2018.10.18
物性物理学C

エントロピーと非平衡状態

エントロピーとは？

孤立系では・・・
　状態数をWとすると

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln W$$

k_{B} はボルツマン定数

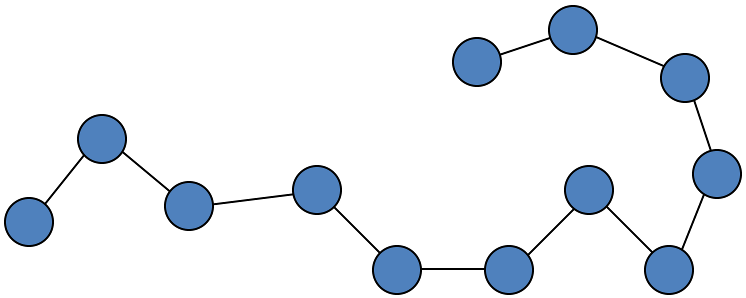
理想気体だとミクロカノニカル分布を用いて

$$W = \frac{V^{N}(2\pi mE)^{3N/2}}{h^{3N} N!\,\Gamma(3N/2+1)}$$

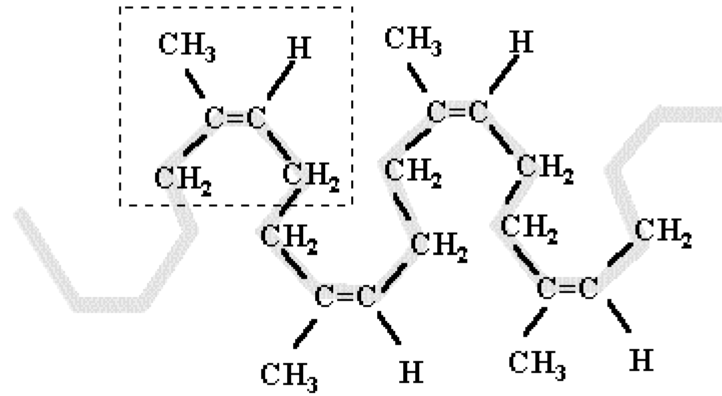
$$S = k_{\mathrm{B}} \ln W = k_{\mathrm{B}} N\left[\ln V + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mE}{h^{2}}\right) - \ln N + 1 - \frac{3}{2}\ln\frac{3}{2}N + \frac{3}{2}\right]$$

$$= k_{\mathrm{B}} N\left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{4\pi m}{3h^{2}}\frac{E}{N}\right) + \frac{5}{2}\right]$$

高分子のエントロピー



"ばね-ビーズモデル"



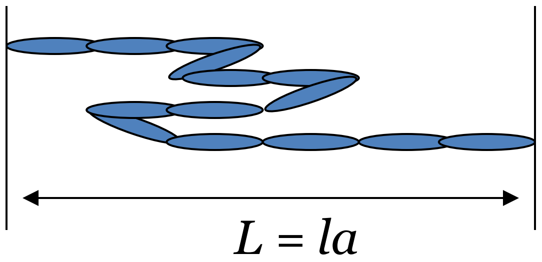
ゴム分子の構造例
ポリイソプレン(天然ゴム)

Wikipediaより

ゴムの弾性はエントロピーの力による

ゴム弾性

- 1次元的な鎖を考える
- 要素の長さをa、要素の個数をNとする
- 簡単のため、$L = la$ と規格化しておく



右向きの素子の数をn_r、左向きの素子の数をn_lとする。

$N = n_l + n_r$　　$l = n_l - n_r$　より　$n_l = (N - l)/2$

$$W(l) = {}_N C_{(N-l)/2} = \frac{N!}{[(N-l)/2]!\,[(N+l)/2]!}$$

エントロピーは

$$S(l) = k_\mathrm{B} \ln W(l) = k_\mathrm{B}\left[N \ln N - \frac{N-l}{2} \ln \frac{N-l}{2} - \frac{N+l}{2} \ln \frac{N+l}{2} \right]$$

$$= k_\mathrm{B} N \left[\ln 2 - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{l}{N}\right) \ln\left(1 - \frac{l}{N}\right) - \frac{1}{2}\left(1 + \frac{l}{N}\right) \ln\left(1 + \frac{l}{N}\right) \right]$$

Helmholtzの自由エネルギーは

$$F(T,l) = U(l) - TS(l)$$
$$= U(l) - k_{\mathrm{B}}TN\left[\ln 2 - \frac{1}{2}\left(1-\frac{l}{N}\right)\ln\left(1-\frac{l}{N}\right) - \frac{1}{2}\left(1+\frac{l}{N}\right)\ln\left(1+\frac{l}{N}\right)\right]$$

しかし、今回の仮定では、それぞれの素子間に相互作用はないので、Uはlによらない。力Xは

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = \frac{1}{a}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right) = -\frac{k_{\mathrm{B}}TN}{a}\left[\frac{1}{2N}\ln\left(1-\frac{l}{N}\right) - \frac{1}{2N}\ln\left(1+\frac{l}{N}\right)\right]$$
$$= \frac{k_{\mathrm{B}}T}{2a}\ln\frac{1+l/N}{1-l/N}$$

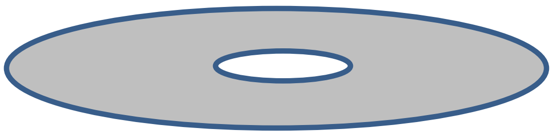
平衡状態（$L = 0$）のまわりでの微小変位を考えると$l << N$とできて、

$$X = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{2a}\ln\frac{1+l/N}{1-l/N} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{2a}\left(\frac{2l}{N} + O\left(\left(\frac{l}{N}\right)^2\right)\right) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{a^2N}L + O\left(\left(\frac{L}{Na}\right)^2\right)$$

