky statisticky nezávislé, a makrostav celého systému bude kartézským součinem makrostavů jednotlivých podsystémů, tedy jakýmsi kvádrem ve fázovém prostoru. To je netriviální tvrzení. Kdyby spolu podsystémy interagovaly silně, byly by jejich mikrostavy statisticky závislé, a makrostav celého systému by mohl být např. koulí; kouli však nelze napsat jako kartézský součin jakýchkoliv množin ve fázovém prostoru. (K tomuto výsledku bychom se dostali např. tehdy, kdybychom za podsystémy považovali jednotlivé částice; makrostav celého systému z nich složeného je totiž právě takovou koulí.) Jak je vidět, obvyklý požadavek makroskopičnosti podsystémů lze vyjádřit přesněji a jednodušeji jako požadavek na statistickou nezávislost těchto podsystémů. Postačující podmínkou pro tuto nezávislost v případě reálných systémů je slabá vzájemná interakce, a postačující podmínkou k takové slabosti je makroskopičnost: podsystémy spolu interagují prakticky vždy jen na svém povrchu a relativní velikost povrchu s rostoucím rozsahem podsystému klesá.

Fázový objem takového kartézského součinu je roven součinu objemů jeho činitelů, takže jeho logaritmus, Boltzmannova entropie makrostavu systému, je rovna součtu entropií makrostavů podsystémů. Rovněž termodynamická entropie takového složeného systému je rovna součtu TMD entropií podsystémů*). Lze proto říci, že souborem makroskopických proměnných které používáme k definici S_B v tomto obecnějším případě, je právě *soubor energií jednotlivých podsystémů.*

5. Závěrem citát z R. Emdena

„Jako student jsem si s prospěchem přečetl knížečku F. Walda nazvanou *Vládkyně světa a její stín*. Tím byla míněna energie a entropie. Jak jsem si rozšiřoval znalosti, začalo se mi zdát, že si ty dvě vyměnily místa. V obrovské továrně přírodních procesů hraje princip entropie roli ředitele, neboť určuje způsoby a metody práce, zatímco princip energie pouze účtuje, vyvažuje aktiva a pasíva.“ [10]

*) Zatímco však statistická nezávislost postačovala k tomu, aby S_B systému byla rovna součtu S_B podsystémů, je k existenci TMD entropie podsystémů již nutno, aby byly makroskopické.

Literatura

- [1] REIF F.: *Berkeley physics course, Vol. 5 — Statistical physics*. New York, McGraw Hill, 1967.
- [2] NOZDREV V. F., SENKEVIČ A. A.: *Kurs statističeskoj fiziki*. Moskva, Vysšaja škola, 1965.
- [3] WEHRL A.: *General properties of entropy*. Rev. Mod. Phys. 50 (1978), 221.
- [4] LANDAU L. D., LIŠIČ JE. M.: *Kurs teoretičeskoj fiziki 5 — Statističeskaja fizika*. Moskva, Nauka, 1964.
- [5] THEWELIS J.: *Concise dictionary of physics*. Oxford, Pergamon, 1973.
- [6] BRILLOUIN L.: *Science and information theory*. New York, Academic Press, 1956.
- [7] BILLINGSLEY P.: *Ergodic theory and information*. New York, Wiley, 1965.
- [8] SOMMERFELD A.: *Thermodynamics and statistical physics*. New York, Academic Press, 1956.
- [9] SINAJ JA. G.: *Dinamičeskije sistemy s uprugimi otaženijami*. Uspechi mat. nauk 25/2 (1970), 141.
- [10] EMDEN R.: *Why do we have winter heating?* Nature 141 (1938), 908 (citováno podle [8]).

Synchrotronové záření

Jaromír Hrdý, Praha

1. Úvod

Synchrotronové záření je záření, které vzniká při pohybu relativistické nabitě částice po zakřivené dráze. Jeho název je odvozen od toho, že bylo prvně pozorováno na urychlovačích synchrotronového typu. Ačkoliv první pozorování synchrotronového záření se datuje do r. 1947 (na General Electric 70 MeV synchrotronu), sahají počátky teoretických prací až do roku 1898, kdy Liénard a později Schott ukázali, že elektron pohybující se po kruhové dráze může být zdrojem intenzivního elektromagnetického záření [1]. Ivaněnko a Pomerančuk v r. 1944 zjistili, že ztráty energie elektronů zářením mají podstatný vliv na činnost urychlovačů. Podrobnou teorii synchrotronového záření podal v r. 1946 Schwinger [2], která byla jím a dalšími autory později dále rozpracována. Po prvním pozorování synchrotronového záření v r. 1947 byly vlastnosti tohoto záření experimentálně studovány a byl prokázán souhlas s teorií. V šedesátých letech započala éra využívání synchrotronového záření k vědeckým účelům. Abychom pochopili, v čem spočívají vynikající vlastnosti tohoto záření, nastíníme v dalším alespoň kvalitativně jeho teorii. (Vzhledem k tomu, že ztráta energie částice vyzářením za jeden oběh je nepřímo úměrná čtvrté mocnině její hmoty, je záření těžších částic jako např. protonů zanedbatelně malé ve srovnání se zářením elektronů. V dalším již proto budeme hovořit jen o elektronech.)