熱容量一定な系の熱力学について

— On the thermodynamics of system with a constant heat capacity —

茨城大学 工学部 電気電子工学科　和田 達明 [1]

1 はじめに

Tsallis エントロピ

$$S_q = k\frac{1-\sum_i p_i^q}{q-1}. \qquad (\sum_i p_i = 1; \quad q \in \mathcal{R}) \tag{1}$$

に基づく非示量的熱統計学 [1] は、i) S_q は、MaxEnt 原理に基づき、ベキ分布を導出するエントロピである; ii) パラメータ q を用いてベキ性及び指数性の両現象を統一的に扱える; iii) 通常の統計力学 (熱力学) の 1 実数パラメータ q による拡張である ($\lim_{q\to 1} S_q = -k\sum_i p_i \ln p_i$) 等の点から注目すべき枠組である。しかしながら、パラメータ q の物理的な意味については幾つか解釈 [2] はあるが未だ良く判っていない。最近、M.P.Almeida [3] は厳密に一定な熱容量 $k/(q-1)$ を持つ環境に接している系の熱平衡状態が、Tsallis 分布 [1] である事を示した。注目すべき点は、q の意味が非常に明確で、"この環境の熱容量を決めるパラメータ"である事である。ここでは、そのような熱容量一定な環境に基づく熱力学の可能性ついて考察を行なう。

2 Boltzmann 因子のモデルに依らない導出法

先ず、Boltzmann 分布の普遍性について復習する。系の詳細には依らず、系が Boltzmann 分布に従う理由は、熱平衡状態における系の状態の実現確率が、系が熱的に接している環境 (熱溜め) の性質のみで決まる為である。系の内部エネルギを E_s、環境のそれを U とする。系と環境が熱的に接していて、全系を孤立系とする。全エネルギ $E_t = E_s + U$ は保存量である。また簡単の為、外部からの仕事はここでは考えない。よって熱力学の第 1 法則より、内部エネルギの変化は熱の移動によるものである。等重率の原理によれば、熱平衡状態において系がエネルギ E_s の状態にある確率は、環境の到達可能な微視的な状態数を $\Omega(U)$ と記すと、

$$p_s \propto \Omega(U) = \Omega(E_t - E_s) \tag{2}$$

と表せる。ゆえに、環境の (エネルギシフトした) 微視的状態数 $\Omega(E_t - E_s)$ が、熱平衡における系の状態の実現確率を決定する重要な量である。Boltzmann 因子のモデルに依らない導出法は、constant-T 法と small-E_s 法の 2 つに大別出来る [4]。

[1] E-mail: wada@ee.ibaraki.ac.jp

2.1 constant-T 法

constant-T 法は、温度が厳密に一定な環境 (つまり真の熱溜め) を仮定する。環境の逆温度は、

$$\beta \equiv \frac{d \ln \Omega(U)}{dU} \tag{3}$$

で、内部エネルギ U に依らずに厳密に一定なので、式 (3) を $U = E_t$ から $U = E_t - E_s$ まで積分して、直ちに Boltmann 因子を得る。

$$\Omega(E_t - E_s) = \Omega(E_t) \cdot \exp(-\beta E_s) \tag{4}$$

この方法は数学的に厳密だが、現実の環境の温度は厳密に一定ではないので、通常は次の small-E_s 法を用いる。

2.2 small-E_s 法

この方法は、系の任意の状態のエネルギが全系のエネルギに比べて非常に小さい $E_s \ll E_t$ と仮定[2] する。先ず、指数関数と対数関数を用いて以下の変形を行なう。

$$\Omega(E_t - E_s) = \exp[\ln \Omega(E_t - E_s)]. \tag{5}$$

次に $\ln \Omega(E_t - E_s)$ を微小量 E_s に関して E_t を中心として展開する、

$$\ln \Omega(E_t - E_s) = \ln \Omega(E_t) - \frac{\partial \ln \Omega(E_t)}{\partial E_t} \cdot E_s + \cdots. \tag{6}$$