ばね定数は $\dfrac{k_{\mathrm{B}}T}{a^2N}$ となり、温度に比例する。　ゴム弾性の特徴

「大学演習　熱学・統計力学」久保亮五著　裳華房

情報のエントロピー



CD（Compact Disc）なら
700 MBの記憶容量

記憶容量とは？

現在の計算機（コンピュータ）の記録様式は

0か1の列の並び。

「一つの」0か1　：　1 ビット(bit)

0か1を8組　→　8ビット　＝　1バイト（byte）
（2^8通り＝256通りの表現）

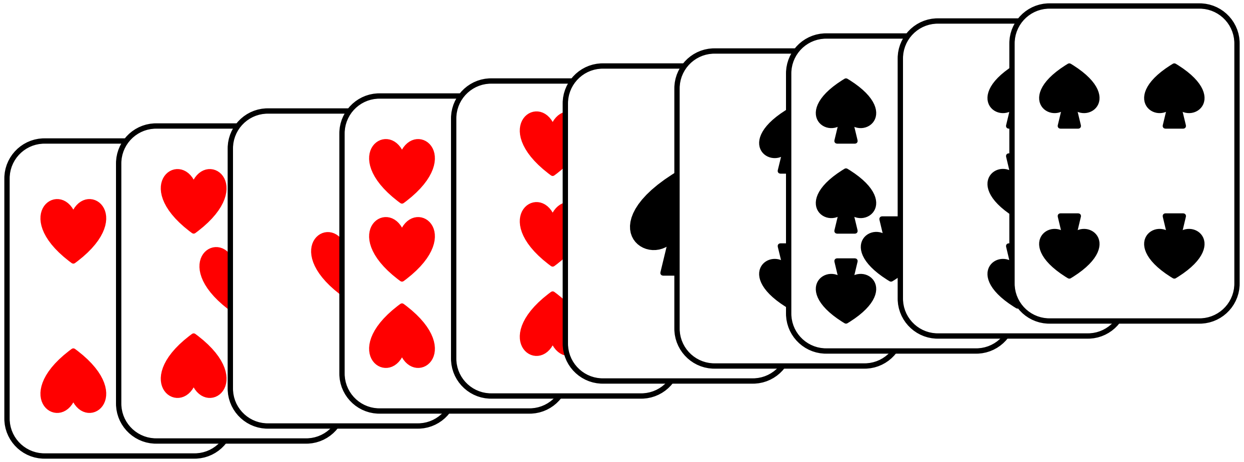
アルファベット1文字に対応

実は、情報もエントロピーをもつ

（シャノンエントロピー）

組み合わせと実現確率

トランプの並び方で考える



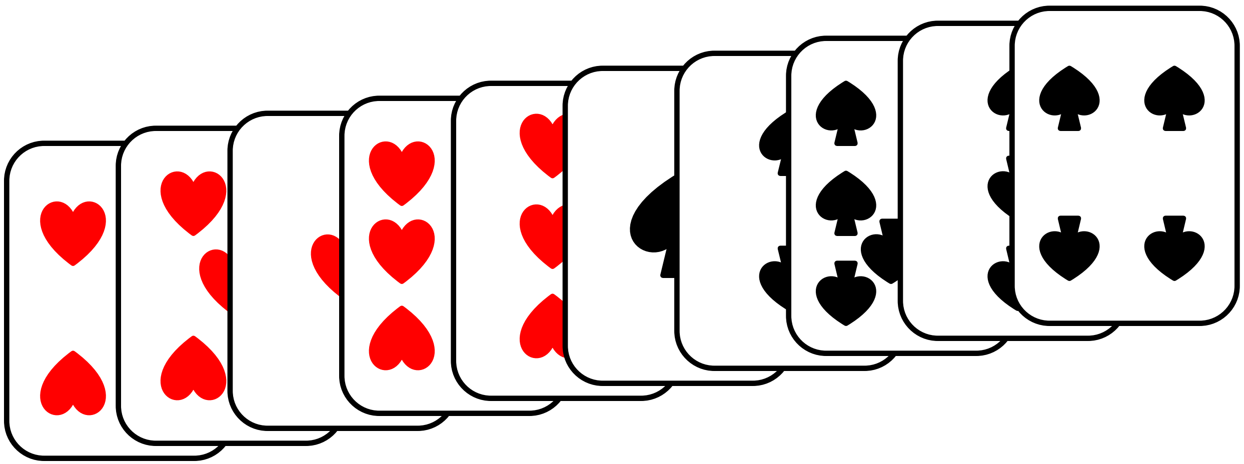
黒と赤が完全に分離している状態を初期状態とする

適当に混ぜ合わせると、たいてい黒と赤が混ざる

適当に混ざっているトランプを適当に混ぜても
黒と赤が分離しにくい。

組み合わせと実現確率

トランプを適当に並べたときに、黒のカードが前に、
赤のカードが後ろに完全に分離する確率は？



10枚（黒5枚、赤5枚）だと、

全体で、10! = 3628800通り、

前に黒、後ろに赤が来るのは $(5!)^2 = 14400$通り

