エントロピー

統計力学からのアプローチ

$S = k \ln W$

- ミクロ状態の数W
  - ある集団に属するミクロ状態の数W
  - その集団内のどのミクロ状態も，マクロ的には同じ
  - 乱雑な状態ほどWが大きい（熱平衡状態は最大のW）

- $S = k \ln W$
  - k = 1.38x10^{-23} J/K (ボルツマン定数という）
  - ln 単調関数:　Wが最大のときSも最大
  - Sは系の大きさに比例する量
    - W1xW2　→　ln（W1xW2）＝lnW1＋lnW2＝S1＋S2

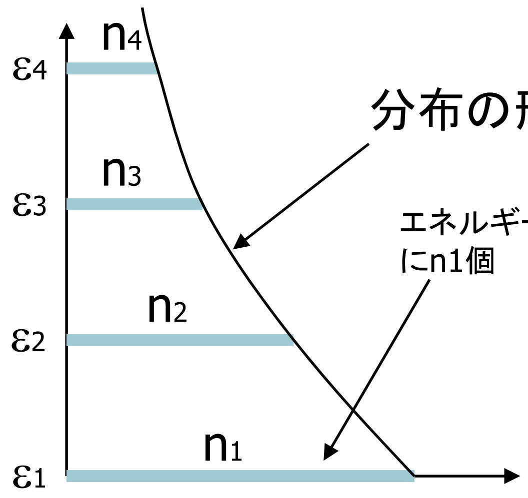
- エントロピー増大：
  - 最大のミクロ状態数を持つ「熱平衡状態へ向かう」のと同じ意味

分布とエントロピー

- 分布
  - ●個々の粒子のエネルギー
    離散的　$\{\varepsilon_j\}$，j=1,2,…
    $\{\varepsilon_j\}$は粒子によらず同じ構造
  - ●分布の指定
    状態 ε_j にある粒子数 n_j
    $\{n_j\}$を指定

●分布が同じになるミクロ状態の数

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_j!\cdots}$$



この分布を持つマクロ状態のエントロピー:

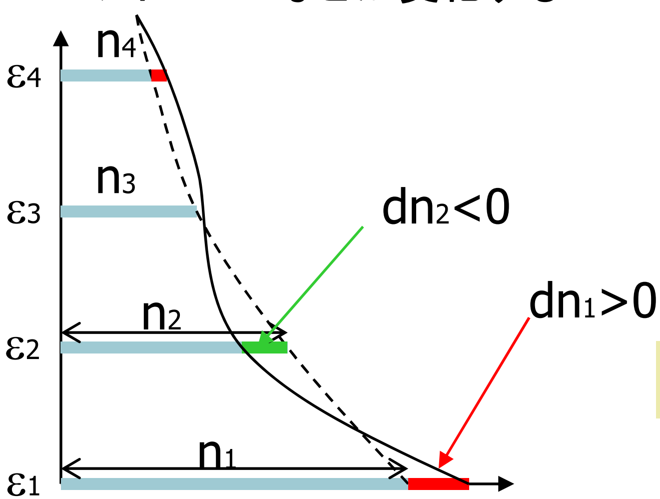
$$\begin{aligned} S &= k\ln W \\ &= k\left(N\ln N - \sum n_j \ln n_j\right) \end{aligned}$$

分布の変化と
エントロピーの変化

- **分布の様子の変化**

  $n_j \rightarrow n_j + dn_j$

分布の変化が起きると
内部エネルギー，圧力，体積，
エントロピーなどが変化する



$$\mathrm{d}S = k\left[N\ln N - \sum\left(n_j + \mathrm{d}n_j\right)\ln\left(n_j + \mathrm{d}n_j\right)\right]$$
$$-k\left(N\ln N - \sum n_j \ln n_j\right)$$
$$= -k\left[\sum\left(n_j + \mathrm{d}n_j\right)\ln\left(n_j + \mathrm{d}n_j\right) - \sum n_j \ln n_j\right]$$

$\boxed{x \ll 1\text{のとき}\ln(1+x) \rightarrow x}$

$$\rightarrow -k\left[\sum n_j \frac{\mathrm{d}n_j}{n_j} + \sum \mathrm{d}n_j\left(\ln n_j + \frac{\mathrm{d}n_j}{n_j}\right)\right]$$
$$\rightarrow -k\sum \mathrm{d}n_j \ln n_j$$