E_s について一次の項までを残して、それらを式 (5) に代入すると、Boltmann 因子を得る。

$$\Omega(E_t - E_s) = \Omega(E_t) \cdot \exp(-\beta E_s). \tag{7}$$

これは熱平衡状態において一義的に Boltzmann 因子を得る方法のように思えるが、実は別の因子を導くことも可能である! 阿部と A.K. Rajagopal [5] は Gibbs 理論を再吟味し、正準集団理論における正準分布の非一義性を指摘している。ここでは一例として、small-E_s 法を用いて Tsallis 分布を導出する。先ず、簡単の為、以下の Q-指数関数と Q-対数関数を導入する。

$$\exp_Q(x) \equiv (1 + Qx)^{1/Q}, \tag{8}$$

$$\ln_Q(x) \equiv \frac{x^Q - 1}{Q}. \tag{9}$$

これらは互いに逆関数の関係にあり、$Q \to 0$ で通常の指数及び対数関数にそれぞれ帰着する。

これら Q-指数関数と Q-対数関数を用いて、式 (5) の代わりに $\Omega(E_t - E_s)$ を

$$\Omega(E_t - E_s) = \exp_Q[\ln_Q \Omega(E_t - E_s)], \tag{10}$$

[2] これは必ずしも系の全エネルギ $\sum_s E_s$ が全系のエネルギに比べて非常に小さいことを意味しないことに注意! [4]

と変形する。先程と同様に、$\ln_Q \Omega(E_t - E_s)$ を展開して E_s について一次の項までを残すと、

$$\begin{aligned}\ln_Q \Omega(E_t - E_s) &\approx \ln_Q \Omega(E_t) - \frac{\partial \ln_Q \Omega(E_t)}{\partial E_t} \cdot E_s \\ &= \ln_Q \Omega(E_t) - \beta_Q E_s,\end{aligned} \tag{11}$$

ここで β_Q は一般化された逆温度で、通常の逆温度 β と以下の関係で結ばれている。

$$\beta_Q \equiv \frac{\partial \ln_Q \Omega(E_t)}{\partial E_t} = \Omega(E_t)^Q \cdot \frac{\partial \ln \Omega(E_t)}{\partial E_t} = [1 + Q \ln_Q \Omega(E_t)] \cdot \beta. \tag{12}$$

更に Q-指数関数の恒等式

$$\exp_Q(x+y) = \exp_Q(x) \cdot \exp_Q(\frac{y}{1+Qx}), \tag{13}$$

を用いると、small-E_s 法において Tsallis 因子が導出できる。

$$\Omega(E_t - E_s) = \Omega(E_t) \cdot \exp_Q(-\beta E_s) \tag{14}$$

しかし $E_s \ll E_t$ の条件のみではパラメータ Q の値は決定出来ず、$Q = 0$ の Boltzmann 因子も含め無限の可能性があり、small-E_s 法では熱平衡状態における分布形を一義的に決定する事は出来ない! 要するに、E_s の 1 次の項まででは両因子に差はなく、高次の項を考慮すべきである。

3 Tsallis 因子のモデルに依らない導出法

M.P. Almeida [3] は、熱容量が厳密に一定な環境に接している系の熱平衡状態が Tsallis 分布であることを示した。彼の導出法は small-E_s 法の拡張であり、q(又は Q) の解釈は明解で、環境の熱容量を決めるパラメータである。

ここではもうひとつの導出法である constant-T 法の拡張として、constant-C 法 [6] と呼べる方法を用いて Tsallis 因子を導出する。出発点として、環境の熱容量 C を k/Q 一定と仮定する。

$$C \equiv \frac{dU}{dT} = \frac{k}{Q}. \tag{15}$$

式 (15) を積分して T_0 あるいは $\beta_0 = 1/(kT_0)$ を積分定数とすると、この環境の温度は一定ではなく

$$T(U) = T_0 + \frac{Q}{k} U \quad \text{or} \quad \beta(U) = \frac{\beta_0}{1 + Q\beta_0 U} \tag{16}$$

のように U に依存する!この結果を逆温度の定義式 (3) に代入し、

$$\Omega(U) = (1 + Q\beta_0 U)^{1/Q} = \exp_Q(\beta_0 U) \tag{17}$$

を得る。Q-指数関数の恒等式 (13) を利用して、

$$\begin{aligned}\Omega(U - E_s) &= \exp_Q[\beta_0(U - E_s)] = \exp_Q[\beta_0 U] \cdot \exp_Q[-\beta_0 E_s/(1 + Q\beta_0 U)] \\ &= \exp_Q[\beta_0 U] \cdot \exp_Q[-\beta(U) \cdot E_s]\end{aligned} \tag{18}$$

と環境の逆温度 $\beta(U)$ を用いた Tsallis 因子を得る。また、この熱容量一定の環境は、$Q \to 0$ において温度一定・熱容量無限大の熱溜めに帰着し、Tsallis 因子は Boltzmann 因子に帰着する。

4 Clausius エントロピとの関連

熱容量が k/Q の環境に対するエントロピとして Boltzmann エントロピ

$$S_1 \equiv k \ln \Omega_Q(U) = k \ln[1 + \beta_0 Q U]^{\frac{1}{Q}} \tag{19}$$

を採用[3] してみる。

$$dS_1 = k \frac{\beta_0}{1 + \beta_0 Q U} dU = k\beta(U) dU = \frac{dU}{T(U)} \tag{20}$$

ここでは外部仕事は考えておらず、環境の内部エネルギ変化 dU は熱の移動を表すので、熱容量一定の環境の Boltzmann エントロピ (の微少変化) は Clausius エントロピと同形式であることが判る。ただし熱の移動 dU の際に温度は一定ではないので、通常のエントロピ S_1 の定義に不可欠である 等温過程が破られる ことになる!