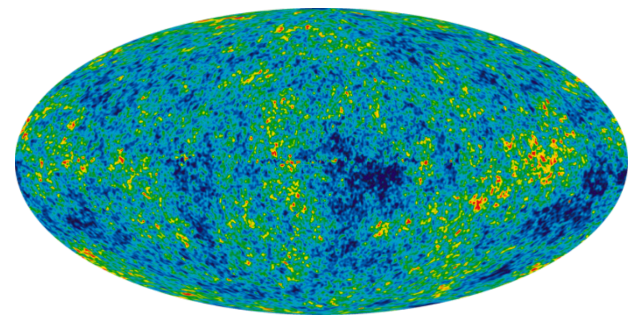
確率は 1/252

黒26枚が前で赤26枚が後ろになる場合の数（並べ方）は

$$\left(26!\right)^2 \sim 10^{53}$$

全体の場合の数（並べ方）は、 $52! \sim 10^{68}$

確率は $\dfrac{10^{53}}{10^{68}} \sim 10^{-15}$

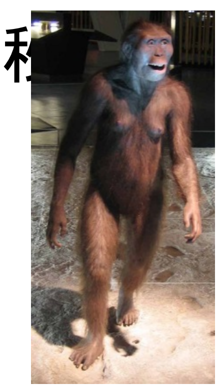


Wikipediaより

1秒間に1度並べ替えたとすると・・・
10^{15}秒に1度黒が前で赤が後ろになる

1年 ＝ 365日 ＝8760時間 ＝ 31536000秒 ～ 3×10^{7}秒

10^{15}秒 ～ 10^{8}年 ＝ 1億年



Wikipediaより

地球の年齢： 45億年、 宇宙の年齢： 138億年
人類の誕生： 数百万年前

熱力学とエントロピー

エントロピーは増大する
　＝　場合の数の多い状態に時間変化する

統計力学でのエントロピーの定義

$$S = k_{\mathrm{B}} \log W$$

k_{B} はボルツマン定数

W: 状態数（微視状態の数）

黒26枚が前で赤26枚が後ろになる場合の「エントロピー」