粒子数が一定 $\sum \mathrm{d}n_j = 0$

高次微少量を無視: $\sum \frac{\left(\mathrm{d}n_j\right)^2}{n_j} \rightarrow 0$

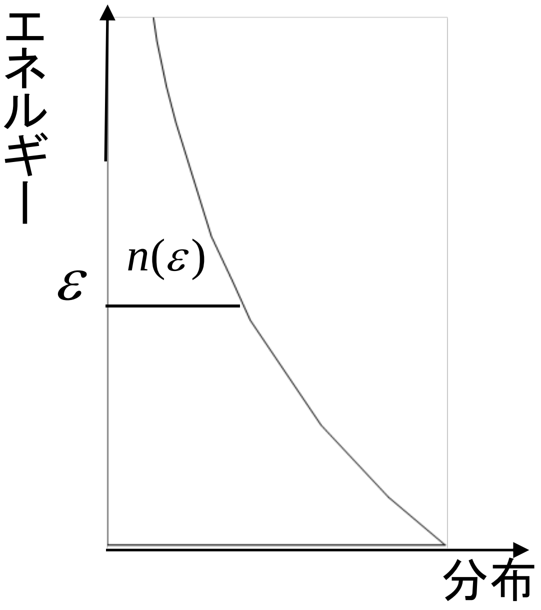
分布変化によるエントロピーの変化:

$$\mathrm{d}S = -k\sum \mathrm{d}n_j \ln n_j$$

ボルツマン分布

- 全粒子数一定，全エネルギー一定のもとで最大のW（熱平衡状態）を与える分布の形
- パラメータは1つだけ：β

$$\boxed{n_j \propto e^{-\beta \varepsilon_j}}$$



分布の変化と内部エネルギーの変化

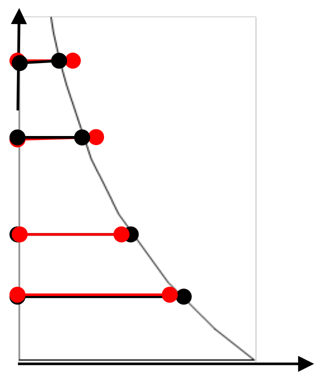
- 2通りの内部エネルギー変化：仕事と熱

$$E = \sum \varepsilon_j n_j$$

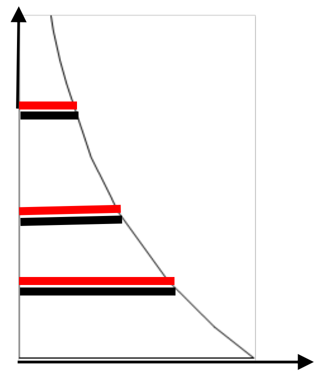
$$\mathrm{d}E = \sum \left(\varepsilon_j \cdot \mathrm{d}n_j + \mathrm{d}\varepsilon_j \cdot n_j \right)$$

$\varepsilon_j \cdot \mathrm{d}n_j$:1粒子のエネルギー準位がかわらず分布が変わる(熱)

$\mathrm{d}\varepsilon_j \cdot n_j$:エネルギー準位が変わる(仕事)



エネルギー準位が変わらずにnjの大きさが変わる



エネルギー準位が変わりnjの大きさは変わらない

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}Q - P\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}Q = \sum \varepsilon_j \cdot \mathrm{d}n_j, \qquad -P\mathrm{d}V = \sum \mathrm{d}\varepsilon_j \cdot n_j$$

ボルツマン分布とエントロピー

- 分布の変化によるエントロピー変化を観察する
  - 全粒子数一定

$$\sum \mathrm{d}n_j = \mathrm{d}N = 0$$

  - 仕事はしないとする

$$\sum \varepsilon_j \mathrm{d}n_j = \mathrm{d}Q$$

- 分布が変わるとき
  - 内部エネルギーの変化とエントロピーの変化が比例する

$$n_j \propto e^{-\beta\varepsilon_j}$$

$$\ln n_j = -\beta\varepsilon_j + C$$

$$\sum \mathrm{d}n_j \ln n_j = -\beta \sum \varepsilon_j \mathrm{d}n_j + C \sum \mathrm{d}n_j$$

$$\mathrm{d}S = -k \sum \mathrm{d}n_j \ln n_j = k\beta \mathrm{d}Q$$

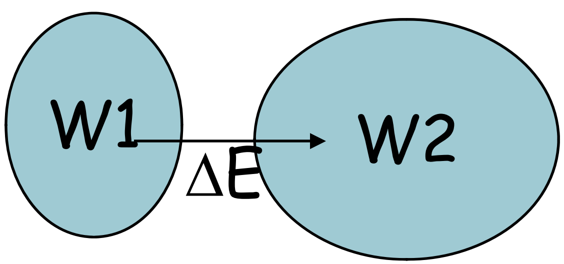
$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