一方 Tsallis エントロピ

$$S_Q \equiv k \ln_Q \Omega_Q(U) = k\beta_0 U = \frac{U}{T_0} \tag{21}$$

を採用すると、$\beta_0 U = S_Q/k$ なので式 (20) は以下のように表せる。

$$dS_1 = \frac{dS_Q}{1 + Q S_Q/k} \tag{22}$$

5 Tsallis reservoir

通常の (平衡系) 熱力学の理論は、温度一定の環境である熱溜めに基づいている。では、そのワンパラメータ Q を用いた拡張として、" 熱容量が一定の環境に基づいた熱力学 (or 統計力学)" が構築出来るのではないのだろうか？

J.J. Prentis 等 [4] は、温度一定の環境を実現する微視的なモデルとして、Boltzmann reservoir[4] (BR) を提案している。BR の興味深い性質については、H.S. Leff [7] による詳細な研究を参照して欲しい。BR の定義は、エネルギスペクトルによって与えられる。BR はエネルギ準位

$$U(n) = n\epsilon, \quad n = 0, 1, \ldots, \tag{23}$$

に対して、その縮退度 (あるいは状態数) が

$$\Omega(n) = b^n = b^{U/\epsilon}, \tag{24}$$

で与えられる微視的モデル環境である。ここでパラメータ $\epsilon > 0$ は隣接するエネルギ準位間の幅で、$b > 1$ は無次元定数である。BR の逆温度 β_{BR} は、

$$\beta_{\mathrm{BR}} = \frac{d \ln \Omega}{dU} = \frac{\ln b}{\epsilon}. \tag{25}$$

のようにパラメータ ϵ と b で決まる。式 (24) と式 (25) は、以下のように書き直せる。

$$\Omega_{\mathrm{BR}}(U) = \exp(\beta_{\mathrm{BR}} U), \tag{26}$$

[3] 小正準集団 $\forall p_i = 1/\Omega$ の時は、Rényi エントロピ $S_{\mathrm{R}} = k \ln(\sum_i p_i^{1-Q})/Q$ も同様に $k \ln \Omega$ となる。
[4] "Boltzmann の溜め" とでも訳すか？

この表式より直ちに、エネルギシフトした微視的な状態数 $\Omega(E_t - E_s)$ から、他の条件を一切必要とせず、Boltzmann 因子が求まる。よって BR に熱的に接している任意の系の熱平衡状態は、Boltzmann 分布となる。

さて BR の拡張として、熱容量が厳密に一定な環境モデルという考えに到達する。これを Tsallis reservoir[6] (TR) と呼ぶことにする。パラメータ Q によって、TR をその微視的な状態数、

$$\Omega_{\mathrm{TR}}(U) \equiv \exp_Q(\beta_0 U), \tag{27}$$

で定義する。TR の熱容量はその内部エネルギ U に依らず一定で、

$$C \equiv \frac{dU}{dT} = \frac{k_{\mathrm{B}}}{Q}, \tag{28}$$

となる。BR と同様に、TR に熱的に接している任意の系の熱平衡状態は Tsallis 分布となる [6]。

参考文献

[1] C. Tsallis, J. Stat. Phys. **52** (1988), 479; Braz. J. Phys. **29** (1999) 1; Chaos, Soliton, & Fractals, **13** (2002) 371.

[2] G. Wilk, Z. Włodarczyk, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 2770; C. Beck, Europhys. Lett. **57** (2002), 329.

[3] M. P. Almeida, Physica A **300** (2001) 424.

[4] J. J. Prentis, A. E. Andrus, T. J Stasevich, Am. J. Phys. **67** (1999) 508.

[5] S. Abe, A. K. Rajagopal, Physica A **295** (2001) 172.

[6] T. Wada, "Model-free derivations of the Tsallis factor: constant-heat-capacity derivation", submitted to Eur. Phys. J. B.

[7] H. S. Leff, Am. J. Phys. **68** (2000) 521.