$$S = k_{\mathrm{B}} \log((26!)^2) \sim 122 k_{\mathrm{B}}$$

ランダムに混ざっている場合の「エントロピー」

$$S = k_{\mathrm{B}} \log(52!) \sim 156 k_{\mathrm{B}}$$

エントロピー増大則

断熱系ではエントロピーは減少することはない。
不可逆過程であればエントロピーは増大する。

孤立系（断熱系）では、
エントロピーと状態数は
比例する

$$S = k_{\mathrm{B}} \log W$$

ので、状態数が少ない状態から
状態数が多い状態へは
自然に移るが、逆は自然には
起こらないことを示している。

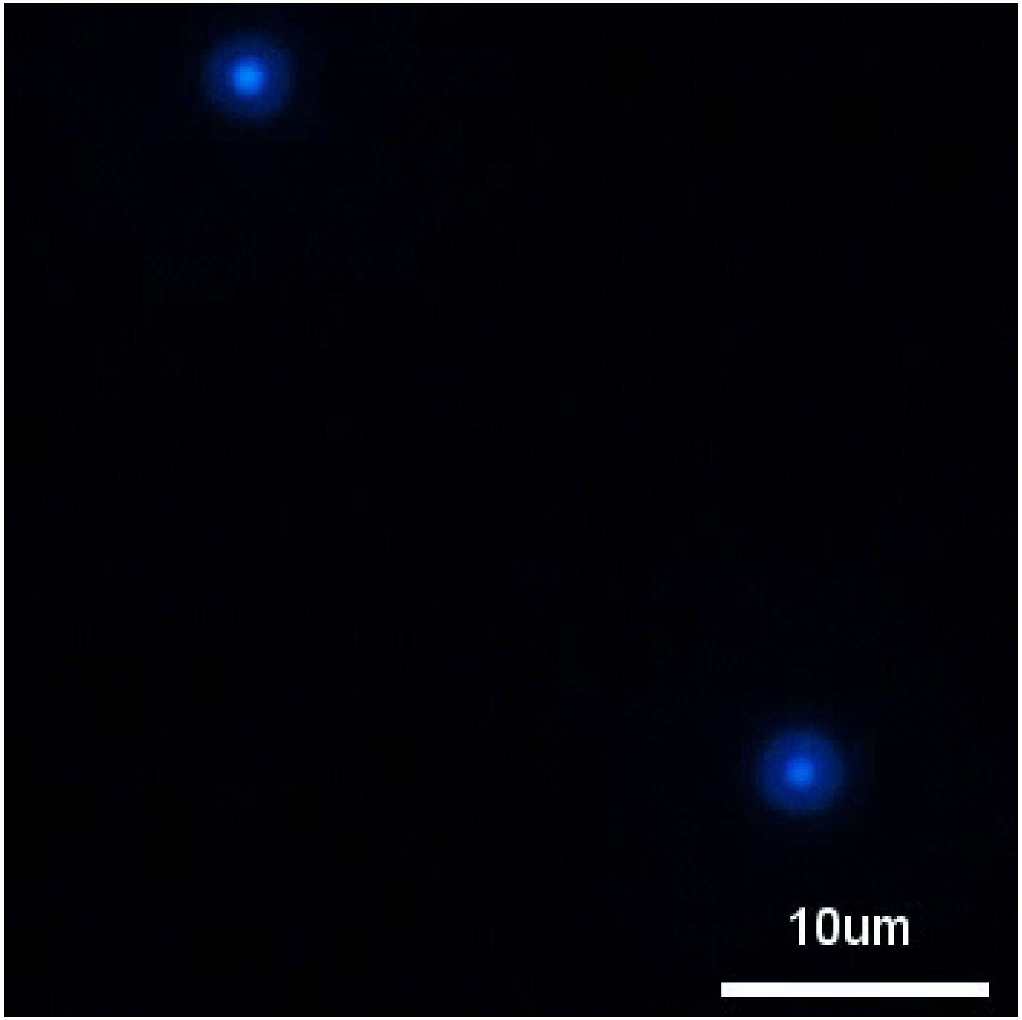
2018.10.18
物性物理学C

ランダムウォークと拡散方程式

北 畑　 裕 之

ブラウン運動

ナノ粒子



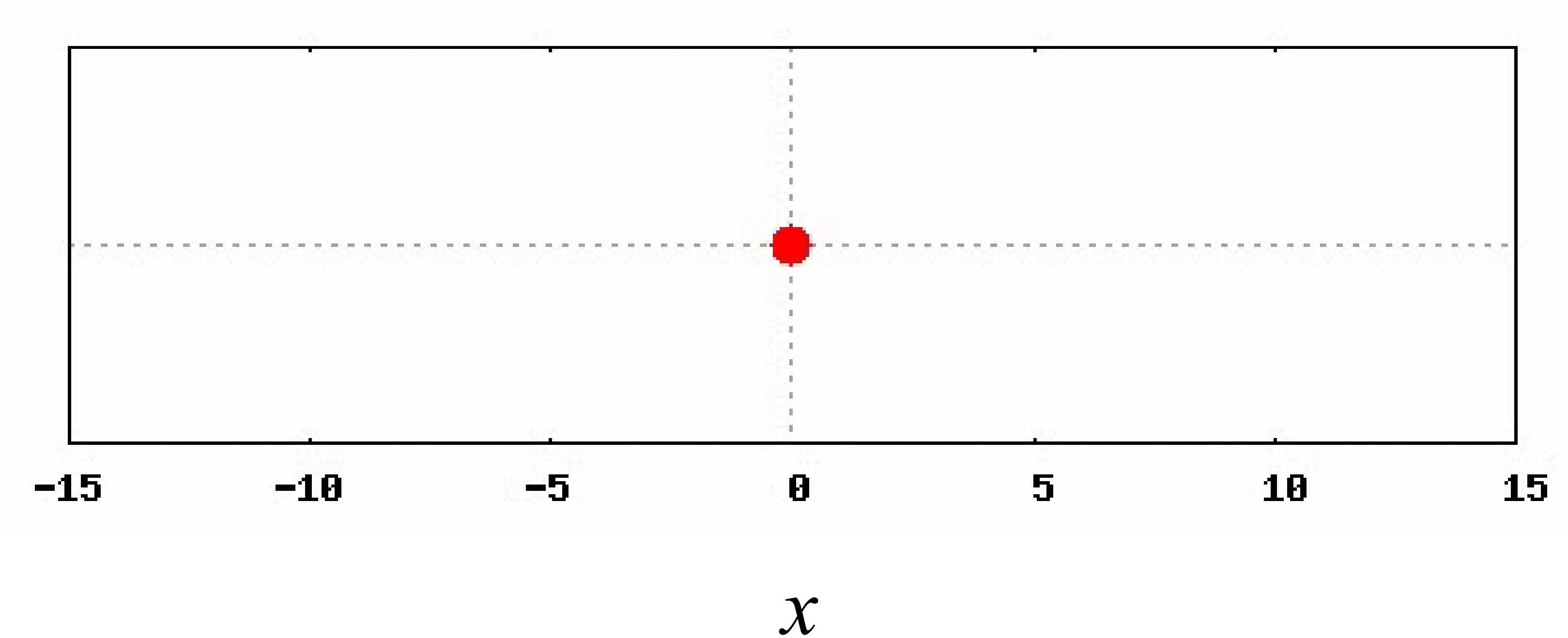
ランダムウォーク

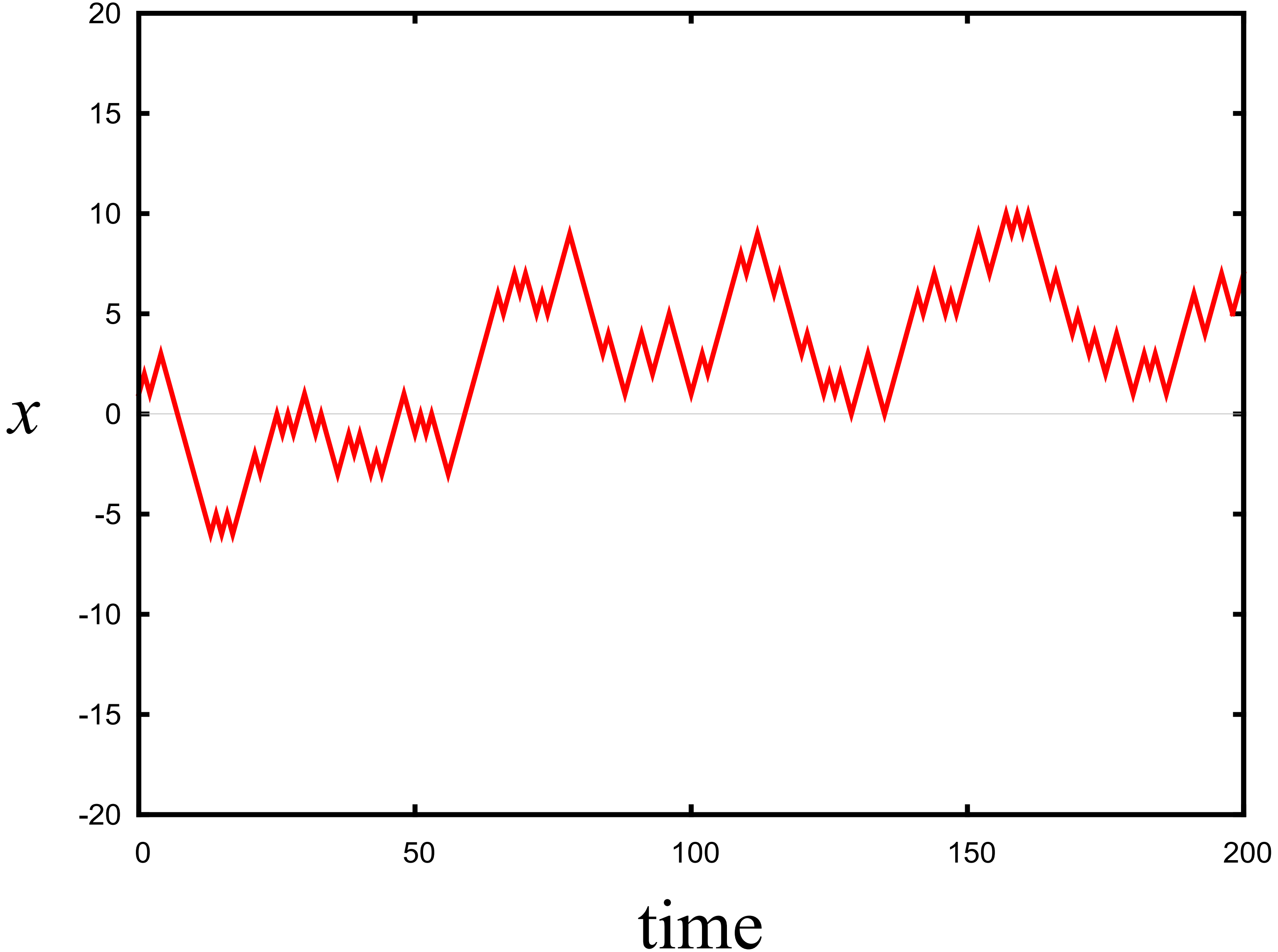
$$x_{i+1} = x_i + \xi_i$$

$$\xi_i = \begin{cases} 1 & (\mathrm{Prob.}\,1/2) \\ -1 & (\mathrm{Prob.}\,1/2) \end{cases}$$

