

エントロピー力によるダイナミクス

大阪府立大学 工学研究科

上田 彰*

西森 拓†

1 動機

今回、私は「エントロピー力」なるものに注目した。「エントロピー力」とは一般的に、注目する系が等温環境下に置かれた時に生じる力であり、平衡熱力学の答えるところでは、

$$-T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

を指すもの¹ として知られている。

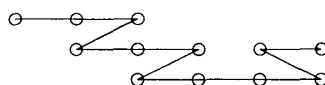


図 1: 鎖状分子の図

ところで「エントロピー力」が本質的な役割を果たしているものとして、図 1 の一次元鎖分子モデルが一般的に知られている。このモデルはエントロピー力の本質をつくモデルとして知られているが見方を変えれば、エントロピー力というものの以外にも、あることが気になる。それは隣の分子同士が繋がれている為に空間的自由度に制限が生まれてしまい、それぞれの分子は自由に動き回れないということだ。となれば配位空間ではすべての状態が同じ確率で生まれるとは思えない。

つまり、以上のことをまとめると

- 「運動量空間の情報によらず配位空間のみの情報だけで決定されるエントロピー力の正体とは一体、何であろうか？」
- 「エルゴード性や、等重率の原理といった統計力学の基本仮定といったものが崩れているのではないのか？」

そこで上記の 2 つの疑問を答えるべく一次元鎖分子の性質を持つハミルトン力学系を構築し、数値シミュレーションを行い平衡統計力学との違いが生まれるかどうかを検証してみた。その際にモデルの一部を熱浴として見なし、熱力学極限下ではミクロカノニカル・アンサンブルとカノニカル・アンサンブルが統計的に同等であるという事実を用いている²。

*ueda@ms.osakafu-u.ac.jp

†nishimor@ms.osakafu-u.ac.jp

¹ S は系のエントロピー、l は系に対して操作する長さ、T は系の温度である。

² ここで、「この系はただか有限個の粒子しかないじゃないか」とか、「本当に平衡状態の下で平均を取ったのか?」、つまり「何をもって平衡状態と定義したのか?」と思われるかも知れない。ここでは運動量分布が maxwellian になっているという情報やデータの平均値まわりでの揺らぎを見て平衡かどうかということ判断したのだが、既存の平衡統計力学を認める立場で考えているので、純粋にミクロな観点から記述しているのではないことを記しておこう。このようなアンサンブルの同等性を用いない場合に、我々がしているものは大自由度ハミルトン系 (孤立系) であり、ここでは純粋に系の温度や熱といったものが定義できない為に私も悩まされるのである。

2 ハミルトニアン

$$\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N -\frac{(q_{i+1} - q_i)^2}{2} + \frac{(q_{i+1} - q_i)^4}{4}$$

横軸は $(i + 1)$ 番目の伸びから i 番目の伸びを引いたものである。ポテンシャルの右側は鎖状分子の右向きに対応し、左側は左向きに対応することがわかる。

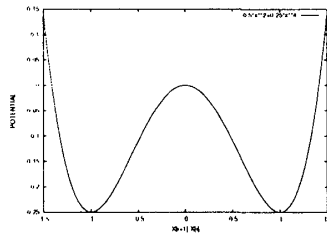


図 2: ポテンシャルの概念図

3 結果

これは両端間を伸ばしたときの張力を測定したものである。

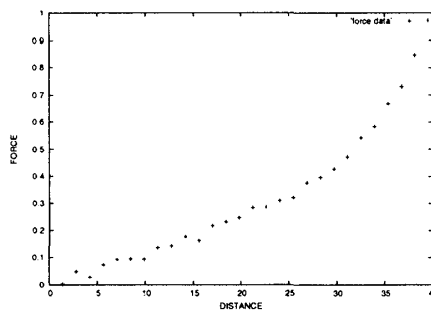


図 3: 系のエントロピー的な力のみを測定した張力

これよりわかることは、定性的には一次元鎖状分子の張力（Hooke の法則）³ を示しており、空間的自由度に強い制限が生まれているにも関わらず既存の統計力学は正しいという結果が得られた。

4 展望

今回の研究では、ミクロなハミルトンダイナミクスの立場からの考察はできていない。つまり、エントロピー力に対して、位相空間中のどの部分が本質的な役割を果たし、その際の熱浴としての機能という点で答えが出ていないのである。今後、その点を踏まえ、理解していきたい。

³ 例えば、裳華房 久保亮吾編 大学演習熱学・統計力学 修訂第 45 版 p252 [13] を見よ。