ボルツマン分布と，エントロピーの定義 S=k ln W から,このSが熱力学の式 dS=dQ/T を満たすことが導かれる

温度
熱平衡にある物体に共通なもの 温度とエントロピー

- ミクロ状態の数がW1およびW2の物体を熱接触して熱平衡
- エネルギーの授受があっても，「**最大**の場合の数」だから変化（傾き）が0
- エントロピーを用いて表す



$$W = W_1 \times W_2$$
$$S = k \ln W = k \ln W_1 + k \ln W_2$$
$$= S_1 + S_2$$

$$S_1(E_1) + S_2(E_2) = S_1(E_1 - \Delta E) + S_2(E_2 + \Delta E)$$
$$\frac{S_1(E_1) - S_1(E_1 - \Delta E)}{\Delta E} = \frac{S_2(E_2 + \Delta E) - S_2(E_2)}{\Delta E}$$

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2} = \text{共通な量＝温度の関数}$$

温度
1粒子あたりの平均エネルギー

- ボルツマン分布（規格化）

$$\ln n_j = -\frac{\varepsilon_j}{kT} + C \Leftrightarrow n_j = e^C \cdot e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

$$\text{規格化：} \sum_j n_j = e^C \cdot \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} = N$$

$$n_j = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}$$

- 全エネルギーの計算

$$E = \sum_j \varepsilon_j n_j = \sum_j \varepsilon_j \left(N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} \right)$$

$$= N \frac{\sum_j \varepsilon_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}} = kT\,N \frac{\sum_j \frac{\varepsilon_j}{kT} e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}}$$

$$\rightarrow kT\,N \times (T\text{によらない量})$$

「$\rightarrow$」は$\sum$が$\int$に置き換わる極限

・高温近似：エネルギー準位がkTより十分に小さく連続と見なせる

- kTは（E/N）すなわち1粒子あたりの平均エネルギーに比例する
- 「Tによらない量」はエネルギー準位の構造に依存する

情報エントロピー(1)　情報量

ある事象Eが起きる確率 P(E)

Eが起きたことを観測したときに「情報」を受け取ったと言う

その情報の量として

- $I(E) = -\log_2 P(E)$

例：サイコロを振って出た目に関する情報：

- 「偶数が出た」という情報を受けた

  そのイベントを　E_e と書く

  E_e が起きる確率；　$P(Ee)=1/2$

  $I(Ee)=-\log_2(1/2)=1$ (bit)

  この情報量は1ビットであるという

  同様に確からしい場合と区別するは
  1個のスイッチで表現できる

- 「1が出た」という情報を受けた

  $I(E_1)=-\log_2(1/6)=2.5849\cdots$(bit)

  情報量が多い

  3個のスイッチで表現できる

- 「何の目かわからない」

  $I(E_{all})=-\log_2(1)=0$

情報源エントロピー（2）　情報源

情報源シンボル
- 出力である通報を表す数値や記号
- 例：1（1の目が出た）

情報源アルファベット
- シンボルの集合
- 例：{1,2,3,4,5,6}

情報源エントロピー
- アルファベット　$S=\{s_1,s_2,\ldots.\}$
- 確率 $p_1,p_2,\ldots.$
- 情報量 $I(s_j) = -\log_2 p_j$
- 期待値：　$H=\Sigma p_j\, I(s_j) = -\Sigma p_j \log p_j$

  1シンボルあたりの平均情報量

  情報エントロピー

  履歴を記憶しない（記憶のない）情報源の場合

例：
- 2値：$p+q=1$

  {何か出る，何もでない}
  - $H = -1 \log 1 - 0 \log 0$

    $= 0$

  {1が出る、1が出ない}
  - $H = -1/6 \log_2 1/6 - 5/6 \log_2 5/6$

    $= 0.65\ldots$

  {偶数が出る，奇数がでる}
  - $H = -(1/2) \log_2 (1/2) \times 2$

    $= 1$
- どのシンボルも等しい確率で起きるときにHが最大になる