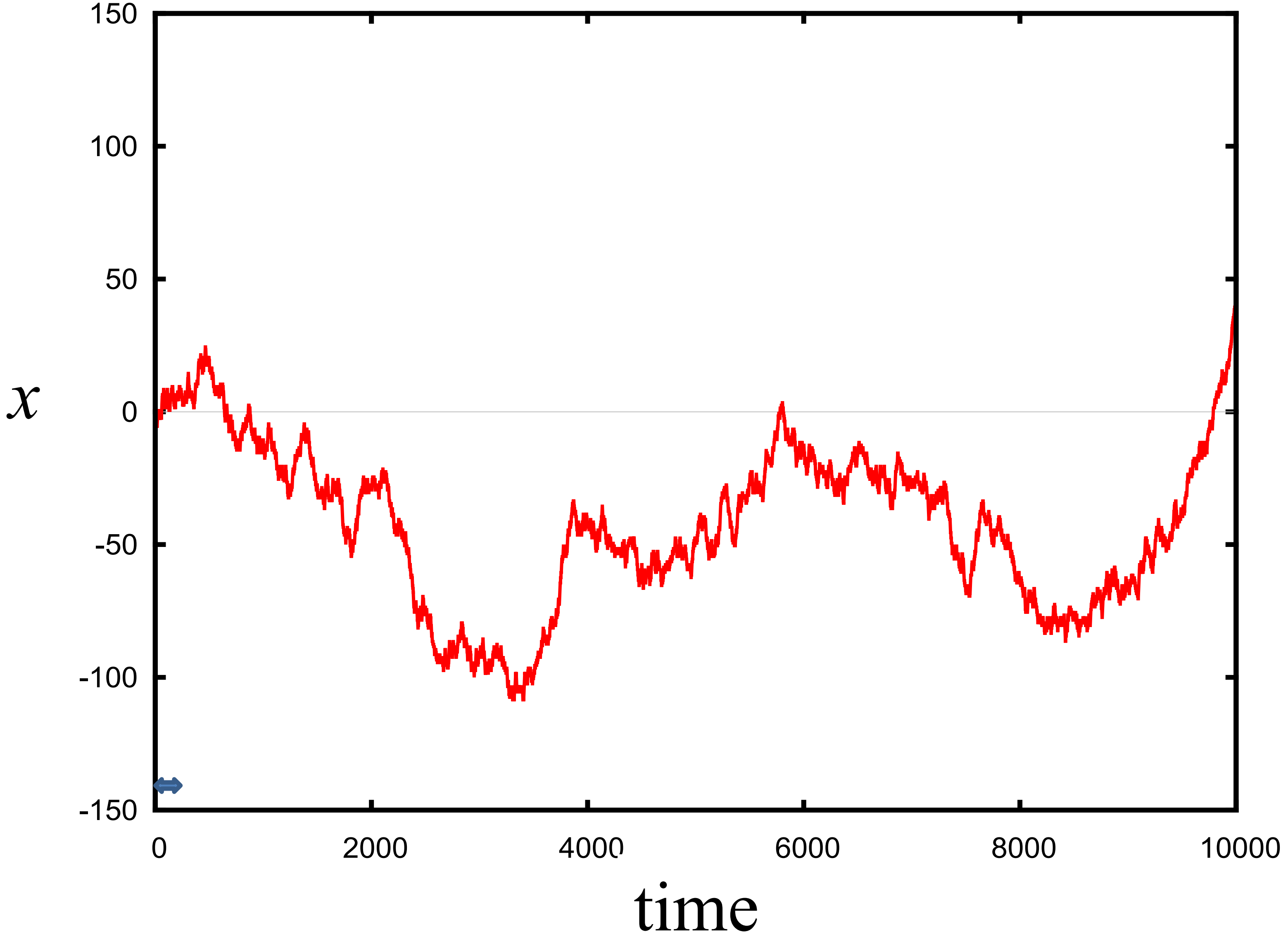
$$\left\langle \, \xi_i \, \xi_j \, \right\rangle = \delta_{ij}$$

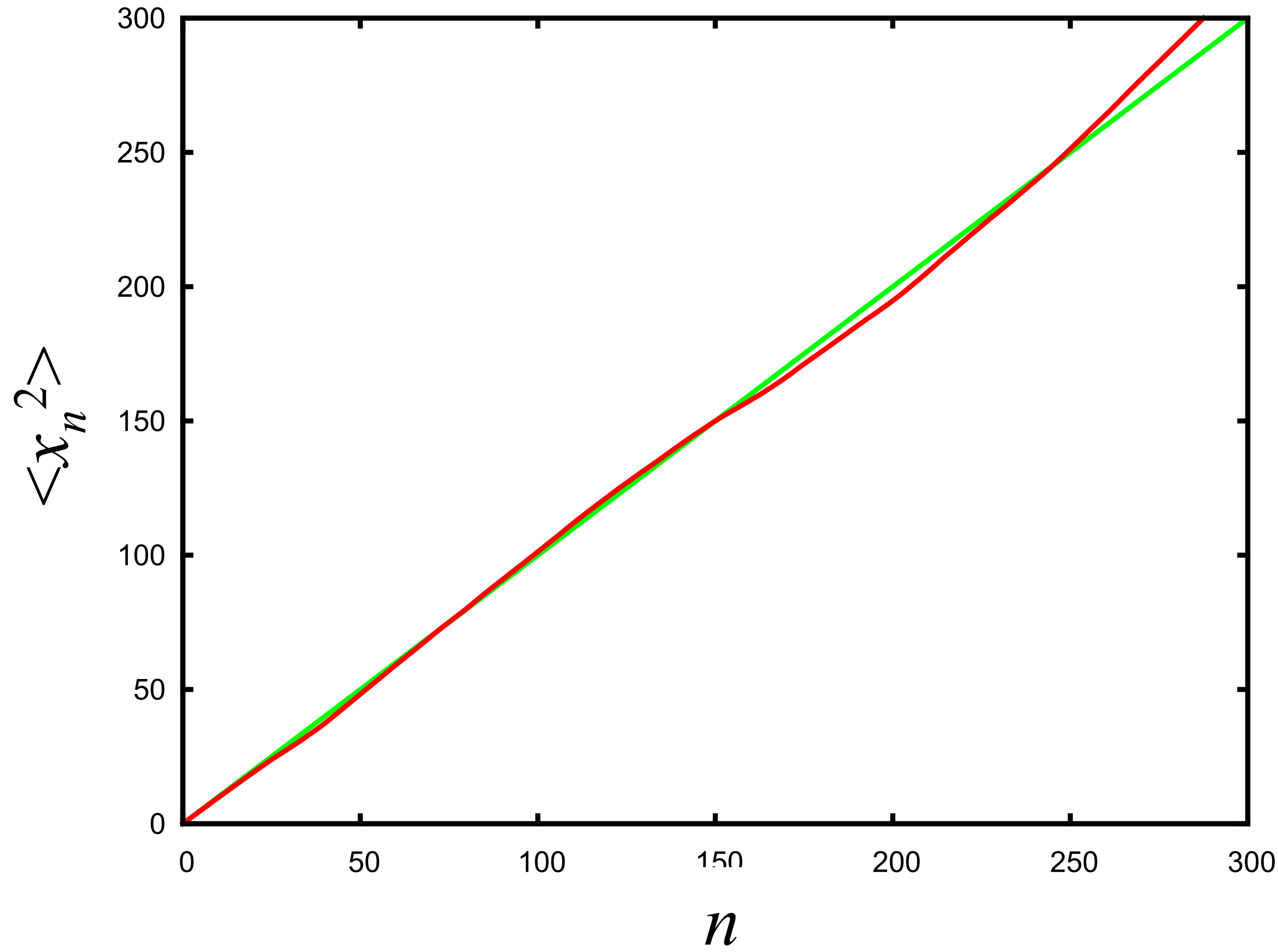
1次元ランダムウォーク





20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
x
0
50
100
150
200
time


150
100
50
0
-50
-100
-150
x
0
2000
4000
6000
8000
10000
time


300
250
200
150
100
50
0
0
50
100
150
200
250
300
$\langle x_n^2 \rangle$
n

$$
\begin{aligned}
\left\langle {x_n}^2 \right\rangle &= \left\langle \left[\sum_{k=0}^{n-1} \xi_k \right]^2 \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{k'=0}^{n-1} \xi_k \xi_{k'} \right\rangle \\
&= \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{k'=0}^{n-1} \left\langle \xi_k \xi_{k'} \right\rangle \\
&= \sum_{k=0}^{n-1} \sum_{k'=0}^{n-1} \delta_{kk'} \\
&= n
\end{aligned}
$$

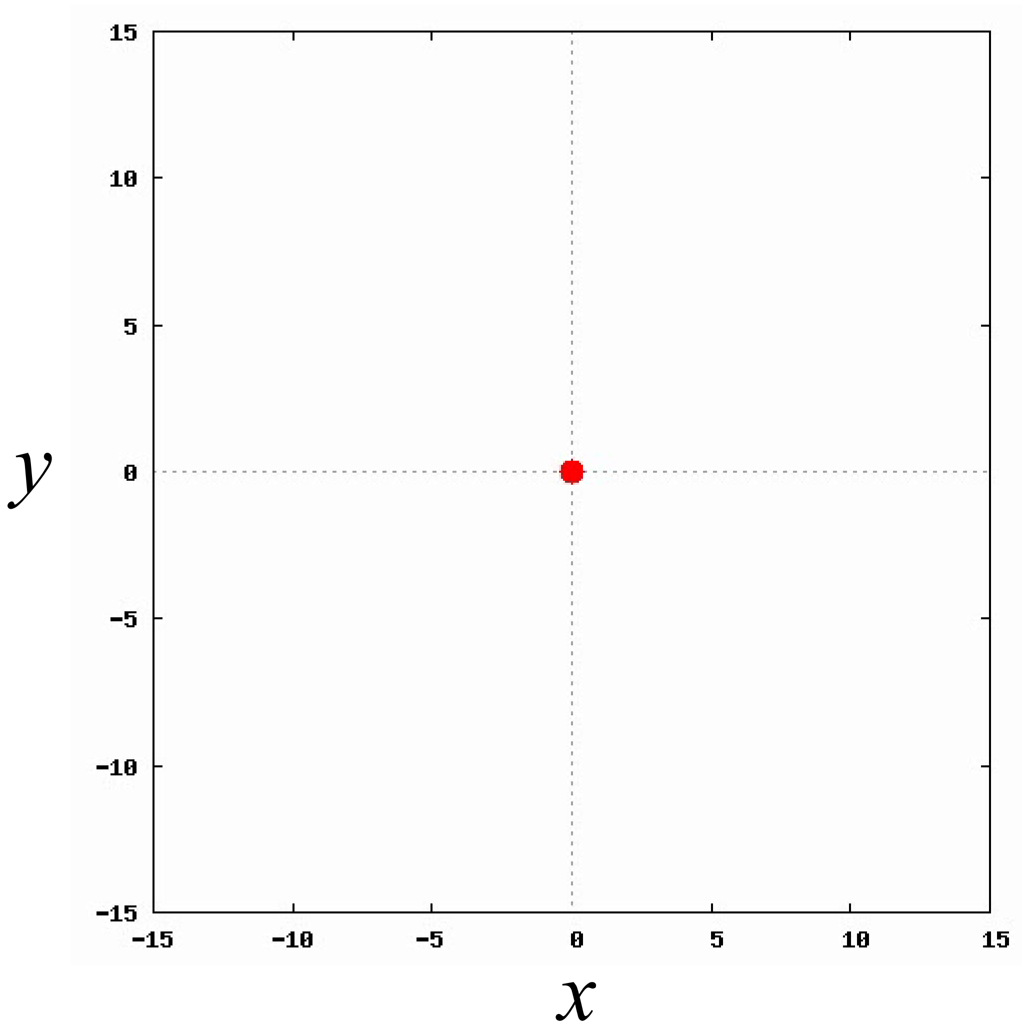
2次元の場合

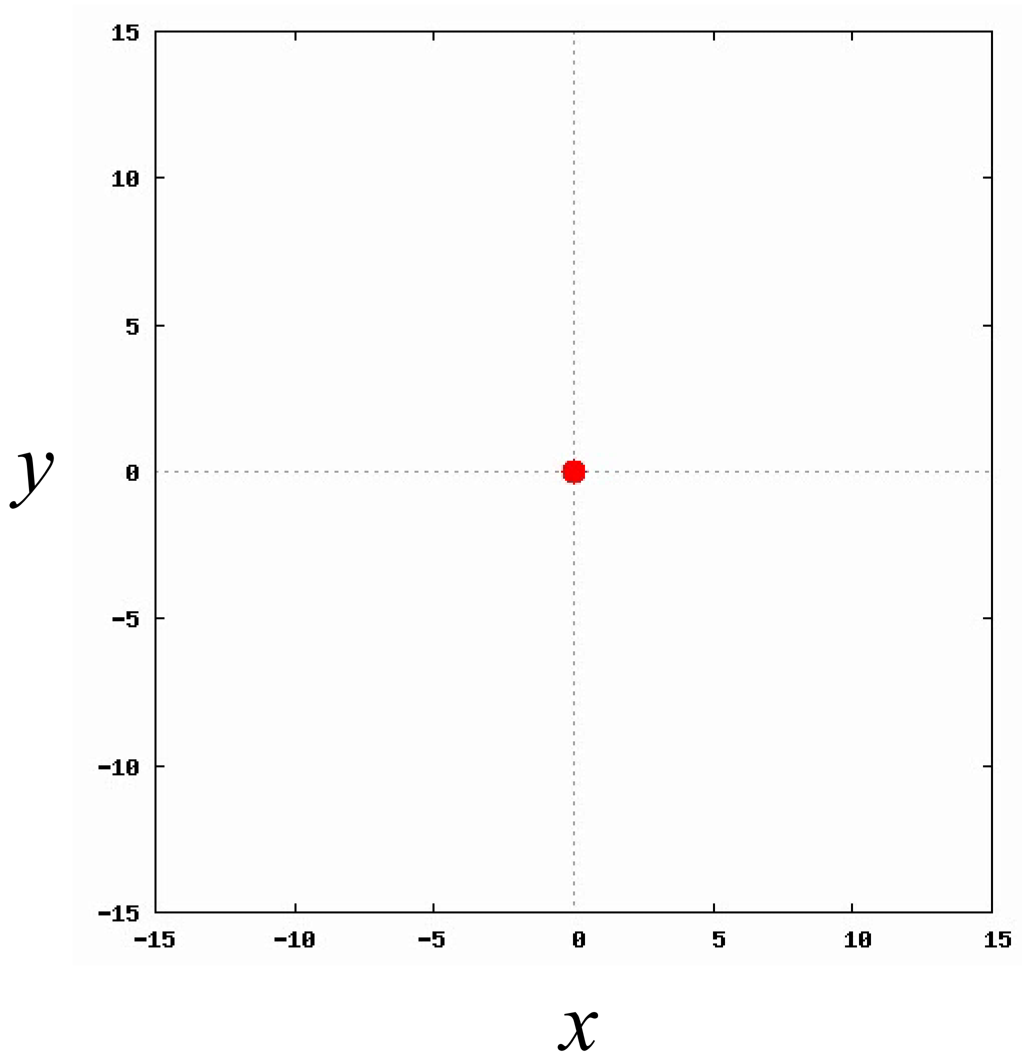
$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i + \boldsymbol{\xi}_i \qquad \mathbf{r}_i = \left(x_i, y_i\right)$$

$$\boldsymbol{\xi}_i = \begin{cases} \left(1, 0\right) & (\text{Prob.}\,1/4) \\ \left(-1, 0\right) & (\text{Prob.}\,1/4) \\ \left(0, 1\right) & (\text{Prob.}\,1/4) \\ \left(0, -1\right) & (\text{Prob.}\,1/4) \end{cases}$$

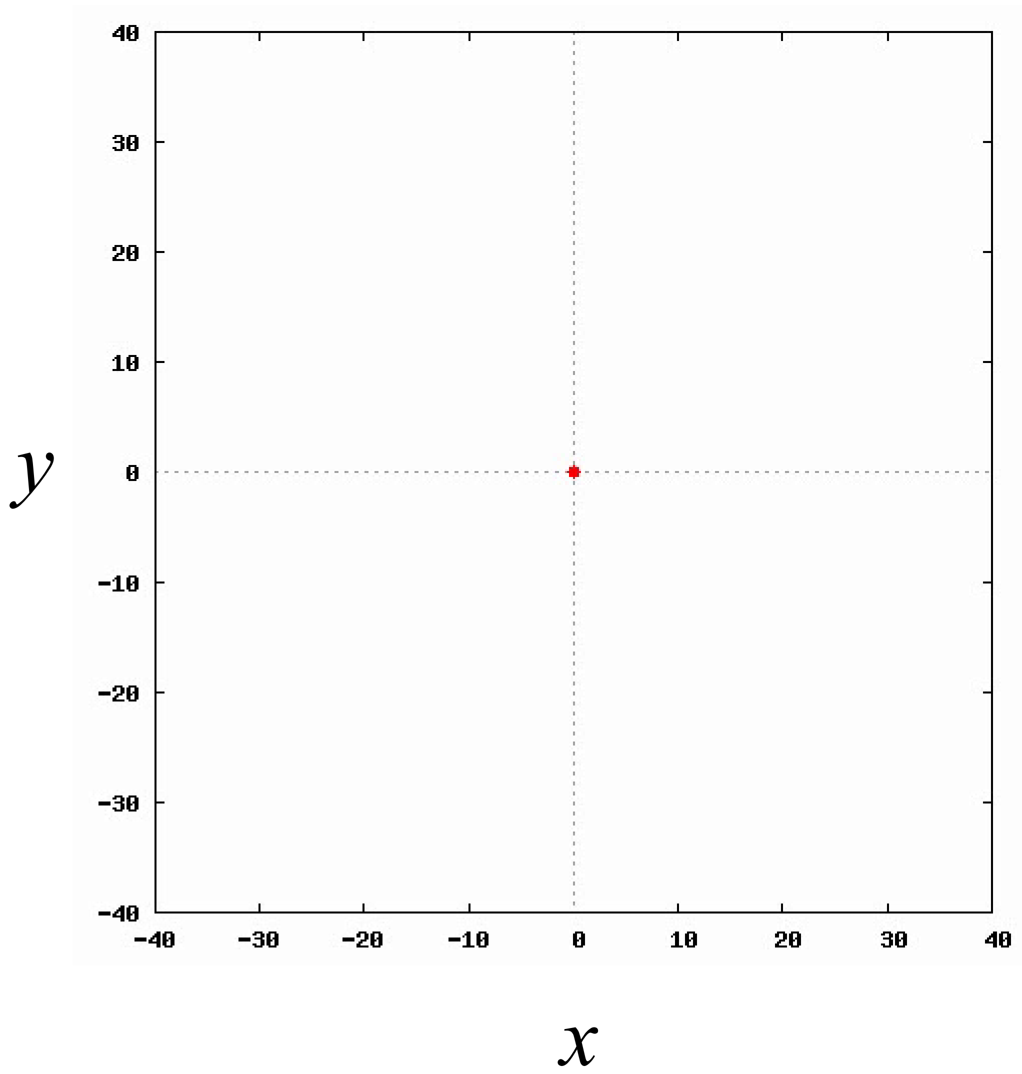
$$\left\langle \boldsymbol{\xi}_i \cdot \boldsymbol{\xi}_j \right\rangle = \delta_{ij}$$

2次元ランダムウォーク

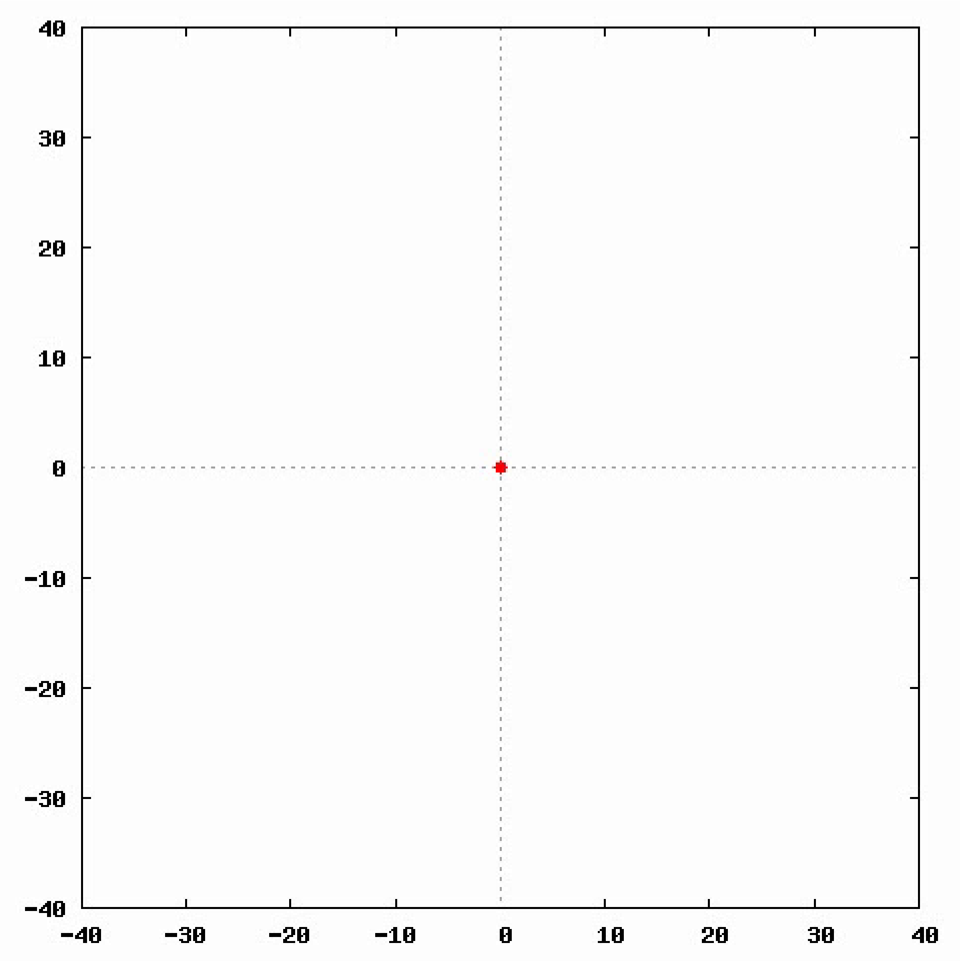



15
10
5
0
-5
-10
-15
y
-15 -10 -5 0 5 10 15
x

100個の粒子



1000個の粒子



y

x